

Spintronique moléculaire à base de molécules photocommutables de diaryléthènes

Molecular spintronics based on photoswitchable molecules of diarylethenes

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay

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

Spécialité de doctorat : Physique

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

Thèse préparée à l'**Unité Mixte de Physique CNRS/Thales** (Université Paris-Saclay, CNRS, Thales), sous la direction de **Richard MATTANA**, chargé de recherche au CNRS et la co-direction de **Pierre SENEOR**, professeur à l'Université Paris-Saclay

Thèse soutenue à Paris-Saclay, le 23 Mai 2023, par

Laurette-Apolline JERRO

Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

Stéphane LENFANT

Directeur de recherche,
CNRS (IEMN)

Président

Pascal TURBAN

Professeur,
Université de Rennes (IPR)

Rapporteur & Examineur

Florence VOLATRON

Maîtresse de Conférences, HDR,
Sorbonne Université (IPCM)

Rapporteuse & Examinatrice

Antonio TEJEDA

Directeur de recherche,
CNRS (LPS)

Examineur

Titre: Spintronique moléculaire à base de molécules photocommutables de diaryléthènes

Mots clés: spintronique, diaryléthènes, jonctions tunnel magnétiques

Résumé: Ces travaux de thèse ont porté sur le transport dépendant du spin dans des monocouches auto-assemblées (SAMs) de molécules photocommutables de diaryléthènes. Dans ce cadre, des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) de NiFe/diaryléthènes/Co ont été fabriquées et l'impact de la commutation des molécules sur les propriétés de transport dépendantes du spin de ces jonctions a été étudié. Dans ce manuscrit nous introduirons d'abord les procédures de récupération d'une surface ferromagnétique oxydée, la fonctionnalisation de cette surface par une SAM de diaryléthènes, ainsi que le développement d'une méthode de lithographie pour illuminer in-situ la couche de molécules. Par la suite, nous présenterons des mesures de caractérisation

électrique de ces jonctions afin de montrer que les diaryléthènes constituent une barrière tunnel efficace pour le transport électronique. Enfin, nous aborderons des mesures de magnéto-transport permettant de démontrer un transport dépendant du spin à température ambiante à travers la monocouche moléculaire. Nous présenterons également comment il a été possible de mettre en évidence une contribution de magnétorésistance tunnel anisotrope à basse température. Enfin nous présenterons nos études sur l'impact de la lumière sur ces jonctions tunnel magnétiques, démontrant que la commutation des molécules permet de moduler à la fois la résistance et la magnétorésistance de ces dispositifs.

Title: Molecular spintronics based on photoswitchable molecules of diarylethenes

Keywords: spintronics, diarylethenes, magnetic tunnel junctions

Abstract: This thesis work focused on spin-dependent transport in self-assembled monolayers (SAMs) of photocommutable diarylethene molecules. In this framework, magnetic tunnel junctions (MTJs) of NiFe/diarylethenes/Co have been fabricated and the impact of molecule switching on the spin-dependent transport properties of these junctions has been studied. In this manuscript we will first introduce the procedures for the recovery of an oxidized ferromagnetic surface, the functionalization of this surface with a diarylethene SAM, as well as the development of a lithography method for in-situ illumination of the molecule layer. Subsequently, we will present electrical character-

ization measurements of these junctions to show that diarylethenes are an efficient tunneling barrier for electronic transport. Finally, we will discuss magnetotransport measurements to demonstrate spin-dependent transport at room temperature through the molecular monolayer. We will also present how it was possible to demonstrate an anisotropic tunneling magnetoresistance contribution at low temperature. Finally we will present our studies on the impact of light on these magnetic tunnel junctions, demonstrating that switching molecules allows to modulate both the resistance and the magnetoresistance of these devices.

Remerciements

C'est avec beaucoup d'émotion qu'on finalise une thèse et plus encore lorsqu'elle est parsemée de très belles rencontres et d'un environnement accueillant et sympathique comme l'est l'Unité Mixte de Physique !

Pour commencer, des remerciements particuliers aux membres du jury : Florence Volatron, Pascal Turban, Antonio Tejeda et Stéphane Lenfant qui ont accepté d'évaluer ce travail et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à échanger lors de la soutenance. Un grand merci également à Pei Yu et Talal Mallah qui ont permis de synthétiser les molécules de diaryléthènes utilisées pendant ma thèse.

Ma profonde gratitude va ensuite vers Pierre et Richard qui m'ont fait confiance pour prendre le relais sur le travail en spintronique moléculaire. Merci de m'avoir accompagnée durant ces quatre années de thèse, depuis mes premiers pas jusqu'aux derniers instants de préparation de la soutenance, toujours avec une bienveillance sans limite. Richard: un sourire contagieux et on se sent tout de suite rassurés, une présence toujours accueillante et sereine sur laquelle on peut compter en toutes circonstances. Je te remercie du fond du cœur d'avoir été toujours là pour répondre à des questionnaires sans fin à la « inspecteur Columbo » comme tu les appelais et toujours avec une patience admirable. Quant à Pierre, ta sympathie et ton énergie que tout le monde connaît font de toi une personne exceptionnelle autant sur le plan scientifique qu'humain, je te remercie pour ton soutien et pour nous montrer tous les jours que faire des sciences dans la joie peut devenir la norme !

Suit directement un grand merci un Benoît, tout droit sorti d'un roman fitzgeraldien qui est aussi à l'aise dans un bar que dans une salle blanche. Merci de m'avoir tant transmis avec tant de bienveillance, en allant de tes astuces fabrication où le zèle se mélange beaucoup à la sorcellerie à ton ironie atypique pour faire face à toute situation inattendue. Je remercie ensuite la team 2D/mol qui compte de sacrés personnages ! Bruno, au rire qui traverse les murs et qui se caractérise par une bonne humeur constante et contagieuse avec ses "chaaaaauuuud" à tue-tête, MB au rire communicatif, qui sait toujours prêter une oreille tendre et attentive, et qui a toujours des histoires rocambolesques à raconter à toutes les heures de la journée. Florian, qui maîtrise techniques et machines mieux que quiconque et qui peut régler n'importe quel problème en un claquement de doigts tout en chantant du Michel Sardou accompagné en duo par Etienne. Julian, au déhanché inimitable, à l'humour piquant et toujours prêt à vous faire décrocher un rire dans les bonnes comme dans les pires situations. Ensuite, on retrouve Fredy, our favorite german in town that can transform Haut-Champ to the dancefloor of the Berghain with his DJing skills ! I cannot count the number of laughs that we had, thanks for adding so much fun everyday and always, so many memories to remember... Hao, à la sérénité et au chill absolus qui nous impressionne toujours par ses 1000 aventures à travers le monde ! Bonne chance à Emma que j'ai eu la chance de côtoyer durant son stage et qui est probablement la seule personne que je connaisse à avoir réussi un câblage dès la première fois

! Julie, c'était un plaisir de connaître ta personnalité flamboyante et haute en couleurs, tes petits thés au miel de rhododendron, et ta passion disney, font de toi une personne unique en son genre ! Ensuite pour parler des plus anciens, on trouve Marta San, la big boss, qui a une capacité de travail folle et qui a le grand cœur d'une mama italienne attentive et dévouée. Victor, notre show man qui a plusieurs arcs à ses flèches et qui sait manier la magie aussi bien que des remplissage d'HC en opération sauvetage à 8h du matin. Enfin, les stagiaires, Samuel, Jérémie, Jesus, je vous souhaite de profiter de votre passage au labo, que ça vous apporte de très bons moments et des amitiés fortes !

Et en parlant d'amitiés fortes... Une pensée spéciale à l'équipe de choc qui comprend Pauline, Diane et Yanis, avec qui l'aventure a commencé ! Combien de souvenirs nous avons partagé, combien de rires, de moments plus difficiles qui nous ont lié durant cette thèse et j'en suis sûre encore pour la suite ! Paupau, l'élégance parisienne incarnée et à la légèreté et la finesse caractéristiques, qui sont fortes utiles pour la récupérer perchée à un arbre en plein cœur de Paris ou pour parcourir les 4 coins du monde sur le volant de son vélo ! Dianou ou lady D, pas moins fofolle puisqu'elle n'a pas hésité à partir en vadrouille toute seule en pleine vallée de la Mort, je me souviendrai toujours de nos discussions côte à côte dans les salles de manip et de toutes tes coupes de cheveux, tu es la seule à qui tout peut aller si bien ! Sassou, ou l'homme qui s'intéresse à tout qui est toujours prêt prêter main forte à tout le monde, à qui je dois la quasi entièreté de mes séances câbleuse. Merci pour la générosité que tu diffuses autour de toi. Sur la même lignée, on retrouve Julien, Kevin, Aurélien mes compagnons de thèse avec qui on a partagé toujours de très bons moments, que ce soit derrière un banc de manip ou lors de social events !

Quant aux amis de bureau qui se sont succédés, une pensée à Nathan avec qui on a passé beaucoup de moments à rigoler, Laëtitia à qui on a probablement cassé les oreilles et qui nous amusait toujours par ses histoires un peu folles, ensuite Diana qui a sans doute le rire le plus mignon du labo et avec qui j'aime beaucoup discuter, Rushi, I am very happy to share the office with you, to smell your delicious chapati and to speak about your funny adventures in France, keep up, u are doing great ! Julie fan absolue de Disney et ses : « il faut savoir s'arrêter dans la rédaction à un moment » et bien évidemment Aymeric, plus souvent derrière son AFM que dans le bureau, mais qu'il est toujours si agréable de croiser et qui n'hésitera jamais à nous réexpliquer encore et encore le principe de l'AFM magistralement aidé par sa règle de maître !

Toujours du côté des permanents, je remercie Jean-Marie mon parrain à l'humour narquois, Vinny de m'avoir formée sur Montana et d'avoir toujours accouru à ma rescousse, Vincent G. qui a assisté à mes premiers (et derniers) échecs au badminton, Eric et ses validations (ou non) de mes tenues un peu trop 70s à son goût, Sophie Fayçal et Cécile, qui veillent en permanence à ce qu'on se sente bien au laboratoire et avec qui il est toujours très agréable de discuter de tout. Un grand grand merci à Anne, Nathalie, Julien et Florence, sans qui nos démarches administratives se seraient transformées en véritable calvaire.

Et bien sûr un grand merci à ceux qu'on appelle les non-permanents mais qui assurent une bonne ambiance permanente au labo ! La liste est longue, merci à Aya qui organise avec Sarah de super social events et avec qui on a de longues discussions nostalgico-libanaises ensemble. Merci à Ralph, Anke, William, Raphaël et Victor Haspot que j'ai connus au début de la thèse et qui ont été des personnes qui ont beaucoup compté, Carol, Srijani, Sachin, NicolaS., Ping, Pankaj, Benjamin, Amr, Hadi ... with whom it's always very fun to discuss whenever you meet them in the corridor. Je ne

pourrais malheureusement pas tous les énoncer, mais chaque personne que j'ai eu la chance de connaître dans ce labo m'a apportée quelque chose de spécial qui me marquera beaucoup pour toujours.

J'adresse ensuite de tendres remerciements à Alex qui m'a accompagnée depuis les premiers bancs du M2 avec qui on a partagé tant de moments inoubliables. Je te remercie d'être la personne que tu es, si compréhensive et généreuse et avec qui il est si bon de discuter de tout ! Je te remercie du fond du cœur et j'espère de ses profondeurs que tu trouveras ta voie dans un avenir qui ne pourra que t'être meilleur.

Mes dernières pensées vont vers toute la famille, Clem, Auré et Fab et à nos parents si exceptionnels qui nous inspirent tous les jours et nous donnent des ailes pour aller de l'avant. Un amour infini pour vous...

Sommaire

1	Introduction aux jonctions tunnel magnétiques	3
1.1	L'émergence de la spintronique	3
1.2	Propriétés des matériaux ferromagnétiques	4
1.3	Transport tunnel dépendant du spin	6
1.3.1	La jonction tunnel magnétique	6
1.4	MTJs: Le modèle de Jullière	8
1.4.1	Introduction au modèle	8
1.4.2	Au-delà du modèle de Jullière	10
1.4.3	Le rôle primordial des interfaces dans les signaux de TMR	12
2	Spintronique moléculaire: pourquoi intégrer des molécules dans des MTJs ?	15
2.1	Pourquoi mêler électronique/spintronique à la chimie ?	15
2.1.1	Les débuts de l'électronique moléculaire et organique	15
2.1.2	Les débuts de la spintronique organique	17
2.2	Hybridation et contrôle du spin: la spinterface	19
2.2.1	La spinterface, quelles en sont les preuves expérimentales ?	24
2.2.2	Effets de la spinterface dans des dispositifs	26
2.3	Pourquoi des monocouches auto-assemblées de molécules ? (SAMs)	28
2.3.1	Introduction aux SAMs	28
2.3.2	Les systèmes passifs en spintronique: état de l'art de dispositifs solides utilisant des SAMs	33
2.4	Vers des molécules "actives"	37
2.4.1	Les <i>spin crossovers</i> (SCO)	37
2.4.2	Les molécules <i>redox</i> ou <i>push-pull</i>	39
2.4.3	Les molécules <i>photochromes</i>	40
2.5	Les <i>diaryléthènes</i> (DAE) comme molécules <i>photochromes</i>	43
2.5.1	Propriétés générales	43
2.5.2	Mécanisme de photocommutation	45
2.5.3	Les <i>diaryléthènes</i> comme composants actifs: exemples de la littérature	47
2.5.4	Jonctions moléculaires à base de SAMs de <i>diaryléthènes</i> (DAE)	48
3	Fabrication et caractérisation de MTJs à base de diaryléthènes	53
3.1	Comment contacter des molécules ?	55
3.1.1	Quelles sont les principales techniques employées ?	55
3.1.2	Problématiques additionnelles liées à la spintronique	55
3.2	Fabrication des jonctions tunnel magnétiques	56

3.2.1	Croissance de l'électrode inférieure de Permalloy (NiFe) (Etape a)	57
3.2.2	Formation des nanocontacts: lithographie laser (Etape b)	57
3.2.3	Fonctionnalisation des trous (Etape c)	59
3.2.4	Croissance de l'électrode supérieure de cobalt (Etape d)	66
3.2.5	Vérification de l'absence d'oxydation de l'électrode supérieure de cobalt	67
3.2.6	Définition des contacts (Etape e)	69
3.2.7	Câblage de l'échantillon sur la puce (Etape f)	70
3.2.8	Conclusion	71
4	Magnéto-transport sur des MTJs de diaryléthènes	73
4.1	Instrumentation et méthode de mesure	73
4.2	Résultats de caractérisation électrique	76
4.2.1	Caractéristiques courant-tension	76
4.2.2	Quelle est l'origine des structures fines ?	79
4.3	Transport dépendant du spin	82
4.3.1	Mesure de magnétorésistance dans les MTJs à base de DAE	82
4.3.2	Une variété de signaux magnétorésistifs...	85
4.3.3	Statistiques sur nos jonctions	89
4.4	Etude angulaire de la TMR	90
4.4.1	Magnétorésistance tunnel anisotrope (TAMR)	90
4.5	Conclusion	99
5	Comment la lumière agit-elle sur nos systèmes ?	101
5.1	Caractérisation des propriétés photochromes des DAE	101
5.1.1	Photocommutation des DAE en solution	101
5.1.2	Photocommutation des DAE sous forme de SAMs	103
5.1.3	Commutation des molécules sondée par spectroscopie Raman (SERS)	107
5.2	Photocommutation <i>in situ</i> dans une MTJ	110
5.2.1	Développement d'une nouvelle technique de lithographie	110
5.2.2	Description du nouveau cryostat	113
5.2.3	Protocole expérimental	113
5.2.4	Est-ce que la commutation <i>in situ</i> est possible ?	114
5.2.5	Quel impact sur la magnétorésistance ?	116
5.2.6	Quelles conclusions en tirer ?	117
5.3	Conclusion	118
6	Conclusions et perspectives	119

Chapitre 1

Introduction aux jonctions tunnel magnétiques

Cette thèse est basée sur la réalisation de jonctions tunnel magnétiques (MTJs) avec des barrières tunnel de molécules. Ce chapitre aura pour effet de s'intéresser à la jonction tunnel magnétique en particulier et à ses principales avancées.

1.1 L'émergence de la spintronique

En 1988 *Albert Fert* et *Peter Grünberg* firent une découverte qui leur vaudra des années plus tard un prix Nobel en 2007^[12]. Disjointement, ils découvrent que lorsque deux couches magnétiques séparées par un métal non magnétique sont soumises à un champ magnétique variable, des résistances électriques différentes sont mesurées (cf. Figure 1.1). Ce phénomène est désigné par le terme de magnétorésistance géante (ou GMR) qui s'explique par le fait que les aimantations des électrodes peuvent être soit parallèles (généralement état de résistance minimale) soit antiparallèles (état de résistance maximale). En d'autres termes, cette découverte montre que le passage du courant est contrôlé par l'orientation relative des aimantations des électrodes ferromagnétiques. A l'image d'un polariseur et analyseur en optique, dans ce cas ce n'est pas la lumière, mais les électrons qui passent plus ou moins bien en fonction de la configuration magnétique des électrodes ferromagnétiques. Ainsi, on peut jouer sur deux états de résistances différents assimilables aux états binaires (0 ou 1) et s'en servir pour de nombreuses applications telles que les têtes de lecture de disques durs ou les mémoires non volatiles.

Environ dix ans avant la découverte de la GMR, *M. Jullière* publie un article clé en 1975, dans lequel il montre l'influence du champ magnétique sur la conductance mesurée à 4K aux bornes d'une jonction tunnel magnétique Fe/Ge/Co^[3]. Au lieu d'utiliser une barrière métallique comme le feront *A. Fert* et *P. Grünberg* en 1988, il utilise une barrière semi-conductrice de germanium. La mesure des propriétés d'une telle jonction Fe/Ge/Co a permis de mettre en évidence l'effet tunnel qui dépend de l'orientation relative des deux électrodes.

Sa découverte sera ranimée deux décennies plus tard en 1995, par la première mesure de magnétorésistance obtenue à température ambiante dans des systèmes à barrière isolante. Cette découverte se fit disjointement par les équipes de *J. Moodera*^[4] et *T. Miyazaki*^[5] sur des jonctions à barrière amorphe de Al_2O_3 . Suivirent ensuite différentes publications où la fabrication de dispositifs permettra d'entrevoir un vaste choix de matériaux, que ce soit pour les électrodes ferromagnétiques ou pour la

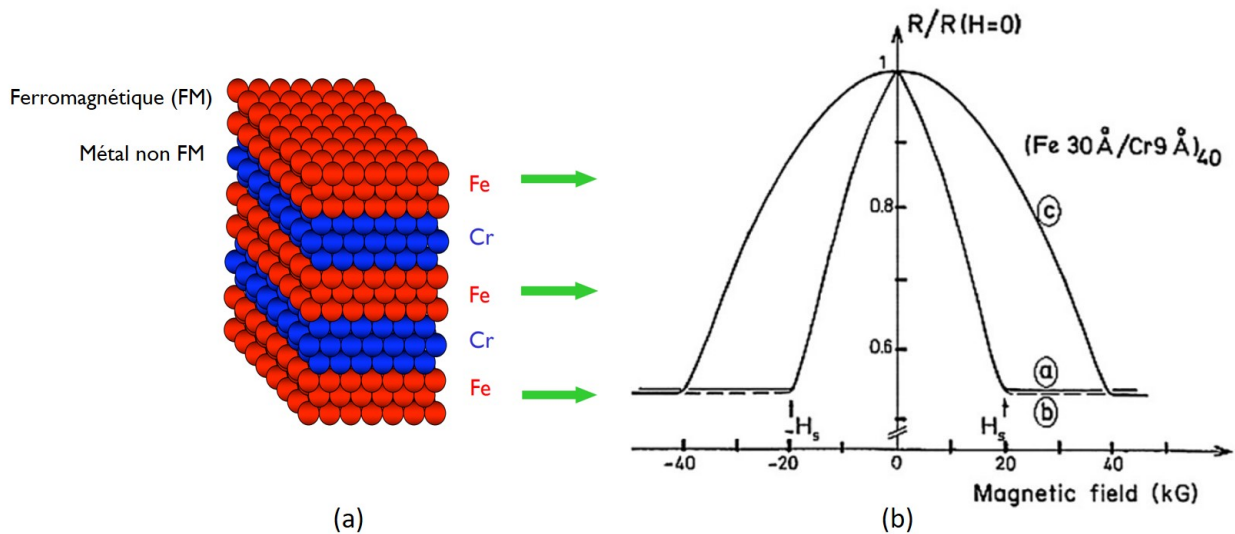


Figure 1.1: (a) Multicouche magnétique de fer/chrome et (b) courbe de magnétorésistance relative en fonction du champ magnétique obtenue par A. Fert en 1988, reproduit de [1].

barrière tunnel. Ces dispositifs prennent le nom de jonctions tunnel magnétiques (MTJs); des pourcentages toujours plus élevés de magnétorésistance se succèdent alors, les hissant comme candidats idéaux pour des utilisations en technologie de l'information. On cite par exemple la fabrication de têtes de lecture magnétorésistives pour les disques durs, de dispositifs à porte-logique ou encore de MRAM (*Magnetic Random Access Memory*).

Ces deux découvertes majeures que sont la TMR et la GMR, marquent les jalons d'une discipline à la frontière entre nanomagnétisme et électronique: la spintronique. En plus de s'intéresser à la charge de l'électron comme en électronique classique, c'est le spin (ou moment magnétique intrinsèque) de l'électron qui est considéré pour être injecté, manipulé et détecté dans des dispositifs.

1.2 Propriétés des matériaux ferromagnétiques

Dans cette partie nous décrirons l'élément de base d'une jonction tunnel magnétique: le matériau ferromagnétique.

Les matériaux ferromagnétiques ont la capacité de s'aimanter en présence d'un champ magnétique appliqué et de conserver une partie de leur aimantation une fois le champ relâché (cf. Figure 1.2). Ce sont des matériaux dans lesquels tous les moments magnétiques atomiques sont orientés dans le même sens. De plus, ils maintiennent leurs propriétés magnétiques jusqu'à une certaine température caractéristique, dite température de Curie, au-delà de laquelle le matériau devient paramagnétique. Un métal ferromagnétique se distingue d'un métal non ferromagnétique par les densités d'états différentes pour les spins up et down au niveau de Fermi (cf. Figure 1.3). Tandis que dans le cas d'un métal non ferromagnétique, les densités d'états pour les spins up et down sont équivalentes, dans un métal ferromagnétique, c'est justement cette différence qui donne au ferromagnétique sa capacité à s'aimanter en présence d'un champ magnétique extérieur. On s'aperçoit à la Figure 1.3 que le cobalt présente un décalage dans les densités d'états des spin up et down alors que dans le cas du platine, les deux densités d'états sont équivalentes.

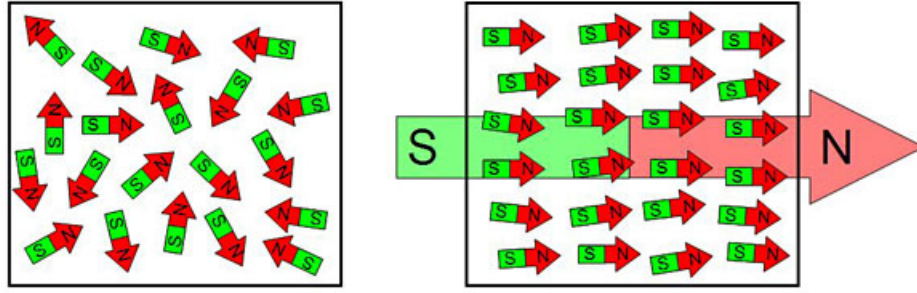


Figure 1.2: A gauche, schéma représentant le cas d'un métal non ferromagnétique pour lequel l'alignement des moments magnétiques est aléatoire. A droite, schéma représentant le cas d'un métal ferromagnétique pour lequel tous les moments magnétiques sont alignés.

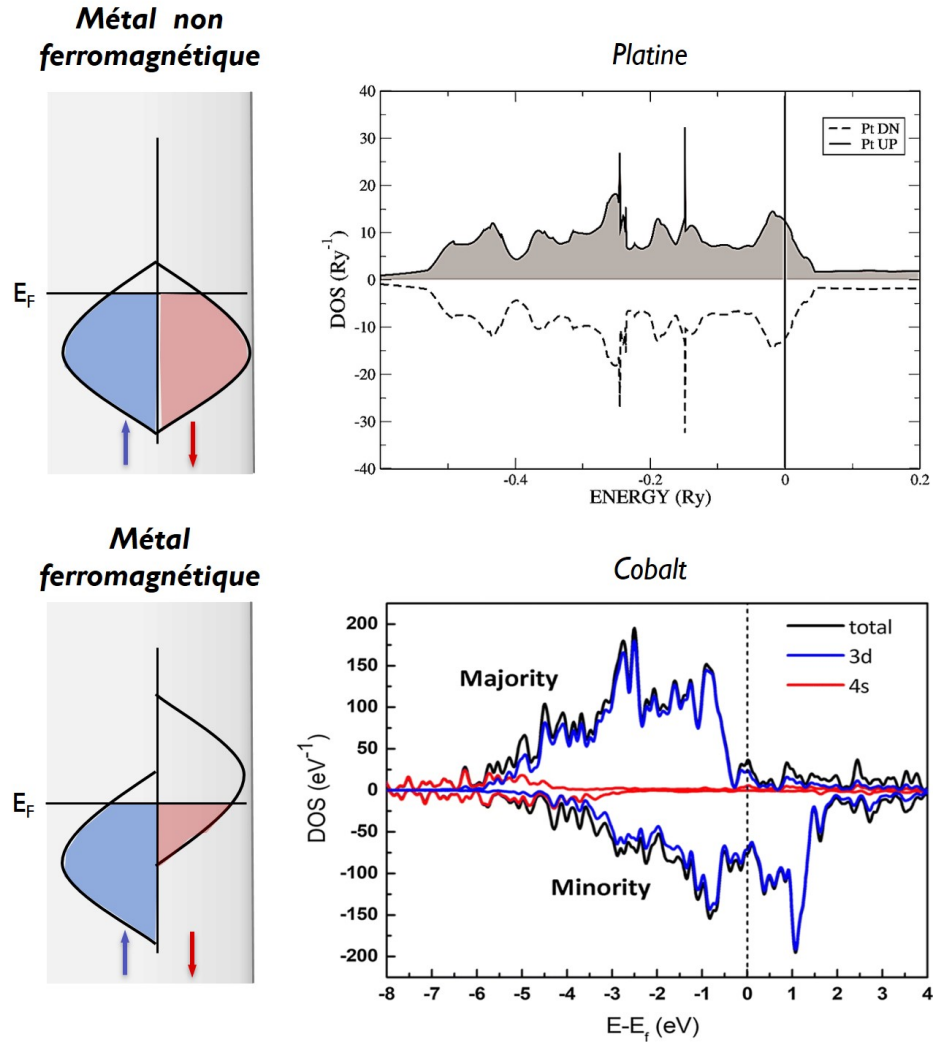


Figure 1.3: Représentation des densités d'états associées aux spin up et down pour un métal non ferromagnétique en haut en prenant l'exemple du platine (reproduit de [\[6\]](#)) et pour un métal ferromagnétique en bas en prenant l'exemple du cobalt (reproduit de [\[7\]](#))

Ce déséquilibre entre les populations électroniques de spin up ($N^\uparrow$) et down ($N^\downarrow$) au niveau de Fermi donne lieu à la définition de la polarisation en spin (P) du ferromagnétique qui s'exprime comme:

$$P = \frac{N_\uparrow - N_\downarrow}{N_\uparrow + N_\downarrow} \quad (1.1)$$

La polarisation en spin de métaux ferromagnétiques est mesurée notamment grâce aux expériences de *Meservey et Tedrow* qui utilisent des jonctions tunnel de structure métal ferromagnétique/barrière tunnel (Al_2O_3)/supraconducteur (Al). Les polarisations en spin des métaux de transition "3-d" qu'ils extraient sont de 34% pour le cobalt, 44% pour le fer et 11% pour le nickel^[8].

Dans notre cas, les matériaux ferromagnétiques nous serviront pour polariser et analyser des courants polarisés en spin dans un dispositif que nous décrivons à présent: la jonction tunnel magnétique (MTJ).

1.3 Transport tunnel dépendant du spin

1.3.1 La jonction tunnel magnétique

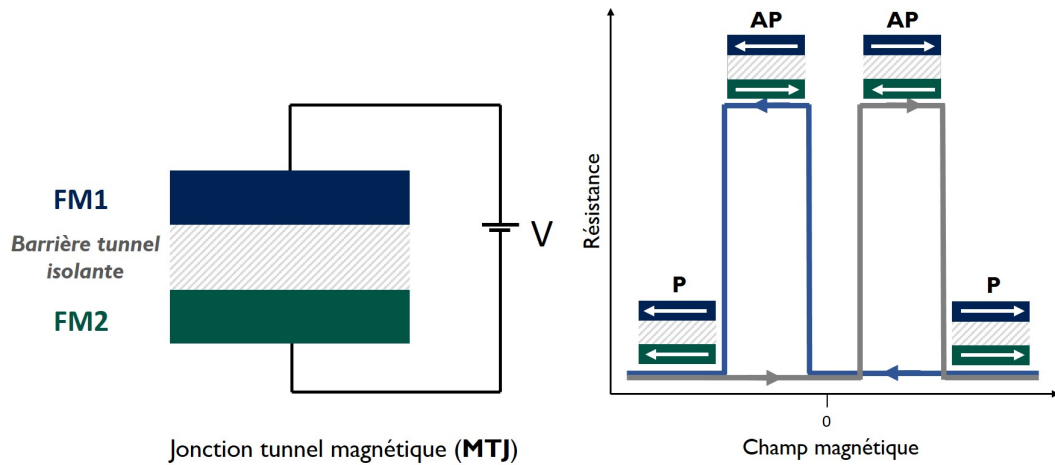


Figure 1.4: (Gauche) Représentation d'une jonction tunnel magnétique (MTJ) formée de deux électrodes ferromagnétiques séparées par une barrière tunnel. Un courant polarisé en spin est transmis d'une électrode à l'autre en passant à travers la barrière. (Droite) Courbe de résistance en fonction du champ magnétique. Deux états de résistance peuvent être atteints en fonction du champ magnétique: l'état de basse résistance lorsque les aimantations sont parallèles (P) et l'état de haute résistance lorsque les aimantations sont antiparallèles (AP).

Les jonctions tunnel magnétiques sont des dispositifs formés de deux électrodes ferromagnétiques séparées par un matériau isolant sous la forme de couche mince (épaisseur généralement inférieure à 3nm). Cette couche joue le rôle de barrière tunnel isolante à travers laquelle les électrons transitent par effet tunnel (cf. Figure 1.4 (gauche)). Par l'application d'une tension aux bornes de la jonction, les électrons vont passer d'une électrode à l'autre à travers la barrière isolante de molécules.

Suivons l'évolution de la courbe de magnétorésistance schématisée à la Figure 1.4 (droite). La résistance du dispositif dépend de l'orientation relative des deux électrodes, pilotée par le champ magnétique. Lorsqu'un fort champ magnétique est appliqué, les aimantations des deux électrodes ferromagnétiques s'alignent, l'état parallèle (P) est alors atteint. En diminuant le champ magnétique, l'électrode dotée du plus faible champ coercitif va commencer par se retourner: l'état antiparallèle (AP) caractérisé par une augmentation de la résistance est alors atteint. Ce retournement sera suivi par celui de la deuxième électrode qui ramènera le système dans son état parallèle avec un retour à une valeur de résistance minimale. Ces deux états de résistances peuvent s'assimiler aux bit "0" et "1" qui servent au codage de l'information.

On nomme la magnétorésistance tunnel (TMR) la différence de résistance entre les états d'aimantations parallèles et antiparallèles. Elle est définie comme suit:

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1.2)$$

où R_{AP} et R_P sont les résistances dans les configurations magnétiques antiparallèle et parallèle respectivement.

Dans la suite, nous retracerons les avancées fondatrices dans la mesure des propriétés des jonctions tunnel magnétiques. En chemin, nous pourrons constater les différentes implications du choix de la barrière tunnel sur les propriétés de transport dans des jonctions.

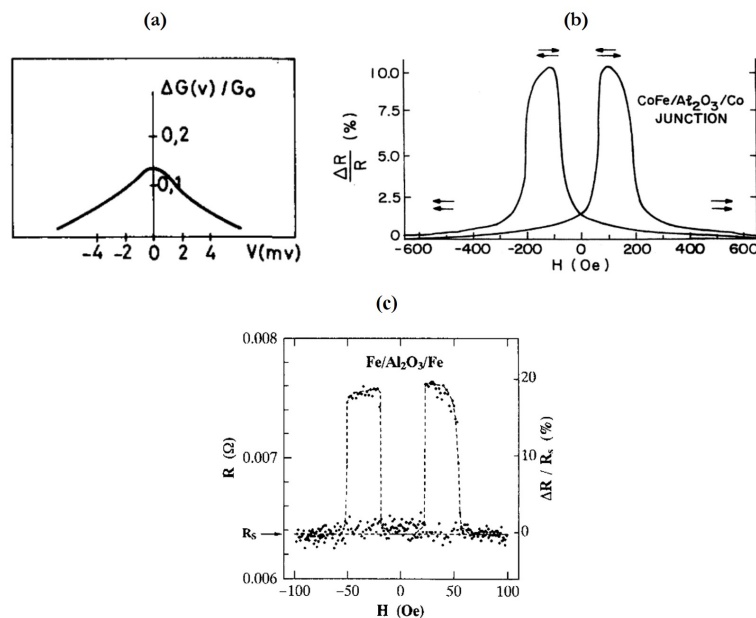


Figure 1.5: (a) Courbe de conductance relative obtenue par *M. Jullière* sur des jonctions de Fe/Ge/Co à 4K en fonction de la tension. ΔG représente la variation de conductance entre l'état parallèle et antiparallèle. Reproduit de [3] (b) Courbe de magnétorésistance obtenue par *Moodera et al.* sur des jonctions de *CoFe/Al₂O₃(1.2 – 1.4nm)/Co* à 300K. Reproduit de [4]. (c) Courbe de magnétorésistance obtenue par *Miyazaki et al.* sur des jonctions de *Fe/Al₂O₃(5 – 10nm)/Fe*. Reproduit de [5]

Tel que nous l'évoquions en amont, la première mesure de magnétorésistance a été réalisée par *M. Jullière*. Celle-ci a abouti à l'obtention d'une magnétorésistance de 14% à 4K dans des jonctions de Fe/Ge/Co pour une épaisseur de germanium comprise entre 10 et 15nm (cf. Figure 1.5a). Ce n'est qu'en 1995 que sont conjointement obtenus les premiers résultats de magnétorésistance tunnel à température ambiante. Les premiers résultats ont été obtenus par *J. Moodera et al.* sur des jonctions de $CoFe/Al_2O_3/Co$ ^[4] (Figure 1.5b) et *Miyazaki et Tezuka* sur des jonctions de $Fe/Al_2O_3/Fe$ ^[5] (Figure 1.5c). Leurs deux dispositifs sont fabriqués par évaporation et en oxydant l'aluminium *in situ* afin obtenir des couches d'alumine (Al_2O_3) amorphes isolantes.

Ainsi, la technique de croissance de l'alumine amorphe se montre très prometteuse pour la fabrication de barrières tunnel assez fines et homogènes (sans *pinholes*) sur de larges surfaces (de l'ordre de $300\mu m$ de côté).

1.4 MTJs: Le modèle de Jullière

1.4.1 Introduction au modèle

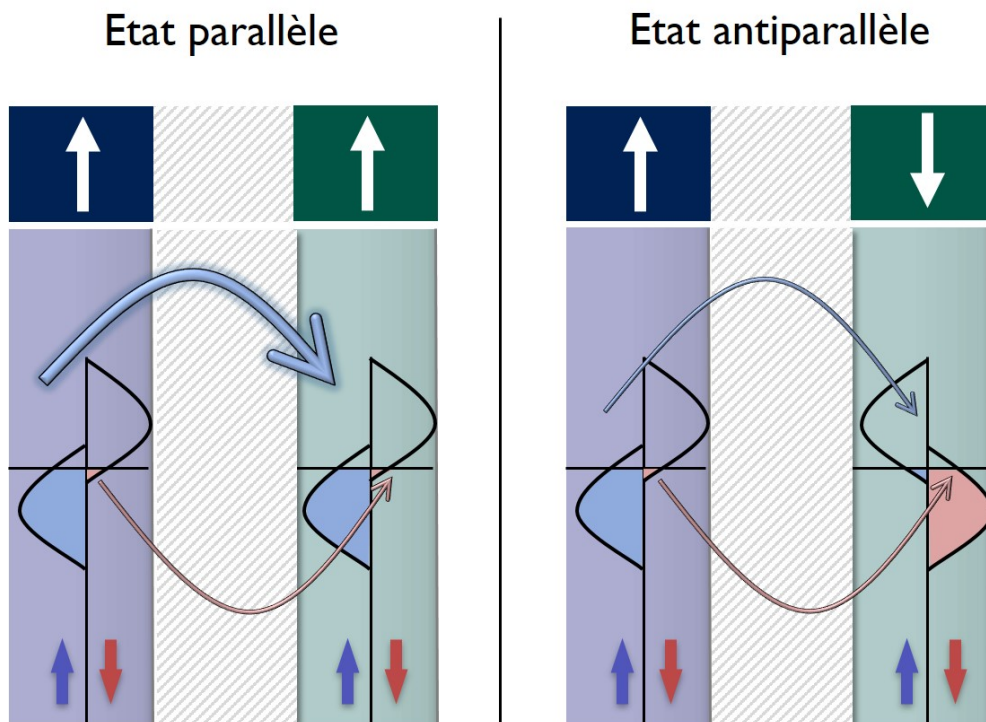


Figure 1.6: Schéma représentant les densités d'états de spins up et down de deux électrodes ferromagnétiques en configuration parallèle (à gauche) et antiparallèle (à droite). Le spin étant conservé lors de l'effet tunnel, un courant plus important est mesuré dans l'état parallèle.

Afin d'expliquer la différence de conductance entre les configurations parallèle et antiparallèle, *M. Jullière* propose un modèle qui porte aujourd'hui son nom. Pour ce faire, il se base sur l'hypothèse que le spin se conserve au passage de la barrière et que le courant tunnel dépend de la densité d'états relative des deux matériaux ferromagnétiques.

Afin d'illustrer ce modèle, attardons-nous sur ce qui se passe lors du transport de spins d'une électrode à l'autre dans les états parallèle et antiparallèle dans la Figure 1.6. Nous représentons une situation dans laquelle deux canaux de spins indépendants (spin up et down) sont impliqués dans le transport du spin.

Considérons le fait que les deux populations de spins sont présentes au niveau de Fermi et que les spins up sont majoritaires.

Dans l'état parallèle, les états de spins up sont plus nombreux pour l'électrode de gauche et trouvent en vis à vis autant d'états accessibles de même spin. Le courant de spin up est supérieur au courant de spin down. L'état de résistance minimale est alors atteint.

Dans l'état antiparallèle, c'est comme si les densités d'états des spins up et down s'inversaient avec l'aimantation de l'électrode. Pour l'électrode de droite dont l'aimantation s'est inversée, ce sont les spin down qui deviennent alors majoritaires. Les spins up plus nombreux pour la première électrode trouveront peu d'états accessibles de même spin en vis à vis. Inversement pour les spin down, comme il existe de toute façon peu d'états de départ, le passage des électrons dans ce canal ne sera pas optimal. Les deux canaux de spin bloquent donc relativement le passage du courant pour des aimantations antiparallèles débouchant alors sur un état de résistance maximale.

Dans une approximation avec la règle de d'or de Fermi, le courant tunnel est proportionnel aux densités d'états up $N_{G(D)}^\uparrow$ et down $N_{G(D)}^\downarrow$ au niveau de Fermi (cf. Equations 1.3 et 1.4). Les courants associés à l'état parallèle I_P et antiparallèle I_{AP} s'expriment comme suit:

$$I_P \propto N_G^\uparrow \cdot N_D^\uparrow + N_G^\downarrow \cdot N_D^\downarrow \quad (1.3)$$

$$I_{AP} \propto N_G^\uparrow \cdot N_D^\downarrow + N_G^\downarrow \cdot N_D^\uparrow \quad (1.4)$$

G et D réfèrent aux électrodes de gauche et de droite respectivement.

A partir de ces équations, *M. Jullière* définit la magnétorésistance tunnel (ou TMR) comme suit:

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{I_P - I_{AP}}{I_{AP}} = \frac{2P_D P_G}{1 - P_D P_G} \quad (1.5)$$

où P_G et P_D sont les polarisations en spin des électrodes de gauche et de droite qui peuvent prendre des valeurs allant de -1 à 1.

L'expression de la TMR dans l'équation 1.5, nous indique que l'amplitude du signal de magnétorésistance dépend de la polarisation en spin des deux électrodes; les signes de ces dernières déterminent celui de la TMR. Ainsi, pour obtenir un fort signal de TMR, il est nécessaire d'avoir une forte polarisation en spin des électrodes. En ce qui concerne le signe du signal, il suffit que les polarisations des deux électrodes soient de même signe pour avoir un signal positif et de signes opposés pour avoir un signal négatif (cf. Figure 1.7).

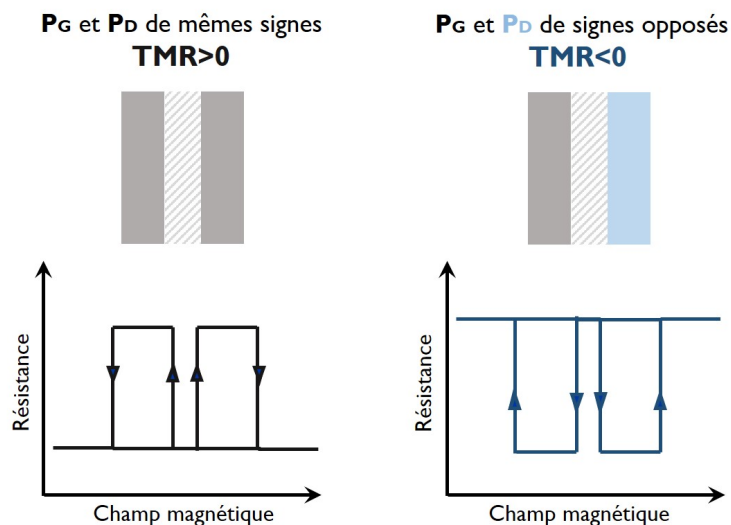


Figure 1.7: D'après le modèle de Jullière, le signe de la TMR est déterminé par le signe des polarisations en spin des deux électrodes.

1.4.2 Au-delà du modèle de Jullière

Dans la partie suivante, nous allons décrire des phénomènes qui ne sont pas prévus par le modèle de Jullière. Dans la plupart des jonctions tunnel magnétiques, on s'aperçoit que la magnétorésistance décroît à mesure que la température ou la tension augmentent.

Concernant la tension, bien que les causes qui expliquent ce phénomène ne fassent pas encore l'unanimité, l'hypothèse principalement considérée est l'excitation de magnons à l'interface métal ferromagnétique/barrière qui provoque une diminution de la polarisation des matériaux ferromagnétiques^[910]. L'hypothèse pour expliquer la décroissance de la TMR avec l'augmentation de la température est quelque peu similaire à celle précédemment évoquée. Il est considéré que des interactions entre électrons et magnons à l'interface soient responsables de cette chute.

Le modèle de Jullière est très utile en tant que première approximation pour l'interprétation des formes et des amplitudes des signaux de magnétorésistance obtenus. Cependant, ce modèle ne prend en compte ni la nature du matériau servant de barrière tunnel ni les différents effets qui pourraient découler de l'introduction de ce matériau sur les propriétés des interfaces. En effet, lorsqu'un matériau isolant est placé à l'interface avec un matériau ferromagnétique, des effets d'hybridation des orbitales ou de filtrage en spin peuvent conduire à une variation de la polarisation du matériau de base (cf. Partie 2.2).

Dans cette partie, nous allons montrer que le choix de la barrière peut avoir un effet déterminant sur les signaux de magnétorésistance obtenus.

Lorsqu'en 1999, *De Teresa et al.* s'intéressent aux effets de couplage des matériaux isolants entre le cobalt et le LSMO ((*La, Sr*)*MnO*₃), ils montrent que les signaux de magnétorésistance peuvent être modifiés par le choix de la couche isolante^[11].

Ils utilisent le fait que LSMO peut jouer le rôle d'analyseur de spin avec uniquement des électrons "*d*" ayant une même direction de spin au niveau de Fermi (cf. Figure 1.9). En observant la Figure 1.8, on s'aperçoit que les signes de TMR sont différents bien que les électrodes ferromagnétiques soient identiques. En effet, une inversion de la magnétorésistance s'observe avec une barrière isolante de STO ($SrTiO_3$). A l'inverse, une barrière d' Al_2O_3 ou de STO/Al_2O_3 ne conduit qu'à des signaux de magnétorésistances positifs. Si nous avions considéré uniquement le modèle de Jullière, nous nous serions attendus à obtenir exactement les mêmes signaux dans les trois cas puisque la TMR ne dépend dans ce modèle que des polarisations des électrodes ferromagnétiques. La différence observée ne peut donc s'expliquer que par le fait que c'est le matériau isolant qui agit sur la polarisation en spin du courant tunnel et de ce fait sur le signe de la TMR. Pour expliquer cette inversion, les auteurs ont conclu que dans un cas comme dans l'autre, ce ne sont pas les mêmes états électroniques dans la barrière qui sont sélectionnés. Lorsque les signaux de magnétorésistance sont positifs, les états "*s*" du cobalt seraient sélectionnés, alors que lorsque les signaux de magnétorésistance sont négatifs, il s'agirait alors des états "*d*" (cf. Figure 1.9). Ainsi, en s'appuyant sur le signe du signal de magnétorésistance, il serait possible de prédire quelle est la polarisation du courant tunnel traversant chaque jonction.

Les résultats de *De Teresa et al.* reflètent bien l'importance du choix de la barrière tunnel dans sa façon d'agir sur le transport dépendant du spin. D'autres matériaux permettent également l'apparition d'effets surprenants qui ne peuvent pas être expliqués par la modèle de Jullière. Nous évoquons dans la partie suivante le cas du MgO et ses propriétés de filtrage de spin efficaces avant d'aborder les matériaux bidimensionnels et molécules récemment introduits pour un contrôle plus fin des propriétés aux interfaces.

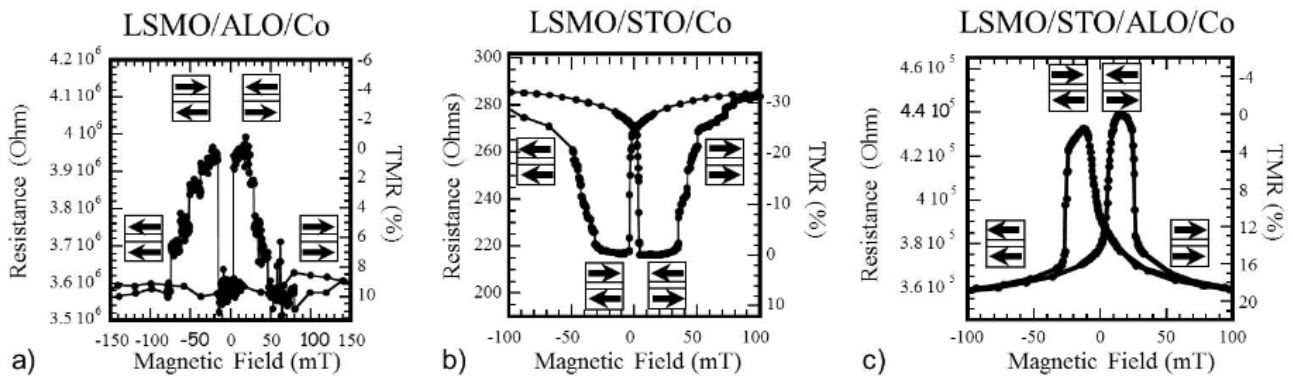


Figure 1.8: Courbes de TMR obtenues pour des MTJs à barrières de (a) Al_2O_3 , (b) STO ($SrTiO_3$) et (c) STO/Al_2O_3 . Ces trois résultats sont obtenus pour des dispositifs avec les mêmes électrodes ferromagnétiques de LSMO ($(La, Sr)MnO_3$) et de cobalt, mais présentent des signaux de signes opposés. Reproduit de [11]

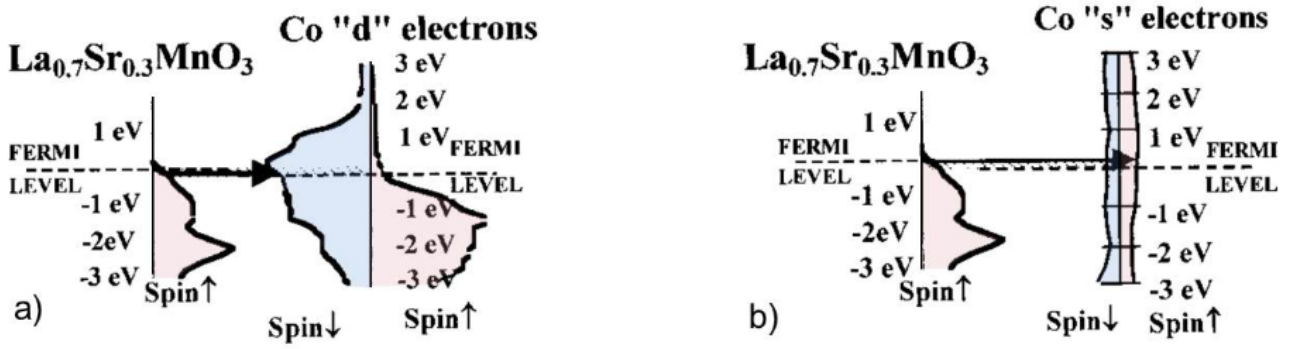


Figure 1.9: Transport tunnel via les électrons (a) "d" du cobalt dans le cas du LSMO/STO/Co et (b) des électrons "s" du cobalt dans le cas des jonctions de LSMO/ Al_2O_3 /Co et LSMO/STO- Al_2O_3 /Co. Reproduit de [11]

1.4.3 Le rôle primordial des interfaces dans les signaux de TMR

Barrières cristallines de MgO

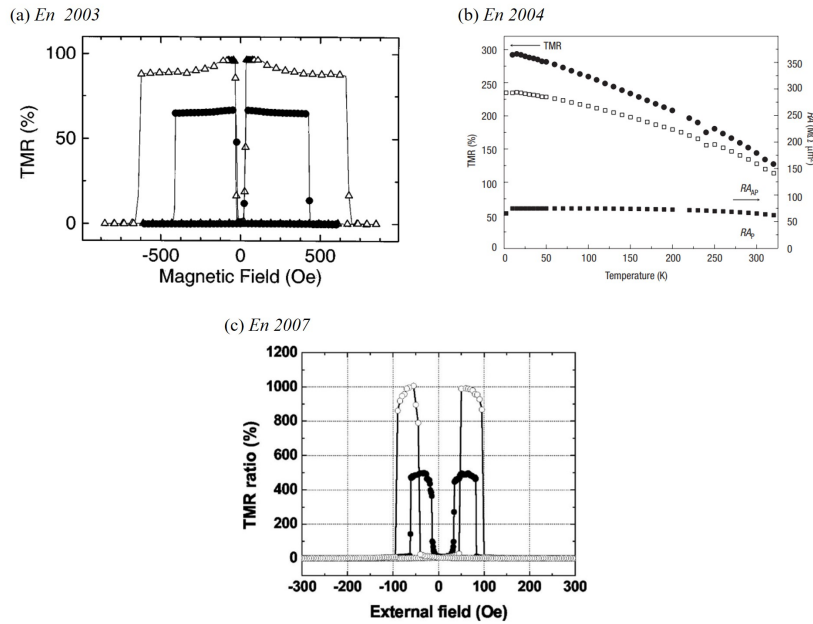


Figure 1.10: Progression des pourcentages de magnétorésistance obtenus dans le temps. (a) En 2003 100% à 80K et 67% à 293K pour des jonctions de Fe/MgO/Fe/Co. Reproduit de [12] (b) En 2004, 300% à 4K et près de 200% à température ambiante avec des jonctions de CoFe/MgO/CoFe ayant subi un recuit sous vide à 360°C à 0.1T pour cristalliser les électrodes et la barrière de MgO. Reproduit de [13] (c) En 2007, 1010% à 5K et 500% à température ambiante avec des jonctions de CoFeB/MgO/CoFeB ayant subi un recuit sous vide à 475°C à 0.4T. Reproduit de [14]

La quête aux matériaux pouvant être employés en guise de barrière tunnel isolante place le MgO en tant que deuxième candidat après l'alumine dès le début des années 2000. Cependant, sa croissance nécessite des techniques permettant d'obtenir des électrodes cristallines. L'évaporation qui était la technique de dépôt employée pour l'alumine est alors remplacée par des techniques plus contrôlées telles que la pulvérisation et l'épitaxie par jets moléculaires (ou MBE). Des pourcentages de TMR sans cesse croissants ont été obtenus par ces techniques. En 2003, des pourcentages de TMR de 100% à basses températures et 67% à l'ambiante ont été obtenus par *Faure-Vincent et al.* dans des MTJs Fe/MgO/Fe élaborées par MBE (*épitaxie par jets moléculaires*)^[12]. En 2004, de la TMR à 200% est mesurée dans des structures CoFe/MgO/CoFe élaborées par pulvérisation^[13]. Le record actuel atteint 1010% à basse température et 500% à température ambiante^[14]. Ces résultats ont donc permis de hisser le MgO au sommet pour la fabrication de dispositifs à l'échelle industrielle.

Afin d'expliquer ces résultats de TMR spectaculaires, il est intéressant de noter que le mécanisme de transport tunnel dans le cas du MgO diffère de celui à travers une barrière d'alumine amorphe. De par sa croissance sous forme de structure cristalline, il permet le filtrage de certains états de symétrie dans la barrière, favorisant ainsi la conduction électrique des électrons présents dans ces états^[15].

Barrières de matériaux bidimensionnels et de molécules

Dans ce premier chapitre introductif, nous avons énoncé les principaux concepts en spintronique allant de la jonction tunnel magnétique à la description du transport tunnel dépendant du spin par le modèle de Jullière. Après avoir décrit les résultats fondateurs de cette discipline, nous avons donné quelques exemples de systèmes allant au-delà de ce modèle. Nous avons parcouru les principales évolutions connues dans l'intégration de barrières tunnel d'alumine et de MgO.

Dans la quête de nouveaux matériaux, les matériaux bidimensionnels tels que le graphène^{[16][17][18]}, le h-BN^[19] (nitrure de bore hexagonal) ou encore le WS_2 ^[20] (diséléniure de tungstène) se présentent comme des candidats de choix pour le contrôle des interfaces. Comme le MgO, ils peuvent induire un filtrage de spin et conduire à une modification des signaux de TMR attendus.

Ainsi, par le choix de la barrière tunnel utilisée, il est possible de modifier différemment le transport du spin à l'intérieur d'une jonction. Ceci invite donc à penser que c'est l'unicité de chaque barrière qui produit les différents effets attendus. Ainsi se dessine l'importance du rôle des interfaces dans le transport dépendant de spin dans une jonction. Les molécules permettent par l'intermédiaire d'autres mécanismes de modifier l'injection et le transport des spins et ouvrent de nouvelles perspectives pour la spintronique. Nous nous intéresserons au chapitre suivant à cette discipline récente qui porte le nom de spintronique moléculaire.

Chapitre 2

Spintronique moléculaire: pourquoi intégrer des molécules dans des MTJs ?

Dans cette partie, nous allons présenter les raisons qui ont motivé l'intégration de matériaux organiques en tant que barrière tunnel. Nous présenterons les spécificités de ces systèmes, évoquerons le modèle de l'hybridation dépendante du spin (dit modèle de la spinterface) propre aux molécules, et illustrerons des exemples phares de l'intégration de molécules sous forme de monocouches auto-assemblées dans des jonctions tunnel magnétiques.

2.1 Pourquoi mêler électronique/spintronique à la chimie ?

2.1.1 Les débuts de l'électronique moléculaire et organique

Considérées comme deux disciplines indépendantes, la chimie et l'électronique n'ont vu leurs chemins se croiser que vers le début des années 1970. C'est à cette période qu'on s'intéresse à inclure des molécules en électronique afin d'en mesurer les propriétés. En 1971, *Mann* et *Kuhn* ont été les premiers à démontrer qu'un transport tunnel avait lieu à travers une monocouche de chaîne aliphatique isolante^[21]. Trois années plus tard, le premier article évoquant la possibilité d'utiliser des molécules de la chimie organique en tant que composant électronique est publié en 1974 par *Aviram* et *Ratner*^[22]. Ils présentent l'idée d'une molécule unique jouant le rôle d'un redresseur de courant (cf. Figure 2.1a) qui se comporte comme une simple jonction p-n avec deux groupes: un groupe donneur d'électrons (type n) et un groupe accepteur d'électrons (type p). Ce qui ne s'avère encore que théorique, sera mesuré près d'une vingtaine d'année plus tard. En 2009, *Diez-Perez et al.* mesurent les caractéristiques I-V d'un rectificateur moléculaire formé par une molécule dissymétrique de *dipyrimidinyl-diphenyl* dans une jonction à cassure entre un substrat d'or et une pointe de STM en or (cf. Figure 2.1b). Ils s'aperçoivent que le courant est 5 fois supérieur pour les tensions positives par rapport aux tensions négatives rappelant exactement le système de fonctionnement d'une diode. La découverte de *Aviram* et *Ratner* ouvre ainsi une perspective nouvelle: de par leurs différentes fonctions, les molécules peuvent être utilisées comme le pendant d'un dispositif électronique de l'électronique dite "classique" (ou inorganique).

Parallèlement, les chimistes cherchent à doter les matériaux organiques de certaines caractéristiques électriques qui jusqu'alors étaient propres aux matériaux inorganiques. Un pan de ces découvertes concernent la conception de semi-conducteurs à base de matériaux organiques. C'est le cas en 1977

quand *Shirakawa et al.* réussissent à doper un polymère organique (le *polyacétylène*) pour en faire un semi-conducteur^[23], découverte qui sera récompensée par le prix Nobel de Chimie en 2000. Ce sont ces principales découvertes qui marquent les premières avancées en électronique organique et moléculaire.

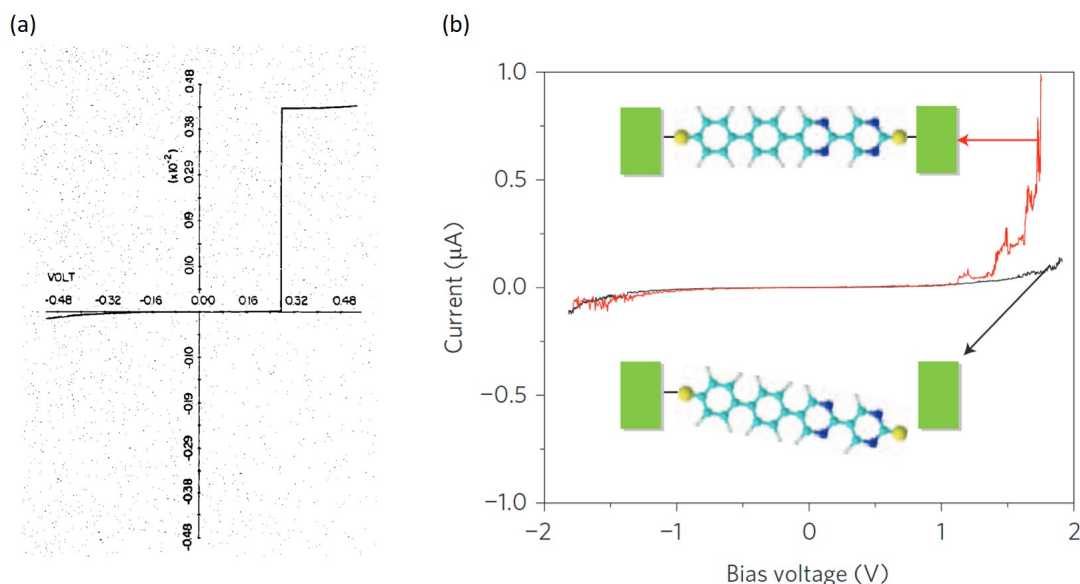


Figure 2.1: (a) Caractéristique I-V d'un rectificateur moléculaire prédite en 1974 par Avriam et Ratner. Reproduit de^[22] (b) Caractéristique I-V d'un rectificateur moléculaire formé par une molécule dissymétrique de *dipyrrolyl-diphenyl* mesurée dans une jonction à cassure entre un substrat d'or et une pointe de STM en or (courbe rouge). Reproduit de^[24].

Certains aspects font de l'utilisation des molécules un levier important en électronique. En 1975, la loi de Moore prévoit un doublement du nombre de transistors tous les 18 mois environ rendant les dispositifs de plus en plus petits, rapides et puissants. Fabriquer des dispositifs depuis lors engage donc à les rendre de plus en plus réduits et questionne sur les limites accessibles à la réduction de tailles des dispositifs dans l'industrie des semi-conducteurs. Or que pourrait-on trouver de plus petit qu'une molécule ou qu'un ensemble de quelques molécules ? La réduction est dans ce cas ultime puisque les tailles atteintes vont de 1nm à quelques nanomètres.

Outre ceci, l'utilisation de molécules présente l'avantage d'offrir un vaste choix accessible à la synthèse permettant d'élargir le champ de l'électronique inorganique. En effet, il est possible de structurer des molécules à dessin par l'ajout de fonctionnalités spécifiques afin d'en faire des composants adaptables. En choisissant telle ou telle fonctionnalité, on peut ainsi jouer sur les propriétés électroniques, optiques, mécaniques, magnétiques...

D'autre part, il existe un vaste choix de techniques de dépôt des molécules; la plus simple étant le dépôt de molécules en solution pouvant être réalisé à pression et température ambiantes. Ainsi, l'intégration de molécules dans des dispositifs est grandement facilitée tout en limitant l'impact environnemental.

De plus, les composés organiques présentent l'avantage d'être des matériaux flexibles. Ils se prêtent donc bien à la fabrication de dispositifs tels que les écrans OLED qui sont de plus en plus vendus dans le commerce de nos jours ou encore les OFETs et les OPVs pour les cellules photovoltaïques.

2.1.2 Les débuts de la spintronique organique

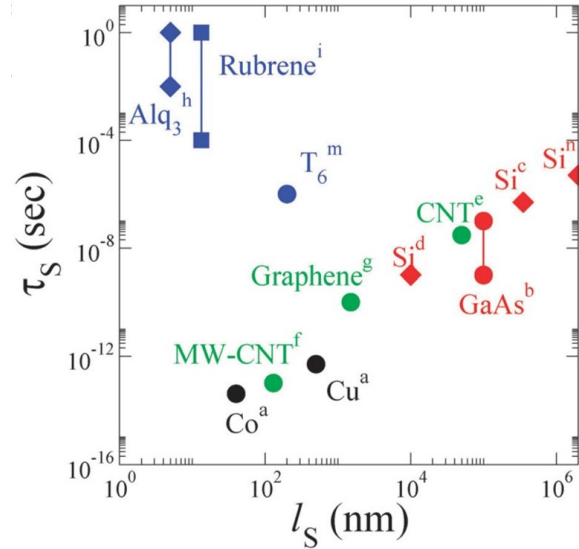


Figure 2.2: Graphe représentant le temps de vie du spin τ_s et sa longueur de diffusion l_s pour divers matériaux. Les métaux sont représentés en noirs, les semi-conducteurs inorganiques en rouge, les semi-conducteurs organiques en bleu et les différentes formes carbonées en vert. Reproduit de [\[25\]](#)

Il a fallu attendre jusque dans les années 2002, pour que soit combinée électronique organique et spintronique. Parmi les premiers travaux réalisés dans ce domaine, on peut citer les travaux de *Dediu et al.* en 2002. Leur étude porte sur des jonctions latérales de 200nm à base de semi-conducteur organique (*sexithienyl T₆*) aux bornes desquelles est mesurée la conductivité en fonction du champ magnétique. Ainsi, en variant le champ magnétique appliqué, les deux électrodes ferromagnétiques passent d'une orientation non-colinéaire à une orientation parallèle; une différence de conductivité électrique est alors constatée par la mesure d'une chute de la résistance électrique aux bornes de ces jonctions. Cette observation révèle le fait que le courant traversant la jonction est polarisé en spin puisqu'il dépend de l'orientation magnétique relative des deux électrodes. Cet article montre qu'un courant polarisé en spin peut être injecté entre deux électrodes ferromagnétiques via une couche de molécules sur des distances assez importantes (200nm environ).

Dans la même lignée, la communauté s'est intéressée aux matériaux organiques de par leurs faibles phénomènes de décohérence du spin (en partie responsables de la perte de la polarisation en spin du courant). Ceci s'explique par le fait que la matière organique regroupe généralement des assemblages d'atomes de carbone, d'hydrogène, d'azote et d'oxygène principalement. Tous ces éléments

étant considérés comme des éléments légers sont par conséquent, dotés d'un faible couplage spin-orbite. Ainsi dotés d'un long temps de vie (cf. Figure 2.2), les spins peuvent être transportés dans un matériau organique sans perte de polarisation.

Cependant, la mobilité des électrons demeure une problématique à considérer dans le cas des molécules. En effet, la mobilité des électrons demeure assez faible dans ce type de matériaux. Il est donc difficile encore aujourd'hui d'atteindre les longueurs de diffusion des spins dans des matériaux tels que dans le graphène ou les nanotubes de carbone ($>100\mu\text{m}$ [26]). Pour les matériaux organiques, les longueurs de diffusion ne dépassent généralement pas la centaine de nanomètres.

A présent, nous allons nous intéresser à la première *spin valve* à base de molécules répertoriée à notre connaissance dans la littérature (cf. Figure 2.3a).

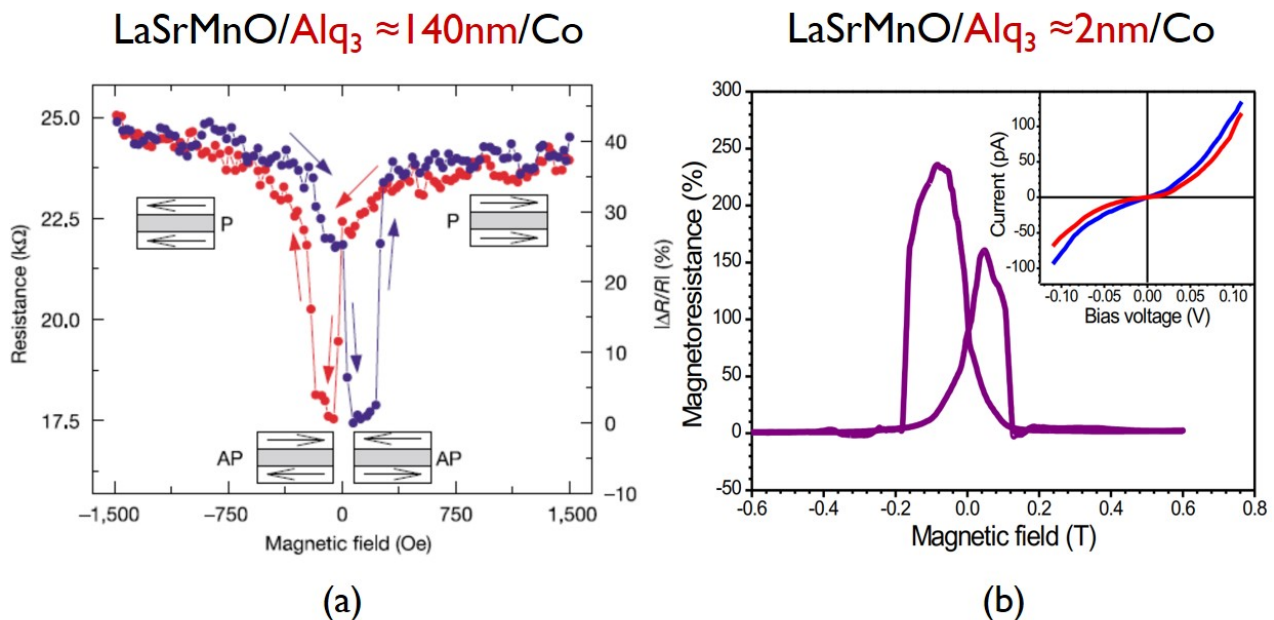


Figure 2.3: Courbes de magnétorésistances obtenues avec une barrière de Alq_3 par deux équipes différentes: en (a) à l'Université de Utah en 2004 sur des jonctions $LaSrMnO/Alq_3$ (140nm)/Co et en (b) au CNRS/Thales en 2010 sur des jonctions nanoindentées de $LaSrMnO/Alq_3$ (2nm)/Co. Reproduit de [27][28]

En 2004, un signal de magnétorésistance est mesuré dans une jonction de $LSMO/Alq_3$ (140nm)/Co [27]. Cette mesure confirme bien le fait que les matériaux organiques sont dotés de grandes longueur de diffusion du spin puisque celui-ci parvient à se propager sur 140nm de distance. De plus, on constate que le signal de magnétorésistance obtenu est de signe négatif (avec un pourcentage de -40%).

Ce résultat est confronté avec celui obtenu quelques années plus tard en 2010 avec une même jonction [28]. Cependant, au lieu de 140nm d' Alq_3 , ce sont 2nm qui constituent la barrière. En observant le signal de TMR à la Figure 2.3b, on constate qu'à l'inverse du cas précédent, le signal est cette fois positif (avec un pourcentage de 300%).

Ces deux résultats permettent d'envisager un autre facteur qui rentrerait en compte dans la mesure de magnétorésistance aux bornes d'une jonction. Si des matériaux identiques conduisent à des inversions de TMR, c'est bien que les propriétés de transport du spin sont en partie contrôlées au niveau des interfaces.

Afin de comprendre davantage ce qui pourrait se produire à ce niveau, nous allons à présent nous pencher sur une propriété spécifiques des molécules: celle de l'hybridation métal/molécules (définie comme la spinterface).

2.2 Hybridation et contrôle du spin: la spinterface

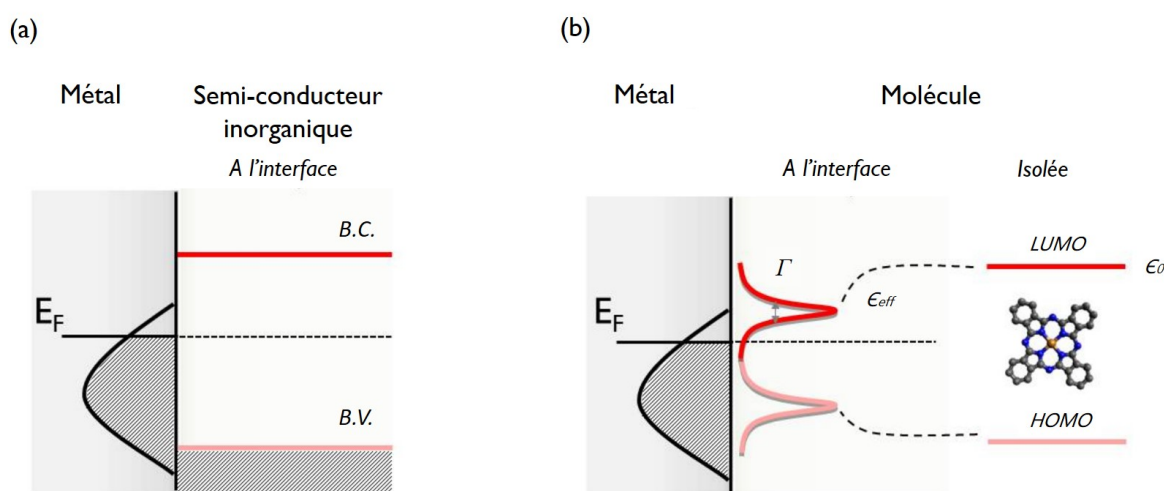


Figure 2.4: (a) Représentation schématique d'une interface entre un métal et un matériau inorganique semi-conducteur. Lorsqu'il est accolé à un métal, le semi-conducteur conserve sa structure électronique en bande de valence *B.V.* et de conduction *B.C.* et n'est pas affectée par la présence du métal. (b) Représentation schématique d'une molécule mise en contact avec un métal. La molécule loin de la surface d'un métal présente des niveaux discrets représentés par les orbitales frontières HOMO et LUMO. En se rapprochant, elle interagit avec le métal: les niveaux moléculaires s'élargissent de Γ proportionnellement à la densité d'états du métal et se décalent en énergie (de $\Delta E = \epsilon_{eff} - E_F$)

Une autre spécificité des molécules, moins exploitée que la flexibilité et les grandes longueurs de diffusion de spin est l'hybridation entre métal et molécules.

Les électrons se répartissent dans une molécule suivant les orbitales moléculaires qui sont le résultat de l'interaction entre les différentes orbitales atomiques. On définit les orbitales frontières HOMO (orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie) et la LUMO (orbitale moléculaire inoccupée de plus basse énergie) comme les principales orbitales impliquées dans la conduction à travers les molécules. Ces deux orbitales peuvent être assimilées aux bandes de valence et de conduction

d'un semi-conducteur inorganique.

Une molécule isolée ou éloignée de la surface d'un métal a une structure électronique qui s'assimile à celle d'un semi-conducteur inorganique avec deux orbitales moléculaires HOMO et LUMO (cf. Figure 2.4 gauche). Comme le stipule le principe d'incertitude de Heisenberg appliqué aux variables temporelle et énergétique, un état isolé a un niveau d'énergie bien défini et donc une durée de vie infinie.

Le rapprochement de la molécule de la surface d'un métal, va entraîner un élargissement de ce niveau d'énergie (ou orbitale moléculaire) de $\Gamma \approx \frac{\hbar}{\tau}$, $\hbar$ étant la constante de Planck réduite. Cet élargissement résulte du couplage entre les orbitales moléculaires et la densité d'états du métal. Le temps de vie du niveau moléculaire τ est alors fini puisque l'électron a alors une certaine probabilité de s'échapper du niveau moléculaire.

Dans une première approximation, l'élargissement Γ du niveau est considéré comme étant proportionnel à la densité d'états du métal. Sa valeur peut varier sur une gamme allant du meV à l'eV.

Dans la suite, nous nous intéresserons aux phénomènes d'hybridation entre les molécules et un métal ferromagnétique.

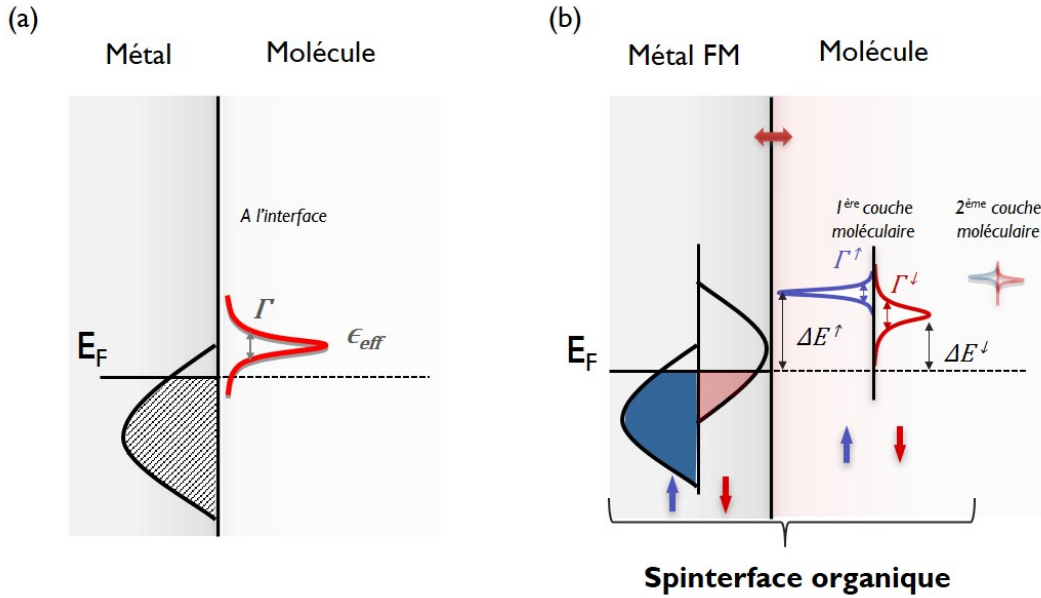


Figure 2.5: (a) Représentation d'un niveau moléculaire couplé à la densité d'état d'un métal non ferromagnétique, caractérisé par son énergie effective ϵ_{eff} et son élargissement Γ . (b) Représentation d'un niveau moléculaire couplé aux densités d'états de spin up et down d'un métal ferromagnétique (FM), caractérisé par des élargissements $\Gamma^\uparrow$ et $\Gamma^\downarrow$ et des décalages en énergie $\Delta E^\uparrow$ et $\Delta E^\downarrow$ différents en fonction de la direction de spin considérée.

Lorsque l'électrode est ferromagnétique, les densités d'états associées aux orientations de spin up et down ne sont plus équivalentes impliquant un couplage des niveaux moléculaires différent en fonction de la direction des spins. On peut alors s'attendre un décalage en énergie ΔE et un élargissement Γ dépendants du spin des orbitales moléculaires.

L'objectif de placer des molécules à la surface d'un matériau ferromagnétique vise ainsi à pouvoir modifier sa polarisation en spin intrinsèque et jouer sur le transport dépendant du spin. On touche alors à une sorte d'ingénierie des propriétés spintroniques de dispositifs à l'échelle moléculaire (ce qui était impossible avec des matériaux inorganiques).

Dans la suite, nous allons présenter le modèle de la spinterface introduit par *Barraud et al.* en 2010^[28] et en décrire ses principaux aspects.

La spinterface est une appellation introduite par *S. Sanvito* en 2010 pour nommer le concept proposé par *Barraud et al.* pour les interfaces entre un matériau ferromagnétique et un semi-conducteur organique hybridé au métal^[29]. Ce concept constituera la clé pour la compréhension des phénomènes de transport dépendant du spin à travers des molécules dans une jonction.

Dans le cas d'un matériau ferromagnétique, les densités d'états électroniques des spin up et down sont différentes (cf. Figure 2.5). Comme l'élargissement du niveau moléculaire Γ et son décalage par rapport au niveau de Fermi ΔE dépendent de la densité d'états du métal, ces deux paramètres seront de ce fait dépendants du spin.

Notons $\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}$ et $\Delta E^{\uparrow(\downarrow)}$ respectivement les élargissements et les décalages en énergie associés à une direction de spin donnée (up ou down).

Les décalages en énergie associés aux deux directions de spin se définissent comme tel:

$$\Delta E^{\uparrow(\downarrow)} = \epsilon_{eff}^{\uparrow(\downarrow)} - E_F \quad (2.1)$$

où E_F représente le niveau de Fermi du métal et $\epsilon_{eff}^{\uparrow(\downarrow)}$ représente le niveau d'énergie effectif du niveau moléculaire associé à une direction de spin particulière.

Les élargissements des niveaux moléculaires associés aux deux directions de spin up et down s'expriment comme tel, en fonction des densités d'états pondérées:

$$\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}(E) = 2\pi \sum_{i\uparrow(\downarrow)} |V_{i\uparrow(\downarrow)}|^2 \delta(E_i - E) \quad (2.2)$$

Ici, on considère le couplage $V_{i\uparrow(\downarrow)}$ du niveau moléculaire avec un état métallique i et on fait la somme sur tous les états. Si le couplage avec chaque niveau moléculaire est équivalent, on peut considérer une même valeur de couplage $V_{i\uparrow(\downarrow)} \approx V$ de sorte à pouvoir la sortir de la somme. Ceci conduit à l'équation suivante:

$$\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}(E) = 2\pi |V|^2 \sum_{i\uparrow(\downarrow)} \delta(E_i - E) \quad (2.3)$$

La somme sur les densités d'états pondérées étant égale à la densité d'état totale associée à chaque direction de spin, on aboutit à:

$$\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}(E) \propto D^{\uparrow(\downarrow)}(E) \quad (2.4)$$

L'équation 2.4 implique que les élargissements des niveaux moléculaires soient directement proportionnels aux densités d'états de l'électrode ferromagnétique.

De par leur hybridation au métal, la couche de molécule la plus proche du métal subit une polarisation en spin induite par l'électrode ferromagnétique. L'ensemble constitué par l'électrode ferromagnétique et la première couche moléculaire dispose d'une polarisation en spin qui diffère de celle de l'électrode ferromagnétique prise indépendemment. Elle prend l'appellation d'*électrode effective* telle que baptisée par *Barraud et al.* en 2010.

Les densités d'états de l'électrode effective peuvent être décrites sous la forme d'une distribution Lorentzienne s'exprimant en fonction des paramètres d'élargissement et de décalage en énergie relatifs aux deux directions de spin associées

$$D_{eff}^{\uparrow(\downarrow)}(E) = \frac{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}/2\pi}{(E - \epsilon_{eff}^{\uparrow(\downarrow)})^2 + (\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}/2)^2} \quad (2.5)$$

Dans le Chapitre 1, l'expression de la polarisation en spin d'une électrode ferromagnétique avait été donnée comme suit:

$$P = \frac{N^\uparrow - N^\downarrow}{N^\uparrow + N^\downarrow} \quad (2.6)$$

En s'aidant de l'expression 2.5 associée aux densités d'états effectives, on peut exprimer à nouveau une polarisation en spin effective à l'interface comme tel:

$$P_{int} = \frac{D_{eff}^\uparrow - D_{eff}^\downarrow}{D_{eff}^\uparrow + D_{eff}^\downarrow} \quad (2.7)$$

A partir des équations 2.5 et 2.7, on peut discerner deux cas limites en fonction de la force du couplage.

Dans le cas où $\Gamma \gg \Delta E$, on se trouve dans le cas où le niveau moléculaire est fortement couplé et très proche du niveau de Fermi des électrodes. Dans ce cas, l'expression de la densité d'états effective obtenue à partir de l'équation 2.5 est approximée à:

$$D_{eff}^{\uparrow(\downarrow)}(E) \approx \frac{1}{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}} \quad (2.8)$$

En remplaçant l'expression de $D_{eff}^{\uparrow(\downarrow)}(E)$ en 2.7, on obtient une expression de la polarisation de la spinterface suivante:

$$P_{int} = -\frac{\Gamma^\uparrow - \Gamma^\downarrow}{\Gamma^\uparrow + \Gamma^\downarrow} \approx -\frac{D_{FM}^\uparrow - D_{FM}^\downarrow}{D_{FM}^\uparrow + D_{FM}^\downarrow} = -P_{FM} \quad (2.9)$$

où on note une inversion du signe de la polarisation par rapport à celle de l'électrode ferromagnétique prise séparément. Ce cas est illustré dans la Figure 2.6a et reflète l'effet que la première couche de molécules provoque une inversion de la polarisation de l'électrode ferromagnétique à l'interface.

Comme l'élargissement est dans ce cas inversement proportionnel à la densité d'états du métal, une forte densité d'états correspondra à un faible élargissement du niveau moléculaire et inversement. C'est ce qui explique donc le fait que la polarisation à l'interface soit l'inverse de celle du métal ferromagnétique considéré indépendemment. A l'inverse, dans le cas du couplage faible, où $\Gamma \ll \Delta E$ ce qui correspond à un niveau moléculaire faiblement couplé aux électrodes de sorte à ce que l'élargissement de ce dernier soit faible et qu'il soit éloigné du niveau de Fermi des électrodes. L'équation 2.5 devient alors:

$$D_{eff}^{\uparrow(\downarrow)}(E) \approx \frac{\Gamma^{\uparrow(\downarrow)}}{(\Delta E^{\uparrow(\downarrow)})^2} \quad (2.10)$$

En remplaçant cette expression dans celle de la polarisation à l'interface [2.7](#), on aboutit cette fois-ci à:

$$P_{int} = \frac{\frac{\Gamma^\uparrow}{(\Delta E^\uparrow)^2} - \frac{\Gamma^\downarrow}{(\Delta E^\downarrow)^2}}{\frac{\Gamma^\uparrow}{(\Delta E^\uparrow)^2} + \frac{\Gamma^\downarrow}{(\Delta E^\downarrow)^2}} > P_{FM} \quad (2.11)$$

Dans ce cas on remarque que la polarisation en spin de l'électrode effective ou de la spinterface a son signe qui est conservé. De plus, on constate que sa valeur est supérieure à celle de l'électrode ferromagnétique prise séparément. Comme il est possible de remarquer à la Figure [2.6b](#), les hauteurs de barrière sont différentes pour les spin up et down. On a donc à faire à un système de filtrage de spin puisque la polarisation en spin de l'électrode ferromagnétique est amplifiée.

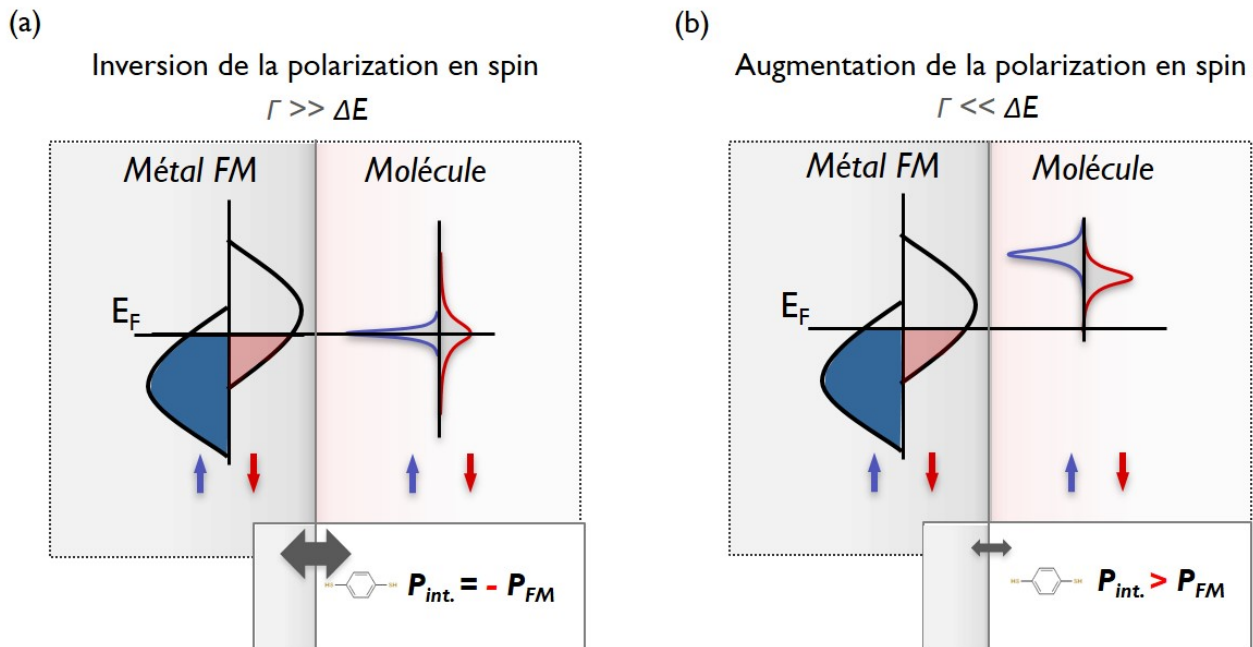


Figure 2.6: Représentation de la spinterface (a) dans le cas d'un couplage fort entre la molécule et le métal ferromagnétique: l'élargissement du niveau moléculaire est grand devant le décalage en énergie. La polarisation en spin de l'électrode effective est alors opposée à celle de l'électrode ferromagnétique et (b) dans le cas d'un couplage faible entre la molécule et le métal ferromagnétique: le décalage en énergie est cette fois grand devant l'élargissement du niveau moléculaire aboutissant à un effet de filtrage du spin puisque la polarisation en spin de l'électrode effective est plus importante que celle de l'électrode ferromagnétique.

En s'appuyant sur le modèle de la spinterface, nous avons montré que le fait d'accoler un composé organique à la surface d'une électrode ferromagnétique modifie la polarisation effective en spin à l'interface. En fonction du choix de la molécule, il est possible de jouer sur l'hybridation de celle-ci avec l'électrode ferromagnétique.

Le modèle de la spinterface (ainsi que ses deux cas limites présentés) trouve une résonance dans la littérature. Dans la partie suivante, nous allons relever quelques unes de ces observations afin de montrer qu'il existe bien une correspondance entre le modèle théorique et les preuves expérimentales.

2.2.1 La spinterface, quelles en sont les preuves expérimentales ?

Que ce soit par des techniques de spectroscopie ou dans des dispositifs, différents résultats de la littérature montrent que les molécules ont le moyen d'agir sur les propriétés de la spinterface via l'hybridation. Intéressons-nous pour commencer à l'un d'entre eux obtenu par *Atodiresei et al.*^[30] en utilisant une pointe de microscope à effet tunnel polarisé en spin (SP-STM). Ils s'intéressent au recouvrement d'une surface de fer par une molécule qui n'est ni métallique ni magnétique: une phtalocyanine H_2Pc . Prise indépendemment, la polarisation en spin du fer est négative. Le fait de placer la molécule à sa surface conduit à l'inversion de la polarisation en spin comme on peut le voir dans la Figure 2.7b. Cette observation est expliquée par la présence d'états hybrides au niveau de la spinterface et proches du niveau de Fermi à travers lesquels se fait l'injection des spins (cf. Figure 2.7a).

Inversion de la polarisation en spin $\Gamma \gg \Delta E$

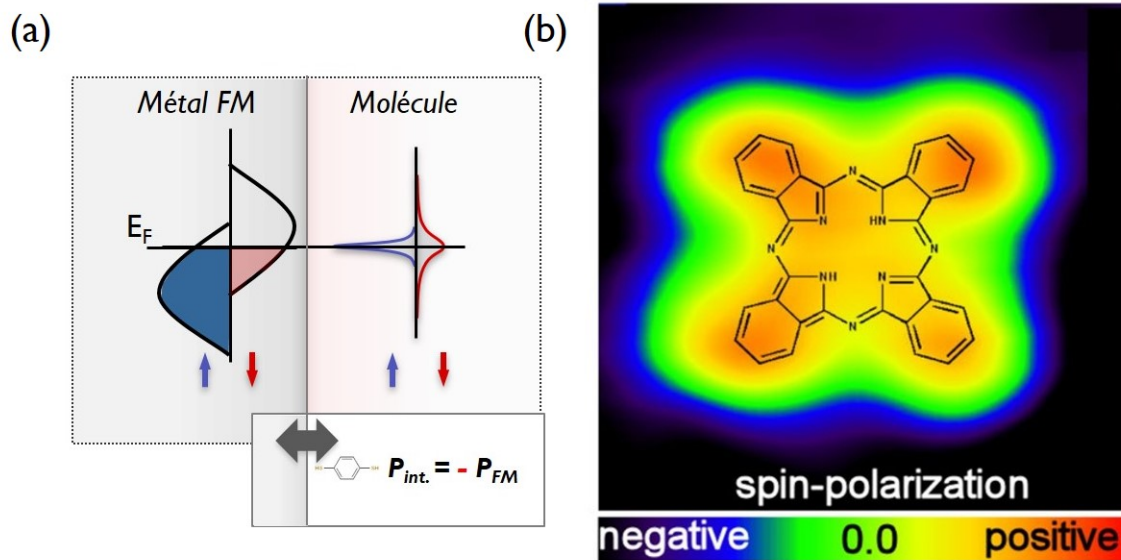


Figure 2.7: (a) Représentation de la spinterface dans le cas d'un couplage fort entre la molécule et le métal correspondant à la mesure en (b) illustrant l'image d'une molécule de phtalocyanine absorbée sur une surface de fer obtenue par SP-STM sous ultra-vide à 6K. L'échelle colorée représente le signe de la polarisation en spin mesurée en surface. Reproduit de^[30]

Toujours pour citer des travaux utilisant une pointe de SP-STM, nous pouvons citer ceux de *Kawahara et al.*^[31]. Ils se sont penchés sur l'étude d'une surface magnétique de chrome sur laquelle ont été déposées des molécules isolées de C_{60} analysées avec la pointe d'un SP-STM formant ainsi l'équivalent d'une jonction tunnel magnétique. Le substrat de chrome en question ayant des directions d'aimantation opposées en fonction du nombre de marches atomiques, il est possible de sonder séparément les directions de spin up et down. Ainsi, il leur a été possible de détecter des décalages dans les niveaux moléculaires qui diffèrent en fonction de la direction de spin sondée. Comme on peut le voir sur la Figure 2.8b, un décalage de près de 0.5eV a pu être mesuré entre les deux directions de spin entre 0 et -1V.

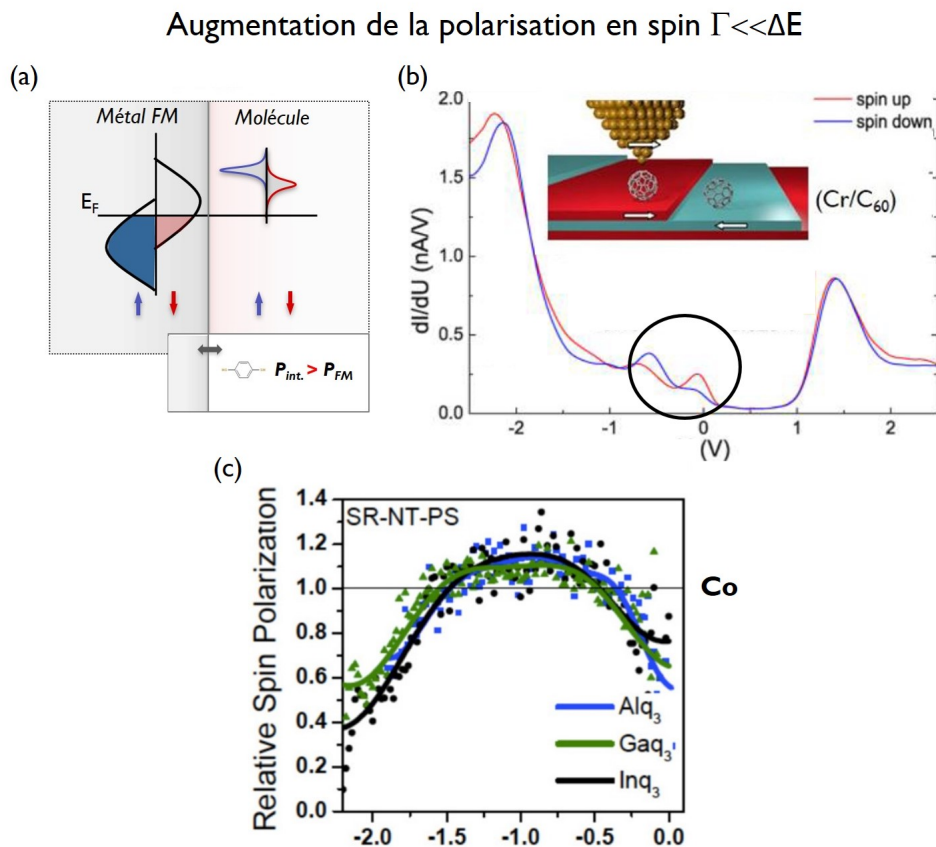


Figure 2.8: (a) Représentation de la spinterface dans le cas d'un couplage faible entre la molécule et le métal correspondant aux mesures en (b) et (c). En (b) mesures de conductance réalisées par SP-STM sur des molécules de C_{60} isolées déposées sur un substrat de chrome magnétique. Celles-ci révèlent l'existence d'un décalage en énergie dépendant du spin d'environ 0.5eV, reproduit de^{[31][32]}. En (c) mesure de la polarisation en spin relative obtenue par photoémission résolue en spin sur une substrat Co/Mq₃ avec M un centre métallique représentant l'Al, le Ga et l'In. La polarisation en spin relative est obtenue en faisant le rapport entre la polarisation en spin du cobalt et de celle de l'interface cobalt/molécules, reproduit et adapté de^[33].

Ces mesures apportent la preuve directe de l'existence d'un décalage en énergie des niveaux moléculaires associés aux deux directions de spin, et ceci, proche du niveau de Fermi. Dans d'autres cas,

les molécules peuvent s'hybrider différemment avec un matériau ferromagnétique conduisant à une augmentation de la polarisation en spin. Ce cas de figure est illustré dans la Figure 2.8c par une mesure de la polarisation en spin relative par rapport au cobalt par photoémission sur trois différentes molécules (Alq_3 , GaQ_3 et InQ_3) déposées sur du cobalt. Indépendamment de la molécule utilisée, les mesures montrent qu'il y a une augmentation de la polarisation en spin de l'interface à -1eV du niveau de Fermi.

Ces observations confirment que l'absorption de molécules à la surface d'un matériau ferromagnétique conduit à une modulation de l'injection de spin. Que ce soit à travers une inversion ou une augmentation de la polarisation en spin de la spinterface, les molécules modifient de fait le transport dépendant du spin dans de tels systèmes.

2.2.2 Effets de la spinterface dans des dispositifs

Dans ce qui a précédé, nous observions les effets de la spinterface à la surface d'une bicouche métal ferromagnétique/molécules par des méthodes spectroscopiques. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à des tricouches dans lesquelles des molécules sont placées entre deux matériaux ferromagnétiques formant ainsi une jonction magnétique tunnel (ou MTJ) à base d'une barrière tunnel de molécules. A travers quelques exemples pris de la littérature, nous montrerons que la mesure de la magnétorésistance tunnel permet d'observer des preuves de la modification des propriétés de spin par les molécules.

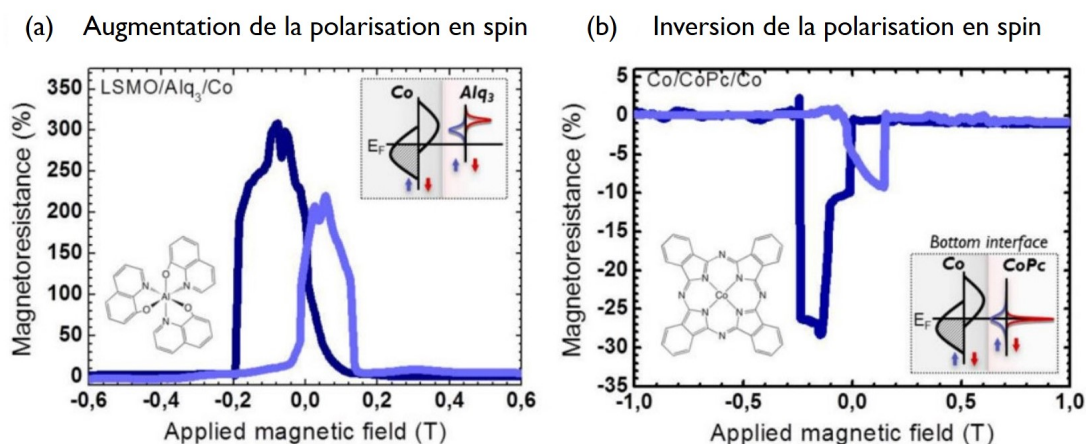


Figure 2.9: Magnétorésistance tunnel (TMR) mesurée en fonction du champ magnétique pour deux types de jonctions: (a) pour une jonction de LSMO/ $\text{Alq}_3(2\text{nm})/\text{Co}$ avec une forte magnétorésistance positive de 300% à 2K et -5mV^[28] et (b) pour une jonction Co/CoPc/Co avec une magnétorésistance négative de -30% à 2K et 800mV^[34]

Dans la Figure 2.9a, un signal de magnétorésistance important de l'ordre de 300% est atteint dans une jonction de LSMO/ $\text{Alq}_3(2\text{nm})/\text{Co}$. Ce pourcentage ne peut être prédit par le modèle de Jullière et nécessite une autre explication. En effet, dans le cas idéal, la polarisation de l'électrode de LSMO est de 100%, celle du cobalt est de 40%. Le signal de TMR maximal dans ce cas serait d'environ 133% bien en deçà des 300% obtenus.

On obtient alors dans ce cas une polarisation de 60% pour l'interface Co/Alq_3 ce qui bien au-delà des 40% attendus pour le cobalt au contact avec une interface amorphe telle que Al_2O_3 ^[8].

Dans la Figure 2.9b, il s'agit cette fois-ci d'un dispositif qui contient une phthalocyanine de cobalt placée entre deux électrodes de cobalt. Comme les électrodes de cobalt ont la même polarisation (qu'elle soit positive ou négative) on devrait s'attendre à un signal de magnétorésistance positif d'après le modèle de Jullière. Or contrairement à ce qu'on pourrait le croire, le signal de magnétorésistance mesuré est négatif. L'explication revient une nouvelle fois à dire que l'hybridation des molécules provoque une inversion de la polarisation à l'une des deux interfaces.

Dans le prochain exemple, nous allons voir que les électrodes ferromagnétiques en elles-mêmes peuvent agir sur les propriétés de la spinterface. Dans cet article^[35], des molécules de NaDyClq sont déposées entre deux électrodes ferromagnétiques de NiFe et de Co dans deux configurations opposées (cf. Figure 2.10).

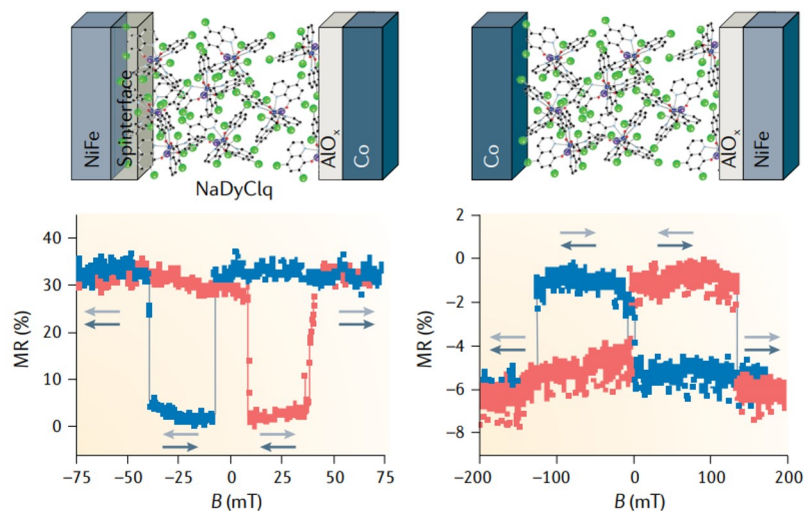


Figure 2.10: Courbes de magnétorésistance de jonctions à base de NaDyClq placées entre deux électrodes ferromagnétiques de NiFe et de Co dans deux configurations opposées. La couche d'alumine sert à découpler la couche de molécules de l'électrode ferromagnétique inférieure pour ne sonder que les effets associés à l'électrode supérieure. A gauche, une magnétorésistance négative est mesurée lorsque les molécules sont en contact avec le NiFe. A droite, une magnétorésistance positive est mesurée, lorsque les molécules sont en contact avec le Co. Reproduit de^{[35][36]}

En fonction du fait que les molécules soient en contact direct avec le NiFe ou le Co, des effets magnétorésistifs positifs ou négatifs sont observés.

Etant donné que la couche de AlO_x permet de découpler les molécules de l'électrode inférieure, les effets d'inversion proviennent directement de la spinterface entre les molécules et l'électrode supérieure: une modification des interactions à la surface provoque à son tour une modification de la polarisation au niveau de cette interface. Cette observation indique que l'hybridation entre les molécules et un substrat ferromagnétique dépend donc également du choix de ce dernier.

Dans cette partie nous avons vu que via l'interface métal/matériau organique, on peut manipuler les propriétés d'injection de spin via différentes fonctionnalisations chimiques. Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à des systèmes qui permettent une approche décisionnelle des différentes fonctions des molécules: les monocouches auto-assemblées de molécules (SAMs).

2.3 Pourquoi des monocouches auto-assemblées de molécules ? (SAMs)

2.3.1 Introduction aux SAMs

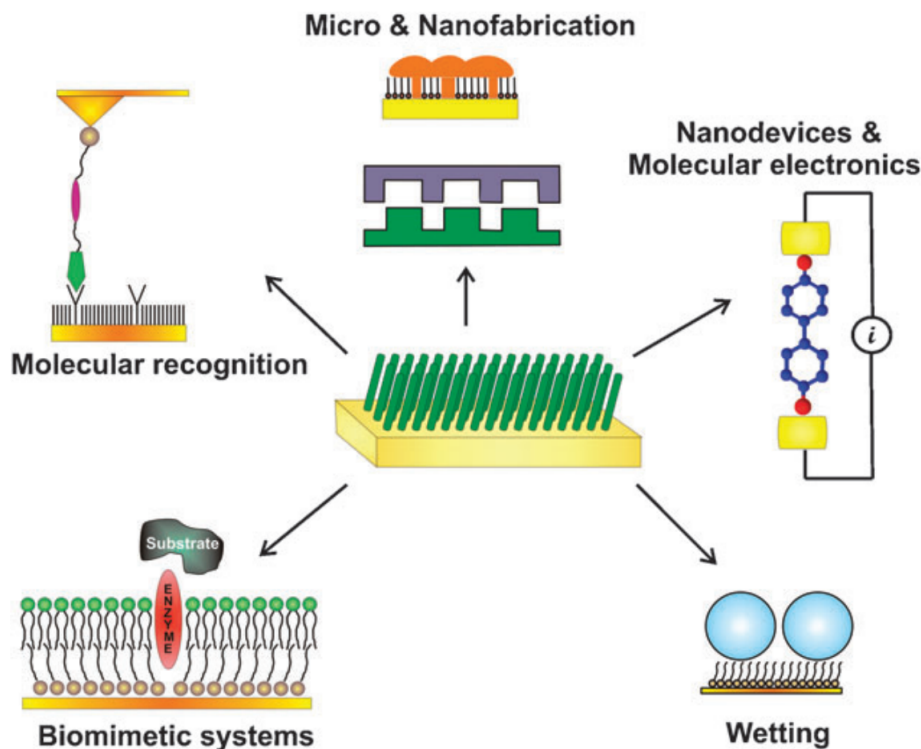


Figure 2.11: Schéma présentant les principaux domaines d'intérêts pour les SAMs en nanotechnologie. Reproduit de ³⁷

Les SAMs sont des assemblages de molécules qui s'organisent spontanément sous forme de monocouches sur un substrat inorganique (ce qui leur vaut la caractéristique d'auto-assemblées). Elles permettent de faire le lien entre d'un côté un matériau inorganique (métal ou un semi-conducteur) et de l'autre une molécule, une chaîne de polymère ou une biomolécule. Elles sont largement utilisées en nanotechnologies que ce soit pour l'étude des surfaces à l'échelle nanométrique ou pour la fabrication de nanodispositifs moléculaires.

La Figure 2.11 illustre quelques exemples d'applications potentielles des SAMs, dont l'électronique n'est qu'une petite partie. Loin d'être des systèmes inertes, les SAMs modifient chimiquement les surfaces sur lesquelles elles sont déposées et peuvent ainsi permettre de modifier les surfaces

pour leur donner des caractéristiques spécifiques, comme notamment en biochimie. Du côté de l'électronique moléculaire, elle sont un système idéal pour induire des modifications dans le transport électronique via une ingénierie contrôlable à l'échelle moléculaire, comme dans le cas de diodes rectificatrices ou de barrières tunnel. Ceci explique l'intérêt qui a été porté à la fabrication de jonctions du type métal/SAMs/métal. Au-delà, avec leur capacité à fortement modifier les propriétés d'interface on peut également envisager de les utiliser pour modifier à termes les propriétés magnétiques d'électrodes ferromagnétiques en spintronique.

Du point de vue de la structure, une SAM se compose de 3 blocs : une tête formée par un groupement libre, un corps d'une épaisseur qui dépend de la taille de la chaîne (généralement comprise entre 0.1 nm et quelques nanomètres) et un groupe d'accroche se liant directement au substrat (cf. Figure 2.12a). La particularité de ce système réside dans le fait que le changement d'un des 3 blocs de la SAM puisse se faire indépendamment. Ceci assure une grande versatilité à ces systèmes pour la fonctionnalisation de molécules avec différentes propriétés physico-chimiques.

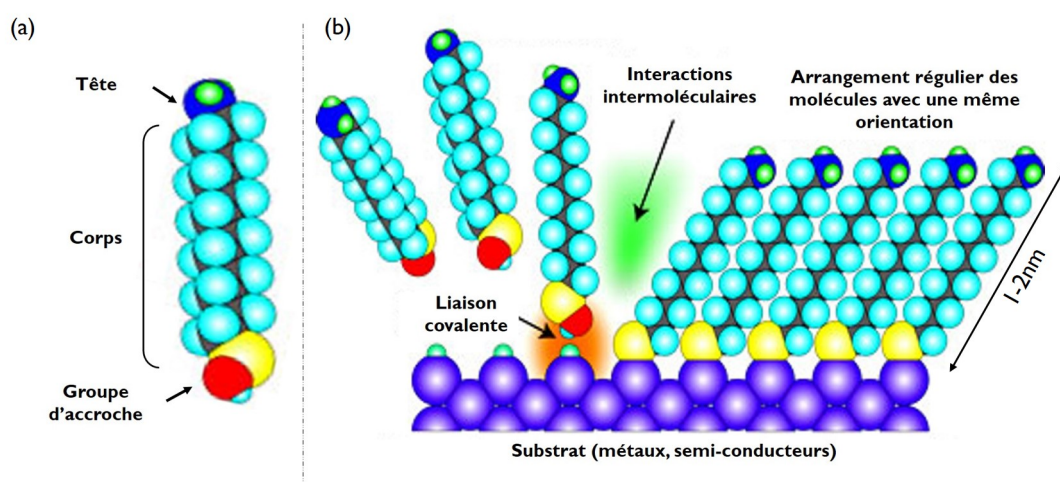


Figure 2.12: (a) Schéma de la structure d'une SAM en trois blocs: une tête, un corps et un groupe d'accroche. (b) Schéma représentant l'agencement des SAMs avec leurs différentes interactions entre elles et avec le substrat. Reproduit et adapté de [38](#)

Différentes propriétés électroniques accessibles pour les SAMs

Si on s'intéresse à la structure des orbitales des molécules, on se rend compte qu'elle en déterminent grandement les propriétés électroniques. Dans le cas d'une chaîne saturée d'alcane linéaires (cf. Figure 2.13a), ce sont des liaisons simples qui séparent les atomes de carbone. Ceux-ci sont reliés par des liaisons σ résultantes d'une hybridation sp^3 entre atomes de carbone voisins et d'une hybridation $sp^3 - 1s$ entre un atome de carbone et un atome d'hydrogène. Les orbitales σ qui résultent de cette hybridation se recouvrent et forment des nœuds qui concentrent les électrons au niveau des atomes de carbone. Ceci empêche une délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule. La molécule est alors isolante et peut avoir un gap pouvant atteindre jusqu'à 8-9eV dans le cas de chaînes alcanes de plus de 10 atomes de carbone [39](#).

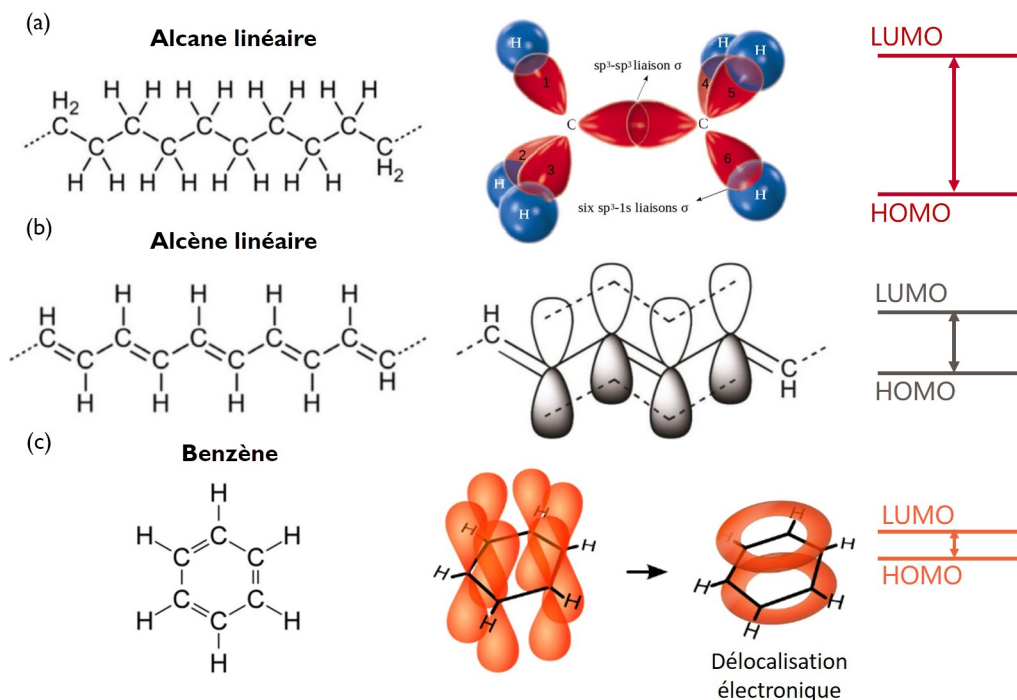


Figure 2.13: (a) Représentation d'une chaîne d'alcane linéaire composée de carbones hybridés sp^3 reliés entre eux par des orbitales σ . Les liaisons σ liant les atomes de carbone empêchent la délocalisation des électrons, rendant ainsi la molécule isolante (gap électronique d'environ 8eV). (b) Représentation d'une chaîne d'alcène linéaire composée de carbones hybridés sp^2 et d'une molécule de benzène (c). Les liaisons π entre atomes de carbone sont formées par les orbitales p_z hors du plan. Les électrons sont dans le cas des deux molécules délocalisés sur l'ensemble de la molécule le long de la chaîne pour l'alcène et autour du cycle aromatique pour le benzène rendant ainsi les molécules semi-conductrices (gap électronique d'environ 1 à 3eV).

Si nous prenons à présent le cas d'une chaîne d'alcène (cf. Figure 2.13b), les atomes de carbone de la chaîne sont cette fois-ci reliés entre eux par une alternance de liaisons simples et doubles. On parle de doubles liaisons conjuguées qui confèrent le caractère insaturé à ce type de chaîne carbonée. Chaque atome de carbone dispose de 3 orbitales hybrides de type sp^2 qui vont former 3 liaisons σ et d'une orbitale p_z perpendiculaire au plan des trois autres qui va former, par recouvrement latéral avec les autres, la liaison π . C'est cette liaison π qui provoque la délocalisation électronique le long de toute la molécule.

Dans le cas de chaînes alcènes et du fait de cette délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule, la taille du gap électronique est réduite jusqu'aux environs de 1-3eV (bien que celui-ci dépende de la taille de la molécule considérée).

C'est la même configuration électronique des orbitales qui est impliquée dans le cas d'une molécule de benzène (cf. Figure 2.13c) avec un cycle aromatique où ce sont encore une fois les liaisons π qui sont responsables de la délocalisation des électrons autour du cycle carboné.

Au travers de ces quelques exemples, nous avons illustré que les propriétés électroniques d'une molécule dépendent grandement avant tout de sa structure géométrique, mais aussi de la nature des

liaisons qui existent entre ses atomes. Ainsi, on peut par exemple aboutir à des molécules qui sont plus ou moins isolantes en passant d'une chaîne de molécules saturée à une chaîne insaturée. Le choix d'une molécule plutôt qu'une autre permet la sélection de propriétés électroniques à dessein. Nous verrons dans la suite comment ces différentes propriétés agissent différemment sur le transport tunnel dépendant du spin.

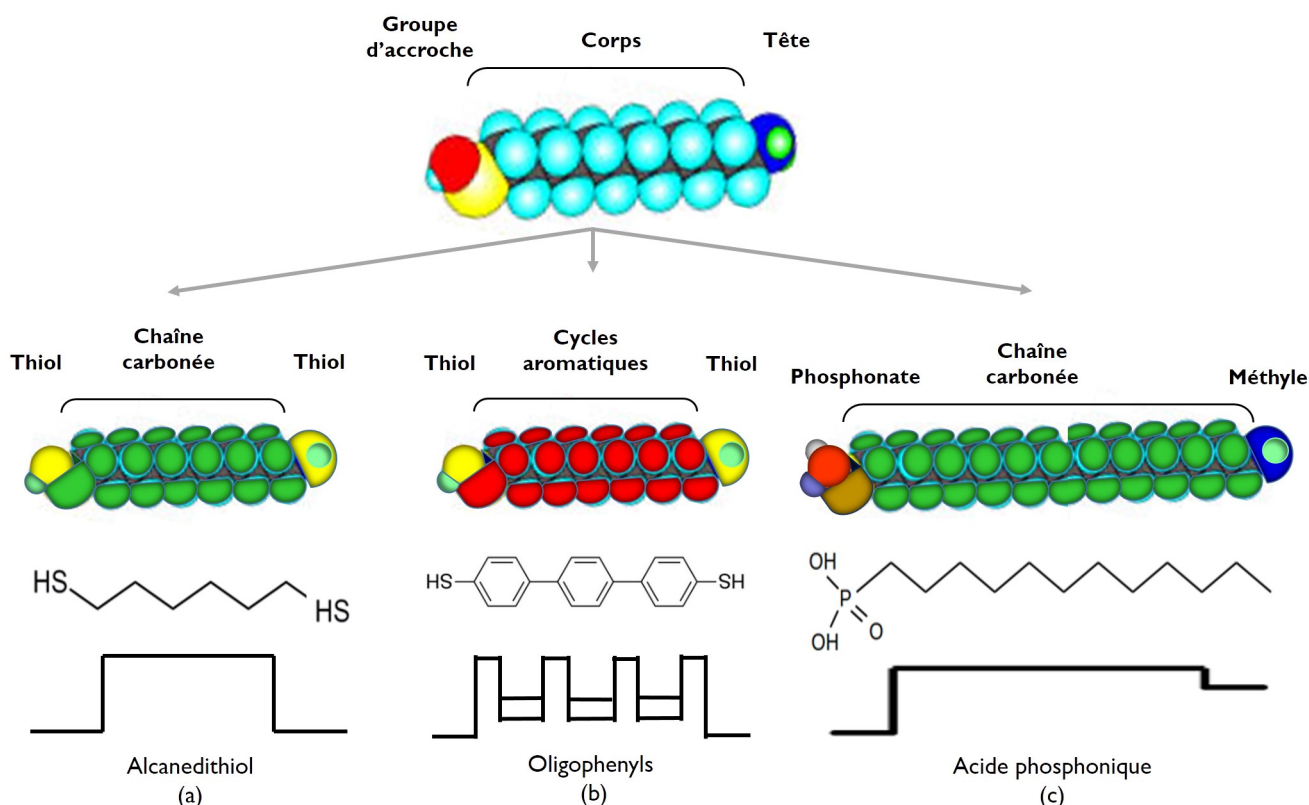


Figure 2.14: Schéma représentant trois exemples de molécules pouvant être greffées sous forme de SAMs avec différents blocs (tête, corps et groupe d'accroche). Sont représentées également la forme des barrières tunnel correspondantes à chaque molécule.

De plus, les SAMs ont la particularité de s'arranger en monocouches. Elles ne font alors en épaisseur que la taille d'une molécule (d'environ 1 à 2nm dans le cas des exemples présentés à la Figure 2.14). Dans cette figure, on constate qu'en changeant la tête, le corps ou le groupe d'accroche de la molécule, la structure électronique de la barrière est modifiée. Pour une molécule d'*alcanedithiol* formée par une chaîne de carbone et par un groupe d'accroche et une tête *thiol* (cf. Figure 2.14a), la forme de la barrière tunnel s'assimile à une barrière de potentiel puisqu'une chaîne carbonée est par nature isolante. A présent, si le corps en chaîne carbonée est remplacé par des cycles aromatiques, il s'agira d'une molécule d'*oligophenyl* (cf. Figure 2.14b). Or la présence de cycles aromatiques induit une délocalisation des électrons au niveau des cycles. Ceci a pour effet de créer des niveaux moléculaires localisés à l'intérieur de puits de potentiel rendant ainsi la molécule moins isolante.

La Figure 2.14c représente la forme d'une molécule d'*acide phosphonique* formée par une chaîne carbonée, un groupement d'accroche *phosphanate* et une tête *méthyle* correspondant à un profil en forme de barrière de potentiel asymétrique.

Au delà de leur versatilité, les SAMs sont des systèmes qui peuvent être déposés sur différents substrats (semi-conducteurs, métaux, métaux ferromagnétiques...) Deux moyens existent principalement: l'immersion dans la solution d'intérêt ou l'évaporation sous forme gazeuse en ultra-vide. On parle généralement de chemisorption des molécules: des liaisons covalentes se forment entre le groupe d'accroche et le substrat. Le groupement *thiols* par exemple ou $-SH$, présente une grande affinité avec l'or ce qui explique les nombreuses publications évoquant le greffage de chaînes d'*alcanethiols* sur de l'or depuis la première publication de 1983^[40] jusqu'à aujourd'hui^{[41][37][37]}. Les *acides phosphoniques* quant à eux, sont majoritairement utilisés dans le cas de couches d'oxydes tel que le LSMO^[42], l'ITO^[43].

Quant à l'orientation des SAMs, leur densité ainsi que leur compacité, toutes trois dépendent à la fois des interactions intramoléculaires au sein de chaque molécule et des interactions intermoléculaires latérales entre les différentes molécules de la monocouche.

Naturellement, plusieurs facteurs jouent sur la qualité d'une SAM. Entre autres, nous pouvons citer la planéité du substrat, sa pureté, la concentration en molécules, le solvant utilisé, ainsi que la température et le temps auxquels se fait l'immersion.

Ceci dit, il est à noter que les couches déposées sont rarement exemptes de défauts ou de lacunes. Celles-ci présentent un inconvénient majeur lorsqu'il s'agit de fabriquer des dispositifs métalliques puisque des courts-circuits peuvent se former par diffusion de métal lors du dépôt.

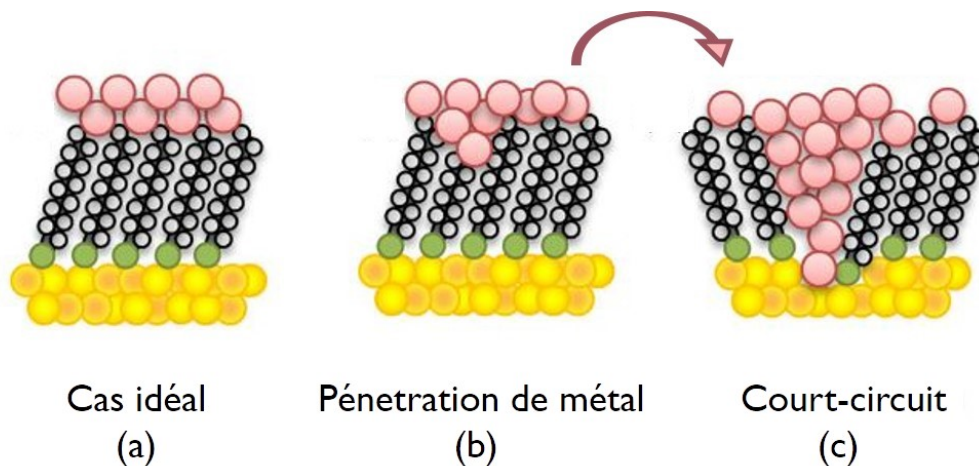


Figure 2.15: Schéma représentant les différents cas de figure possible lors de la fabrication d'une structure métal/SAMs/métal. En (a), cas idéal où la SAM recouvre parfaitement le substrat. (b) Un joint de grain, un défaut ou une impureté dans la SAM conduit à l'interpénétration de métal lors du dépôt de l'électrode supérieure. (c) Dans les cas où ce dernier se produit à très haute énergie, il peut se former un court-circuit. Reproduit et adapté de^[44]

Différentes techniques existent pour vérifier la qualité et les propriétés des SAMs à l'issue du greffage. Concernant les techniques d'analyse structurales on trouve par exemple l'ellipsométrie et la Diffraction de Rayons X (DRX). En termes de techniques de spectroscopies on compte par exemple la spectroscopie Raman, l'XPS (*X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), ou encore les techniques d'absorption en synchrotron. On compte aussi bien entendu aussi les techniques de microscopies (microscopie à force atomique (AFM) ou à effet tunnel (STM), qu'elles soient réalisées sous vide, ou en conditions ambiantes).

En conclusion, par leur modulabilité et leur facilité de greffage sur un métal, les SAMs représentent un système idéal pour sonder les propriétés à l'interface métal/molécules dans des MTJs moléculaires. Plus spécifiquement, nous montrerons dans la suite qu'une barrière tunnel sous forme de SAMs peut influencer sur le transport tunnel dépendant du spin dans de tels dispositifs.

2.3.2 Les systèmes passifs en spintronique: état de l'art de dispositifs solides utilisant des SAMs

Introduire des molécules dans des jonctions tunnel magnétiques (MTJs) n'est manifestement pas de toute évidence puisque l'épaisseur des molécules de l'ordre du nanomètre rend difficile leur fabrication sans courts-circuits.

Toutefois, on retrouve dans la littérature certains exemples d'intégration de molécules dans des dispositifs tunnel magnétiques [\[45,46,47\]](#).

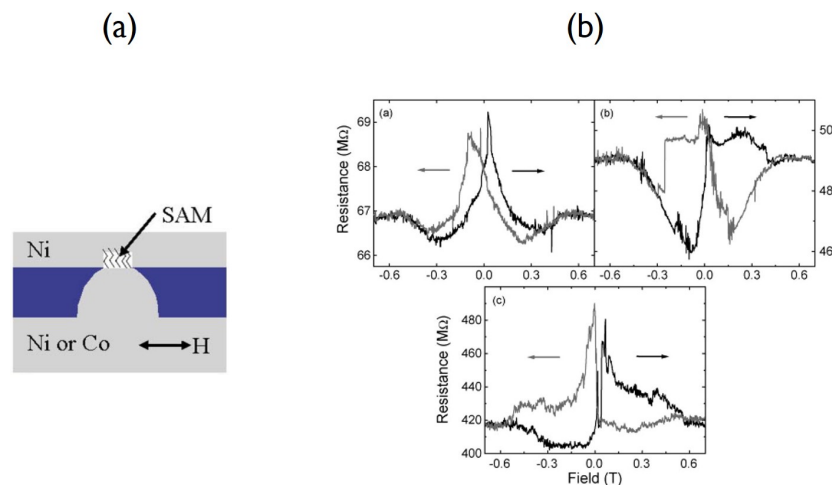


Figure 2.16: (a) Schéma représentant les jonctions contenant une monocouche d'*octanethiols* dans des jonctions Ni/*octanethiol*/Ni réalisées par la technique des nanopores. Le champ magnétique est appliqué dans le plan des deux électrodes. (b) Courbes de magnétorésistance obtenues pour 3 jonctions différentes à 4.2K et 10mV. Reproduit de [\[48\]](#).

En 2004, *Petta et al.* [\[48\]](#) étaient les premiers à étudier le transport tunnel à travers des monocouches de molécules. Ils se sont intéressés à des jonctions magnétiques de Ni/*octanethiol*/Ni dans lesquelles les molécules sont déposées dans des nanopores (de 5 à 10nm) sous forme de SAMs en solution.

La Figure 2.16 représente une image schématique du dispositif employé en (a) ainsi que les courbes de magnétorésistance obtenues pour trois jonctions mesurées à 4.2K et 10mV en (b).

Dans cet article, les auteurs observent la présence de signaux de magnétorésistance positifs atteignant les 16% ou négatifs de l'ordre de -6%. Par interpolation de leurs courbes $I(V)$ en utilisant le modèle de Simmons, ils ont estimé la hauteur de barrière des molécules à 1.5eV environ, indiquant que l'orbitale moléculaire la plus proche se trouve assez éloignée du niveau de Fermi. Cette inversion de magnétorésistance avait été expliquée en comparaison avec des MTJs à barrière inorganique d'oxyde. Dans ce type de systèmes, c'est la présence de niveaux localisés et résonnant à l'intérieur de la barrière qui expliquerait l'inversion observée (tel que proposé dans une publication sur l'étude de MTJs de Ni/NiO/Co^[49]). Ceux-ci peuvent être induits par la présence de défauts dans la barrière lors du dépôt de l'électrode supérieure ou par la présence d'oxyde à l'interface.

Dans le but d'aboutir à un meilleur contrôle des interfaces, une méthode a été élaborée au laboratoire afin d'éliminer l'oxyde des électrodes ferromagnétiques^[50]. *S. Delprat* s'est appuyée sur ce procédé pour fabriquer des dispositifs MTJs à base de chaînes d'alcane linéaires: les *alcanethiols*^[51]. Son étude a porté sur l'intégration de chaînes carbonées de tailles croissantes (14, 16 et 18 carbones) entre des électrodes de permalloy et de cobalt. Grâce au développement d'un nouveau protocole de greffage, des signaux de magnétorésistance tunnel de l'ordre de 12% à température ambiante ont été obtenus. Ils représentent la première démonstration d'un transport dépendant du spin à travers une monocouche de molécules à température ambiante. Dans 60% des cas, les jonctions présentaient un signal de TMR positif. Celui-ci s'explique par le fait qu'une chaîne d'alcane est par nature isolante électroniquement.

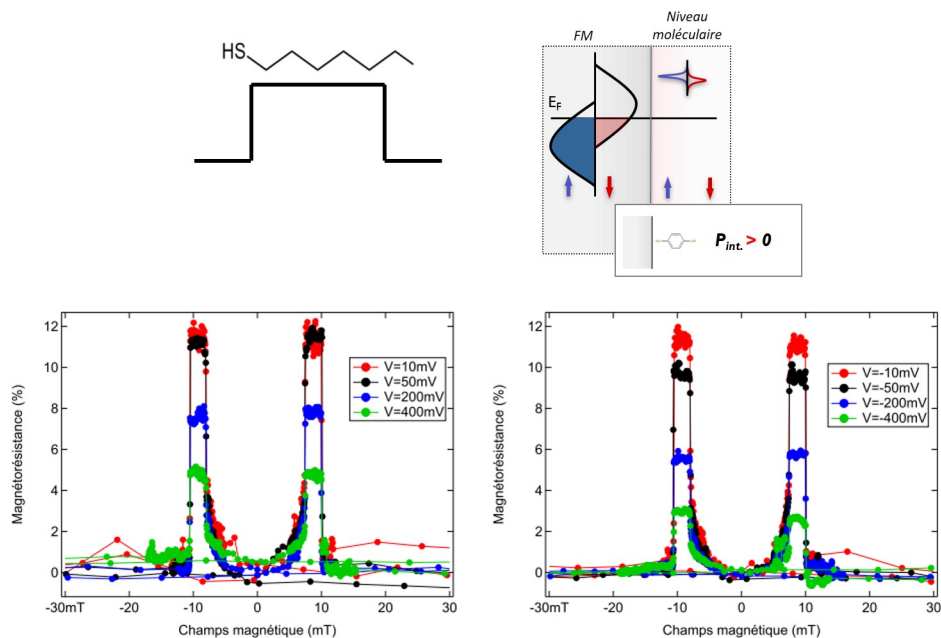


Figure 2.17: (Haut) Schéma représentant le profil d'une barrière tunnel à base de C₁₆S (isolante) et de la spinterface correspondante montrant un niveau moléculaire éloigné du niveau de Fermi de l'électrode ferromagnétique. (Bas) Signaux de magnétorésistance obtenus à 300K pour différentes tensions sur une jonction de NiFe/C₁₆S/Co. Ce type de jonction donne majoritairement lieu à des signaux positifs indépendamment de la tension appliquée. Reproduit de^[51].

D'un point de vue quantique, franchir une barrière tunnel d'alcanes revient à franchir une barrière de potentiel ayant une certaine hauteur (cf. Figure 2.14). On se retrouverait dans le cas d'une barrière tunnel inorganique "classique" de type MgO ou Al_2O_3 , soit à des signaux de TMR toujours positifs.

Quelques exceptions demeurent néanmoins, puisque dans certains cas des signaux négatifs ont tout de même pu être observés. Comme explication, *S. Delprat* souligne que cette inversion pourrait provenir du soufre. En fonction du site d'absorption de ce dernier, deux géométries de liaisons peuvent se produire. Dépendamment de la liaison engagée, le niveau moléculaire se trouve plus ou moins proche du niveau de Fermi. Le couplage entre les molécules et le métal ferromagnétique est ainsi modifié et on peut s'attendre ou pas à une inversion de la TMR.

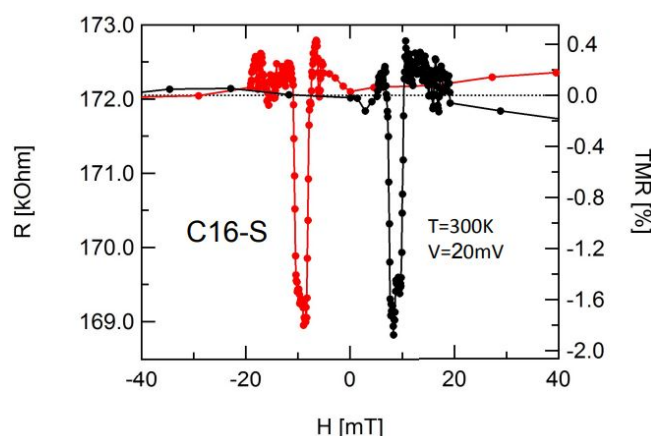


Figure 2.18: Quelques rares fois, des signaux de TMR négatifs peuvent être observés comme dans le cas présenté. Mesures de magnétorésistance réalisées à 300K et 20mV sur des jonctions NiFe/ C_{16}S /Co. Reproduit de [51].

Lors de la thèse qui a succédé à ces travaux sur des MTJs à base d'*alcanethiols*, l'intérêt s'est porté au laboratoire sur les *oligophenyls* en tant que barrière tunnel dans des jonctions NiFe/SAMs/Co [52]. Ces molécules comportent un corps composé de cycles aromatiques et une tête ainsi qu'un groupe d'accroche *thiols*. Dans ses travaux, *B. Quinard* s'est intéressé à des molécules contenant 2 ou 3 cycles aromatiques greffées sous forme de SAMs entre les deux électrodes de NiFe et de Co.

Concernant les signaux de magnétorésistance obtenus, on peut constater dans la Figure 2.19 que ceux-ci s'inversent en fonction de la tension. Nous avons évoqué précédemment le fait que cette observation se faisait beaucoup plus rare dans le cas des *alcanethiols*. Ceci tient au fait que la présence de cycles aromatiques dans le corps de la molécule conduit à un abaissement des niveaux d'énergie moléculaires. Comme on le voit dans le haut de la Figure 2.19, les cycles aromatiques forment des niveaux d'énergie localisés permettant le rapprochement des niveaux moléculaires du niveau de Fermi. D'après le modèle de la spinterface évoqué précédemment, l'inversion de la TMR dans ce cas serait assez favorable.

Ces travaux de thèse ont été menés dans l'idée qu'en changeant la structure des molécules (en passant des chaînes carbonées dans les molécules d'*alcanethiols* aux cycles aromatiques dans les *oligophenyls*), les propriétés électroniques et magnétiques de la spinterface en seraient modifiées. Ceci s'est effectivement confirmé dans les mesures de magnétorésistance (cf. Figure 2.19).

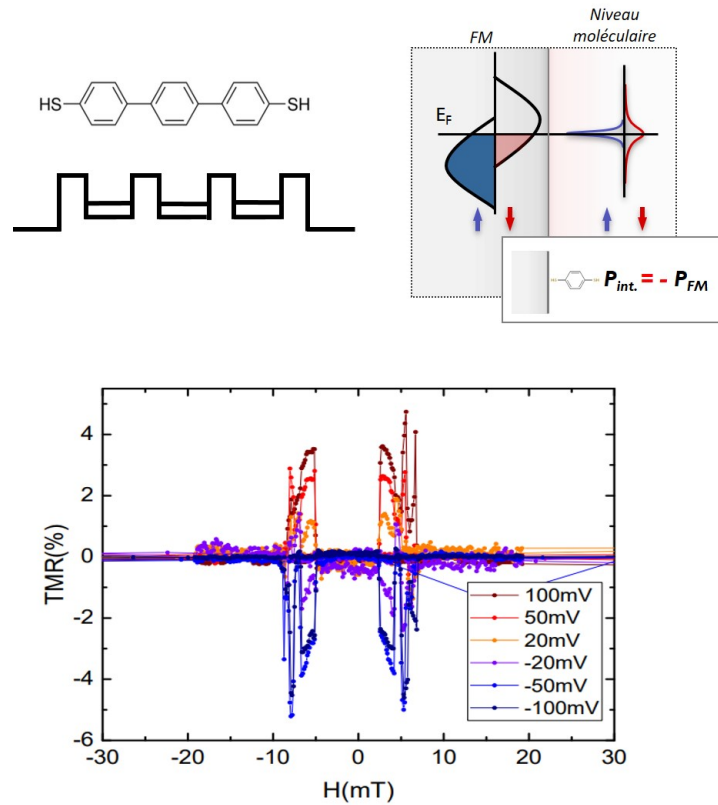


Figure 2.19: (Haut) Schéma du profil d'une barrière tunnel à base de *terphenyldithiols* (*oligophenyls*) et de la spinterface correspondante montrant un niveau moléculaire très proche du niveau de Fermi de l'électrode ferromagnétique. (Bas) Signaux de magnétorésistance mesurés à 50K pour des tensions négatives et positives sur une jonction de NiFe/*terphenyldithiols*/Co. Ce type de jonctions donne lieu à des signaux de TMR qui s'inversent avec la tension. Reproduit de [52].

On constate que la présence de cycles aromatiques dans une molécule a pour fonction d'abaisser les niveaux d'énergie moléculaires dans la barrière. Ceci conduit à des observations plus fréquentes de phénomènes d'inversion des signaux de TMR dûs à la présence de niveaux localisés dans la barrière i.e. plus proches du niveau de Fermi (cf. Partie 2.2.1).

En conclusion, ces résultats montrent que le fait d'inclure des molécules (sous forme de SAMs) dans des MTJs parvient à modifier le transport tunnel dépendant du spin dans les jonctions. A ce stade, il serait intéressant de se pencher sur l'étude de molécules qui puissent être modulables par l'action d'un stimulus externe (lumière, différence de potentiel...) Une molécule ne disposerait donc plus de propriétés électroniques uniques, mais aurait des propriétés électroniques potentiellement contrôlables. Chaque forme de la molécule serait ainsi susceptible d'induire des modifications différentes dans les signaux de magnétorésistance mesurés.

2.4 Vers des molécules "actives"

Les molécules "actives" sont des molécules qui sont capables de subir des modifications de leurs propriétés intrinsèques (conductivité, magnétisme...) par une interaction avec des stimuli extérieurs (par exemple la lumière, le champ électrique ou encore la température ou la pression).

Généralement, ce type de molécules existe dans deux conformations (ou isomères) différentes; le passage d'une conformation à l'autre s'opérant par l'action du stimulus correspondant.

Nous pourrions nous demander à quoi pourrait conduire l'intégration de ce type de molécules au sein de jonctions tunnel magnétiques. Comme ces molécules subissent un changement dans leurs propriétés, l'hybridation entre les molécules et le métal va être à son tour modulée. Des changements dans les propriétés de transport électronique seront donc probablement notables dans de telles jonctions.

Parmi les grandes classes de molécules "actives", on compte les *spin crossovers*-qui sont modifiées sous l'effet de la température, de la lumière ou de la pression- les molécules *push-pull* ou *redox* sensibles au champ électrique et les molécules *photochromes* qui réagissent à la lumière tel que les diaryléthènes. Dans cette partie, nous décrirons brièvement les molécules *spin crossovers* et les *push-pull* et présenterons pour chacune d'elles un exemple de leurs intégrations dans des jonctions. Nous finirons cette partie par citer plusieurs molécules *photochromes* étudiées dans la littérature. En comparant leurs propriétés, nous justifierons le choix de se pencher sur les *diaryléthènes* comme barrière tunnel pour nos dispositifs MTJs.

2.4.1 Les *spin crossovers* (SCO)

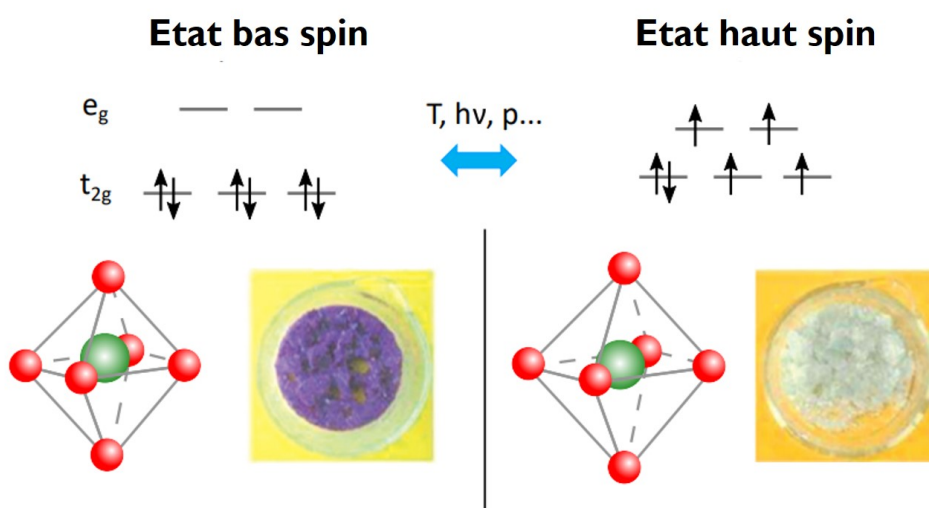


Figure 2.20: Schéma de remplissage des orbitales "d" pour une molécule à transition de spin à base d'ion Fe^{II} . Représentation de la molécule sous forme d'une cage octaédrique avec l'ion métallique en vert et les atomes liants des ligands en rouge. Photographies d'une poudre de composé de Fe^{II} dans les états bas spin et haut spin. Le passage de l'état bas spin (LS) à l'état haut spin (HS) peut se faire par un stimulus de lumière, de température ou de pression. Reproduit et adapté de [53](#)

Les molécules *spin crossovers* (complexes à transition de spin) sont des complexes métalliques formés par un cation central et qui changent réversiblement d'état de spin suivant un stimulus extérieur. La majorité des composés à transition de spin actuellement existants dont on présente la structure à la Figure 2.20 contiennent un ion Fe^{2+} . Ils peuvent exister dans 2 états magnétiques différents: un état de haut spin (HS) paramagnétique (avec une valeur de spin totale $S=2$) et un état de bas spin (LS) diamagnétique (avec une valeur de spin totale $S=0$ associée à l'appariement des électrons).

Dans l'état actuel des travaux en spintronique, les molécules à transition de spin sont soit étudiées sous forme de molécule unique soit intégrées dans des dispositifs verticaux sous forme de couches minces ou de monocouches auto-assemblées.^{54,55} Néanmoins, il n'existe à ce jour pas d'exemples de MTJs à base de *spin crossovers*. Nous ne détaillerons pas de façon exhaustive les nombreuses avancées avec les *spin crossovers* mais renverrons le lecteur vers des revues spécialisées à ce sujet.^{56,57}

Est illustré à la Figure 2.21 l'impact d'une molécule à transition de spin $[Fe(Htrz)_2(trz)](BF_4)$ où $Htrz=1H-1,2,4$ -triazole à base d'ion Fe_{2+} sur les propriétés de conduction dans un dispositif. Celui-ci consiste à former des nanobâtonnets de SCO placés entre deux électrodes d'or espacées de $4\mu m$. Les mesures indiquent une augmentation de la conductance mesurée à travers les molécules lorsqu'elles passent de l'état de haut spin (HS) en refroidissant à l'état de bas spin (LS) en chauffant.

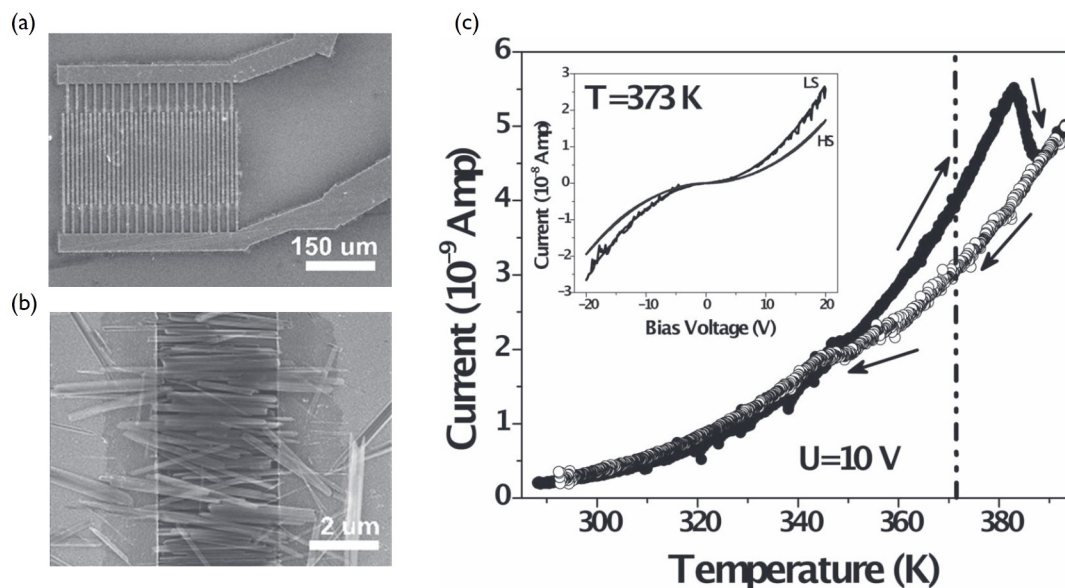


Figure 2.21: (a) Structure du dispositif comportant des électrodes d'or espacées de $4\mu m$ entre lesquelles sont déposées les nanobâtonnets de molécules SCO de $[Fe(Gtrz)_2(trz)](BF_4)$. (b) Zoom sur l'image de deux électrodes entre lesquelles sont déposées les nanobâtonnet de molécules de SCO. (c) Caractérisation électrique du courant mesuré sous une tension de 10V en fonction de la température en chauffant et refroidissant successivement le dispositif. Dans l'insert, est illustrée la caractéristique courant-tension du dispositif à 373K en chauffant l'échantillon (LS) et en le refroidissant (HS). Reproduit de⁵⁸

2.4.2 Les molécules *redox* ou *push-pull*

Les molécules *redox* ou *push-pull* sont des complexes à ions qui associent généralement un groupe donneur et un groupe accepteur d'électrons. L'échange d'électrons qui s'opère à travers une telle couche moléculaire induit des changements dans les propriétés de transport électronique. Pour en figurer un exemple, nous présentons dans la Figure 2.22 un dispositif tunnel vertical qui a été réalisé par Jia *et al.* en 2020⁵⁹. Pour ce faire, ils ont déposé des SAMs à base de chaîne carbonée et d'un groupement de *ferrocène* (FCC₆S) entre une électrode d'or et une électrode de graphène. Une solution électrolytique permet de provoquer une réaction redox entre l'oxydant/le réducteur et le groupement *ferrocène*. Lors de l'oxydation, une perte d'électrons a lieu et la molécule se charge positivement. Les cations sont alors contrebalancés par la présence d'anions dans le graphène et les charges ne peuvent plus se déplacer à travers la jonction: c'est l'état *off* qui correspond à une réduction de la conductance. Lors de la réduction, les charges se déplacent normalement à travers la jonction: c'est l'état *on* qui est alors atteint. Une différence de densité de courant est visible à la Figure 2.22 (faible conductivité lors de l'oxydation et forte conductivité lors de la réduction). Des résultats similaires ont été obtenus en appliquant une tension et indiquent la possibilité de contrôler le transport de charges à travers des molécules via un stimulus extérieur.

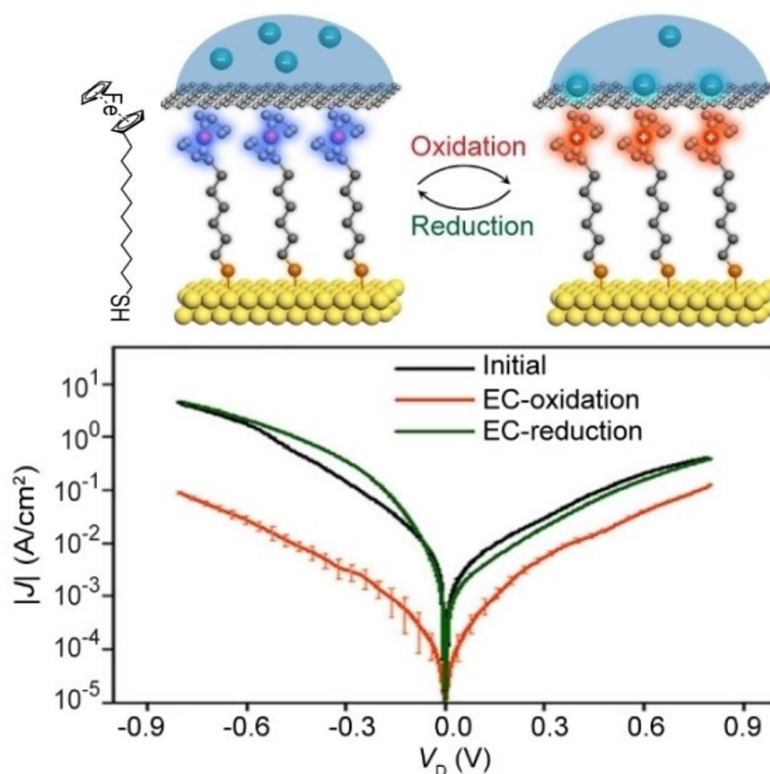


Figure 2.22: Structure d'une jonction Au/SAM de *ferrocènes*/graphène où les molécules subissent une oxydation ou une réduction en fonction de la tension appliquée. La molécule est représentée à gauche du schéma en haut. Les courbes rouge et verte (ou noire) indiquent un changement de la conductivité en passant d'un état à l'autre. Reproduit et adapté de⁵⁹

Parmi d'autres molécules électro-chimiquement actives, on peut également citer les *polyoxometalates* (POMs) qui sont des complexes organo-métalliques tridimensionnels. Ils ont une structure anionique MO_x^{n-} où M représente un métal des groupes V et VI le plus généralement (tungstène ou vanadium majoritairement) et ont la propriété de pouvoir subir plusieurs réductions successives et réversibles (à un ou plusieurs électrons) sans pour autant en modifier leur structure. Nous pouvons nous référer à l'article^[60] pour en comprendre les bases et aux articles^[61,62] pour avoir un aperçu des modifications de transport électronique qu'elles peuvent induire une fois placées dans des jonctions moléculaires entre deux électrodes.

Après avoir présenté quelques molécules "actives" majoritairement contrôlées par l'application d'une différence de potentiel, nous allons nous intéresser à présent à des molécules dont la structure électronique peut être modifiée par un stimulus optique: les molécules *photochromes*.

2.4.3 Les molécules *photochromes*

Le photochromisme est défini comme la transformation réversible d'un composé par l'action d'un stimulus lumineux (rayonnement ultra-violet (UV), visible ou infrarouge (IR)). Dans la Figure 2.23 sont représentés les spectres d'absorption des 2 formes (ou isomères) A et B d'un même composé. Afin que la réaction puisse avoir lieu, il est nécessaire d'irradier chacune des deux formes avec une longueur d'onde appartenant à son domaine d'absorption. Ainsi, on passe de la forme A à la forme B (réaction aller) en irradiant le composé A avec une longueur d'onde λ_A généralement dans l'ultraviolet et dans le sens inverse (réaction retour) dans la gamme de longueurs d'ondes visibles généralement. Il est nécessaire que les spectres d'absorption des deux formes soient différents, sans quoi la commutation ne pourrait pas se produire.

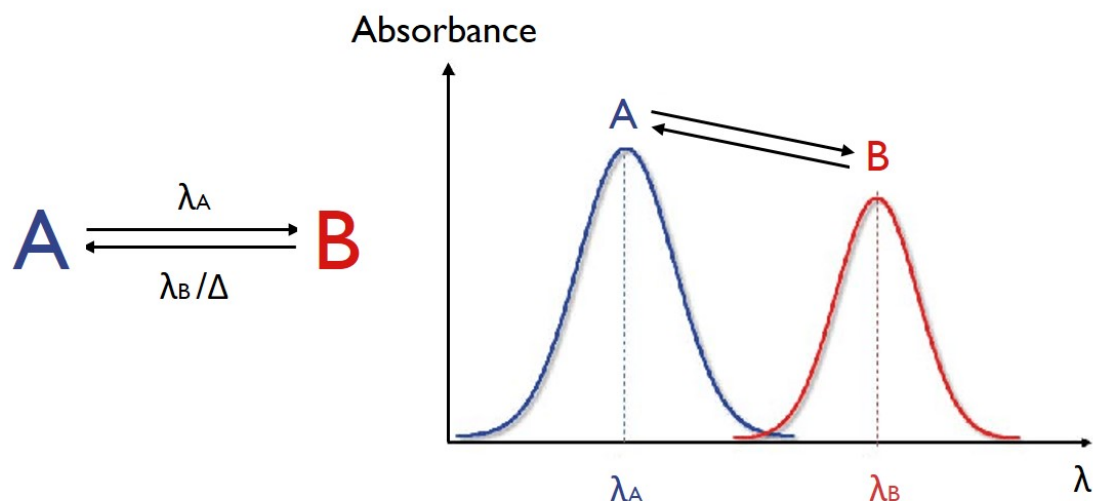


Figure 2.23: Schéma illustrant le principe de photochromisme. Les spectres d'absorption des deux isomères A et B sont illustrés. Il suffit d'appliquer une longueur d'onde dans le domaine d'absorption du composé A pour passer à B et vice-versa. Dans le cas des molécules de type-T, une réaction thermique Δ peut également s'opérer pour la réaction retour.^[63]

S'il s'agit de remonter aux premières traces de photochromisme, nous serions surpris par ce que l'histoire aurait à nous dire. Des écrits évoquent que déjà à l'époque d'Alexandre le Grand (356-323 AC) roi de Macédoine, ses principaux guerriers utilisaient un bracelet photochrome (à ce jour non identifié) qui changeait de couleur une fois que la lumière du soleil apparaissait⁶⁴, leur indiquant le début de l'assaut. Allons savoir si c'est ce bracelet qui a conduit Alexandre le Grand à toutes ses grandes victoires, allant d'Asie Mineure et s'étendant jusqu'au Nord de l'Inde et de l'Egypte !

Il a fallu attendre le XIX^{ème} siècle pour qu'en 1867 *Fritzsche* découvre qu'une solution contenant des molécules de *tetracène* de couleur orange se décolore sous irradiation lumineuse, avant de retrouver sa couleur initiale une fois placée dans le noir⁶⁵. Les années qui suivirent virent émerger de nouvelles catégories de molécules *photochromes* en solution (telles que les fulgides, les anils ou les stilbènes...) Une étude de nouveaux matériaux *photochromes* s'est poursuivie jusque dans les années 1930 en veillant à étudier la synthèse de nouvelles molécules et à optimiser leurs propriétés d'irradiation. Ces matériaux intéressaient sans pour autant que ne soient compris leurs mécanismes.

Ce sont les années 1950 et 1960 qui ont marqué une véritable évolution dans le domaine, avec l'avènement de techniques d'analyse nouvelles comme par exemple la spectroscopie. Ainsi, il a été possible de caractériser des molécules telles que les *spiropyrans*⁶⁶ (cf. Figure 2.24b) et de se frayer une voix dans ce qui commençait à s'appeler le phénomène de "photochromisme".

Parmi les molécules photochromes, on fait la différence entre celles de type-T et celles de type-P.

- Les molécules de type-T sont des molécules métastables sensibles à une variation thermique. Comme la réaction retour peut se faire soit par un apport lumineux soit thermique, on parle alors de photochromisme de type-T.

Pour les molécules de type-T la différence d'énergie entre les états fondamentaux des deux isomères est assez faible ce qui pourrait entraîner une commutation par voie thermique. Parmi ces molécules on compte les *azobenzènes*^{67,68} (cf. Figure 2.24a) connues pour leurs propriétés de grande résistance à la fatigue et qui s'isomérisent en cis-trans en changeant de géométrie ainsi que les *spiropyrans*⁶⁶ (cf. Figure 2.24b) pour lesquelles la liaison carbone-oxygène se rompt sous irradiation UV provoquant une isomérisation cis-trans menant à la forme colorée appelée *mérocyanine*.

- Les molécules de type-P sont quant à elles bistables et nécessitent uniquement l'action de la lumière pour commuter. Elles sont stables en température et la réaction retour ne peut s'opérer que par irradiation lumineuse (voie photochimique), on parle dans ce cas de photochromisme de type P.

Les molécules de type-P ont un écart en énergie entre les deux formes dans leurs états fondamentaux plus grand que pour les photochromes de type-T ce qui explique le fait qu'elles ne puisse passer d'une conformation à l'autre que par une excitation lumineuse. C'est à cette catégorie de molécules qu'appartiennent les *diaryléthènes* (cf. Figure 2.24c).

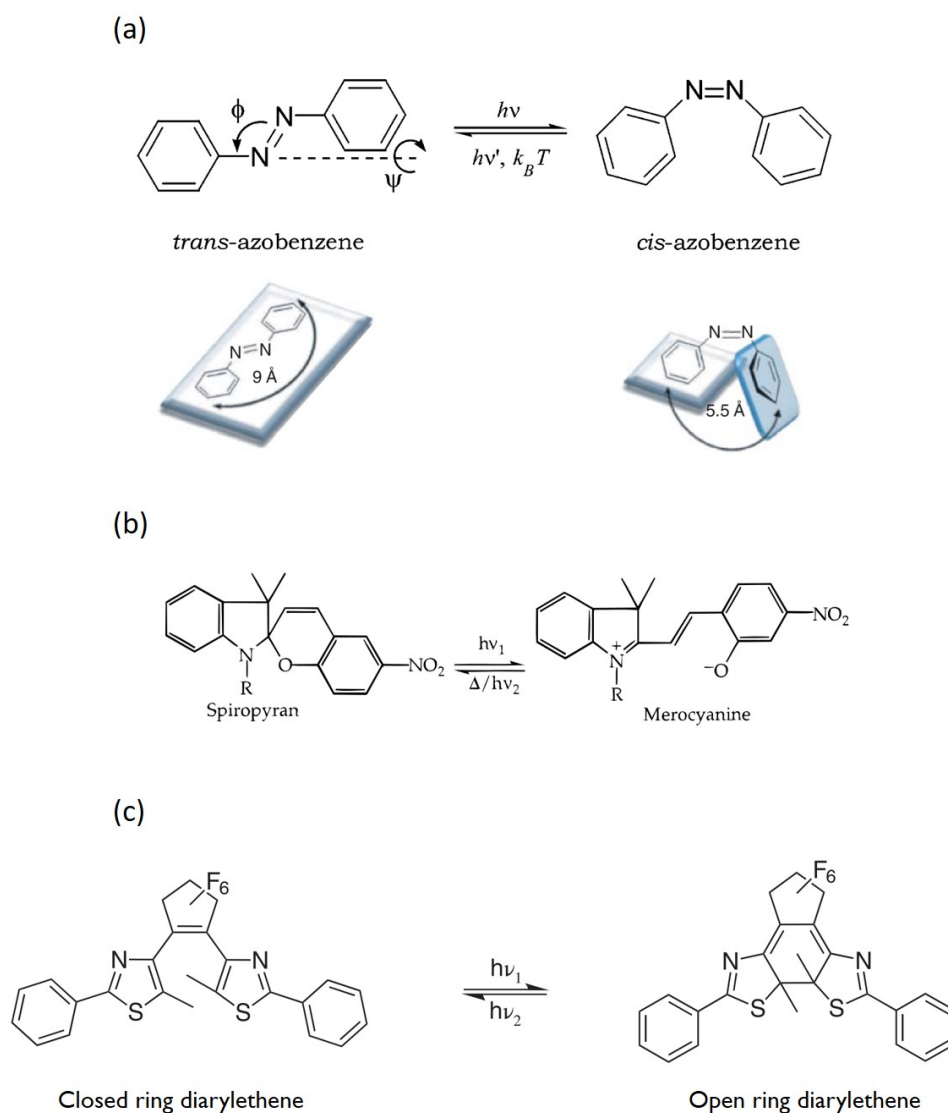


Figure 2.24: Quelques exemples de molécules *photochromes* sous leurs deux isomères: (a) les *azobenzènes* (issu de [69]), (b) les *spiropyran* (issu de [66]) et en (c) les *diaryléthènes* (issu de [67]). On constate différents processus chimiques entrant en jeu dans le mécanisme de commutation: les *azobenzènes* subissent une isomérisation *cis-trans* autour des doubles liaisons, les *spiropyrans* subissent une brisure de liaison suivie d'une isomérisation *cis-trans* et les *diaryléthènes* commutent par ouverture et fermeture du cycle central.

Etant donné que le principal objectif de cette thèse est l'intégration de molécules commutables dans des dispositifs de type MTJ, notre intérêt se porte naturellement vers des molécules qui changent peu de géométrie en passant d'une forme à l'autre. Ce ne peut donc pas être les molécules d'*azobenzènes* puisque qu'elles subissent un changement de conformation qui va jusqu'à tordre la molécule dans la forme *cis* (cf. Figure 2.24a). Une molécule d'intérêt serait celle de *diaryléthène* dont nous allons détailler les principales caractéristiques et avancées dans la partie suivante.

2.5 Les *diaryléthènes* (DAE) comme molécules *photochromes*

2.5.1 Propriétés générales

C'est en 1988 que sont découvertes les molécules de diaryléthènes (DAE) suite aux travaux de Irie *et al.*^[70]. Synthétisées à partir des *stilbènes* ne comportant que deux cycles aromatiques, les *diaryléthènes* ont connu une complexification et une diversification de leur structure dans le temps (cf. Figure 2.25).

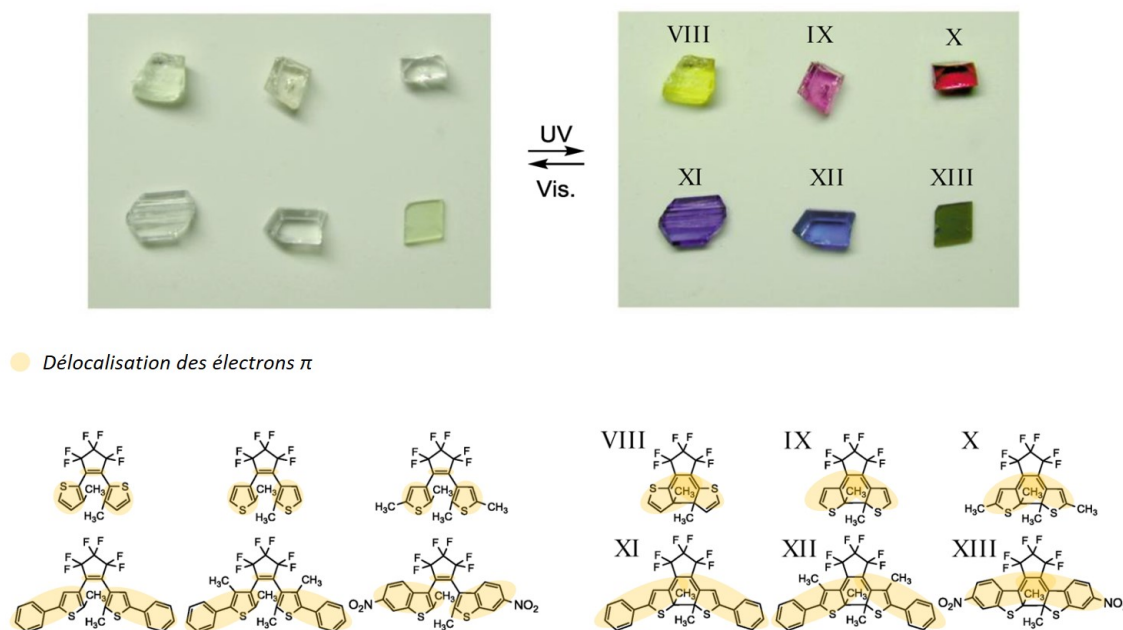


Figure 2.25: Exemples de composés *diaryléthènes* (ici incorporé dans une matrice de polymère) capables de s'isomériser par illumination UV et visible. A gauche sont illustrées les formes transparentes de la molécule et à droite leurs formes colorées après irradiation UV. Les cercles en jaune ont été rajoutés pour indiquer l'étendue de la délocalisation des électrons π pour les différentes formes. Reproduit et adapté de^[71].

Dans la Figure 2.25, sont présentés différents composés de la famille des *diaryléthènes* sous deux formes différentes: une forme transparente à gauche (forme ouverte) et une forme colorée à droite (forme fermée). Dans le cas des isomères de gauche, une des liaisons du cycle central est ouverte ce qui induit une délocalisation partielle des électrons (uniquement autour des cycles aromatiques). Dans le cas des isomères de droite, la lumière UV a provoqué la fermeture de cette liaison centrale, ce qui a pour effet d'étendre la délocalisation électronique sur l'ensemble de la molécule. On peut s'en apercevoir à travers l'alternance de liaisons simples et doubles (dites doubles liaisons conjuguées) qui, comme dans le cas d'une chaîne d'alcènes délocalisent les électrons sur l'ensemble de la structure moléculaire (cf. Partie 2.3).

Les couleurs apparaissent alors dans le cas des isomères de droite indiquant qu'une absorption de longueurs d'onde dans le visible a lieu. Ceci provient justement du fait qu'une plus forte délocalisation des électrons induit une réduction du gap HOMO-LUMO de la molécule (cf. Figure 2.26). Les

molécules de droite ayant un gap plus petit, elles peuvent absorber de la lumière dans la gamme du visible passant alors de transparentes à colorées. Le réarrangement chimique des molécules après irradiation lumineuse induit donc des changements de leurs structures géométriques et électroniques. Par conséquent, comme on peut le voir dans la Figure 2.27 présentant des spectres d'absorption expérimentaux d'une molécule de *diaryléthènes*^[72], celui de la forme fermée est décalé vers les grandes longueurs d'onde alors que celui de la forme ouverte présente des pics dans l'UV.

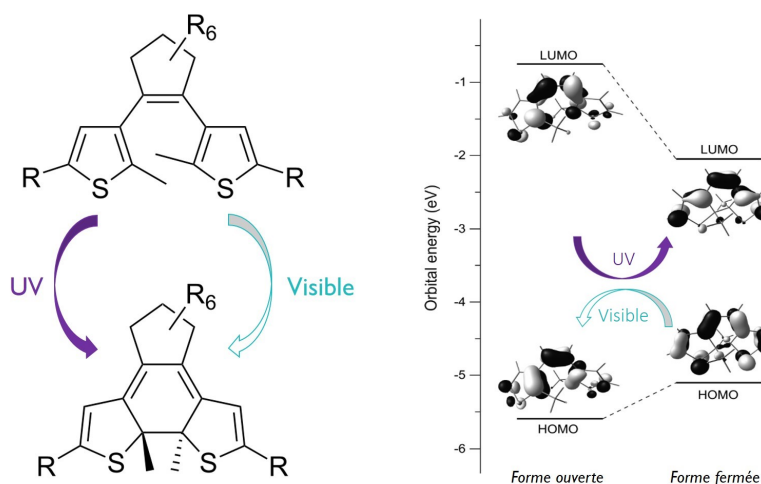


Figure 2.26: (Gauche) Représentation schématique des deux formes ouverte et fermée d'un diaryléthène capable de s'isomériser par irradiation lumineuse (UV/Visible). (Droite) Diagramme d'énergie représentant la répartition des densités d'états des orbitales HOMO et LUMO calculées par DFT du diaryléthène de gauche en forme ouverte et fermée. Reproduit de^[73]

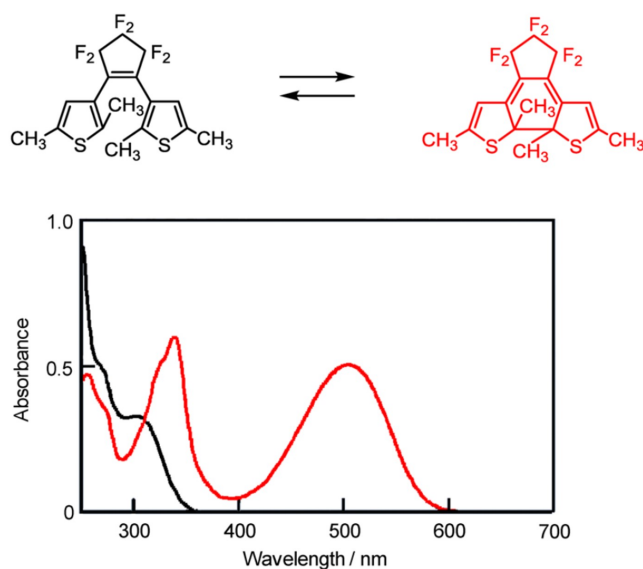


Figure 2.27: Spectres d'absorption associés aux formes ouverte (gauche) et fermée (droite) d'une molécule de *diaryléthène* (1,2-bis(2,5-diméthyl-3-thienyl)perfluorocyclopentène) Reproduit de^[73]

2.5.2 Mécanisme de photocommutation

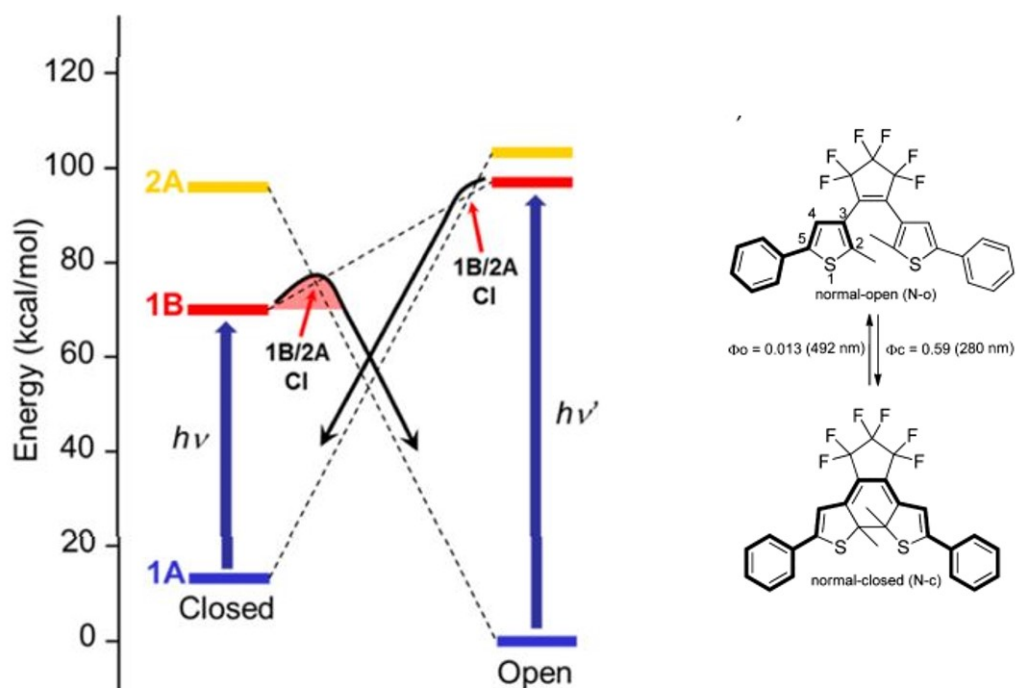


Figure 2.28: (Gauche) Diagramme d'énergie représentant les états d'énergie fondamentaux (1A) et excités (1B et 2A) pour les formes ouverte et fermée de la molécule. Une excitation lumineuse fait passer le système de l'état fondamental 1A de l'une des deux formes vers ses états excités. Ensuite la désexcitation vers l'état fondamental de l'autre forme s'opère au niveau de l'intersection des deux courbes noires (1B/2A CI). (Droite) Représentation de la molécule associée au diagramme d'énergie. Issu de [74](#)

Les *diaryléthènes* sont des molécules dotées d'un mécanisme de commutation photochromique. La commutation, effectuée sous illumination UV/visible, s'accompagne par un passage à l'état excité suivi d'un réarrangement de la géométrie de la molécule. On passe ainsi de l'état ouvert à l'état fermé du cycle central, et vice-versa, en fonction de la longueur d'onde incidente (voir Figure [2.28](#)).

Commençons par le cas de l'illumination dans le visible (à l'énergie $h\nu$). Lorsque la molécule est illuminée par des photons dans le visible, elle passe de l'état 1A à l'état 1B. L'énergie est trop faible pour la forme ouverte et seule la forme fermée est excitée. Cette excitation est suivie par une conversion vers l'état 2A (énergétiquement proche mais pas photoactif) au point d'intersection nommé 1B/2A CI qui correspond à la diffusion de l'énergie sous forme de vibrations moléculaires. Le surplus d'énergie permet de passer une petite barrière de potentiel et le système se désexcite ensuite vers l'état 1A, fermé ou ouvert. Cependant, l'état ouvert n'étant pas impacté, l'état fermé se dépeuple progressivement et l'ensemble des molécules commutent vers la forme ouverte.

Un peu différemment, lorsque la molécule est illuminée par des photons UV, elle passe à nouveau de l'état 1A à l'état 1B, mais cette fois-ci dans les formes ouvertes comme fermées. Dans le cas de la forme fermée, les étapes sont les mêmes qu'avant. Dans le cas de la forme ouverte cette excitation est aussi suivie par une conversion rapide vers l'état 2A au point d'intersection nommé 1B/2A CI avant d'aller ensuite vers l'état 1A. Dans ce cas, le mécanisme ne nécessite pas de franchir une barrière d'énergie et la désexcitation est plus rapide. Le mécanisme de conversion ouvert-vers-fermé est donc bien plus rapide que celui de fermé-vers-ouvert et l'état ouvert se dépeuple progressivement. Toutes les molécules passent donc dans l'état fermé.

Il est important de noter que l'illumination par UVs, nécessaire au mécanisme d'ouverture, est potentiellement accompagnée par la formation de produits alternatifs dits "by-products" ^{[75][76][77]}. Ceux-ci sont irréversibles et réduisent la quantité de molécules pouvant ensuite participer à la conversion. Comme on le voit à la Figure [2.29](#) ceci peut conduire à une fatigue du système qui sera discutée au Chapitre [5](#).

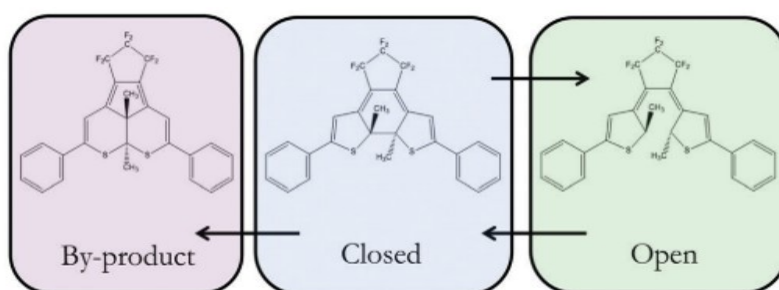


Figure 2.29: Schéma représentant la formation de "by-products" lors l'illumination UV. Issu de ^[75]

Les *diaryléthènes* font partie des molécules qui sont dotées d'un photochromisme de type-P qui fait en sorte que les deux isomères de la molécule soient stables en température. La molécule est bistable et se distingue par ses propriétés de grande résistance à la fatigue: les cycles de photocoloration et de photodécoloration peuvent être effectués sur certains *diaryléthènes* plus de 10^4 fois sans observation de photodégradation ^[78]. Elles ont aussi l'avantage de posséder deux isomères de géométries plutôt équivalentes, ce qui n'est pas le cas par exemple des *azobenzènes* qui sont, comme déjà évoqué à la partie précédente, des molécules qui changent de conformation entre la forme *cis* et *trans* (cf. Figure [2.24](#)). On peut ainsi penser qu'elles sont plus facilement intégrables dans un dispositif tout solide comme peut l'être la jonction tunnel magnétique (MTJ).

2.5.3 Les *diaryléthènes* comme composants actifs: exemples de la littérature

Les *diaryléthènes* sont parmi les molécules photochromes les plus étudiées et font l'objet d'un nombre croissant de publications depuis les années 2000 [79,80,72,81,82,83,84,85]. Les différentes propriétés de ces molécules en font un système de choix pour des applications telles que les mémoires optiques (cf. Figure 2.30a) [86], les interrupteurs moléculaires [87] ou encore les porte-logiques (cf. Figure 2.30b). [88,89,90]

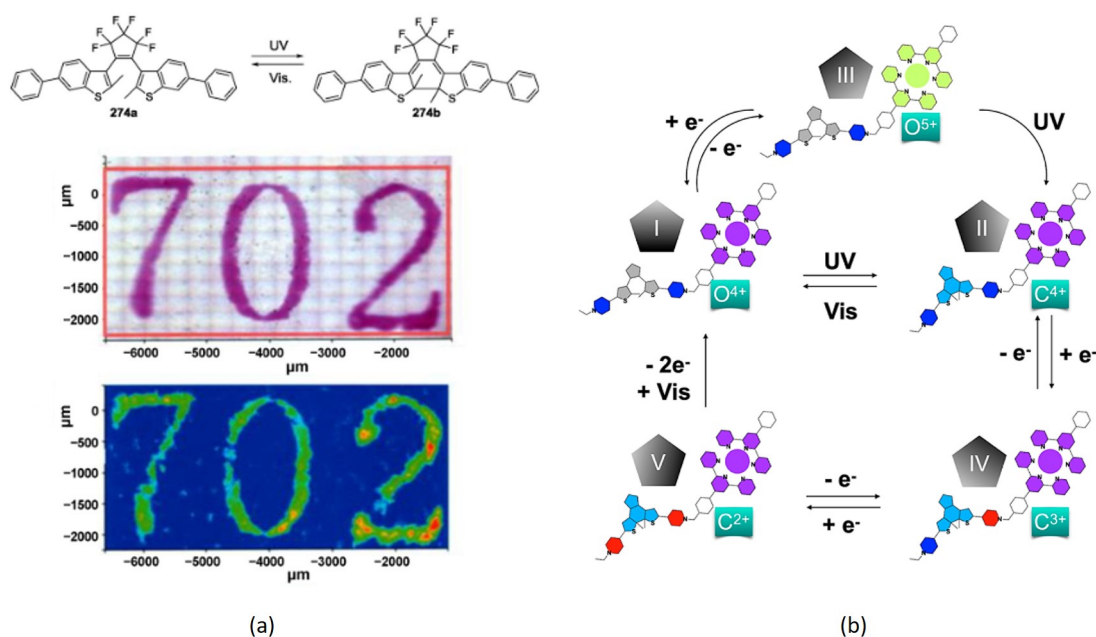


Figure 2.30: (a) Image visible (haut) et infrarouge (bas) d'un film photochromique de *diaryléthènes*. L'image infrarouge est acquise à une longueur d'onde uniquement absorbée par la forme fermée. Reproduit de [86]. (b) Diagramme schématisant une molécule de *dithienylethène pyridinium* (DTE pyridinium) comportant une partie réagissant à la lumière (DTE) et une partie réagissant au champ électrique pouvant subir des réactions d'oxydoréduction (groupement *pyridine*). La molécule présente 5 états accessibles et peut être utilisée pour des opérations logiques. [90]

Dans la Figure 2.30a, est présenté un système de mémoire optique utilisant un film photochromique de *diaryléthènes*. La spécificité de la molécule utilisée, est qu'elle permet un processus de lecture non destructive de l'information. Ceci est dû au fait que dans l'infrarouge, la forme fermée de la molécule absorbe une longueur d'onde que la forme ouverte n'absorbe pas. Ainsi, l'écriture peut se faire par un processus de photocommutation des *diaryléthènes* (UV-Visible) et la lecture en se plaçant à la longueur d'onde IR spécifique à la détection de la forme fermée.

Dans la Figure 2.30b, un autre exemple d'application utilisant des *diaryléthènes* est illustré: il s'agit d'un dispositif multi-états pouvant servir pour la réalisation de porte-logiques moléculaires. Chatir *et al.* ont pour idée de synthétiser un polymère formé à la fois par une molécule de *diaryléthène*

sensible à la lumière accolée à un groupement de *pyridine redox*. De la sorte, la commutation des molécules peut se faire à la fois par l'application d'une lumière UV-visible pour les *diaryléthènes* et/ou par l'envoi d'un stimulus électrique auxquelles sont sensibles les *pyridines*. En fonction de l'état de la molécule choisi, il est possible d'accéder à 5 états différents tel qu'il est illustré à la Figure 2.30b.

Avant de passer à la description de notre système, nous allons présenter quelques avancées concernant l'utilisation de SAMs de *diaryléthènes* dans des dispositifs.

2.5.4 Jonctions moléculaires à base de SAMs de *diaryléthènes* (DAE)

L'un des premiers articles à répertorier l'intégration de molécules de *diaryléthènes* sous forme de SAMs dans des jonctions est l'article de *Kronemeijer et al.* de 2008.

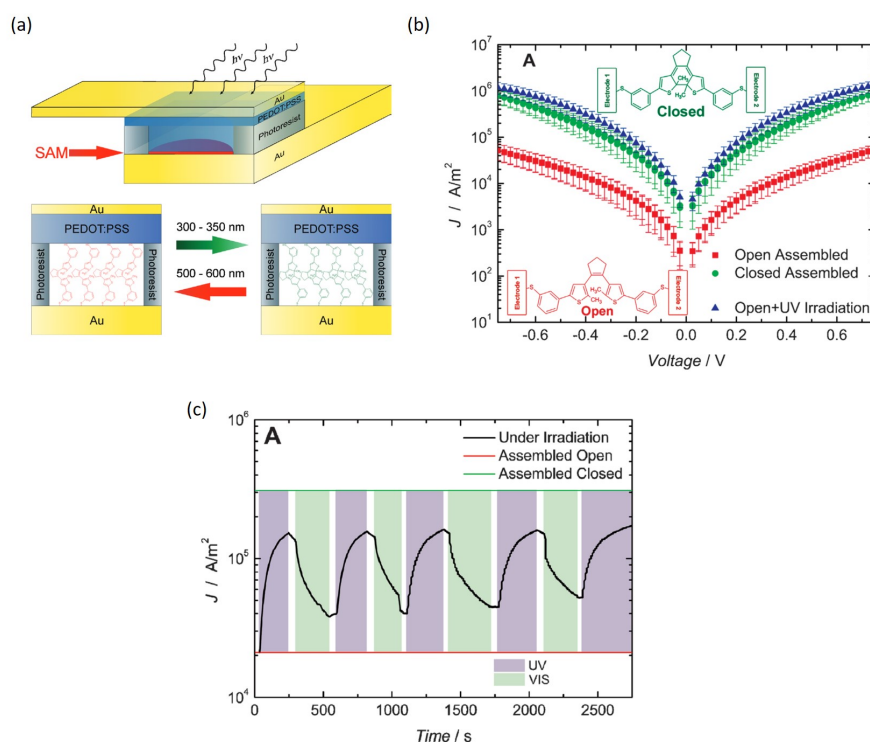


Figure 2.31: (a) Schéma représentant la structure de la jonction Au(60nm)/DAE/PEDOT:PSS(90nm)/Au(20nm) utilisée. Le diamètre des ouvertures pour le greffage des SAMs varie entre 10 et 100 μm . Le PEDOT:PSS est un polymère conducteur déposé directement au-dessus des SAMs de DAE pour éviter les courts-circuits lors du dépôt de l'électrode supérieure. (b) Caractéristique densité de courant-tension pour des jonctions comportant les *diaryléthènes* dans leur forme ouverte ou fermée. Les points rouges correspondent à un greffage des molécules dans la forme ouverte et les points verts à un greffage dans la forme fermée. Les points bleus correspondent à une isomérisation de la forme ouverte vers la forme fermée par irradiation UV avec une lampe à 312nm pendant 15min. (c) Graphe montrant la variation de la densité de courant mesurée *in situ* en fonction de l'irradiation dans le temps. Une commutation optique s'opère en passant de l'UV (lampe à 312nm) au visible (laser à 532nm). La mesure est réalisée à une tension de 0.5V. Reproduit de [80]

Dans la Figure 2.31a, un aperçu de la structure du dispositif à l'étude est présenté: les SAMs de DAE sont placées entre une électrode d'or inférieure et une électrode supérieure organique de PEDOT:PSS recouverte d'or. Les DAE peuvent être greffées sous une de leurs deux formes: forme ouverte ou forme fermée. Dans la Figure 2.31b, les caractéristiques courant-tension associées à ces deux formes sont reportées. On s'aperçoit qu'il existe une différence de près d'un ordre de grandeur entre la forme ouverte (points rouges) et la forme fermée (points verts). En illuminant la forme ouverte (points rouges) avec des UV (312nm pendant 15min), une commutation s'opère (points bleus) et on retrouve la conductance de la forme fermée (points verts). Des cycles d'irradiation montrent en (c) que la commutation est réversible sans pour autant que la stabilité en soit affectée. Cet exemple, montre que des molécules photocommutables sont capables d'induire des changements dans la conductance qui s'expliquent par la modification des propriétés structurales et électroniques des diaryléthènes.

Une autre équipe assez active dans la fabrication et la mesure de jonctions tunnel à base de *diaryléthènes* est l'équipe de T. Lee en Corée du Sud. Ils ont plusieurs articles à leur actif montrant une commutation de molécules au sein de jonctions soit avec la lumière soit avec la tension. L'électrode inférieure qu'ils utilisent est en or et pour l'électrode supérieure, il s'agit soit d'une électrode de PEDOT:PSS^[91] soit de dérivés du graphène tel que le MLG (*multilayer graphene*^[92]) ou le rGO (*reduced graphene oxide*^[93]) présentant des transmittances supérieures au PEDOT:PSS. Leurs résultats sur des jonctions de Au/DAE/rGO sont reportés à la Figure 2.32.

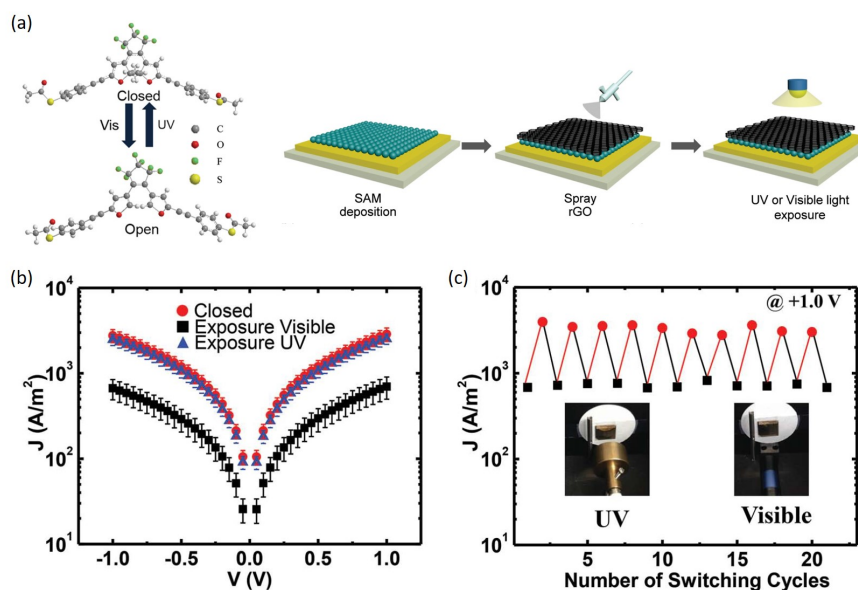


Figure 2.32: (a) Structure de la molécule de DAE utilisée ainsi que les étapes du processus de fabrication de la jonction tunnel Au(60nm)/SAM/rGO(oxyde réduit de graphène)(75nm). Le rGO est une électrode à la fois conductrice et transparente. Le diamètre des ouvertures pour le greffage des SAMs varie entre 200 et 600 μm . (b) Caractéristiques densité de courant-tension dans le cas de DAE sous la forme fermée (rouge), après illumination en lumière visible (laser à 520nm) (courbe noire) suivie d'une illumination UV (laser 360nm) (courbe bleue). Reproduit de^[93].

On retrouve à l'image de l'exemple précédent les deux états de conductance correspondant aux formes ouverte et fermée. La commutation des molécules vers la forme fermée s'opère par irradiation UV de la forme ouverte avec un laser à 360nm pendant 1h (cf. Figure 2.32b). La réversibilité et la stabilité de la commutation est également mise en valeur par les mesures de cycles d'irradiation (Figure 2.32c).

Ces deux travaux se présentent comme très encourageants pour l'insertion de molécules photoactives dans des dispositifs afin d'en modifier les propriétés électroniques.

Dans ces travaux de thèse, nous cherchons à fabriquer des jonctions tunnel magnétiques pour lesquelles l'utilisation d'électrodes ferromagnétiques est nécessaire. A notre connaissance, il n'existe encore aucune publication à ce jour concernant la fabrication et la mesure de dispositifs magnétiques à base de diaryléthènes. Seule une étude théorique réalisée par *Ulman et al.*⁹⁴ atteste d'une modification de la magnétorésistance de jonctions à molécule unique de Ni/DAE/Ni. La Figure 2.33 illustre l'apparition d'une magnétorésistance toujours positive pour la forme fermée et d'une inversion de la magnétorésistance en tension pour la forme ouverte. Ces calculs sont très prometteurs puisqu'ils invitent à penser qu'une modification du transport tunnel dépendant du spin s'opère en changeant la forme de la molécule.

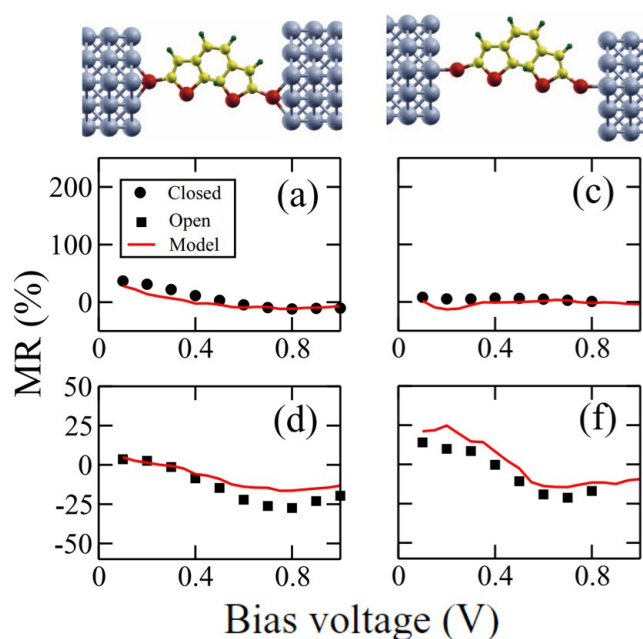


Figure 2.33: Magnétorésistance en fonction de la tension dans des jonctions à molécule unique Ni/DAE/Ni pour deux types de coordinations du soufre (entre gauche et droite) avec les atomes des électrodes. Les points représentent la magnétorésistance de la forme fermée, les carrés celles de la forme ouverte. Reproduit de⁹⁴

A travers les différents exemples illustrés dans ce chapitre, nous espérons avoir pu montrer les nombreux intérêts qu'apportent l'intégration de molécules dans des jonctions tunnel magnétiques pour la spintronique. Nous avons présenté le modèle de la spinterface qui permet de comprendre l'influence de l'hybridation des molécules sur les signaux de magnétorésistance mesurés. Nous avons également présenté les SAMs comme un système modèle pour le contrôle des interfaces métal ferromagnétique/molécules. En illustrant quelques exemples clés d'intégration de SAMs dans des jonctions tunnel, nous avons montré que des molécules avec des fonctions distinctes peuvent conduire à l'observation de signaux de magnétorésistance différents.

Nous avons ensuite parcouru les différentes catégories de molécules "actives" (*redox*, *spin crossovers*, et *photochromes*) ainsi que leurs spécificités principales dans la modification du transport électrique. Nous avons ensuite justifié un choix porté vers les *diaryléthènes* qui sont dotées de propriétés favorisant leur intégration dans des dispositifs. Certains d'entre eux ont été décrits en appelant aux exemples présents dans la littérature.

A ce jour, il n'existe aucun dispositif tunnel magnétique qui inclurait des molécules "actives". L'objectif de cette thèse va être de fabriquer des MTJs à base de barrière de molécules photocommutables de *diaryléthènes* pour ensuite mesurer l'influence de la photocommutation sur le transport dépendant du spin.

Pour ce qui est de la suite de ce manuscrit, il s'articulera autour de 3 chapitres.

- Le Chapitre 3 sera dédié à la fabrication des MTJs avec une barrière tunnel de *diaryléthènes* et aux différentes techniques de caractérisation employées.
- Le Chapitre 4 portera sur les mesures de magnéto-transport obtenues sur ces MTJs.
- Le Chapitre 5 sera consacré à étudier l'influence de la lumière dans nos jonctions. Pour ce faire, nous décrirons la procédure de fabrication développée lors de cette thèse pour permettre une illumination *in situ*. Nous présenterons dans un second temps les effets induits par la lumière sur nos jonctions.

Chapitre 3

Fabrication et caractérisation de MTJs à base de diaryléthènes

La fabrication de jonctions tunnel magnétiques à base de molécules suppose dans notre cas l'assemblage de diaryléthènes sous forme de SAMs entre deux électrodes ferromagnétiques de NiFe et Co. Nous détaillerons dans ce chapitre les différentes étapes pour la réalisation de jonctions de NiFe/DAE (SAMs)/Co. Nous présentions au chapitre précédent l'intérêt d'utiliser les SAMs pour sonder les propriétés en spin des interfaces métal/molécules. Ceci dit, contacter des molécules demeure un enjeu principal dans la communauté de l'électronique et de la spintronique moléculaire de par les deux problématiques principales qui sont les courts-circuits et l'oxydation des électrodes (cf. Figure 3.1).

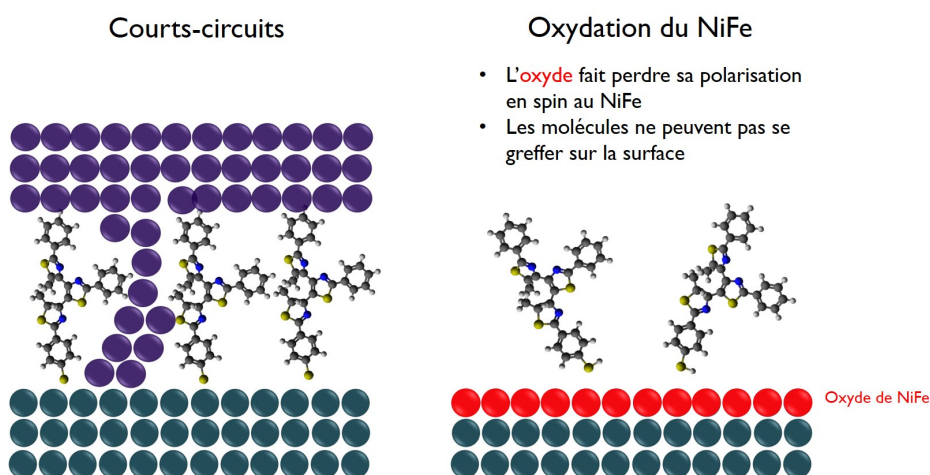
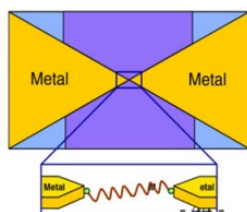


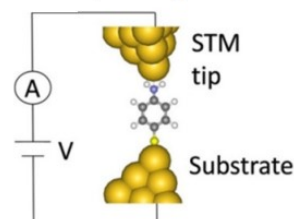
Figure 3.1: Les deux problématiques principales pour la fabrication de jonctions tunnel magnétiques (MTJs) sont (a) les courts-circuits qui peuvent se produire lorsque le métal de l'électrode supérieure (cobalt) s'infiltré à travers les molécules et (b) l'oxydation des électrodes ferromagnétiques, en l'occurrence celle de NiFe ici, qui lui ferait perdre sa polarisation en spin.

Contacts à une molécule unique

(a) Jonction à cassure

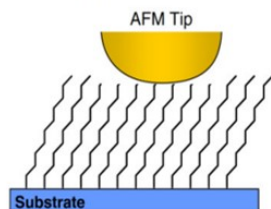


(b) Microscope à effet tunnel

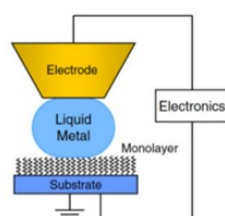


Contacts sur un groupe de molécules

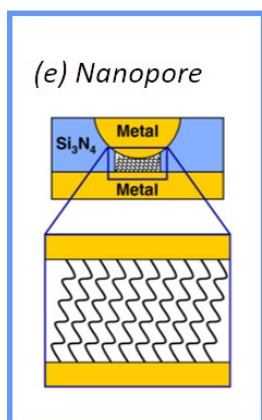
(c) CP-AFM



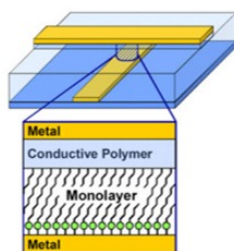
(d) Electrode liquide



(e) Nanopore



(f) Couche tampon en polymère conducteur



(g) **Buffer Layer Assisted Growth (BLAG)**

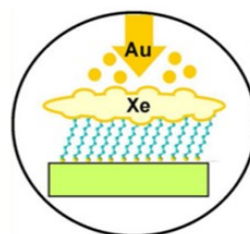


Figure 3.2: Schéma représentant différentes techniques existantes pour contacter des molécules. Pour contacter une molécule unique, on retrouve en (a) la jonction à cassure et (b) l'utilisation d'un microscope à effet tunnel (STM). Pour contacter des molécules d'aire plus importante, sont illustrées les techniques utilisant une pointe d'AFM conductrice (c) et une électrode liquide (d). Existente également d'autres techniques comme la fabrication de nanopores (e) employée dans notre cas, l'emploi d'une couche tampon en polymère conducteur ou encore la méthode de *Buffer Layer Assisted Growth* ou BLAG. Adapté de [95,96,97](#)

3.1 Comment contacter des molécules ?

3.1.1 Quelles sont les principales techniques employées ?

Il existe deux approches pour fabriquer des jonctions métal/molécule(s)/métal. La première concerne la fabrication de jonctions à molécule unique et la deuxième celle d'un assemblage de plusieurs molécules. La Figure 3.2 illustre quelques techniques employées dans les deux approches.

En ce qui concerne les molécules uniques, deux systèmes sont généralement employés: la fabrication de jonctions à cassure^[98,82] entre deux électrodes métalliques, ou l'utilisation d'une pointe de microscope (STM) en tant qu'électrode supérieure.^[99,100,101,96]

Quant au fait de contacter une surface de molécules plus importante, différents moyens sont possibles et présentent chacun des avantages particuliers. On cite par exemple l'utilisation d'une pointe de microscope AFM conductrice (CP-AFM)^[102,103,104], ou d'une goutte liquide conductrice d'Eutectique de Gallium-Indium (EGaIn).^[105,106,107] Ces techniques sont très pratiques puisqu'elles ne nécessitent pas le dépôt d'une couche métallique directement au-dessus de la couche de molécules. Lorsque l'on cherche à fabriquer des dispositifs, d'autres techniques telles que le dépôt de couche tampon organique^[108,80,109,110] ou encore le *Buffer-Layer Assisted Growth* ou BLAG^[97] sont également judicieuses pour éviter le dépôt direct du métal sur les molécules. Enfin, la technique des nanopores^[111,48] est celle qui permet d'avoir des jonctions moins larges, limitant ainsi les risques de courts-circuits. Elle nécessite cependant de déposer le métal directement sur les SAMs de molécules; il est donc préférable de favoriser des techniques de dépôt qui soient le moins énergétiques possibles (comme par exemple l'évaporation avec de faibles vitesses de dépôt). Nous opterons pour cette technique dans la fabrication de nos jonctions.

3.1.2 Problématiques additionnelles liées à la spintronique

Outre le choix de la technique employée pour contacter les molécules, se pose également le choix des électrodes ferromagnétiques. En spintronique, les électrodes employées ne sont pas des électrodes d'or inoxydables, mais au contraire des électrodes de matériaux ferromagnétiques oxydables tels que le cobalt, le fer, le nickel ou leurs alliages. Ces métaux de transition ont l'avantage d'avoir des températures de Curie suffisamment élevées pour ne pas perdre leurs propriétés à température ambiante. Cependant en contrepartie, ils ont le désavantage de s'oxyder immédiatement au contact de l'air ambiant.

La difficulté majeure qui est rencontrée dans le cas de l'oxydation des électrodes ferromagnétiques, est la perte de polarisation en spin de la surface (oxydée) (cf. Figure 3.1b). En ce qui nous concerne, l'interface entre le métal ferromagnétique et les molécules est le siège des effets observés en spintronique. Il serait donc rédhibitoire d'avoir à faire à des électrodes oxydées pour la mesure des propriétés de magnéto-transport de telles jonctions. D'autre part, cette oxydation entraînerait une mauvaise adhérence du groupement thiol sur le substrat empêchant ainsi les SAMs de se greffer en surface. Lors de la fabrication de nos jonctions, nous avons suivi un procédé de nanofabrication qui permet de pallier aux deux principales problématiques que sont l'oxydation des électrodes et la formation de courts-circuits.

3.2 Fabrication des jonctions tunnel magnétiques

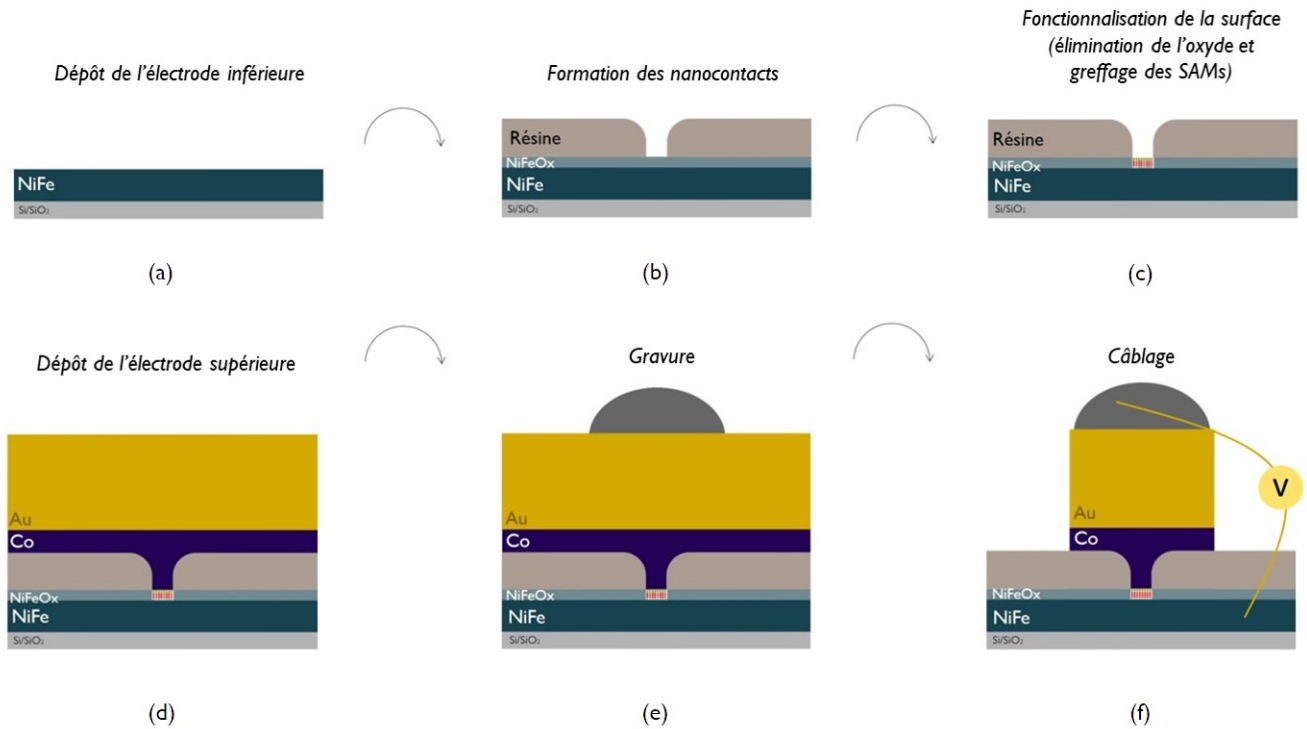


Figure 3.3: Schéma représentant les différentes étapes de fabrication de nos jonctions tunnel magnétiques. NiFeOx désigne la couche de permalloy oxydée en surface.

Les techniques qui seront présentées pour la fabrication de jonctions NiFe/diaryléthènes(SAMs)/Co, sont le fruit de travaux précédemment effectués au laboratoire pour la réalisation de MTJs types: NiFe/SAMs/Co [\[46, 51, 52\]](#). Comme nous allons le voir dans ce chapitre, les différentes étapes se déroulent dans des environnements différents.

- Sous vide dans les bâtis de dépôt pour la croissance des électrodes inférieure et supérieure (étapes a et d cf. Figure [3.3](#))
- Sous atmosphère inerte pour l'élimination de l'oxyde et le greffage des molécules de DAE en boîte à gants (étape c cf. Figure [3.3](#))
- En salle blanche pour la lithographie et la gravure (étapes b et e cf. Figure [3.3](#))
- A l'air pour la protection des contacts et le câblage (étape f cf. Figure [3.3](#))

3.2.1 Croissance de l'électrode inférieure de Permalloy (NiFe) (Etape a)



Figure 3.4: Schéma représentant la première étape visant à faire croître une couche de NiFe de 15nm sur un substrat de Si/SiO₂.

Comme nous l'évoquions précédemment, notre électrode inférieure est une électrode de permalloy (Ni₈₀Fe₂₀) (voir Figure 3.4). Sa croissance s'opère sur un substrat de Si/SiO₂ de 2 pouces commercial par pulvérisation cathodique. Un plasma d'ions vient arracher mécaniquement des atomes de la cible qui se condensent ensuite sur le substrat. On parle d'un système de pulvérisation cathodique magnétron à différencier de la simple pulvérisation cathodique. Dans ce cas, la cathode est équipée d'un dispositif magnétron qui permet d'obtenir une décharge à plus basse pression, une densité ionique plus importante avec une plus forte énergie (aide à augmenter la vitesse de dépôt).

Une couche polycristalline d'une épaisseur de 15nm est ainsi formée (sous une pression d'argon de 2.5×10^{-3} mbar et un vide résiduel de 5×10^{-8} mbar). Sa rugosité est très faible, mesurée à 0.2nm RMS environ^[52] par AFM. Une fois sortie de la chambre de dépôt, l'électrode va s'oxyder en surface au contact de l'air. Le traitement de cette surface pour l'élimination de la couche d'oxyde se fera à l'étape (c) du processus (cf. Partie 3.2.3.2).

3.2.2 Formation des nanocontacts: lithographie laser (Etape b)

Pour la formation des nanocontacts, nous avons choisi d'utiliser la technique de lithographie laser qui permet d'obtenir des trous de quelques centaines de nanomètres (leur résolution est limitée par la longueur d'onde du laser de 405nm).

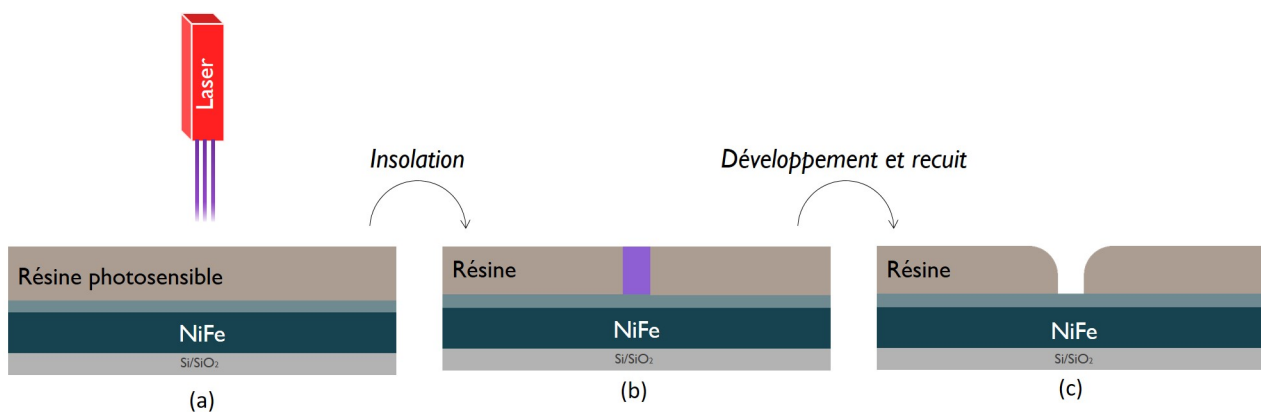


Figure 3.5: Etapes de lithographie réalisées en salle blanche: (a) et (b) dépôt et insolation de la résine, (c) développement et recuit de l'échantillon pour obtenir des trous plus arrondis. Les schémas sont représentés sans soucis d'échelle, l'épaisseur de résine est en réalité de 400nm, alors que celle de NiFe ne fait que 15nm.

L'étape de lithographie que nous détaillons ici (voir Figure 3.5) est réalisée en salle blanche. Pour créer les nanotrous, nous commençons par déposer une résine positive photosensible (*Shipley S1805*)

par *spin-coating* sur l'échantillon. Cette résine a la particularité de résister au solvant que nous utilisons pendant la procédure de greffage. Une étape de recuit *prebake* suit le dépôt de la résine (1min à 90° suivie de 1min à 130°) et sert à évaporer les résidus de solvant. L'échantillon est ensuite placé dans l'appareil de lithographie laser, un instrument *Kloé Dilase 650*. Il contient deux lignes de faisceaux laser à différents diamètres: une ligne de $10\mu\text{m}$ permettant de réaliser des motifs de taille micrométrique. Elle sera utilisée pour l'obtention d'un réseau de croix sur l'échantillon (cf. Figure 3.6). Une ligne de $0.5\mu\text{m}$ qui servira à réaliser des trous au centre de chaque réseau de 4 croix, qui seront le siège du greffage des molécules (cf. Figure 3.6).

L'insolation au laser est faite, avec une puissance de laser, une vitesse de balayage et un temps d'insolation propres à l'obtention de trous ayant des diamètres pouvant aller de 400nm à $1.2\mu\text{m}$. Le choix de ces trois paramètres est optimisé à travers différents tests de dose dont on peut voir un exemple à la Figure 3.7).

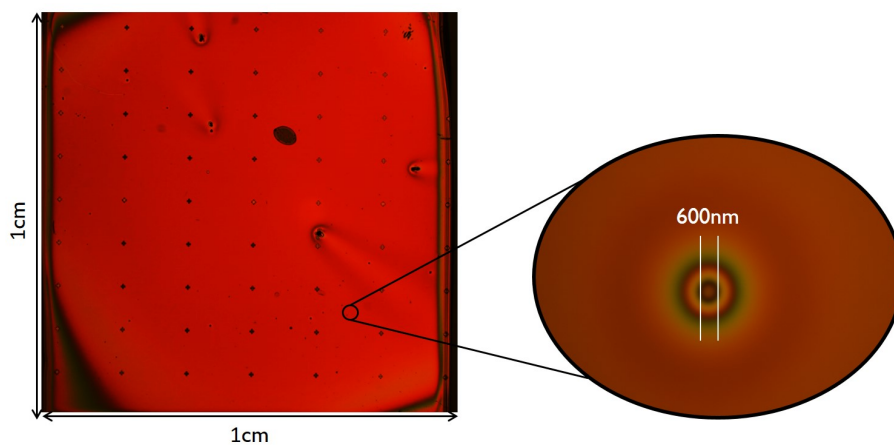


Figure 3.6: A gauche, image au microscope optique $\times 1$ d'un échantillon montrant les marques obtenues avec la ligne de $10\mu\text{m}$ au centre desquelles sont réalisés les trous avec la ligne de $0.5\mu\text{m}$. A droite, image d'un trou de 600nm de diamètre dans lequel se fera le greffage des molécules (grossissement $\times 1000$).

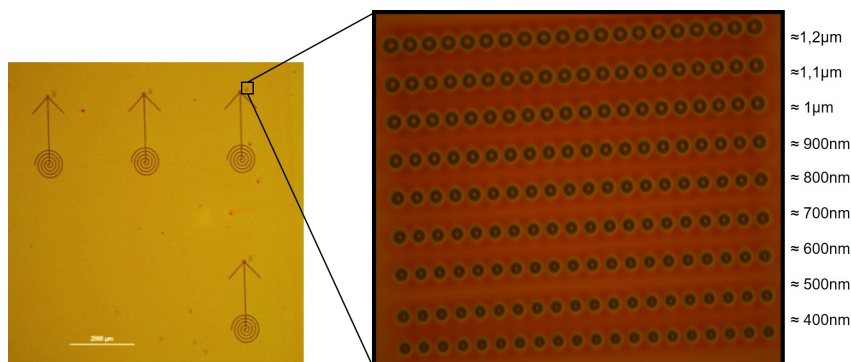


Figure 3.7: Image au microscope montrant un échantillon à l'issue d'un test de dose. A gauche, image d'une série de motifs (spirales et grilles) en grossissement $\times 50$ réalisés avec des puissances de laser croissantes. A droite, image d'une grille (grossissement $\times 1000$) où les lignes sont réalisées avec des temps d'insolation croissants (de bas en haut) conduisant à des diamètres de trous de tailles croissantes.

Après l'insolation, la résine est développée avec le développeur *Microposit Developer Concentrate* dilué dans de l'eau distillée dans une proportion 1:1. S'ensuit une étape de *hardbake* qui sert à vitrifier la résine. Trois recuits successifs sont alors réalisés à des températures croissantes: 1 min à 130°C, 1min à 170°C et 1 min à 200°C. Ils permettent d'obtenir une forme de trous moins abrupte et plus arrondie de sorte à ce qu'à l'issue du greffage, le dépôt de l'électrode supérieure épouse le trou dans sa continuité. La forme des trous s'assimile alors à une forme en entonnoir (cf. Figure 3.5c). Les trous peuvent être observés au microscope optique pour en mesurer leurs diamètres (Figure 3.6).

3.2.3 Fonctionnalisation des trous (Etape c)

3.2.3.1 Choix des molécules

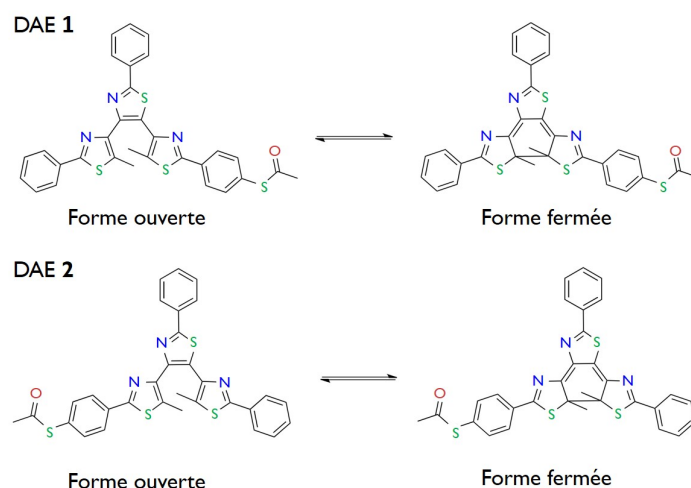


Figure 3.8: Molécules de diaryléthènes sous leurs deux isomères DAE1 et DAE2. Elles sont représentées sous leurs deux formes ouverte et fermée.

Les molécules que nous avons étudiées au cours de cette thèse sont illustrées à la Figure 3.8. Il s'agit de deux isomères de *terphenylthiazoles* qui font partie de la famille des diaryléthènes (DAE). Ces molécules sont constituées de 3 cycles thiazole, 3 benzènes et d'un groupe d'accroche thioacétate. Leur structure a été déterminée en collaboration avec *V. Diez-Cabanes* et *J. Cornil* de l'Université de Mons. Ils ont procédé à des simulations théoriques par DFT de sorte à maximiser les rapports des courants entre la forme fermée et ouverte. Ceci résulte entre autre par l'obtention de coefficients de transmission proches du niveau de Fermi qui sont importants pour la forme fermée et faibles pour la forme ouverte. Cela passe notamment par une asymétrisation de la molécule en introduisant les atomes de soufre d'azote dans les cycles thiazoles.

La synthèse de ces molécules a été réalisée par *P. Yu* de l'ICMMO (Université Paris-Saclay). Par soucis de simplification nous nommerons ces molécules dans toute la suite de la thèse des *diaryléthènes* en suivant les abréviations DAE1 et DAE2 pour chacun des deux isomères. Ils diffèrent simplement par la position du groupe d'accroche: un groupement de thioacétate S-CO-CH₃. Il joue le rôle de groupement protecteur empêchant l'oxydation de la fonction thiol terminale durant les étapes de synthèse organique et de manipulation à l'air libre. Il a été montré dans la littérature

que des molécules contenant un thioacétate comme groupement d'accroche pouvaient former une SAM à la surface de l'or^[112] et de l'argent^[113]. L'hypothèse avancée par les auteurs est que la réaction de déprotection du thioacétate est déclenchée à la surface du métal avant le greffage, le métal servant en quelque sorte de catalyseur à cette réaction.

Comme on peut le constater, les formes ouvertes ont une liaison centrale ouverte avec une alternance de simples et doubles liaisons de part et d'autre du cycle central. La liaison centrale se referme dans les formes fermées induisant une alternance des liaisons simples et doubles cette fois-ci tout le long de la molécule. La délocalisation des électrons est donc plus étendue et conduit à une forme plus conductrice (réduction du gap HOMO-LUMO).

3.2.3.2 Procédure de récupération du NiFe et greffage des SAMs de diaryléthènes (Etape c)

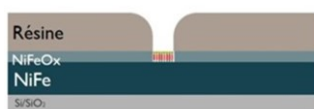


Figure 3.9: Schéma représentant l'étape de la fonctionnalisation des nanotrous.

Une fois les nanotrous formés, l'étape suivante consistera à y greffer les SAMs de diaryléthènes. Comme nous le faisons remarquer plus tôt, notre électrode inférieure est une électrode de permalloy ($\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$) qui va être amenée à s'oxyder au contact de l'air à la sortie du bâti de pulvérisation (cf. Partie 3.2.1). Les substrats de NiFe étant sensibles à l'oxygène, la procédure suivante est réalisée en boîte à gants sous atmosphère inerte où les concentrations en O_2 et H_2O y sont réduites au maximum ($<1\text{ppm}$). Les solvants également utilisés se doivent d'être anhydres, il s'agira donc de dégazer une bouteille d'éthanol anhydre pur à 99% dans la boîte à gants en faisant buller du N_2 pendant quelques minutes. En effet les molécules de diaryléthènes que nous utilisons sont synthétisées à l'ICMMO (Orsay) sous forme de poudre, ce qui nécessite pour les greffer de les diluer dans un solvant: l'éthanol anhydre.

Pour le traitement de la couche oxydée, nous avons suivi la procédure de la référence^[50] utilisant l'acide glycolique (Sigma Aldrich) commandé anhydre. La Figure 3.10 illustre le procédé visant à diluer l'acide glycolique dans de l'éthanol anhydre sous boîte à gants. Ce mélange servira à graver la couche d'oxyde déposée en surface du matériau ferromagnétique préalablement exposé à l'air. Après avoir rincé l'échantillon à l'éthanol, il est transféré dans un bécher contenant 200mg d'acide glycolique dilués dans environ 2mL d'éthanol pendant environ 10min. L'acide a la spécificité de dissoudre l'oxyde présent en surface (1-2nm) sans pour autant attaquer le métal.

Le procédé de greffage s'effectue en transférant l'échantillon de NiFe dans un deuxième bécher contenant les molécules de diaryléthènes (sous forme de poudre) dissoutes dans de l'éthanol dans une concentration d'environ 10^{-3}mol/L . Celui-ci contient également 200mg d'acide glycolique afin d'éviter toute réoxydation possible du NiFe. Après déprotection, le groupe d'accroche thiol des molécules présente une grande affinité avec le NiFe permettant la formation d'une liaison covalente métal/molécules. Au bout d'une nuit (15heures environ) l'échantillon est retiré de la solution et rincé à l'éthanol pour éviter tout risque de formation de bicouches de molécules en surface. Enfin il est séché grâce à un jet de N_2 .

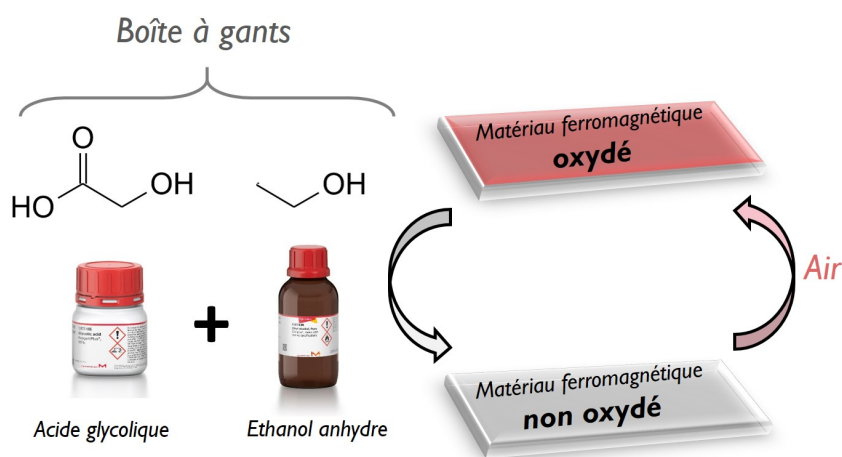


Figure 3.10: Schéma représentant l'oxydation d'une surface ferromagnétique à l'air suivie du procédé de récupération de cette surface dans une solution d'acide glycolique diluée dans de l'éthanol anhydre sous boîte à gants.

Le greffage des molécules de diaryléthènes dans des nanotrous permet effectivement de réduire les risques de courts-circuits lors du dépôt de l'électrode supérieure. Toutefois, les nanotrous rendent impossible tous types de caractérisation des molécules et des interfaces NiFe/SAMs et SAMs/Co. Nous avons alors caractérisé l'interface NiFe/SAMs en pleine plaque. Intéressons-nous à présent à l'XPS qui est particulièrement adaptée à l'étude chimique des surfaces.

3.2.3.3 Caractérisation et validation des procédures

Validation du procédé de récupération de la surface de NiFe: absence d'oxyde

Afin de vérifier si la couche de permalloy traitée à l'acide glycolique et greffée par des SAMs de molécules est bien dénuée d'oxygène, nous procéderons à des analyses XPS (ou *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*).

Les deux sources de photons accessibles au laboratoire sont une source de magnésium (d'énergie 1254 eV) et une source d'aluminium (d'énergie 1487 eV).

Lorsqu'un photon d'énergie $\hbar\omega$ est envoyé vers un atome, un électron de cœur absorbe l'énergie suffisante pour lui permettre de surmonter l'attraction coulombienne qui le lie à son noyau. L'excédent d'énergie lui est fourni sous forme d'énergie cinétique $E_{cinétique}$. Celle-ci est alors mesurée grâce à un analyseur d'électrons qui permet de sélectionner le nombre de coups reçus pour une énergie donnée et ceci sur toute une gamme de valeurs d'énergie. L'équation de conservation de l'énergie permet d'écrire:

$$\hbar\omega = E_{cinétique} + E_{liaison} + \Phi_{analyseur} \quad (3.1)$$

où $\Phi_{analyseur}$ représente le travail de sortie de l'analyseur d'électrons et où $E_{liaison}$ représente l'énergie nécessaire pour éjecter un électron de l'atome en l'ionisant.

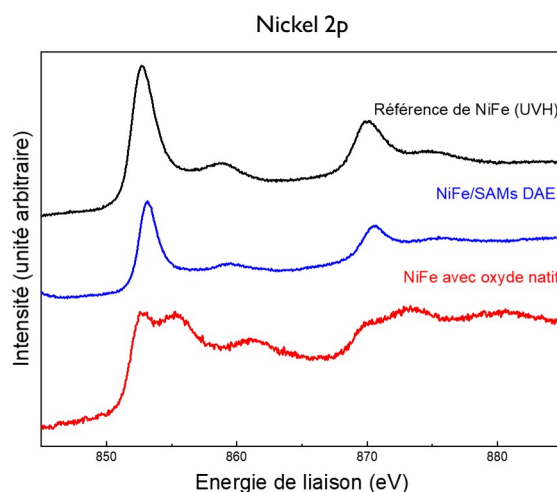


Figure 3.11: Spectres XPS au seuil 2p du nickel pour trois échantillons différents: (de haut en bas) un échantillon fabriqué *in situ* sous UHV (Ech 1), un échantillon de NiFe gravé à l'acide glycolique et greffé par des SAMs de diaryléthènes en forme ouverte transféré de la boîte à gants vers le bâti d'XPS grâce à une valise de transfert (Ech 2) et un échantillon oxydé à l'air (Ech 3).

Les spectres de la Figure 3.11 sont obtenus avec la raie K_{α} du magnésium sur la gamme d'énergie [850,890]eV correspondante aux orbitales de cœur 2p du nickel (élément constitutif de l'électrode inférieure).

Nous allons nous intéresser aux spectres XPS au seuil du nickel 2p de 3 échantillons différents:

- Echantillon 1 (Ech 1): Un échantillon de référence de NiFe dont la croissance est réalisée par pulvérisation cathodique dans un bâti commun à celui de l'XPS (échantillon *Ultra high vacuum*).
- Echantillon 2 (Ech 2): Un échantillon de NiFe(15nm) sorti à l'air et traité à l'acide glycolique et puis greffé par des SAMs de diaryléthènes (DAE1 forme ouverte cf. Figure 3.8) en boîte à gants suivant la procédure décrite dans la Partie 3.2.3.2). Le transfert de l'échantillon se fait de la boîte à gants vers le bâti d'XPS via une valise de transfert étanche munie d'un *wobble stick*.
- Echantillon 3 (Ech 3): Un échantillon de NiFe(15nm) sorti à l'air, donc oxydé.

En comparant les spectres des trois échantillons cités ci-dessus, on constate que le spectre du NiFe oxydé (Ech 3) présente certains pics spécifiques (cf. Figure 3.11). On les attribue à l'oxyde de nickel puisque ces derniers ne sont pas présents dans le spectre de l'échantillon de référence dont la croissance est entièrement faite sous ultra-vide (Ech 1).

D'autre part, on constate que pour un même échantillon traité à l'acide glycolique et greffé par des diaryléthènes (en suivant la procédure de la Partie 3.2.3.2) (Ech 2), il n'y a aucune trace d'oxydation notable (cf. Figure 3.11). En effet, on n'observe aucune structure fine qui témoignerait de la présence de nickel sous forme oxydée.

Les mesures XPS apportent donc la preuve espérée de l'absence d'oxyde de permalloy sur un échantillon traité et greffé avec des SAMs de diaryléthènes. Nous pouvons donc conclure que l'acide glycolique permet bel et bien d'éliminer l'oxyde de permalloy en surface et que la boîte à gants ainsi que le transfert de l'échantillon empêchent l'échantillon de se réoxyder.

3.2.3.4 Validation de la procédure de greffage des molécules

Différentes techniques s'offrent à nous au laboratoire pour valider le greffage des molécules sous forme de SAMs sur un métal. La spectroscopie XPS en fait partie mais il existe aussi une technique plus directe, facile et efficace: la mesure d'angle de goutte.

3.2.3.5 Angle de goutte

La mesure d'angle de goutte fait généralement office de première caractérisation pour vérifier que le greffage a bien eu lieu. Elle vise à déposer environ $10\mu L$ d'eau distillée grâce à une micropipette sur un substrat et à mesurer grâce à un goniomètre l'angle formé entre la tangente à la goutte et le substrat. Le principe de cette technique tient au fait qu'en fonction de la nature hydrophile ou hydrophobe du substrat, la tension de surface de la goutte ne sera pas la même. Généralement les substrats métalliques ou ferromagnétiques qu'on utilise sont de nature hydrophile. Lorsqu'une goutte est déposée à leur surface, elle a tendance à s'aplatir (cf. Figure 3.12a). Quant aux molécules de diaryléthènes, elles sont dotées d'un groupements terminal carboné qui est par nature hydrophobe. Les interactions répulsives font en sorte de minimiser la surface de contact entre la goutte et le substrat, faisant adopter à la goutte une forme plus sphérique (cf. Figure 3.12b). La différence mesurée entre un angle de contact sur un substrat métallique vierge ou greffé indiquerait donc que les molécules se seraient bien greffées au substrat.

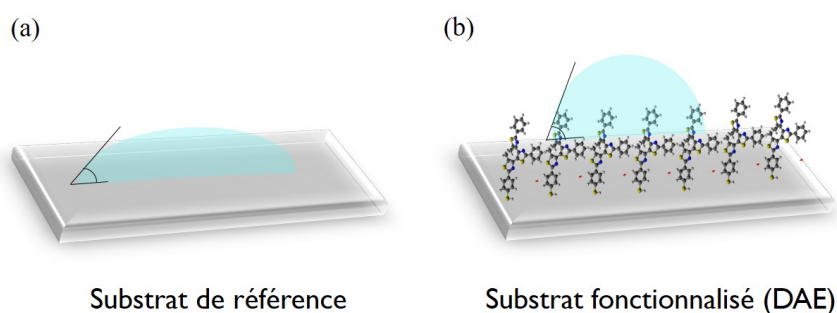


Figure 3.12: Schéma représentant les angles de contact mesurés sur un échantillon de référence (a) et sur un échantillon sur lequel ont été greffées des SAMs de diaryléthènes (b).

Nous avons greffé des molécules de diaryléthènes (cf. Figure 3.8) sur deux types de substrats préalablement nettoyés: sur du permalloy (NiFe) matériau constitutif de notre électrode inférieure et sur de l'or. Le greffage sur du NiFe nécessite de suivre la procédure sous boîte à gants décrite à la Partie 3.2.3.2 précédente. Pour l'or (surface de référence pour le greffage de thiols), il n'est nullement nécessaire de greffer les molécules sous boîte à gants puisque l'or est inoxydable.

Au		NiFe	
Référence	SAMs ($\pm 2^\circ$)	Référence	SAMs ($\pm 2^\circ$)
50-55°	71°	35-40°	71°

Figure 3.13: Résumé des angles de goutte obtenus sur des substrats de référence d'or et de NiFe et sur des substrats fonctionnalisés avec des SAMs de diaryléthènes.

Nous avons ensuite mesuré les angles de contact sur des substrats d'or et de NiFe à chaque fois en moyennant les mesures de part et d'autre de l'angle de goutte. Les valeurs obtenues ont été recensées dans le tableau de la Figure 3.13 ci-dessus.

La technique d'angle de goutte est sensible aux espèces chimiques se trouvant à quelques Angströms de profondeur de la surface dans la SAM^[114]. Nous pouvons donc comparer les valeurs obtenues pour les diaryléthènes avec d'autres molécules dotées du même groupement phenyl terminal.

Sur un substrat dépourvu de molécules, on mesure des angles de contact inférieurs à 55°, tandis que lorsque les diaryléthènes sont greffées, on peut atteindre des angles d'environ 70°. Les valeurs reportées dans la littérature pour un groupement terminal de type phenyl^{[115][116]} atteignent généralement les 90°. Nos valeurs sont légèrement inférieures à celles mesurées ce qui peut être soit en raison de la présence d'oxyde de surface (mais non détectée par XPS), soit parce que les SAMs fonctionnalisant du permalloy sont légèrement moins denses que celles formées sur de l'or. L'écart en angle mesuré avant et après greffage confirme toutefois que les molécules de diaryléthènes se greffent à la surface de l'or et du NiFe et que très probablement, le groupement thioacétate a pu être déprotégé durant le greffage en solution laissant place au groupement thiol de par sa grande affinité avec les métaux.

Nous nous sommes préalablement assurés par des mesures XPS que le permalloy ne présente pas de traces d'oxyde à l'issue du greffage (cf. Partie 3.2.3.3). La prochaine étape sera de s'assurer que les diaryléthènes sous forme de SAMs se soient bien greffées au substrat.

3.2.3.6 XPS au seuil 2p du soufre

Etant donné que le soufre est l'un des atomes constitutifs de la molécule de diaryléthène, nous avons mesuré l'échantillon 2 (Ech 2 cité dans la Partie 3.2.3.3 précédente) au seuil 2p du soufre. Le signal mesuré à la Figure 3.14 confirme bien la présence des molécules de diaryléthènes à la surface du NiFe. De plus, on constate qu'il peut être ajusté à l'aide de 4 pics (lorentziens:gaussiens) différents. Les pics sont en fait regroupés par paire (les orange et les bleus). Le décalage en énergie entre les deux pics d'une même paire correspond au décalage spin-orbite entre les électrons des niveaux $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. On peut interpréter la présence de 2 paires de pics comme relative à deux types de liaisons dans lesquelles le soufre serait impliqué différemment. Comme l'environnement chimique joue un rôle primordial dans la mesure des énergies des pics, il serait donc légitime de penser que la position du soufre dans la molécule puisse conduire à un léger décalage dans les énergies de liaison mesurées, et donc dans les pics nécessaires à l'ajustement. En effet, en observant la structure de la molécule,

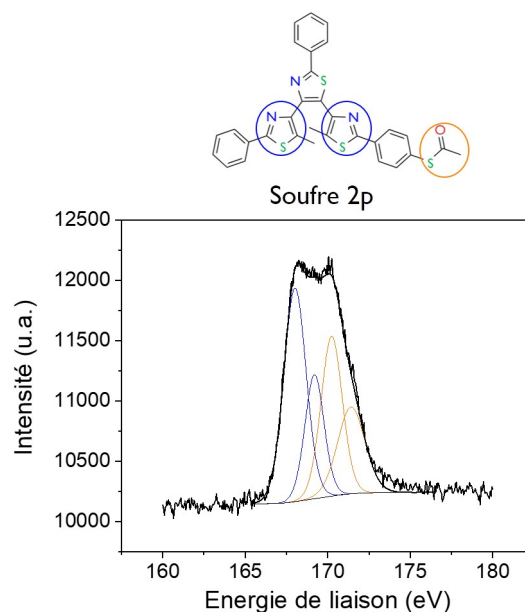


Figure 3.14: Spectre XPS au seuil 2p du soufre pour l'échantillon DAE forme ouverte. En haut de l'image, sont entourés les deux environnements du soufre qui pourraient être à l'origine des deux paires de pics nécessaires à l'ajustement. Dûs à des effets de charges, le spectre est décalé vers les hautes énergies.

on s'aperçoit que le soufre peut soit appartenir aux cycles thiazoles (entourés en bleu dans la Figure 3.14) soit au groupement thioacétate au niveau du groupe d'accroche (entouré en orange dans la Figure 3.14). Ces deux différentes positions du soufre pourraient être interprétées comme les deux contributions des 2 paires de pics nécessaires à l'ajustement du pic principal.

D'un autre côté, une des spécificités qu'offre l'XPS est qu'à partir de l'aire des pics, on est capable de déterminer la stœchiométrie des différents éléments les uns par rapport aux autres. En se basant sur la structure de la molécule de diaryléthènes, on dénombre 3 atomes de soufre pour 31 atomes de carbone, ce qui mène à un ratio de $\frac{C}{S} = 7.75$. Or, en faisant le calcul, on tombe sur un rapport égal à 6.7 assez proche mais sous entendant un manque de carbone. Ceci peut s'expliquer par le fait que le signal d'XPS mesuré est atténué sur toute la longueur de la molécule.

L'essentiel des mesures d'XPS réalisées sur les SAMs de diaryléthènes est d'étudier chimiquement la surface de NiFe greffée avec des molécules de diaryléthènes. En plus d'avoir permis de valider la procédure de gravure de l'oxyde de permalloy par l'acide glycolique sous boîte à gants (cf. Partie 3.2.3.2), cette technique a permis d'attester de la présence des molécules de diaryléthènes à la surface du métal.

3.2.4 Croissance de l'électrode supérieure de cobalt (Etape d)

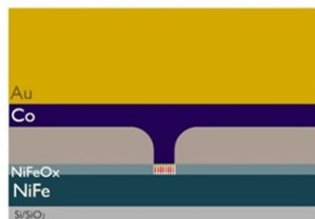


Figure 3.15: Schéma représentant l'étape qui suit la fonctionnalisation des nanotrous et qui consiste à les recouvrir d'une électrode supérieure de cobalt capée à l'or.

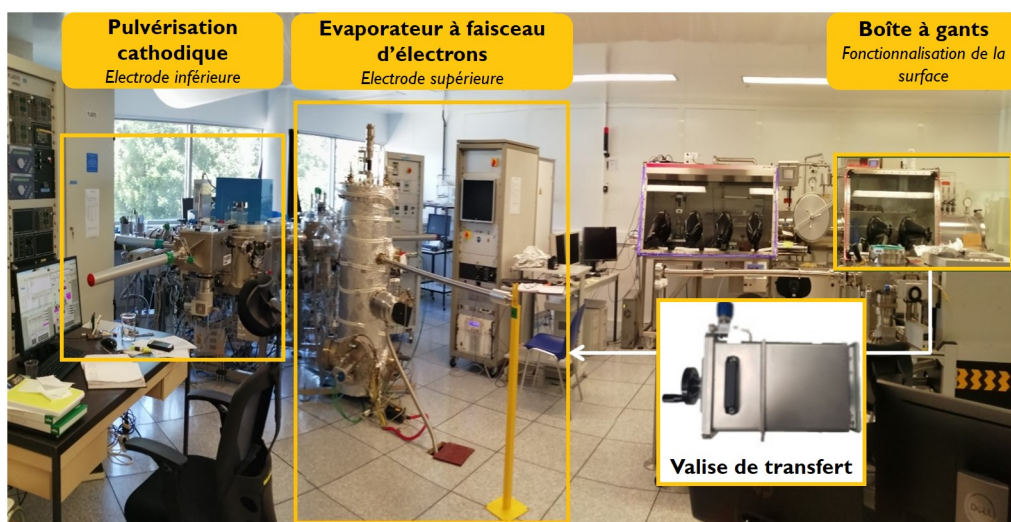


Figure 3.16: Photographie de la salle d'élaboration sous atmosphère contrôlée dans laquelle on aperçoit à la fois une boîte à gants permettant le traitement en surface des échantillons et le bâti de métallisation comprenant une pulvérisation cathodique et un évaporateur à faisceau d'électrons. Pour empêcher toute oxydation, le transfert de la boîte à gants vers le bâti de dépôt s'effectue grâce à une valise de transfert.

Revenons-en au procédé de fabrication de nos MTJs. A l'issue de l'étape c, les molécules se sont assemblées sous forme de SAMs au sein des nanotrous. Il s'agit à présent de les recouvrir de métal qui joue le rôle d'électrode supérieure. L'échantillon est alors transféré de la boîte à gants vers le sas du bâti d'évaporation métallique sous vide à l'aide d'une valise de transfert étanche. Celle-ci maintient l'atmosphère de la boîte à gants empêchant ainsi la réoxydation du permalloy (cf. Figure 3.16). La technique d'évaporation par faisceaux d'électrons (ou *Electron-Beam Evaporation*) fonctionne grâce à un filament de tungstène mis sous haute tension. Celui-ci émet un faisceau d'électrons envoyé vers la cible (dévié par un champ magnétique) sublimant ainsi le métal qui se dépose alors sur le substrat. C'est une technique "plus douce" que la pulvérisation cathodique puisque dans ce cas, c'est un effet thermique qui provoque l'évaporation des atomes émis par les cibles.

Ils se déposent donc sur les couches de molécules avec une énergie plus faible (quelques meV) que

s'ils avaient été déposés par pulvérisation cathodique (accélérés par une différence de potentiel avec une énergie de l'ordre de l'électron-Volt). Les atomes de cobalt et d'or se déposent sur l'échantillon après avoir parcouru environ 50cm de distance, ce qui leur permet de perdre une partie de leur énergie lors du parcours. On dépose ainsi une couche de 20nm de cobalt sur laquelle on fait croître environ 80nm d'or pour éviter que le cobalt ne s'oxyde (couche de *capping*).

3.2.5 Vérification de l'absence d'oxydation de l'électrode supérieure de cobalt

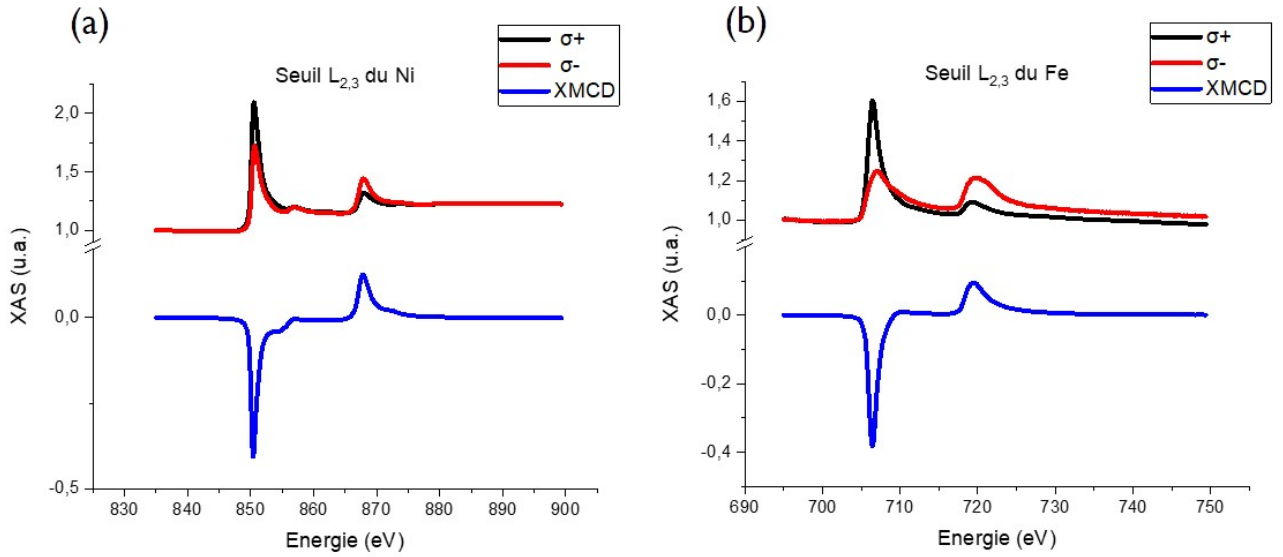
3.2.5.1 XAS et XMCD aux seuils Ni, Fe et Co

Afin de vérifier que l'électrode supérieure de cobalt ne subisse pas d'oxydation lors du transfert de l'échantillon de la boîte à gants vers le bâti d'évaporation, nous avons procédé à des analyses complémentaires de spectroscopies XAS (*X-Ray Absorption Spectroscopy*) et XMCD (*X-Ray Magnetic Circular Dichroism*). Ces mesures sont réalisées au synchrotron Soleil sur la ligne DEIMOS équipée d'une source de lumière polarisée circulairement sur une gamme d'énergie allant de 260 à 2500eV. A la différence de l'XPS, le XAS et l'XMCD ont la particularité d'être parfaitement adaptés à l'étude des propriétés à la fois électriques et magnétiques des matériaux. Une couche de 20nm de NiFe est fonctionnalisée par des SAMs de molécules DAE2 (après traitement à l'acide glycolique suivant la procédure décrite à la Partie 3.2.3.2). La couche est ensuite recouverte de 2nm de cobalt et 2nm cappés à l'aluminium(2nm) déposées toutes deux par évaporation, après transfert de l'échantillon de la boîte à gants vers le sas de l'évaporateur. La couche de Co/Al est assez fine de sorte à pouvoir être à la fois continue (et empêcher la diffusion d'atomes d'oxygène) et permettre de collecter un maximum de photoélectrons en sortie.

Les spectres sont acquis aux seuils L_2 (électrons de l'orbitale $2p_{\frac{1}{2}}$) et L_3 (électrons de l'orbitale $2p_{\frac{3}{2}}$) des atomes de Ni, du Fe (électrode inférieure) et de Co (électrode supérieure). Ces deux seuils correspondent à la dégénérescence de l'état $2p$ en $j=1/2$ et $j=3/2$ respectivement en fonction du couplage parallèle ou antiparallèle des moments magnétiques orbital et de spin. Les trois spectres (a), (b) et (c) de la Figure 3.17 sont associés respectivement au nickel, au fer et au cobalt. Les spectres en haut de chacun de ces graphes (en rouge et noir) sont les spectres XAS réalisés pour les polarisations circulaires droite et gauche de la lumière en mode TEY (*Total Electron Yield*) à incidence normale à 2T et 4.2K. Comme nous l'avons déjà montré par nos analyses XPS (cf. Partie 3.2.3.3), le nickel ne présente aucune trace d'oxydation. L'absence de structures fines dans le spectre du fer indique la nature métallique du fer. Dans le spectre (c), on présente l'analyse pour l'ensemble de la structure avec une électrode supérieure de cobalt. En (d), sont superposés le spectres du cobalt issu de la moyenne des deux polarisations droite et gauche, avec le spectre d'un échantillon de cobalt oxydé. A l'inverse de ce dernier, l'absence de structures fines dans le cas de notre échantillon, atteste une fois de plus le fait que le transfert de l'échantillon de la boîte à gants vers le bâti d'évaporation se fait de façon bien étanche.

Quant aux spectres en bleu dans les parties inférieures de graphes (a), (b), (c), ce sont les spectres XMCD qui sont obtenus en faisant la différence des deux spectres noir et rouge de XAS correspondant. Un signal non nul est mesuré pour le Ni, le Fe et le Co confirmant ainsi leur nature ferromagnétique.

Electrode inférieure (NiFe)



Electrode supérieure (Co)

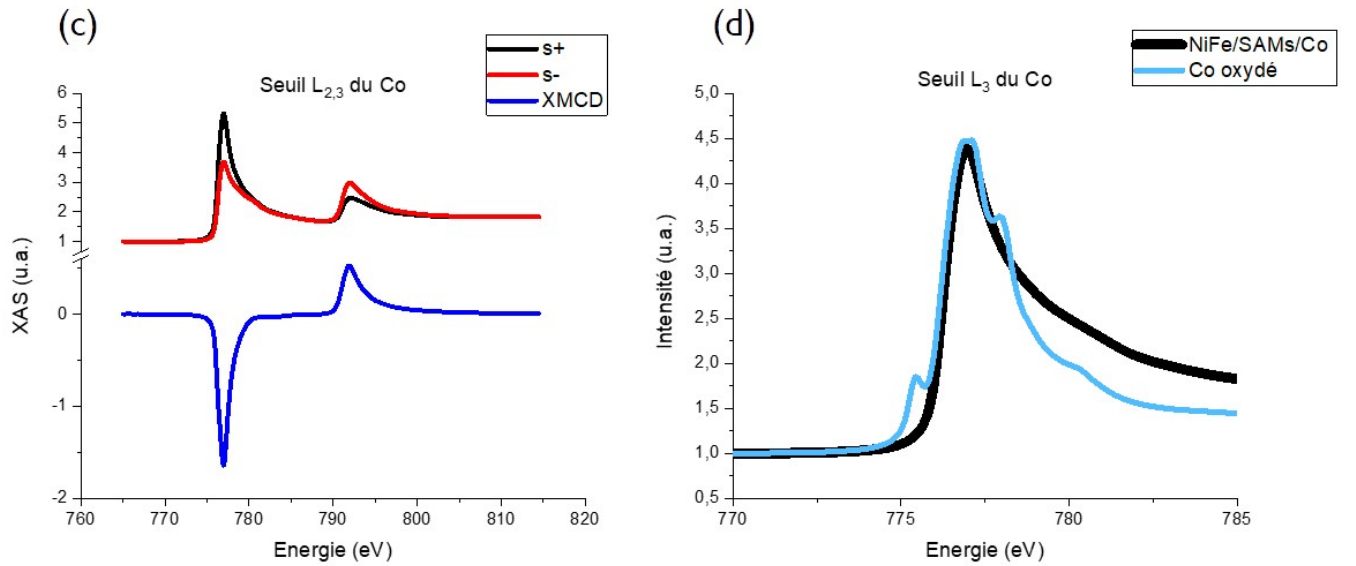


Figure 3.17: Spectres XAS et XMCD au seuil du Ni (a), Fer (b) et Co (c) d'un échantillon de NiFe(20nm)/DAE2 (SAMs)/Co(2nm)Al(2nm). En noir et rouge sont tracés les spectres XAS pour les polarisations circulaires droite et gauche respectivement, en bleu les spectres XMCD. En (d) est tracé en noir le spectre au seuil L_3 du Co superposé avec celui du cobalt oxydé en bleu.

3.2.6 Définition des contacts (Étape e)

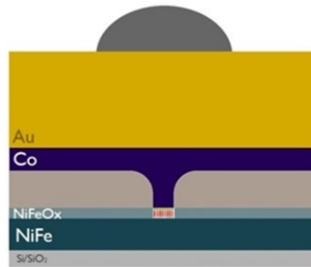


Figure 3.18: Schéma représentant l'étape de recouvrement des contacts avec une goutte d'*epoxy* avant de passer à la gravure pour les isoler les uns des autres.

Poursuivons à présent la procédure de fabrication. Nous nous étions arrêtés à l'issue du dépôt de notre électrode supérieure de cobalt cappée à l'or (étape d). A ce stade, toutes les jonctions sont connectées entre elles. L'objectif à présent consiste à isoler les jonctions les unes des autres en éliminant la couche de Co/Au entre chacune d'elles.

Pour ce faire, nous allons placer des points d'une résine *epoxy* bi-composant au sommet des jonctions à l'aide d'une très fine pointe métallique tout en s'aidant d'un microscope optique. Des points de l'ordre de 1 mm de diamètre sont alors obtenus au centre des marques réalisées par lithographie. Ils recouvrent ainsi les trous nanométriques et servent de masque de gravure afin de protéger les jonctions de l'élimination de l'électrode supérieure lors de la gravure du cobalt et de l'or.

On procède à la gravure (étape (e) Figure 3.3) dans un bâti d'IBE (*Ion Beam Etching*) qui consiste à bombarder la surface d'un échantillon avec des ions d'argon. Les atomes gravés sont récoltés par un spectromètre de masse SIMS (*Secondary Ion Mass Spectrometry*), permettant ainsi de mesurer la composition élémentaire des atomes arrachés de l'échantillon. Il permet ainsi de suivre en temps réel l'évolution de la gravure. Dans la Figure 3.19 est illustré le signal en provenance du SIMS qui recense le nombre de coups par seconde pour le cobalt et l'or tout au long du processus de gravure.

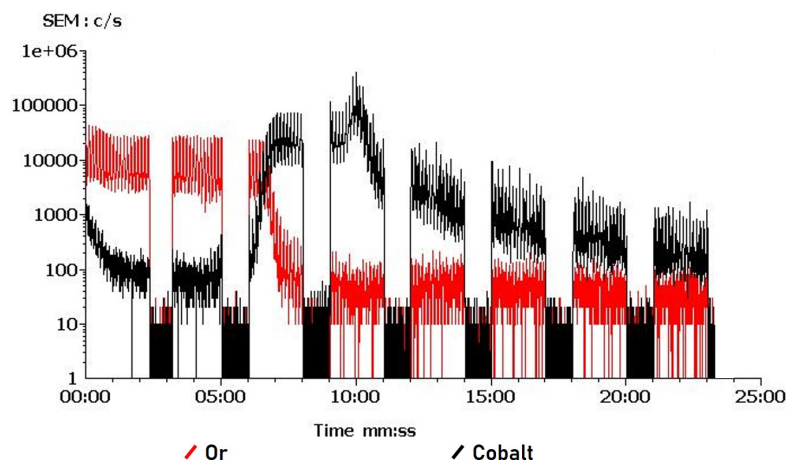


Figure 3.19: Nombre de coups détectés par le spectromètre de masse (SIMS) et mesurés en temps réel pour les atomes de cobalt et d'or.

À l'issue de cette étape, les jonctions sont désormais isolées électriquement les unes des autres. La dernière étape en vue sera celle de câbler chaque jonction sur une puce.

3.2.7 Câblage de l'échantillon sur la puce (Etape f)

Avant d'être mesuré, l'échantillon est collé avec de la résine sur une puce recouverte d'or sur laquelle vont être connectées les différentes jonctions. La Figure 3.20 montre une photo de l'échantillon après câblage.

Pour connecter l'électrode inférieure, on gratte l'échantillon au niveau du bord afin d'éliminer la résine et révéler le permalloy en dessous. On y place ensuite une goutte de laque d'argent conductrice. Deux gouttes d'*epoxy* sont ensuite placées l'une sur le permalloy et l'autre sur l'un des *pads* que l'on relie par un fil d'or. Généralement (et comme on peut le voir à la Figure 3.20), deux électrodes inférieures sont connectées à deux bords de l'échantillon dans le but de s'assurer avant les mesures que le courant passe bien par l'électrode inférieure de NiFe. Celle-ci ainsi connectée, il restera à connecter les jonctions au reste des *pads*. Le nombre de *pads* étant limité, il est possible de sélectionner les jonctions ayant une résistance comprises entre 1KOhm et 1GOhm grâce à une testeuse sous pointe en appliquant une tension de 20mV entre l'électrode de NiFe et chaque jonction. De par leur fragilité, les jonctions tunnel ne peuvent pas être câblées en utilisant une câbleuse classique. Pour se défaire des contraintes mécaniques, nous contactons les jonctions une à une entièrement à la main. De la même façon que pour l'électrode inférieure, les contacts s'effectuent en déposant un point de résine epoxy sur la jonction à câbler et l'autre sur un *pad* de la puce. Des fils d'or d'un diamètre de $50\mu\text{m}$ sont sélectionnés avec une longueur correspondante à la distance entre la jonction et le *pad*.

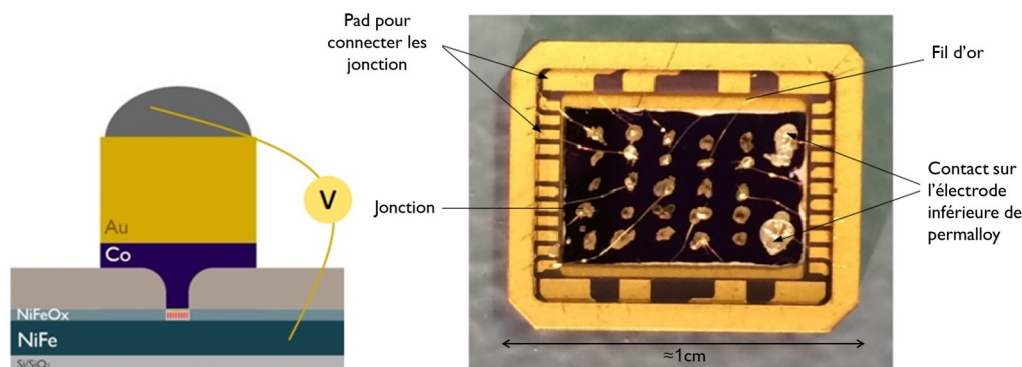


Figure 3.20: (Gauche) Schéma de l'échantillon après le câblage des jonctions. (Droite) Photographie prise de l'échantillon à la fin du processus de fabrication. Le substrat est collé sur une puce recouverte d'or sur laquelle les jonctions sont câblées grâce à des fils d'or.

Maintenant que toutes les jonctions sont connectées, l'échantillon est désormais prêt à être mesuré. Une photographie de l'échantillon final est représentée à la Figure 3.20.

3.2.8 Conclusion

Dans cette partie, nous avons suivi étape par étape la fabrication de notre dispositif tunnel MTJ à base de SAMs de diaryléthènes. En détaillant l'enchaînement des étapes de la Figure 3.3 présentée en début de chapitre, nous avons parcouru les étapes du dépôt de l'électrode inférieure, de la conception des nanocontacts, du greffage des molécules et enfin du dépôt de l'électrode supérieure. Enfin nous avons évoqué la gravure IBE pour la définition de jonctions séparées les unes des autres avant de passer à leur câblage sur la puce d'or.

Des caractérisations régulières ont été effectuées entre les différentes d'étapes de fabrication (XPS, angle de goutte, XAS et XMCD). Elles nous ont permis de vérifier trois éléments principaux:

- La validation du procédé de gravure en solution en boîte à gants visant à éliminer l'oxyde de permalloy afin de récupérer la surface. Parallèlement, la vérification que le transfert de l'échantillon de la boîte à gants vers un autre bâti via la valise de transfert ne conduise pas à une réoxydation.
- La vérification que les SAMs de diaryléthènes se greffent bien sur une électrode de permalloy traitée pour en éliminer la couche d'oxyde.
- La vérification que le transfert de la boîte à gants au bâti d'évaporation via la valise de transfert est bien étanche et n'entraîne pas l'oxydation de l'électrode de cobalt.

La procédure détaillée dans ce chapitre a servi à la fabrication d'une partie des échantillons mesurés durant la thèse. Le chapitre suivant portera sur la caractérisation électrique des jonctions ainsi que sur l'étude de leurs propriétés de magnéto-transport.

Chapitre 4

Magnéto-transport sur des MTJs de diaryléthènes

Maintenant que la fabrication des MTJs à base de diaryléthènes a été décrite, nous pouvons passer à leurs caractérisations. Dans ce chapitre, nous allons étudier les propriétés électriques des jonctions ainsi que leurs propriétés sous champ magnétique. Nos mesures ont permis de mettre en évidence une diversité d'effets de magnétorésistance ayant pour origine différents couplages entre les molécules et les électrodes. Nous en expliciterons quelques exemples que nous relierons au modèle de la spin-interface précédemment décrit. Des effets anisotropes ont également pu être observés et étudiés à la fois dans des MTJs et dans des jonctions ne comportant qu'une seule électrode ferromagnétique. Au cours du chapitre, nous établirons différentes statistiques concernant les caractéristiques électroniques et magnétiques des jonctions (pour les deux isomères DAE1 et DAE2 et pour leurs formes ouverte et fermée respectives).

4.1 Instrumentation et méthode de mesure

La Figure 4.1 représente un schéma du cryostat utilisé pour l'ensemble des mesures de transport qui seront présentées dans ce chapitre. Il s'agit d'un cryostat *Oxford Instruments* pouvant générer des champs magnétiques jusqu'à 7T. Il permet également d'effectuer des mesures allant de 300K à 1.4K par un système de refroidissement à l'hélium liquide. Le cryostat est relié à un dispositif électronique permettant de mesurer des signaux de très faibles amplitudes (de l'ordre de la dizaine de fA). Comme représenté dans la Figure 4.1, une première source de tension DC impose une tension continue et une seconde source de tension AC impose simultanément une tension alternative sinusoïdale d'amplitude pouvant aller de 0.1 à 20mV à une fréquence de l'ordre de quelques Hz. Ces différences de potentiel sont additionnées et appliquées aux bornes de nos jonctions. En sortie, le courant est amplifié (au niveau de l'amplificateur de courant voir Figure 4.1) pour augmenter le rapport signal-sur-bruit puis converti (au niveau du convertisseur courant/tension) en une tension à deux composantes. La première composante de tension continue est lue par un premier nanovoltmètre. La seconde composante alternative, d'amplitude beaucoup plus faible, est détectée par un lock-in avant d'être lue à son tour par un second nanovoltmètre.

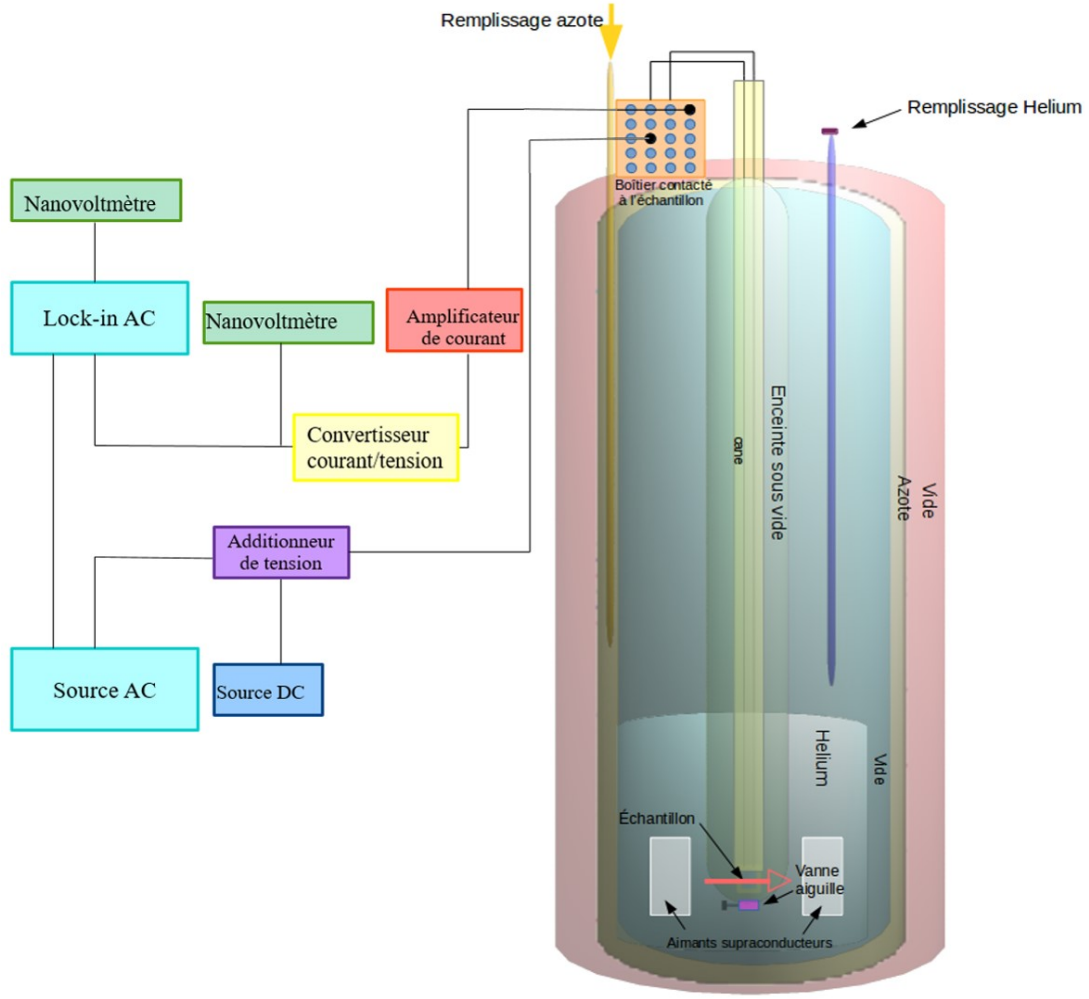


Figure 4.1: Représentation schématique du cryostat utilisé et du dispositif de mesure.

L'intérêt de ce montage électronique peut être expliqué par la décomposition du courant obtenu en une série de Taylor au voisinage de la tension appliquée (V_D): [\[117\]\[118\]\[119\]](#)

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

$$I(V_D + V_A \cos \omega t) = I(V_d) + \left. \frac{dI}{dV} \right|_{V_D} V_A \cos(\omega t) + \frac{1}{4} \left. \frac{d^2 I}{dV^2} \right|_{V_D} V_A^2 (1 + \cos 2\omega t) + \dots \quad (4.2)$$

La réponse en courant continu $I(V_d)$ permet de tracer directement les courbes I-V classiques pour étudier le transport tunnel. Le lock-in intervient quant à lui dans la détection de la réponse en courant alternatif à V_A , paramétré pour détecter un signal lié à la fréquence ω ou 2ω . L'équation [4.2](#) s'écrit en développement de Taylor avec deux composantes alternatives:

- La composante $\left. \frac{dI}{dV} \right|_{V_D} V_A \cos(\omega t)$ à la fréquence ω proportionnelle à la dérivée première du courant. La mesure du signal associé permet d'obtenir la courbe de conductance $G(V)$.

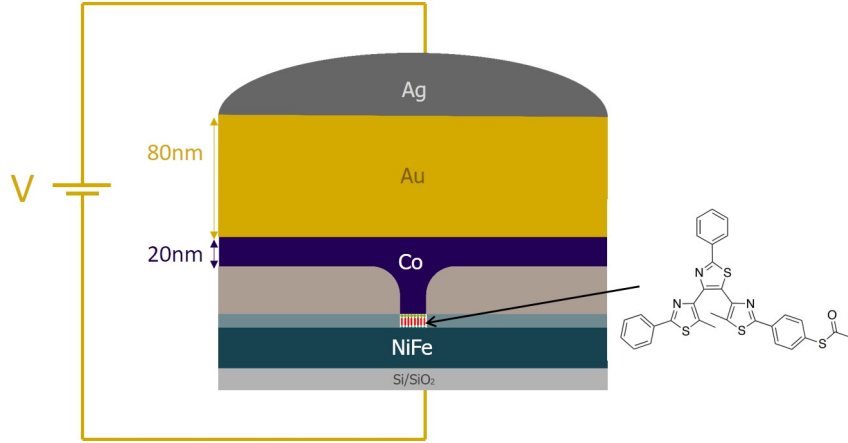


Figure 4.2: Schéma rappelant la structure de MTJs dont la fabrication a été décrite au chapitre précédent.

- La composante $\frac{1}{4} \frac{d^2 I}{dV^2} \Big|_{V_D} V_A^2 (1 + \cos 2\omega t)$ à la fréquence 2ω proportionnelle à la dérivée seconde du courant. La mesure de cette valeur permet d'obtenir un spectre d'IETS (*Inelastic Electron Tunnel Spectroscopy*), qui représente une méthode sensible aux vibrations moléculaires.

Grâce à ce montage, il est donc possible de mesurer simultanément avec une grande sensibilité les courbes $I(V)$ et les courbes $G(V)$ ou IETS associées. Ces dernières nécessitent la détection de signaux de très faibles amplitudes, et ne peuvent pas être obtenues numériquement en calculant simplement les dérivées première et seconde du courant.

Outre ces mesures de transport électrique, nous présenterons également dans ce chapitre des mesures de transport dépendant du spin (ou magnéto-transport). Celles-ci consistent à mesurer la résistance électrique aux bornes des jonctions tout en faisant varier le champ magnétique dans le plan de l'échantillon (courbes $R(H)$). Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice placée de part et d'autre de l'échantillon (cf. Figure 4.1). Nous rappelons la structure des MTJs: NiFe/DAE (SAMs)/Co faisant l'objet des mesures de ce chapitre.

4.2 Résultats de caractérisation électrique

Dans la partie suivante, nous nous intéresserons aux mesures de transport électrique ($I(V)$, $G(V)$ et courbes d'IETS) qui serviront à la compréhension des mécanismes de transport tunnel dans les jonctions NiFe/DAE/Co (cf. Figure 4.2).

4.2.1 Caractéristiques courant-tension

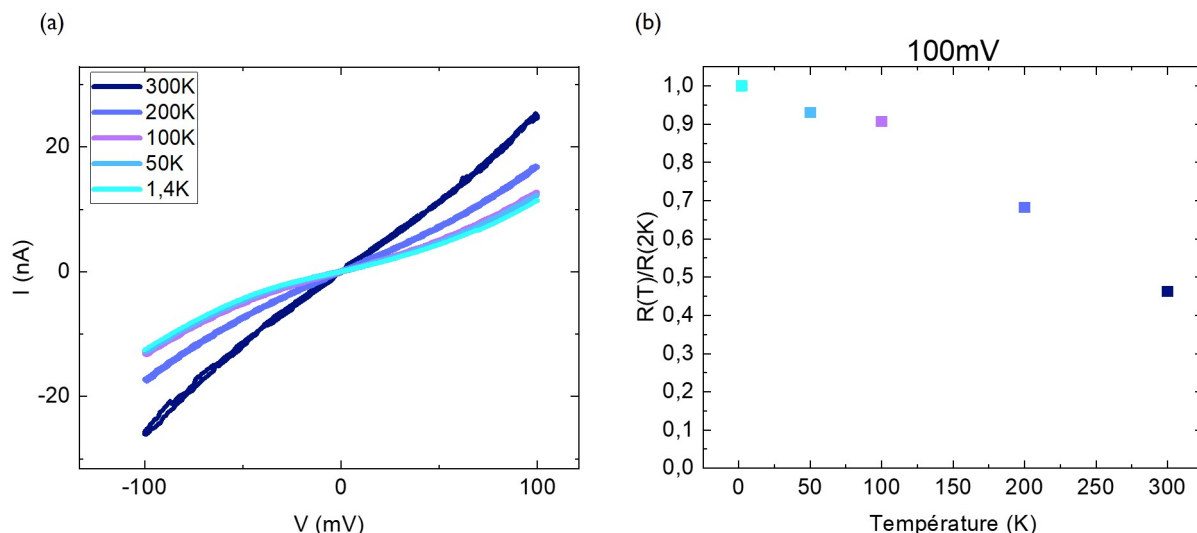


Figure 4.3: (a) Caractéristiques I-V d'un échantillon de NiFe/DAE/Co mesuré à des températures allant de 2K à 300K. (b) Graphe représentant les valeurs de résistances à 100mV normalisées par rapport à celle à 2K aux différentes températures.

Une des premières mesures réalisée généralement pour caractériser des MTJs est la mesure de courbes de courant-tension ou $I(V)$. La Figure 4.3a présente différentes courbes $I(V)$ mesurées à des températures allant de 300K à 2K. On constate tout d'abord l'allure non-linéaire des courbes. De plus, on peut remarquer à la Figure 4.3b que la différence de résistance extraite des courbes à 100mV ne dépasse pas 40% en passant de 2K à 300K. Sur l'axe des ordonnées est représenté le rapport entre la résistance mesurée à une température donnée et la résistance à 2K. La non-linéarité des courbes $I(V)$ ainsi que la faible variation relative des valeurs de résistances en fonction de la température constituent les caractéristiques spécifiques d'un transport tunnel direct dans les jonctions.

Une deuxième caractéristique qui découle de la non-linéarité des courbes $I(V)$ est l'allure parabolique des courbes de conductance $G(V)$. Ce comportement est observé à la Figure 4.4 et témoigne à son tour du passage du courant par effet tunnel. Nous pouvons constater que la courbe de $G(V)$ mesurée à 1.4K présente des structures fines qui peuvent être attribuées à la présence de niveaux moléculaires localisés à proximité du niveau de Fermi. En jouant sur la tension appliquée aux bornes de la jonction, il serait donc possible de sonder ces niveaux. La courbe de conductance illustrée à la Figure 4.4b n'est pas représentative de tous les contacts mesurés. Certaines jonctions ne présentent

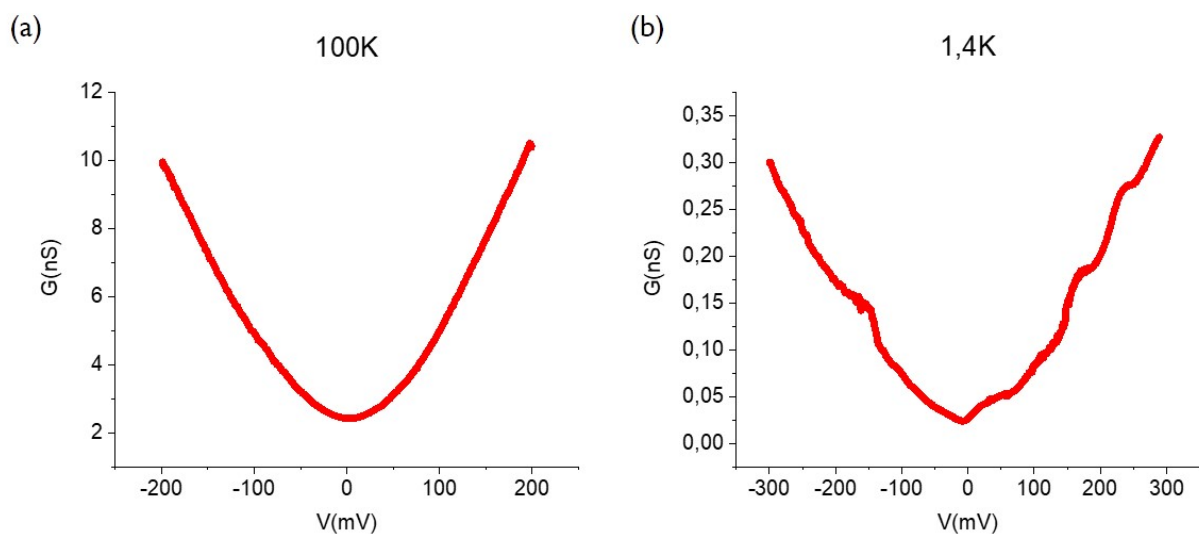


Figure 4.4: Courbes de conductance en fonction de la tension mesurées sur une jonction NiFe/DAE/Co à 100K en (a) et à 1.4K en (b).

pas autant de structures fines à basses température comme on peut l'observer sur la courbe de conductance mesurée à 1.4K à la Figure 4.5a. Différents profils de courbes $G(V)$ témoignent du fait que le transport électrique par effet tunnel peut varier d'une jonction à l'autre. Ceci peut s'expliquer par différents couplages entre les molécules et le métal qui conduisent à des niveaux moléculaires plus ou moins éloignés du niveau de Fermi des électrodes.

Nous avons cherché à comparer nos résultats avec ceux obtenus précédemment au laboratoire sur des jonctions similaires de NiFe/SAMs/Co à base d'alcanethiols⁵¹ et d'oligophényles⁵². Nous pouvons constater que le signal obtenu pour une jonction à base de biphényldithiol (cf. Figure 4.5c) est très asymétrique et présente de nombreuses structures fines. A contrario, pour une MTJ à base d'alcanethiols, la courbe $G(V)$ est très lisse sans structures fines (cf. Figure 4.5b). Ces différentes caractéristiques peuvent s'expliquer par le fait que les diaryléthènes tout comme les oligophényles sont formés par des doubles liaisons (cycles aromatiques). Celles-ci permettent une délocalisation électronique plus importante et une réduction de la taille du gap HOMO-LUMO par rapport aux chaînes d'alcanes isolantes (cf. Chapitre 2, Partie 2.3). Des niveaux moléculaires plus proches du niveau de Fermi sont donc beaucoup plus probables que pour les alcanethiols (dotées uniquement de liaisons simples C-C et donc d'un plus grand gap HOMO-LUMO).

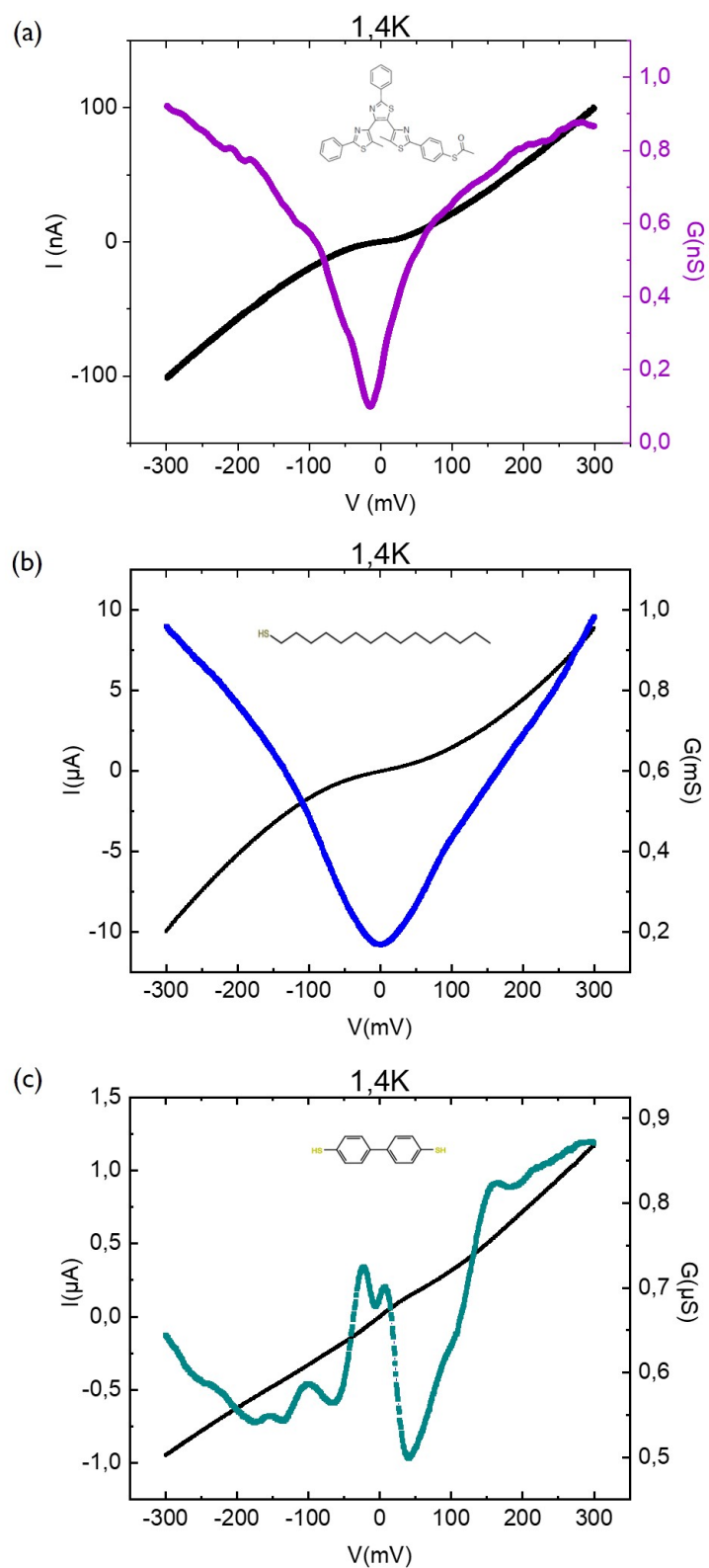


Figure 4.5: Courbes $I(V)$ et $G(V)$ mesurées dans le cas d'une jonction (a) de NiFe/DAE/Co, (b) de NiFe/alcanethiols/Co et (c) de NiFe/biphenyldithiols/Co, toutes trois mesurées à 1.4K.

4.2.2 Quelle est l'origine des structures fines ?

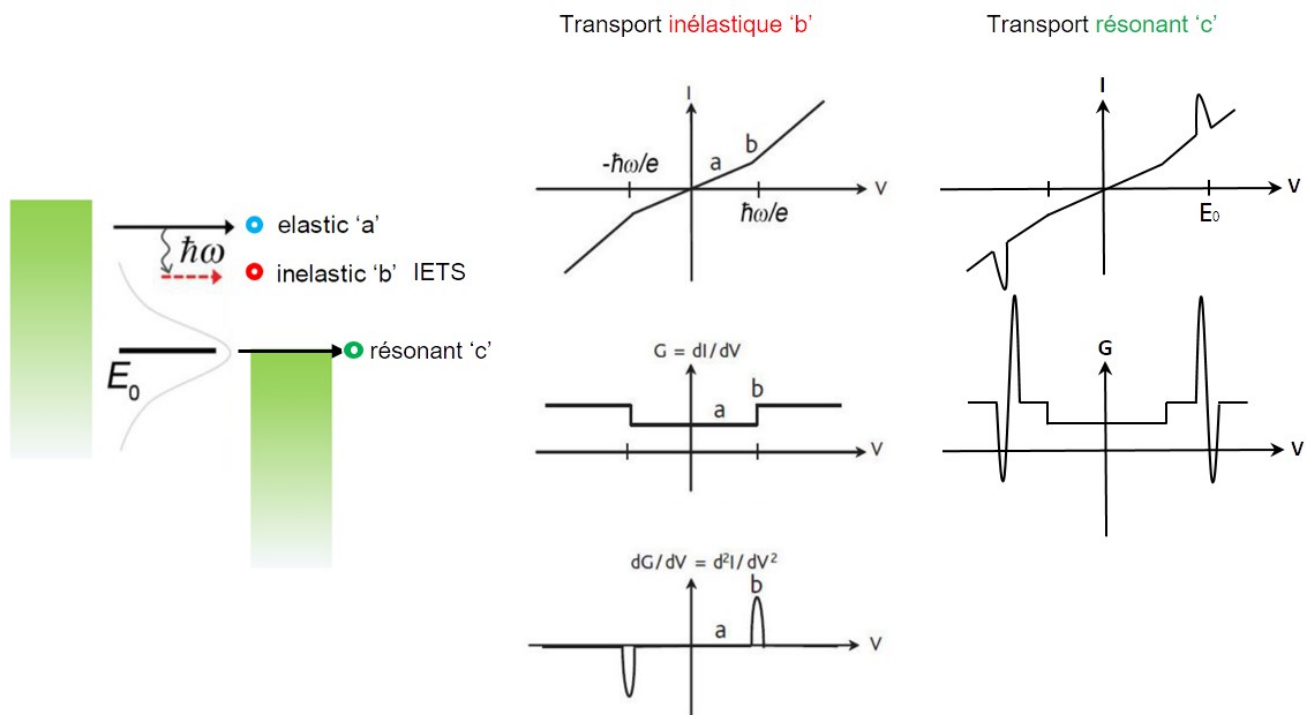


Figure 4.6: (Gauche) Diagramme d'énergie d'une jonction tunnel associé à différents phénomènes de transport: élastique 'a', inélastique 'b' à une énergie $\hbar\omega$ et résonnant 'c'. (Droite) Courbes $I(V)$, $G(V)$ et IETS associées au transport inélastique et résonnant. Une modification du transport se répercute par l'observation de pics dans le signal $G(V)$ et IETS. Adapté de [\[120\]](#)

Deux hypothèses principales entrent en jeu pour l'explication de ces structures fines. Il peut soit s'agir de niveaux moléculaires proches du niveau de Fermi (et donc accessibles en faisant varier la tension) soit s'agir de vibrations moléculaires qui pourraient être directement excitées par la tension aux bornes de la jonction. Nous avons explicité ces deux cas en nous aidant de la Figure [4.6](#).

Alignement de niveaux

La Figure [4.6](#) représente (entre autres) la situation suivant laquelle un niveau moléculaire est aligné avec le niveau de Fermi de l'une des électrodes (transport résonnant 'c'). En effet, lorsqu'une tension est appliquée aux bornes de la jonction, un niveau moléculaire se trouvant dans la gamme de tensions sondées se déplace pour se rapprocher progressivement du niveau de Fermi de l'électrode. Le niveau peut s'aligner avec ce dernier jusqu'à devenir résonant: le passage du courant tunnel en est ainsi facilité. Le courant augmente alors jusqu'à atteindre un pic. Aussitôt atteint, il chute ensuite traduisant le fait que le niveau moléculaire ne se trouve plus aligné avec le niveau de Fermi de l'électrode. Cet effet donne lieu à ce qui communément appelé le la NDR (*Negative Differential Resistance*) ou Résistance Différentielle Négative. [\[121\]\[122\]](#)

Détection des vibrations moléculaires

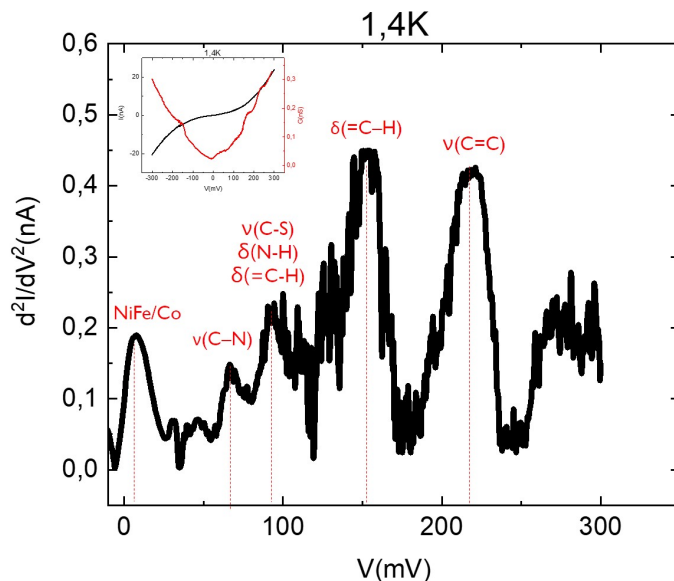


Figure 4.7: Spectre IETS d'une jonction présentant des structures fines. Les différentes vibrations sont attribuées suivant les données de la littérature (cf. tableau de la Figure 4.8). Les courbes $I(V)$ et $G(V)$ associées à la courbe d'IETS sont représentées en insert.

La deuxième hypothèse qui pourrait justifier l'apparition de ces structures fines est l'excitation de vibrations aux interfaces et dans la barrière tunnel lors du passage du courant. Pour en citer les principales, on peut évoquer les vibrations moléculaires et l'émission de magnons au niveau des électrodes.

La Figure 4.6 illustre un diagramme d'énergie d'une jonction associé (entre autres) à une excitation inélastique d'un mode dans la barrière. Celle-ci se traduit par l'ouverture d'un nouveau canal de transport qui augmente la conductance lorsqu'un mode est excité. Cette augmentation est associée à l'apparition d'un pic dans le signal de dérivée seconde du courant (IETS).

L'IETS ou *Inelastic Electron Tunnel Spectroscopy* est particulièrement adaptée pour l'identification et l'étude de toutes sortes de phénomènes inélastiques dans une jonction tunnel.^{[123][124][125]} C'est une méthode très sensible qui permet de sonder de très faibles quantités de matière. L'observation de pics dans les spectres mesurés pourrait ainsi confirmer que des molécules sont bien présentes dans la barrière et que le passage du courant tunnel s'effectue bien à travers elles. Bien entendu, cette technique comprend aussi la détection de potentiels niveaux résonants^[126] qui provoqueraient une augmentation locale de l'amplitude des signaux de conductance et d'IETS.^{[127][128]} Dans la Figure 4.7 est illustrée la mesure d'IETS associée à la courbe de conductance en insert. La courbe d'IETS témoigne de la présence de plusieurs pics présents dans la gamme d'énergie allant de 0 à 300mV. Puisqu'ils peuvent être associés à des modes de vibrations spécifiques des molécules (cf. tableau de la Figure 4.8), ils témoignent du fait que le transport électronique se fait bien à travers elles.

Energies IETS mesurées dans nos jonctions (mV)	IETS ^{1,2,3} SERS ⁴ (mV)	Assignment	Occurrence dans des jonctions NiFe/oligophényles/Co (%)	Occurrence dans des jonctions NiFe/DAE/Co (%)
5-12	-	NiFe/Co	84,20%	83,30%
15-25	21	ν (Métal-S)	68,40%	50%
35-75	60-75	ν (C-N)	84,20%	91,70%
75-100	82, 100-110	ν (C-S), γ (C-H), γ (C-C-C) ν (C-S) δ (N-H) δ (=C-H)	94,70%	58,30%
110-125	-	-	42,10%	33,40%
130-145	133,136,146	ν (C-C)	52,60%	50%
150-195	186, 165-180	δ (C-H), ν (C-C) ν (C-N)	52,60%	75%
195-210	196, 209, 209	ν (C=C)	42,10%	50%
>240	250-265	Harmoniques δ (=C-H) ν (C-H) ν (C=C)	57,80%	33,40%

Figure 4.8: Tableau représentant les différentes gammes de tensions des pics observés sur 12 spectres d'IETS ainsi que leurs correspondances avec les données de la littérature désignées par les chiffres 1,2,3 associées à ¹²⁹,¹⁰⁹,¹³⁰ respectivement. 4 correspond à des données obtenues lors de cette thèse par SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) sur les mêmes diaryléthènes que celles greffées dans nos jonctions. Sont également représentés les pourcentages d'occurrence des différents pics dans 19 jonctions NiFe/oligophényles/Co⁵² et dans 12 de nos jonctions à base de diaryléthènes NiFe/DAE/Co. ν désigne un mode d'étirement d'une liaison, γ et δ des modes de torsion hors du plan et dans le plan respectivement.

Lors de l'étude de nos jonctions, nous avons réalisé une dizaine de spectres d'IETS. Pour chacun d'eux, nous avons recensé les énergies des pics majoritairement observés. Nous les avons répertoriés dans le tableau de la Figure 4.8 en les comparant avec des données de la littérature. Nous n'avons trouvé que très peu de littérature sur des systèmes de diaryléthènes analysés par IETS. D'autre part les résultats de la littérature sont en grande majorité obtenus sur des substrats d'or. Nous nous sommes intéressés à 3 systèmes qui sont: des jonctions à cassure de diaryléthènes¹⁰⁹, des jonctions à base d'oligophényles⁵² (comportant des cycles aromatiques que l'on retrouve dans les diaryléthènes) et des jonctions verticales à base d'anthraquinone¹³⁰ (comportant des groupements azotés à l'instar de nos molécules). Nous nous sommes également référés à des mesures par spectroscopie Raman (SERS *Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) réalisées durant cette thèse sur les mêmes diaryléthènes.

Dans le tableau de la Figure 4.8, on retrouve des correspondances entre la plupart des vibrations observées dans nos jonctions et dans celles à base de molécules comportant des groupements proches des nôtres. Des pics à des énergies proches sont également observés par spectroscopie Raman sur

les mêmes molécules de diaryléthènes (notamment sur les gammes [130-145]mV et [195-210]mV). Cette observation permet de certifier que le passage du courant tunnel se fait bien via les molécules. En se basant sur la littérature, les différents pics mesurés peuvent être attribués à divers modes de vibrations. A certaines énergies (5-12mV), on identifie la signature des magnons associés aux électrodes ferromagnétiques (NiFe/Co) et à plus haute énergie à celle des molécules à travers les modes d'étirement d'une liaison (ν) ou les modes de torsion hors du plan (γ) et dans le plan (δ). De plus, nous pouvons constater que la plupart des pics observés dans nos jonctions l'ont été également dans les jonctions de NiFe/oligophényles/Co mesurées lors de la thèse précédente^[52]. En effet, les diaryléthènes comportent aussi des cycles aromatiques caractéristiques des oligophényles.

Les résultats présentés dans cette partie montrent que les diaryléthènes peuvent être intégrées dans des MTJs en tant que barrière tunnel. En effet, la mesure de courbes $I(V)$ non-linéaires et de $G(V)$ paraboliques sont le premier indicateur pour nous le confirmer. Ensuite, la mesure des modes de vibration par IETS (en correspondance avec des mesures de SERS) indique bien que le courant tunnel passe bien à travers la barrière tunnel de diaryléthènes. Sûrs de ces acquis, nous allons pouvoir étudier à présent leurs propriétés de transport dépendant du spin dans les jonctions.

4.3 Transport dépendant du spin

La suite de ce chapitre sera dédiée aux mesures de magnétotransport dans nos jonctions. Des études en température et en tension ont été réalisées sur différentes jonctions pour en étudier les caractéristiques (des jonctions greffées avec les deux isomères DAE1 et DAE2 et leurs formes ouverte et fermée respectives ont été mesurées). Le modèle de la spinterface sera invoqué pour nous aider à interpréter l'effet que produisent différents couplages entre les molécules et le métal sur les propriétés de magnétotransport des jonctions.

4.3.1 Mesure de magnétorésistance dans les MTJs à base de DAE

Afin d'étudier si le courant tunnel mesuré précédemment est polarisé en spin, nous avons procédé à des mesures de résistance en fonction du champ magnétique. Pour ce faire, celui-ci est appliqué dans le plan des électrodes sur une gamme allant de 200mT à -200mT suffisante pour saturer l'aimantation des deux électrodes dans l'état parallèle.

A la Figure [4.9](#), nous présentons des résultats de magnétorésistance obtenus sur deux dispositifs différents : à gauche sur une MTJ à base de diaryléthènes greffées sous forme ouverte et à droite sur une autre jonction à base de diaryléthènes greffées sous forme fermée. A notre connaissance, c'est la première fois qu'un signal de TMR est observé dans des MTJs à base de molécules "actives" (dans notre cas les diaryléthènes). On observe un clair signal de magnétorésistance tunnel marqué par deux états de résistance (un état de résistance minimum dans l'état parallèle à saturation et un état de résistance maximum dans l'état antiparallèle). L'amplitude des signaux dans les deux cas est de l'ordre de la dizaine de pour cent.

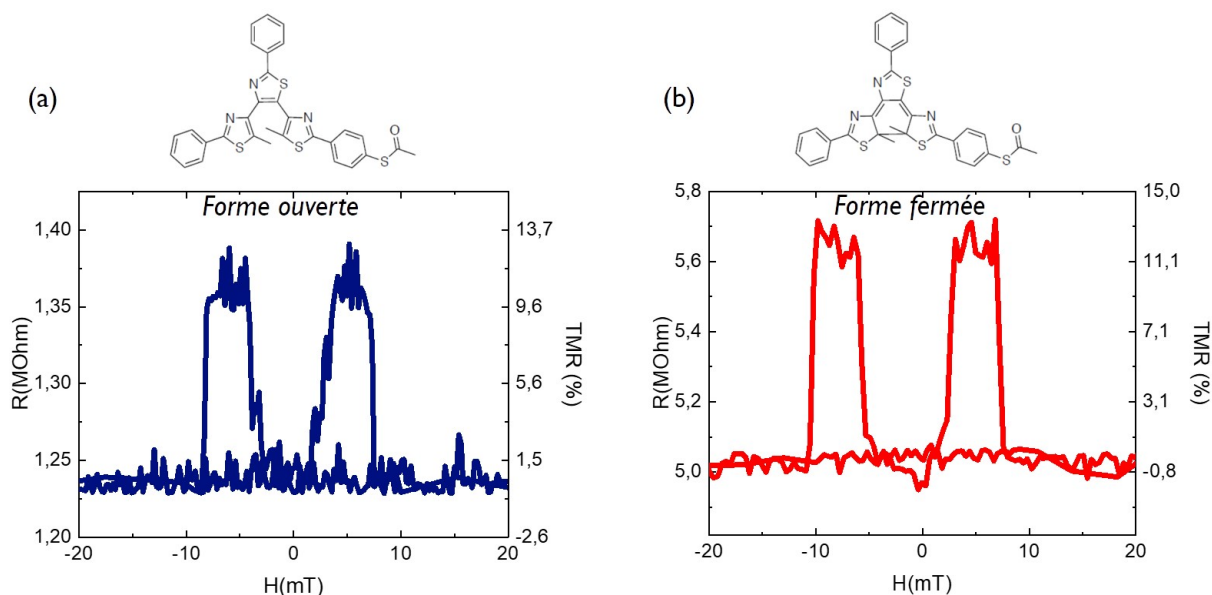


Figure 4.9: Courbes de magnétorésistance mesurées à 100K dans le cas de deux MTJs fabriquées pour l'une en greffant des diaryléthènes sous forme ouverte (a) et l'autre sous forme fermée (b).

On ne cherchera pas ici à comparer ces courbes du point de vue des valeurs de résistance, puisqu'il s'agit là de la mesure de contacts différents. En effet, la résistance de chaque contact dépend à la fois de la taille des nanotrous et du couplage entre les molécules et la surface. Il n'est donc pas évident de dresser une conclusion sur la conductivité des jonctions dans une forme ou dans l'autre.

Etude en température

Sont illustrés à la Figure [4.10](#) des signaux de TMR à 50K, 100K, 200K, 250K et 290K mesurés pour une tension de 20mV. Nous pouvons constater que les signaux restent plutôt stables en faisant varier la température. Un signal de l'ordre de 3.5% est même mesuré à température ambiante (290K)! Ces résultats constituent donc la preuve que le transport tunnel dépendant du spin s'effectue bien à travers la barrière de diaryléthènes, et ce, de manière remarquable jusqu'à température ambiante. Pour obtenir ce résultat, il aura donc fallu adresser les deux problématiques principales précédemment évoquées, qui sont:

Le greffage des SAMs sans oxyde à l'interface. Dans le cas où des traces d'oxyde auraient subsisté au niveau de l'électrode ferromagnétique de NiFe, sa polarisation en spin aurait été perdue rendant impossible la mesure d'un signal de TMR. A la lumière de ces résultats, nous pouvons conclure que le traitement à l'acide glycolique permet donc l'élimination de la couche oxydée de permalloy.

La minimisation des risques de courts-circuits. Lors de l'utilisation de molécules, il y a le risque que lors du dépôt de l'électrode supérieure, une partie du métal s'infiltre à travers la barrière tunnel court-circuitant ainsi la jonction. Ceci est encore plus vrai pour les molécules de diaryléthènes qui présentent un encombrement stérique plus grand que les chaînes alcanes précédemment utilisées. Il

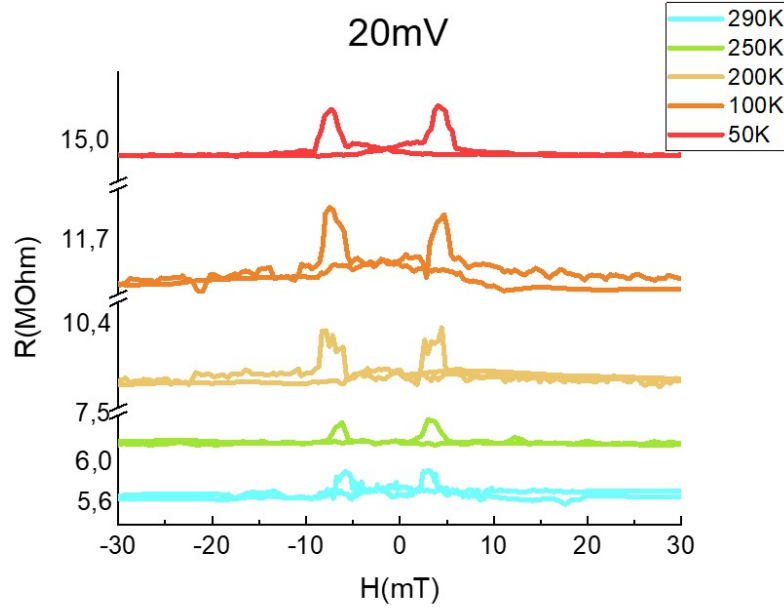


Figure 4.10: Courbes de magnétorésistance obtenues de 50K à 290K pour un échantillon NiFe/DAE1/Co.

y avait donc un risque de courts-circuits dans la jonction très élevé (de par l'espacement entre les molécules). Au final, cela n'a pas été le cas et la taille du trou réalisé par lithographie laser a permis de limiter ces courts-circuits.

Afin de se rendre compte de la proportion de jonctions aptes à présenter des signaux de TMR, nous présentons des histogrammes à la Figure 4.11. On y a recensé le nombre de jonctions totales mesurées pour chaque forme de diaryléthènes. Ensuite ont été comptabilisées les jonctions présentant la preuve d'un transport tunnel ($I(V)$ non-linéaires) et la présence de signaux de magnétorésistance en général (TMR) et au-dessus de 200K ($\text{TMR} > 200\text{K}$). On constate que pour les DAE1, seules 31% des jonctions présentent des $I(V)$ non-linéaires, 15% des signaux de TMR et 9% des signaux de TMR $> 200\text{K}$. Pour les DAE2, 38% des jonctions présentent des $I(V)$ non-linéaires, 23% des signaux de TMR et 15% des signaux de TMR $> 200\text{K}$. On constate ainsi que pour 2/3 des jonctions présentant de la TMR, que ce soit pour les DAE1 ou les DAE2, celle-ci persiste à des températures supérieures à 200K. Ces pourcentages nous indiquent que l'obtention de signaux de TMR n'est pas uniquement reliée à la mesure d'un comportement tunnel (puisqu'elle nécessite en plus une bonne qualité des interfaces). Néanmoins, ils montrent qu'il est possible de mesurer un bon pourcentage de signaux à des températures supérieures à 200K (au-delà de 2/3 des jonctions).

Dans la partie suivante, nous présenterons différents comportements de TMR qui ont été mesurés à basses températures (50K et 100K). Comme ceux-ci s'observent dans les deux formes de diaryléthènes (ouverte et fermée), nous ne ferons pas de distinction à ce sujet. Néanmoins afin d'avoir une vision d'ensemble sur les résultats de la thèse, nous présenterons en fin de partie une statistique des comportements de magnétorésistance observés pour chaque forme indépendamment.

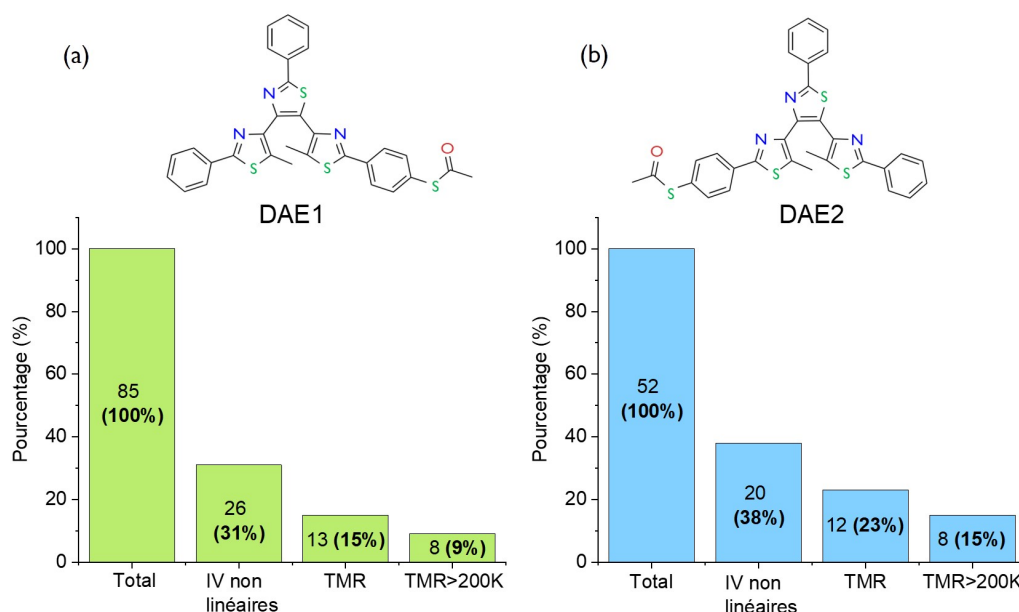


Figure 4.11: Histogrammes présentant une statistique sur l'ensemble des 137 jonctions mesurées (85 DAE1 et 52 DAE2). Sont indiqués le nombre de contacts (et les pourcentages en gras) totaux, et ceux présentant des I(V) non-linéaires, des signaux de TMR et des signaux de TMR au-dessus de 200K, en fonction de l'isomère choisi.

4.3.2 Une variété de signaux magnétorésistifs...

Dans le cadre de notre étude, nous avons pu observer différents comportements associés aux signaux de magnétorésistance: de TMR toujours positives à des TMR négatives ou même qui s'inversent en fonction de la tension. Ces différents effets s'expliquent par le couplage entre les molécules et le métal et par l'importance du rôle de la spinterface dans la modification des propriétés dépendantes du spin. Dans cette partie nous en présenterons les principaux cas de figure observés dans nos jonctions.

Cas 1: TMR positive en tension

Dans près de plus de la moitié des jonctions, nous avons mesuré des signaux de TMR positifs en tension. Nous en présentons un exemple à la Figure 4.12a où est tracé le pourcentage de TMR en fonction de la tension sur l'intervalle [-300,300]mV. Ce cas illustre un signal de TMR toujours positif sur la gamme de tensions étudiée et représente plutôt le cas standard des MTJs à barrière inorganique (Al_2O_3 ^[4] et MgO ^[131]). En effet, ces isolants confèrent à la barrière tunnel un profil de barrière de potentiel classique (cf. Figure 4.12b). En s'appuyant sur le modèle de la spinterface, cet exemple suggérerait la présence d'un niveau moléculaire situé relativement loin du niveau de Fermi et de ce fait peu couplé avec les électrodes ferromagnétiques (cf. Figure 4.12b). D'autre part, les mesures de $R(H)$ jusqu'à ± 300 mV témoignent d'une certaine robustesse de nos jonctions. Nous pouvons néanmoins constater une diminution de l'amplitude de TMR avec la tension, communément reportée dans la littérature.^[132,133] Elle correspondrait au fait qu'avec l'augmentation de la tension, de plus en plus de magnons seraient excités induisant ainsi une diminution de la polarisation en spin des électrodes.

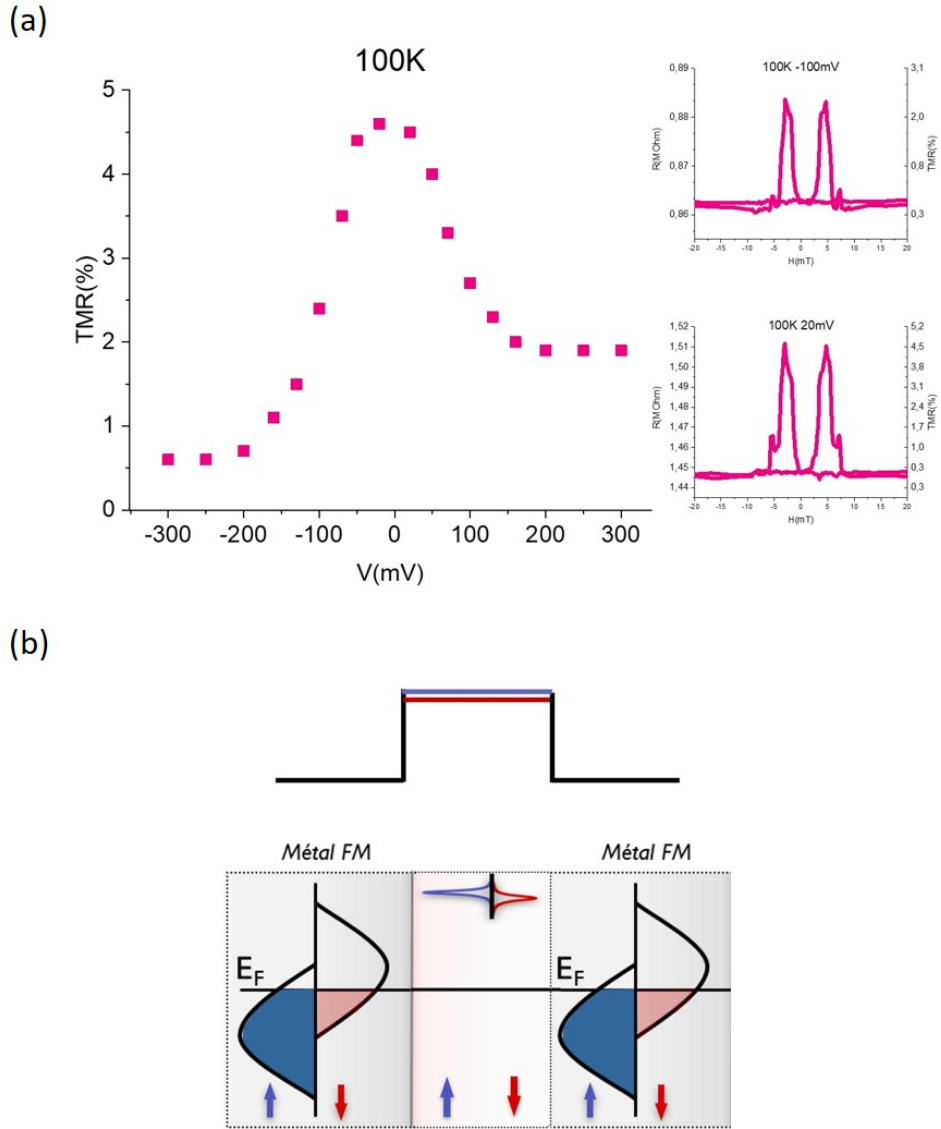


Figure 4.12: (a) Courbe de TMR(V) obtenue à 100K par la mesure de courbes $R(H)$ à plusieurs tensions d'une jonction NiFe/DAE 2/Co. Dans le cas de cette jonction, le signal de TMR reste positif en faisant varier la tension. En (b) sont illustrés deux exemples de courbes $R(H)$ à deux tensions différentes: -100mV en haut et 20mV en bas. (b) Schéma représentant la forme de la barrière tunnel dans le cas d'un niveau moléculaire éloigné du niveau de Fermi des deux électrodes ferromagnétiques.

Exaltation du signal de TMR

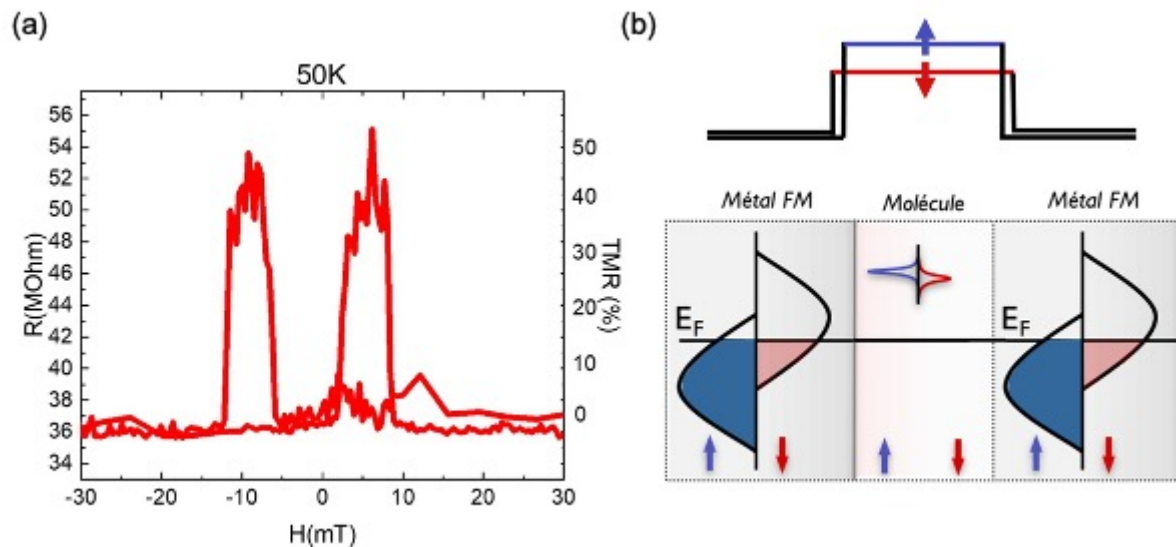


Figure 4.13: (a) Schéma représentant la forme de la barrière tunnel dans le cas d'un niveau moléculaire jouant le rôle de filtre à spins. (b) Courbe de magnétorésistance mesurée sur une jonction NiFe/DAE 2/Co à 20mV et à 50K avec un pourcentage de TMR de 50% dépassant l'estimation prévue par le modèle de Jullière.

Sur une autre jonction, nous avons également été en mesure d'observer un fort signal de TMR atteignant une valeur de 50% à 50K et 20mV (cf. Figure 4.13a). Sachant que les polarisations en spin maximales des électrodes de cobalt et de NiFe sont de 40%, nous aurions dû nous attendre à une valeur de TMR maximale de 38% d'après le modèle de Jullière (cf. Chapitre 1 Partie 1.4.1). Or dans ce cas elle est largement dépassée, ce qui indique que les molécules agissent probablement de façon à augmenter la polarisation en spin de la spinterface par rapport à celles des électrodes ferromagnétiques. Nous pouvons rappeler qu'une exaltation du signal de 300% avait précédemment été observée à 2K dans une jonction LSMO/ Alq_3 (2nm)/Co^[34]. Cet exemple pourrait s'expliquer dans le modèle de la spinterface par un niveau moléculaire jouant le rôle de filtre à spins. Comme on le représente dans la Figure 4.13b, la barrière tunnel pour les spins down est plus faible que pour les spins up. Ceci induit donc un meilleur filtrage des spins down, menant à une augmentation de la polarisation en spins au niveau de la spinterface. Cet cas prouve que des SAMs de diaryléthènes induisent une modification des propriétés de transport du spin. A travers cet exemple, nous avons montré qu'elles peuvent conduire à une exaltation des signaux de TMR jusqu'à atteindre 50%, dépassant ainsi la polarisation en spin des électrodes ferromagnétiques.

Cas 2: Inversion de la TMR avec la tension

Nous avons également pu constater des inversions des signaux de TMR avec la tension. La Figure 4.14a en illustre un exemple. On note la présence de signaux de TMR négatifs en dessous de -20mV et au-dessus de 150mV alors que des signaux positifs sont mesurés entre -20 et 120mV. Cette inversion est également visible dans les courbes $R(H)$ à la Figure 4.14b qui ont été normalisées pour

pouvoir observer le changement de signe de TMR avec la tension. Sont représentées en bleu les courbes de TMR positives (mesurées majoritairement à des tensions positives) et en orange celles de TMR négatives (mesurées majoritairement à des tensions négatives).

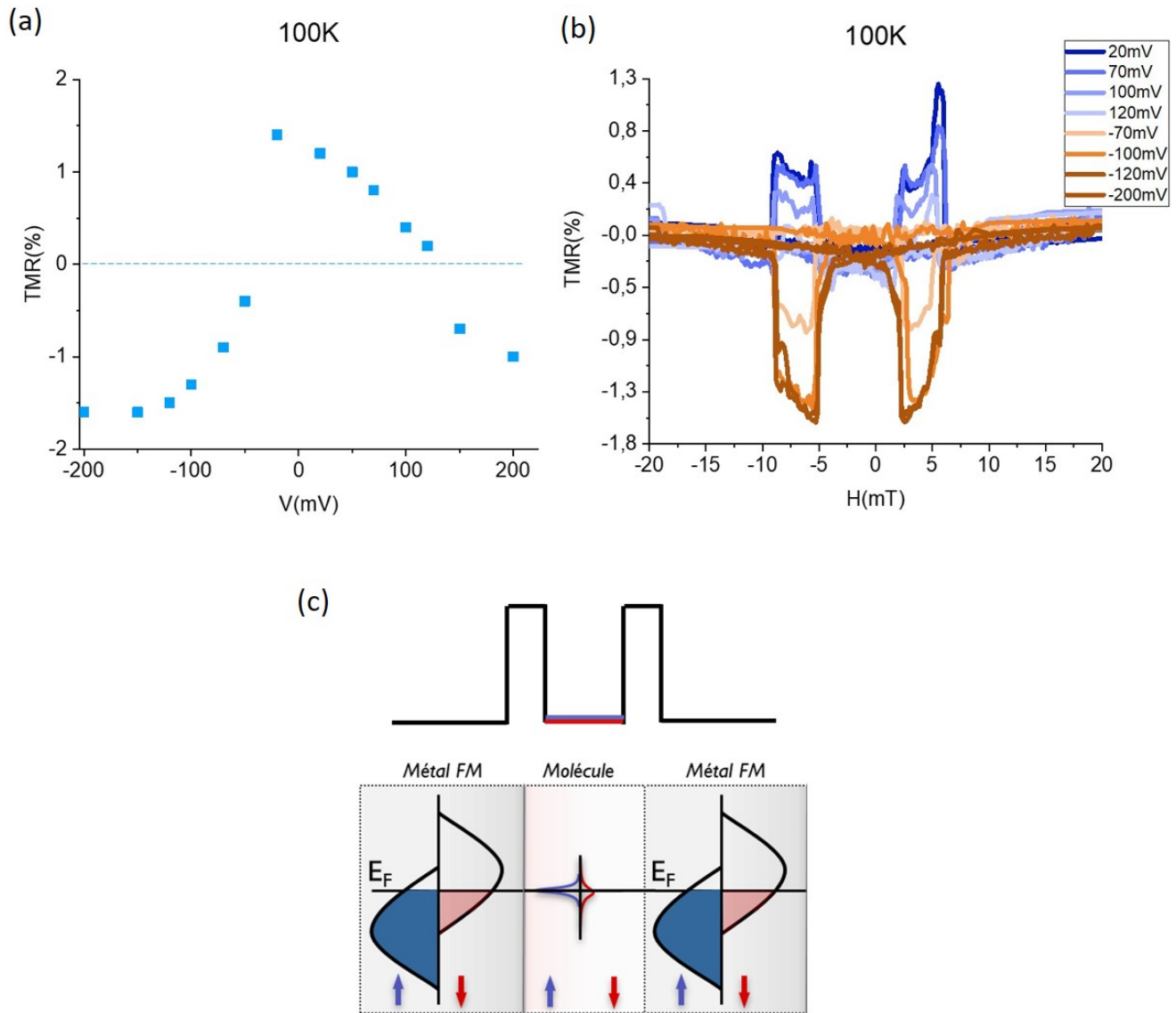


Figure 4.14: (a) Courbe de TMR(V) obtenue à 100K par la mesure de courbes $R(H)$ à plusieurs tensions d'une jonction NiFe/DAE1/Co. Dans ce cas, on constate une inversion de la TMR avec la tension illustrée par les courbes de magnétorésistance (normalisées) enregistrées à différentes tensions en (b). En (c) Schéma représentant la forme de la barrière tunnel dans le cas d'un niveau moléculaire relativement proche du niveau de Fermi des deux électrodes ferromagnétiques.

Précédemment, ce cas d'inversion avait été observé dans des dispositifs tunnel à base de barrière moléculaire d'oligophényles⁵² mais également dans le cas de barrières inorganiques de type Ni/NiO/Co⁴⁹. Dans ce dernier système, l'inversion de la TMR s'explique par la présence d'états localisés à l'interface (possiblement attribuables à des défauts). Avec les diaryléthènes, nous nous attendrions à ce que la présence de cycles aromatiques dans la molécule induise une délocalisation des électrons autour de ces derniers réduisant ainsi le gap de la molécule. Ceci aurait pour effet de

rapprocher les niveaux moléculaires LUMO et HOMO du niveau de Fermi des électrodes, favorisant un plus fort couplage de la molécule avec le métal ferromagnétique. Dans le modèle de la spinterface, ce cas pourrait s'illustrer par la Figure 4.14c. Comme les niveaux moléculaires associées aux deux directions de spin sont proches du niveau de Fermi des électrodes, une faible différence de potentiel aux bornes de la jonction permettrait de sonder les états potentiellement accessibles pour chaque direction de spin.

4.3.3 Statistiques sur nos jonctions

Les trois cas précédemment explicités permettent de rendre compte de la diversité des signaux de TMR mesurés au cours de cette thèse.

Ces résultats confirment avant tout le fait que les diaryléthènes peuvent être intégrées dans des MTJs et jouer le rôle de barrière tunnel isolante. De plus, à l'image d'autres molécules étudiées précédemment au laboratoire (Alq_3 ^[34], alcanethiols^[51], oligophényles^[52]), elles conduisent à des modification des propriétés de transport du spin au niveau de la spinterface qui peuvent se manifester différemment. Ainsi, il a été possible d'observer des effets de magnétorésistance qui sont toujours positifs (potentiellement avec de larges effets de magnétorésistance), ou encore d'autres qui s'inversent avec la tension.

A la Figure 4.15, nous avons représenté des diagrammes représentant les pourcentages de TMR positives et négatives en fonction de la forme (ouverte ou fermée) des molécules de diaryléthènes (les statistiques comprennent à la fois les DAE1 et les DAE2). On remarque que les signaux de TMR positifs sont majoritaires dans les 2 formes (64% et 55% pour les formes ouverte et fermée respectivement). Dans le reste des cas, la TMR est négative ou bien s'inverse en tension. Ces deux comportements reflètent différents couplages des molécules avec les électrodes ferromagnétiques. Ceux-ci pourraient provenir d'une géométrie d'absorption des molécules différente sur le NiFe et du contact des molécules avec l'électrode supérieure de cobalt, toutefois aucune tendance en fonction de la forme ne semble se dégager.

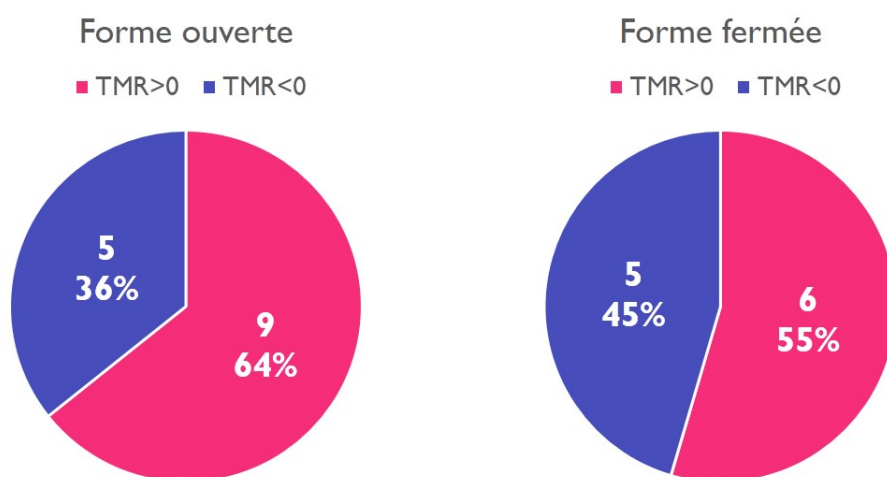


Figure 4.15: Pourcentages de signaux de TMR positifs et négatifs recensés pour 14 jonctions de diaryléthènes greffées en forme ouverte et 11 jonctions en forme fermée.

4.4 Etude angulaire de la TMR

Dans cette dernière partie, nous allons nous intéresser à l'influence de la direction du champ magnétique appliqué sur les signaux de magnétorésistance.

4.4.1 Magnétorésistance tunnel anisotrope (TAMR)

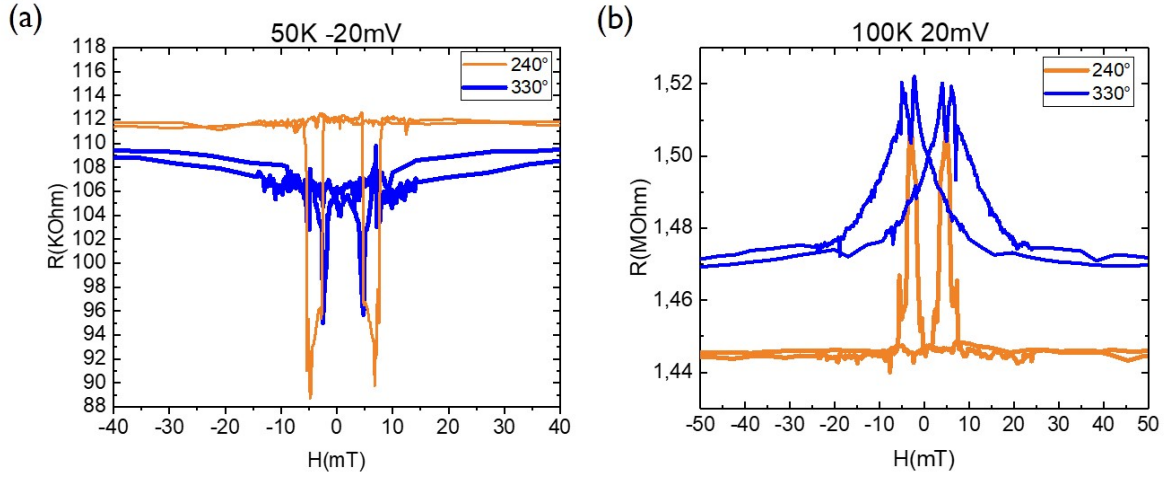


Figure 4.16: Courbes de magnétorésistance mesurées sur deux jonctions différentes, chacune à deux angles différents (**330°** et **240°**). Les deux courbes ont été acquises à des tensions et des températures différentes. En (a), la mesure a été faite sur une jonction NiFe/DAE 1 FO/Co à 50K et -20mV alors qu'en (b) sur une jonction NiFe/DAE2 FF/Co à 100K et 20mV.

Les cas représentés dans la Figure [4.16](#) illustrent deux exemples de courbes $R(H)$ réalisées chacune à deux angles à 90° l'un de l'autre. Les courbes bleues sont obtenues à **330°** et les courbes orange à **240°**. Au premier abord, on constate que les graphes présentent un décalage au niveau des résistances à saturation $100 * \frac{R_{sat(max)} - R_{sat(min)}}{R_{sat(min)}}$ entre les deux angles (de 2.3% pour (a) et 1.7% en (b)). Ce décalage paraît de premier abord surprenant puisque normalement pour un champ de 0.2T, les aimantations des électrodes de cobalt et de permalloy sont saturées. De plus, chaque exemple pris séparément reflète une forme de pics différente pour les deux angles. En (a), pour un angle de **240°**, l'état antiparallèle est bien défini (sur une gamme de 5mT environ) alors qu'à **330°** à contrario les pics sont plus fins et se retournent moins abruptement. En (b), les pics à **330°** semblent se retourner avant zéro et ont une forme moins bien définie qu'à **240°**, ce qui laisse signifier un retournement plus difficile à cet angle. Ces deux différents comportements démontrent que la direction absolue de l'aimantation peut avoir une influence sur les propriétés magnétiques des électrodes.

La magnétorésistance tunnel est un effet qui, comme nous l'avons décrit dans le chapitre introductif, dépend à la fois de la polarisation en spin au niveau de Fermi et de l'orientation respective des aimantations des deux couches magnétiques. Dans ces exemples, il semblerait qu'il y ait un effet dû à l'angle qui s'y rajoute, allant même jusqu'à en modifier les signaux. Dans la partie suivante, nous expliciterons cet effet qui porte le nom de TAMR ou *Magnétorésistance Tunnel Anisotrope* et qui dépend exclusivement de la direction absolue de l'aimantation.

Principe de la TAMR

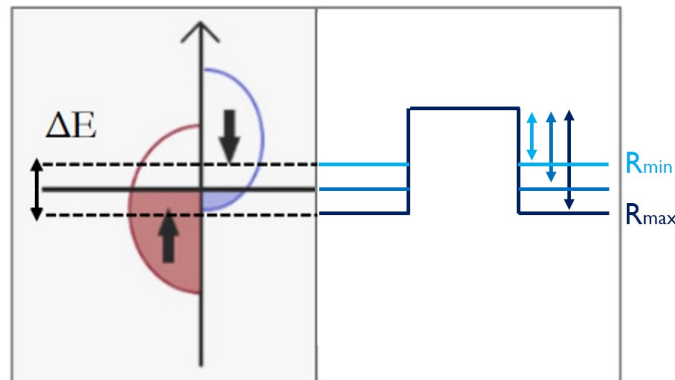


Figure 4.17: Représentation schématique de l'effet de TAMR d'une barrière tunnel couplée à un métal ferromagnétique. La barrière tunnel est représentée par une barrière de potentiel et le métal par les densités d'états associées aux spins up et down. ΔE représente la modification de la position du niveau de Fermi de l'électrode ferromagnétique suite à une modification de la direction de l'aimantation.

Vers le début des années 2000 un signal de magnétorésistance à basse température est mesuré dans une hétérojonction verticale ne comportant qu'une seule électrode ferromagnétique. Les premiers travaux concernent ceux de *Gould et al.*^[135] sur des jonctions de $(Ga, Mn)As/Al_2O_3/Au$ ou encore quelques années plus tard ceux de *Moser et al.*^[136] sur des jonctions de $Fe/GaAs/Au$ en 2007. Tous deux démontrent l'existence de signaux de magnétorésistance similaires à ceux de TMR mais s'y différenciant par le fait qu'ils dépendent de l'orientation de l'aimantation et non de la configuration relative des aimantations (parallèle et antiparallèle) des électrodes dans les MTJs.

L'orientation de l'aimantation et le réseau cristallin sont reliés par le couplage spin-orbite. Ainsi un changement de la direction de l'aimantation de l'échantillon induit un faible décalage des bandes électroniques du métal ferromagnétique (i.e. dans la densité d'états du métal ferromagnétique) représenté par ΔE . Celui-ci amène donc à un changement de la position du niveau de Fermi de l'électrode ferromagnétique et par conséquent à une variation de la hauteur de barrière (cf. Figure 4.17). Le courant passe d'autant plus difficilement que la hauteur de barrière est grande. Sur la Figure 4.17, la barrière la plus claire correspond à celle de plus faible hauteur (associée à un état de résistance minimum). Plus la hauteur de la barrière tunnel augmente et plus la résistance augmente (jusqu'à atteindre un maximum de résistance pour la barrière la plus foncée).

Ainsi pour résumer, il est possible d'observer des signaux de magnétorésistance même dans le cas d'une jonction avec une seule électrode ferromagnétique. Pour ce faire, il suffit de faire tourner l'échantillon par rapport au champ magnétique appliqué, ce qui permettra de sonder les différents états de résistance accessibles. Les effets de TAMR nous concernent directement puisque dans la littérature, ils sont aussi bien répertoriés dans des jonctions à barrière inorganique qu'organique. Un nombre important de publications concerne l'observation de signaux de TAMR que ce soit dans le cas de jonctions à barrière de semi-conducteurs organiques de type PTCDI-C4F7^[137], Alq_3 ^[138], phthalocyanines de cobalt (CoPc)^[139] ou de manganèse (MnPc)^[140], C_{60} ^[141], pentacène^[142] et oligophényles^[52] (les électrodes impliquées dans la fabrication étant soit métalliques soit à base d'oxyde).

4.4.1.1 Mesure d'effets de TAMR dans nos jonctions

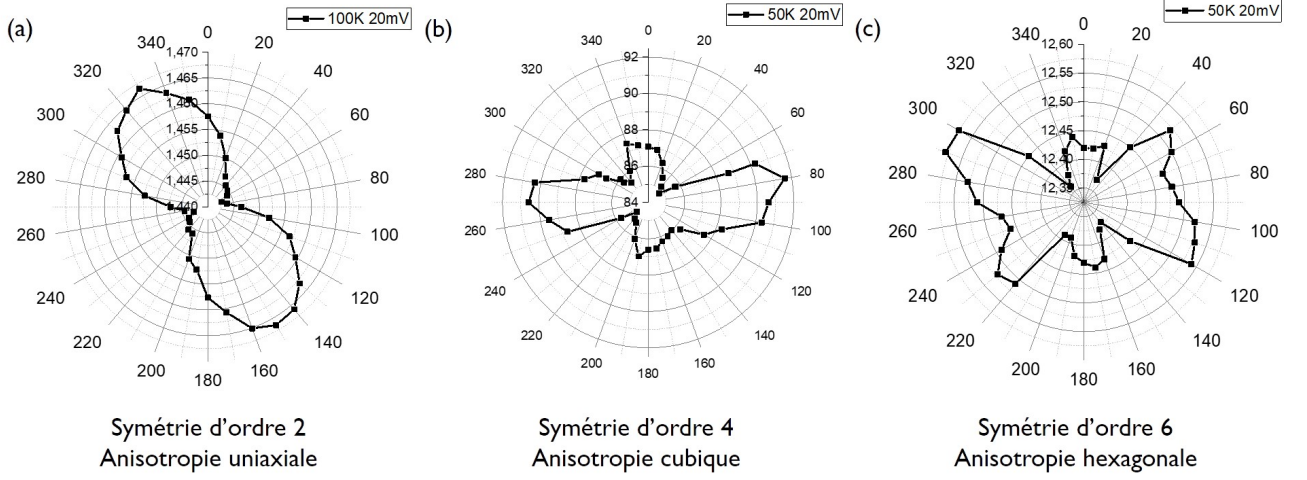


Figure 4.18: Courbes $R(\Theta)$ mesurées à un champ de saturation à 0.2T pour trois jonctions de NiFe/DAE/Co différentes: (a) est mesurée à 100K et 20mV, (b) et (c) sont mesurés à 50K et 20mV. L'échelle de résistances des trois graphes est en $M\Omega$.

Pour étudier les effets de TAMR dans une jonction, il est indispensable de se placer à un champ magnétique qui permette de saturer les aimantations des deux électrodes. Ensuite, on procède à des mesures de résistance en faisant varier l'angle entre le champ magnétique appliqué et l'échantillon. Cette mesure permet de cartographier la résistance à saturation en fonction de l'angle en traçant un plot polaire $R(\Theta)$ et donne une indication sur la forme de l'anisotropie magnétique des contacts. Nous pouvons également préciser que les angles du graphe $R(\Theta)$ ne sont pas représentatifs des directions cristallines de l'échantillon. Dans toutes nos mesures, l'angle à 330° correspond simplement à un alignement de la puce avec le champ magnétique. Trois courbes de $R(\Theta)$ sont présentées dans la Figure 4.18. Elles sont mesurées sur trois jonctions différentes à des températures de 100K en (a) et 50K en (b) et (c). Elles indiquent des profils différents qui sont synonymes de différentes anisotropies des contacts. La forme en deux lobes en (a) révèle une anisotropie de la résistance d'ordre 2, soit uniaxiale. La forme en 4 lobes (d'amplitudes inégales) correspond davantage à une symétrie cubique (d'ordre 4). Enfin en (c), la présence de 6 lobes révèle une symétrie d'ordre 6 (hexagonale). L'écart entre les valeurs de résistance maximale et minimale dans les trois graphes va de l'ordre de un à quelques pour cent. Comme pour un champ à saturation, les électrodes de NiFe et de Co ont leurs aimantations qui sont alignées, cet écart provient exclusivement de l'angle entre la direction de l'aimantation et l'échantillon (i.e. anisotropie magnétocristalline). On a réalisé des mesures $R(\Theta)$ sur un ensemble de 8 jonctions. Une anisotropie uniaxiale a été relevée dans environ la moitié des cas et des anisotropies cubique et hexagonale dans le reste des cas en proportions égales.

La Figure 4.19 permet de schématiser la situation suivant laquelle une modification de la densité d'états impacte les niveaux moléculaires à proximité. L'idée reprend celle de la Figure 4.17 mais en considérant à la place de la barrière tunnel les orbitales moléculaires de spin up et down. On peut remarquer que la position du niveau moléculaire par rapport au niveau de Fermi peut avoir un impact différent sur les effets anisotropes sondés. Si le couplage entre la molécule et le métal ferromagnétique est fort, le niveau moléculaire sera assez proche du niveau de Fermi (cf. Figure

4.19b). Dans ce cas, une modification de la densité d'états du métal de ΔE , se traduirait par une variation de résistance notable. A contrario, dans le cas où le niveau serait plus éloigné du niveau de Fermi (cf. Figure 4.19a), un faible décalage en angle, ne jouerait que très peu sur les propriétés d'injection des électrons dans la barrière moléculaire.

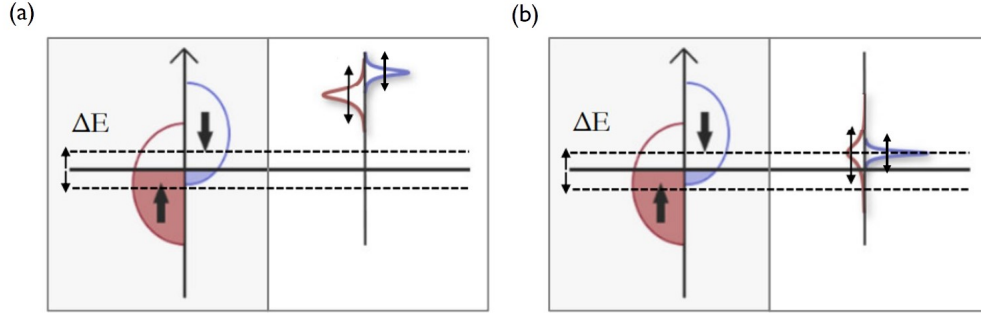


Figure 4.19: Représentation schématisée de la position d'un niveau moléculaire couplé aux densités d'états d'un métal ferromagnétique, lorsque le niveau est éloigné du niveau de Fermi (a) et lorsqu'il en est proche (b). ΔE représente la modification de la position du niveau de Fermi de l'électrode ferromagnétique suite à une modification de la direction de l'aimantation.

On s'attend à une variation de l'ordre du meV pour ΔE , atteignable aux gammes de tensions que nous appliquons. De facto, afin de maximiser l'effet de TAMR, il faudrait idéalement se placer à des températures assez basses. Ainsi, il serait possible de s'affranchir de l'agitation thermique (25meV à température ambiante) qui est grandement susceptible d'en noyer les effets. Le fait que la symétrie de l'anisotropie varie d'un contact à l'autre peut s'expliquer par différents couplages des orbitales moléculaires avec les deux électrodes ferromagnétiques. La cartographie de la résistance à saturation nous permet de repérer les angles correspondant aux états de résistance maximum et minimum. Ces deux valeurs bornent les effets de TAMR. Nous avons cherché ensuite à mesurer des courbes de magnétorésistance à ces angles spécifiques. La contribution de la TAMR aux effets de magnétorésistance peut ainsi être identifiée par le décalage des courbes à saturation (cf. Figure 4.20).

Intéressons-nous pour commencer aux Figures 4.20 (a) et (b) pour une jonction ayant une anisotropie uniaxiale. La mesure des courbes $R(H)$ au maximum (330°) et minimum (240°) de résistance sont espacées d'un écart correspondant à celui mesuré dans le graphe $R(\Theta)$. Il s'agit donc de la contribution de TAMR. Le signal dépassant ce décalage quant à lui est *de facto* associé à la TMR uniquement ($TMR > 0$ dans ce cas). De la même façon en (c) et (d) le décalage entre les courbes de $R(H)$ à (320°) (maximum) et 270° (minimum) est associé à la TAMR, tandis que les signaux hors de cette zone de décalage sont associés à la TMR ($TMR < 0$ dans ce cas). Les signaux de $R(H)$ associés aux 3 angles différents se distinguent grandement. On remarque notamment la présence à la fois de pics très fins à 0° et d'autres plus larges qui s'inversent. Les signaux à 270° s'inversent sans pour autant atteindre l'état de résistance à saturation minimal observé à 320° . A cet angle (320°), les pics de magnétorésistance se retournent avant zéro ce qui pourrait être synonyme d'un retournement s'opérant suivant un axe difficile d'aimantation.

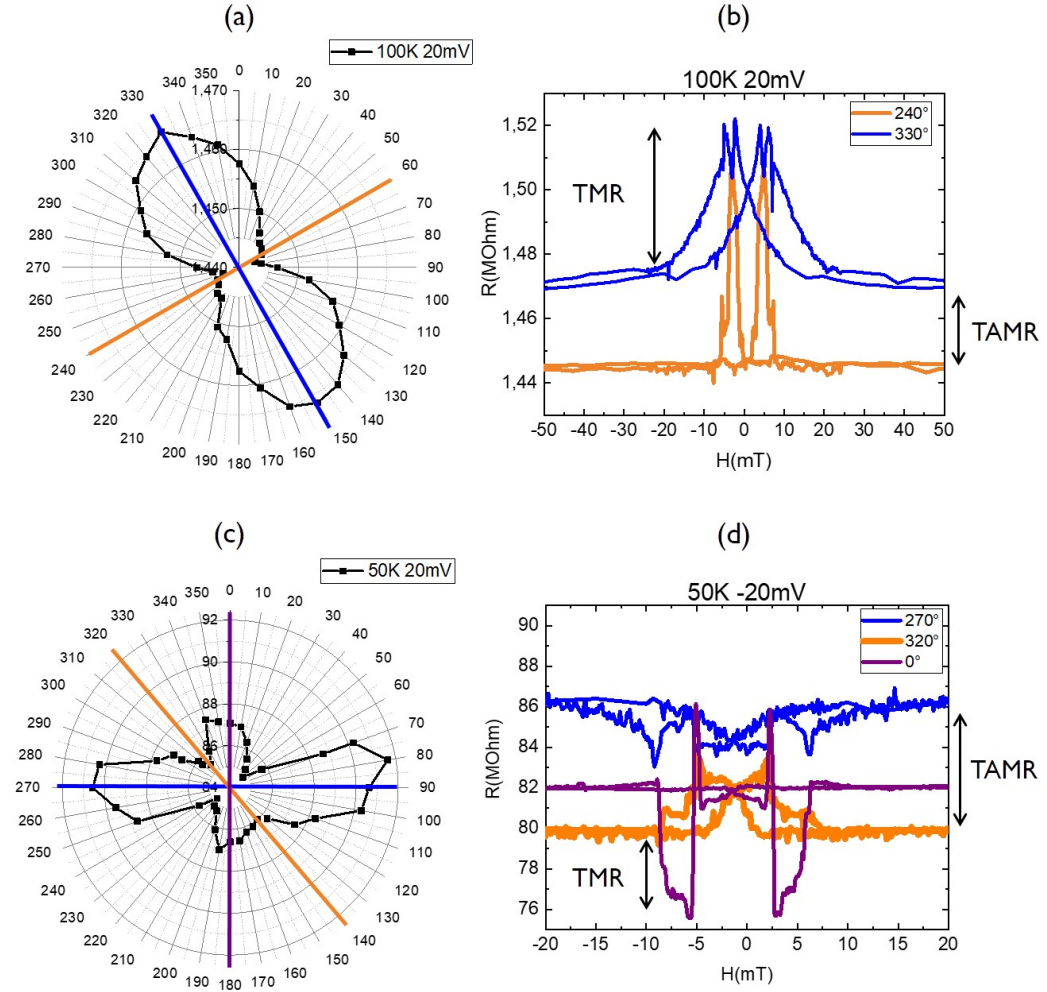


Figure 4.20: Courbes $R(\Theta)$ et $R(H)$ mesurées sur deux jonctions NiFe/DAE/Co avec des symétries d'anisotropie d'ordre 2 et 4. Sont représentées par les flèches noires les composantes de TMR et de TAMR.

En conclusion nous avons démontré que notre système NiFe/diaryléthènes/Co présente des comportements attribuables à la présence de TAMR. Des jonctions différentes peuvent présenter des structures magnétocristallines avec des symétries différentes (cf. Figure 4.18). On note la diversité des signaux observés en angle et la complexification des signaux qu'engendre l'imbrication des effets de TMR et de TAMR (cf. Figure 4.20). En fonction de la géométrie des contacts et du couplage entre les molécules et les électrodes ferromagnétiques, les jonctions peuvent présenter des structures magnétocristallines avec des symétries différentes.

Dans la partie suivante, nous allons chercher à isoler les effets de TAMR de ceux de TMR. Pour ce faire, nous avons fabriqué des jonctions ne comportant qu'une seule électrode ferromagnétique à chaque fois afin de s'affranchir des effets de TMR et ne se focaliser que sur ceux de TAMR.

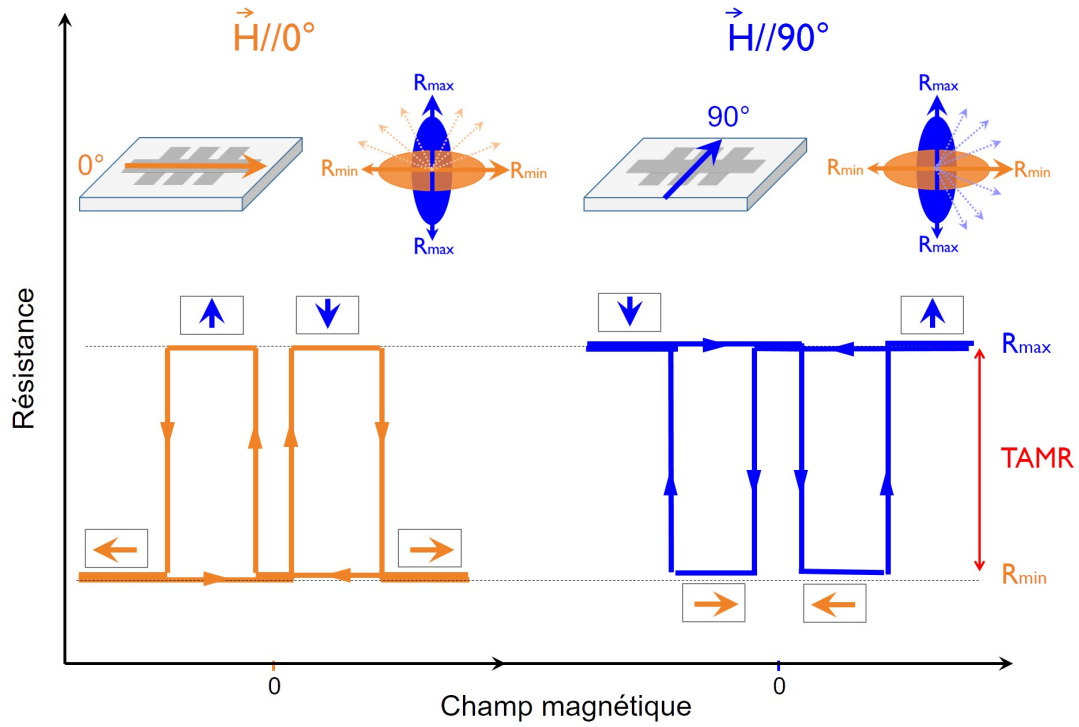


Figure 4.21: Schéma représentant des signaux de TAMR obtenus dans le cas d'une seule électrode ferromagnétique à symétrie magnétocristalline cubique. En fonction de l'angle et du champ auxquels on se place, deux états de résistance peuvent être atteints. Les deux courbes sont comprises entre les mêmes valeurs de R_{min} et R_{max} associées aux états saturés à 0° et 90° respectivement.

4.4.1.2 Contribution de chaque électrode aux effets anisotropes

La Figure 4.21 représente l'effet de TAMR attendu dans le cas d'une électrode ferromagnétique (dotée d'une anisotropie cubique). Les flèches orange à 0° et bleue à 90° représentent les directions d'aimantation correspondantes aux deux axes de facile aimantation. Lorsque le champ magnétique est appliqué suivant 0° ou 90° , la direction de l'aimantation à saturation suit alors celle du champ. Or, la valeur de résistance atteinte est directement impactée par la direction de l'aimantation. C'est pour cette raison que deux états de résistance différents peuvent être accessibles en fonction de l'angle. Prenons par exemple, la courbe de magnétorésistance à 0° qui est l'angle correspondant au premier axe de facile aimantation. A saturation, l'aimantation se place suivant cet angle (état de résistance minimale). Avec la diminution du champ magnétique, l'aimantation va être forcée de s'aligner suivant une direction de 90° (deuxième axe de facile aimantation). La résistance atteint alors une autre valeur (état de résistance maximale) qui correspond à l'état de résistance à saturation à 90° . En diminuant le champ magnétique davantage, l'aimantation se réaligne suivant le premier axe de facile aimantation à 180° cette fois-ci. On retrouve un comportement inverse lorsque l'aimantation est alignée suivant un angle de 90° . La valeur de résistance à saturation correspond à l'état de résistance maximale à 0° . Le décalage qui existe entre les valeurs de résistances minimale et maximale à saturation à 0° et 90° est défini comme la TAMR.

Afin d'isoler les effets de TAMR de ceux de TMR, nous nous sommes employés à fabriquer deux échantillons ne comportant chacun qu'une seule électrode ferromagnétique:

- Un échantillon de Au/DAE/**Co** pour l'étude de l'électrode supérieure de cobalt. Nous avons choisi de substituer l'électrode de NiFe par une électrode d'or. Celle-ci présente une bonne affinité chimique avec le groupe d'accroche thiol des diaryléthènes et en assurera ainsi un bon greffage.
- Un échantillon de **NiFe**/DAE/Ag pour l'étude de l'électrode inférieure de NiFe. Le cobalt a été substitué par de l'argent qui est non ferromagnétique.

Etude d'une jonction Au/DAE/**Co**

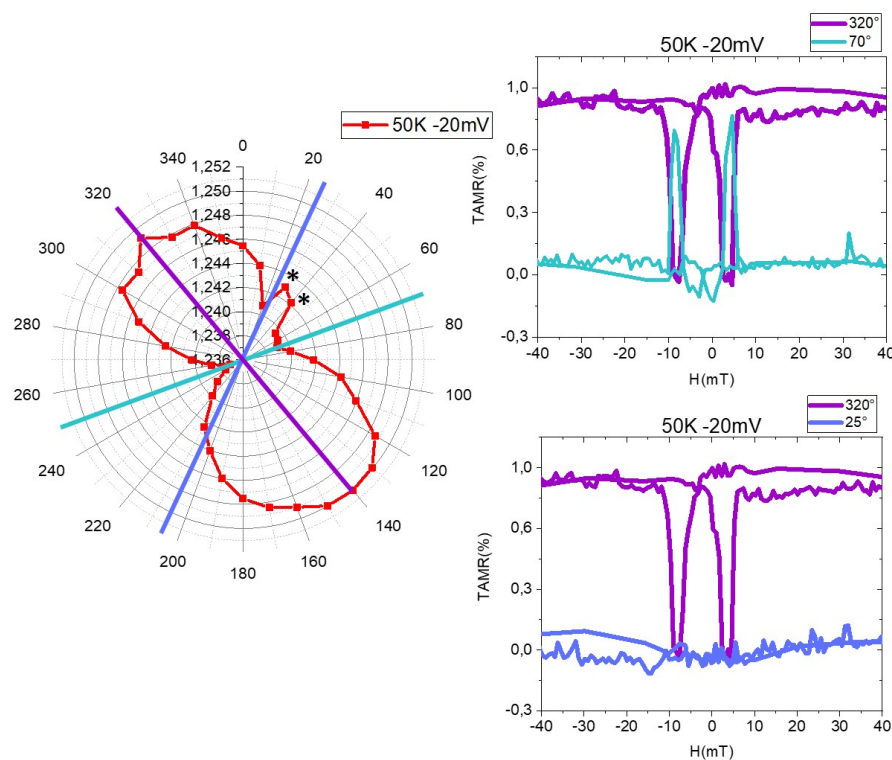


Figure 4.22: Courbe $R(\Theta)$ mesurée sur une jonction Au/DAE/Co à 50K et -20mV à un champ magnétique de saturation de 5T. Sont également représentées les courbes $R(H)$ associées aux états de résistance maximum à 320° , minimum à 70° et intermédiaire à 25° . Sont indiqués par deux astérisques des valeurs que nous suspectons d'avoir dérivé durant la rotation de l'échantillon.

La jonction Au/DAE/**Co** a été mesurée à des températures allant de 2K à 300K. Cependant étant donné que les effets de TAMR sont plus présents à basse température et que la majorité de nos caractérisations ont été faites au-dessus de 50K, nous avons donc choisi de présenter les résultats obtenus à 50K. La Figure [4.22](#) représente le profil d'une courbe $R(\Theta)$ obtenue à saturation sous un champ de 5T à 50K et 50mV. On observe un profil en 2 lobes de la résistance; ce qui correspond à une anisotropie uniaxiale avec deux axes principaux: un axe de haute résistance à 320° et un axe

de basse résistance à 70° . A droite de la Figure sont représentées les courbes $R(H)$ associées à 3 angles en couleur. On constate que le minimum de résistance de la courbe à 320° correspond à la résistance à saturation de la courbe à 70° . Inversement, le maximum de résistance de la courbe à 70° correspond à la résistance à saturation de la courbe à 320° . Ce comportement correspond exactement au cas-type exposé précédemment à la Figure 4.21. On remarque également que la courbe à l'angle intermédiaire de 25° ne présente aucun pic. Il pourrait fortement s'agir de l'axe de facile aimantation qui provoquerait un retournement immédiat de l'aimantation sans qu'elle ne se bloque suivant des directions intermédiaires.

En conclusion de cette partie, nous avons mis en évidence l'anisotropie uniaxiale de l'électrode de cobalt. La jonction Au/DAE/Co présente des signaux de magnétorésistance exclusivement attribués aux effets de TAMR puisque seule l'électrode de cobalt est ferromagnétique.

Etude d'une jonction NiFe/DAE/Ag

Intéressons-nous à présent à l'électrode inférieure de NiFe et à sa caractérisation en angle.

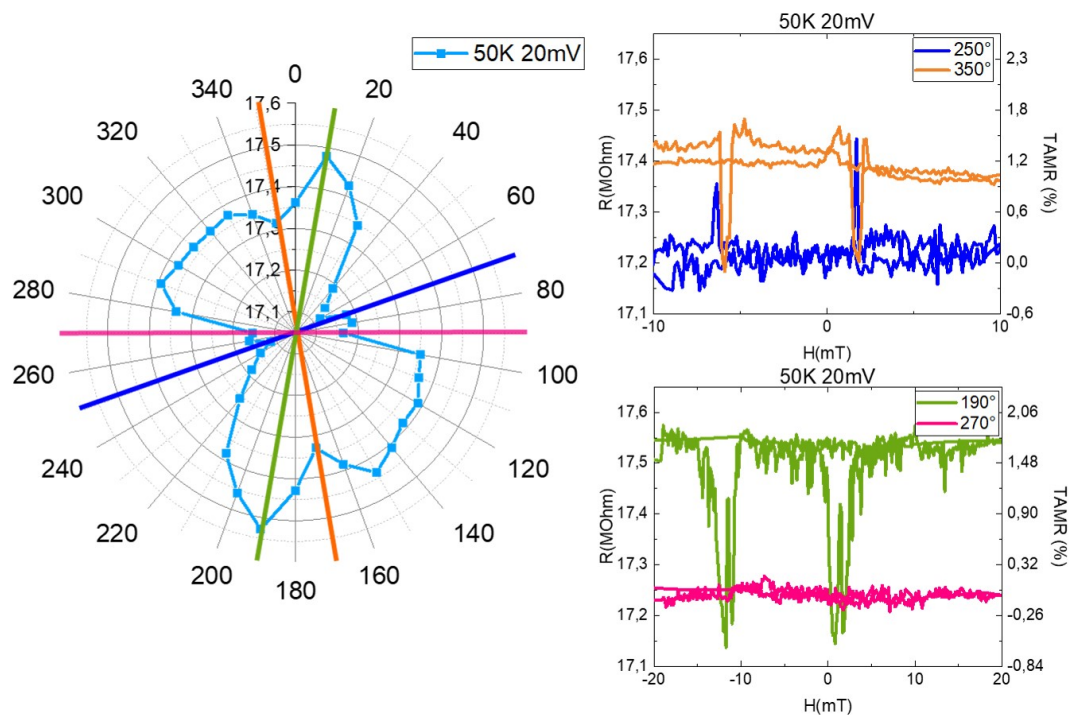


Figure 4.23: Courbe $R(\Theta)$ obtenue à 2T pour une jonction NiFe/DAE/Ag mesurée à 50K et 20mV et courbes $R(H)$ associées aux différents angles marqués par des axes en couleur.

Dans un deuxième temps, nous avons procédé à des mesures similaires avec un échantillon comportant cette fois-ci une électrode de NiFe. A la Figure 4.23, on observe une courbe $R(\Theta)$ qui présente 4 lobes et non pas 2 comme précédemment avec une électrode de cobalt. La symétrie de l'anisotropie est donc cubique dans ce cas. Les courbes $R(H)$ obtenues à différents angles reflètent

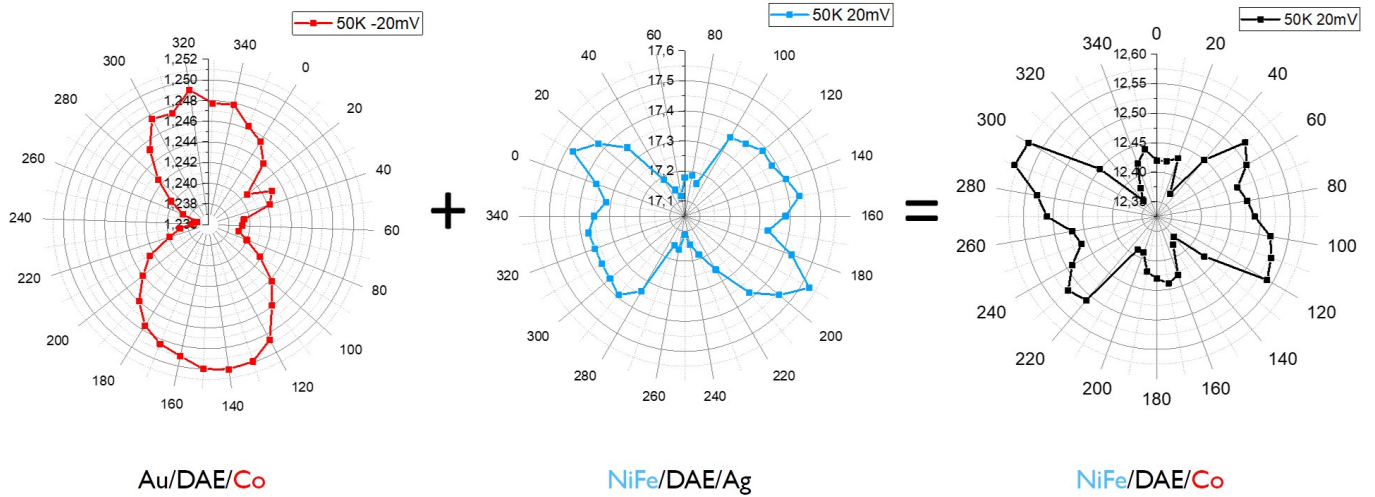


Figure 4.24: Courbes $R(\Theta)$ associées à trois jonctions: en (a) une jonction Au/DAE/Co, en (b) NiFe/DAE/Ag et en (c) une jonction NiFe/DAE/Co.

un effet similaire à celui observé précédemment. Pareillement, on note que le pourcentage des effets de TAMR observés est de l'ordre de 1%. Une différence est visible cependant dans la forme des pics qui sont plus fins dans ce cas. Le NiFe est un matériau mou qui présente des pics de retournements très fins (vers 2mT pour les champs magnétiques positifs et -6mT pour les champs magnétiques négatifs). On peut remarquer que ceux-ci ne sont pas symétriques en champ. Ceci pourrait provenir d'un "exchange bias" qui décalerait les pics dans une direction. Nous avons mesuré les courbes $R(H)$ à des angles de résistance maximale (190°), minimale (250° et 270°) et intermédiaire (350°). Pour des angles de 250° et 350° , la magnétorésistance est positive ou négative respectivement de sorte à ce que les pics rejoignent les états de résistance à saturation de chaque angle (à l'image du cas type de la Figure 4.21). On constate que le retournement se fait abruptement à faible champ illustré par des pics assez fins. Pour l'angle de résistance maximal à (190°), la magnétorésistance est négative et les pics sont plus larges, synonymes d'un retournement plus progressif (axe difficile). Enfin, la courbe de $R(H)$ mesurée à 270° , quant à elle ne présente aucun pic, laissant sous-entendre un retournement immédiat suivant un axe facile d'aimantation.

En guise de récapitulatif, la mesure des jonctions NiFe/DAE/Ag et Au/DAE/Co révèlent la présence de signaux de magnétorésistance anisotrope comme on peut le voir sur la Figure 4.24. Lorsqu'une jonction NiFe/DAE/Co est mesurée, les contributions des deux électrodes tout comme celle de l'une d'elle uniquement peuvent rentrer en jeu. Nous avons présenté dans la Figure 4.18c, un cas pour lequel le graphe $R(\Theta)$ pourrait présenter des contributions des deux électrodes (symétrie hexagonale). D'après nos mesures l'anisotropie du cobalt est uniaxiale (Figure 4.24a) alors que celle du NiFe est cubique (4.24b). Elles peuvent donc contribuer à la TAMR de façon équivalente dans une jonction MTJ: NiFe/DAE/Co (cf. Figure 4.24c). Celle-ci présente 6 lobes qui pourraient se décomposer comme suit: 2 lobes dûs au cobalt et 4 lobes dûs au NiFe témoignant de l'impact des deux interfaces sur les effets de TAMR. A présent, si nous revenons à la Figure 4.18 présentée au début de la Partie 4.4.1.1, nous pourrions essayer d'attribuer chaque graphe $R(\Theta)$ à une contribution particulière. Le graphe en (a) pourrait être attribué à l'anisotropie du cobalt en deux lobes similaire au graphe mesuré sur la jonction Au/DAE/Co (Figure 4.22). Le graphe en

(b) peut quant à lui être associé à l'anisotropie du NiFe en 4 lobes comme mesuré sur la jonction NiFe/DAE/Ag (Figure 4.23) et le dernier en (c) déjà explicité, à la combinaison des deux électrodes.

En définitive, nous avons constaté que l'anisotropie de nos jonctions induit une contribution supplémentaire dans les signaux de magnétorésistance. Les effets de TMR et de TAMR n'ont pas la même origine. La TMR (qu'elle soit positive ou négative) provient de la direction relative des aimantations des deux couches ferromagnétiques tandis que la TAMR trouve son origine dans la direction absolue de l'aimantation par rapport à la structure cristalline. Des mesures en angles $R(\Theta)$ réalisées sur des jonctions avec une seule électrode ferromagnétique attestent de la présence d'effets de TAMR que ce soit pour l'électrode de NiFe ou de Co (des effets de l'ordre de 1%). Ainsi la diversité des résultats de magnétorésistance mesurés dans des jonctions NiFe/DAE/Co s'explique par l'unicité de chaque contact et par le poids de la contribution de chaque électrode dans les propriétés de transport.

Pour finir, avons choisi de résumer les différentes contributions de TMR et de TAMR pouvant apparaître dans des jonctions à une ou deux électrodes ferromagnétiques. Le tableau de la Figure 4.25 représente schématiquement les contributions des effets de TAMR et de TMR considérés séparément. Lorsqu'ils sont combinés, cela peut donner naissance à des signaux de magnétorésistance complexes à l'image de ceux observé à la Figure 4.20d à nouveau illustrée ici. Même s'il n'est pas évident s'associer à chaque pic une origine particulière, la complexité des signaux laisse entrevoir des contributions de TAMR (des deux électrodes) et de TMR (<0 dans ce cas) équivalentes.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons commencé par présenter des caractérisations électriques réalisées sur des MTJs à base de diaryléthènes. Ensuite, nous nous sommes intéressés au magnéto-transport dans ces jonctions. Des signaux de magnétorésistance positifs ou négatifs (indépendamment de la forme des diaryléthènes) peuvent être mesurés témoignant de la modification des propriétés de la spin-interface par les molécules de diaryléthènes. Ensuite, nous nous sommes penchés dans la deuxième partie du chapitre sur les effets anisotropes pouvant apparaître dans des jonctions NiFe/DAE/Co et dans des jonctions à base d'une seule électrode ferromagnétique de NiFe/DAE/Ag et Au/DAE/Co. L'effet de TAMR a été mis en évidence dans chaque cas révélant ainsi une explication à la diversité des signaux de magnétorésistance mesurés.

L'intérêt d'utiliser des molécules de diaryléthènes photocommutables est de pouvoir agir *in situ* sur la barrière tunnel. Idéalement, il serait ainsi possible de modifier les propriétés de transport d'une jonction à volonté. Dans le chapitre suivant, nous étudierons les effets de la lumière sur les molécules de diaryléthènes en solution, sous forme de SAMs greffées sur une électrode, et sous forme de SAMs dans des MTJs.

TAMR	TMR
- N'a besoin que d'une seule électrode ferromagnétique - $R_{TAMR}(\theta)$ contenue entre R_{Sat}^{Max} et R_{Sat}^{Min}	- Nécessite 2 électrodes ferromagnétiques - R_{Sat} constante quelque soit θ
Ex: figure 4.25	Ex: figure 4.13 et 4.16

TAMR
pour chacune des 2
électrodes

+

TMR < 0

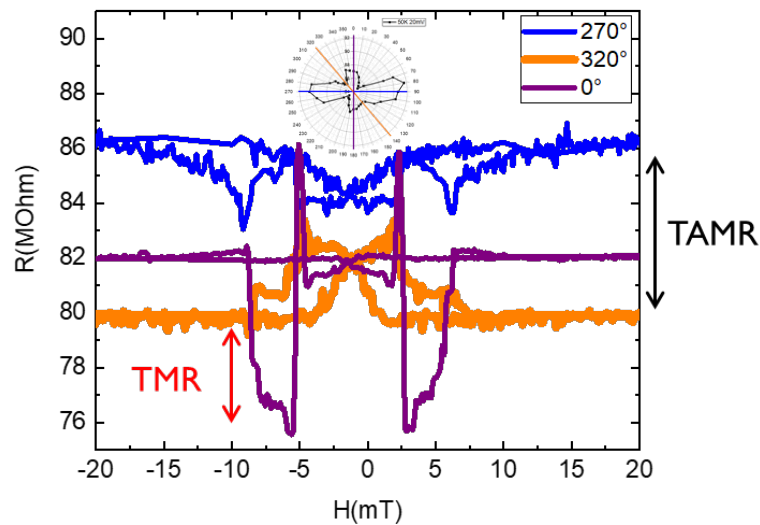


Figure 4.25: (Haut) Tableau représentant les différentes contributions associées aux effets de TAMR et de TMR dans le cas de jonctions à une ou deux électrodes ferromagnétiques. (Bas) Illustration de la courbe $R(H)$ de la Figure 4.20d mesurée sur une jonction NiFe/DAE/Co et qui combine des effets de TAMR et de TMR d'amplitudes équivalentes.

Chapitre 5

Comment la lumière agit-elle sur nos systèmes ?

Ce dernier chapitre portera sur l'influence de la photocommutation des molécules sur les propriétés des MTJs. En premier lieu, nous avons cherché à comprendre comment répondaient les diaryléthènes à la lumière en solution et sous forme de SAMs. Nous présenterons des caractérisations réalisées par spectroscopie UV-visible et par spectroscopie Raman qui ont permis de sonder leur commutation. La suite du chapitre se recentrera sur l'étude des MTJs. Afin d'illuminer *in situ* les molécules, nous avons dû modifier le processus de fabrication présenté au Chapitre 3. Une nouvelle méthode de lithographie sera donc exposée avant de décrire les premiers résultats de magnéto-transport que nous avons pu obtenir.

5.1 Caractérisation des propriétés photochromes des DAE

5.1.1 Photocommutation des DAE en solution

Les premières expériences ont porté sur l'étude des molécules de diaryléthènes (DAE) par spectroscopie UV-visible en solution. Pour ce faire, nous avons préparé une solution de diaryléthènes diluées dans de l'éthanol de concentration $6 \cdot 10^{-5} \text{M}$. Cette concentration est inférieure à celle utilisée lors du greffage (environ 10^{-3}M) pour des raisons de saturation du détecteur.

Ces mesures permettent une première caractérisation des molécules de diaryléthènes et vont nous aider à identifier les gammes de longueurs d'onde d'absorption spécifiques à chacune des deux formes. Nous avons donc mesuré les spectres UV-visible d'une solution de diaryléthènes dans sa forme ouverte et fermée (cf. Figure 5.1a). Le spectre noir correspond à la forme ouverte (solution transparente) et la courbe rouge est obtenue après une illumination de la solution avec une lampe UV à 365nm (d'une puissance de 3-4 mW/cm²) jusqu'à atteindre l'état photostationnaire (solution bleue). La couleur de la solution passe alors de transparente à bleue indiquant que la commutation des molécules a bien eu lieu. La forme ouverte (courbe noire) absorbe dans l'UV, elle apparaît donc comme transparente. Sous illumination UV, la forme ouverte commute vers la forme fermée caractérisée par la fermeture de la liaison centrale. Les électrons subissent ainsi une délocalisation le long de toute la molécule conduisant à la réduction de son gap. La forme fermée absorbe alors à des longueurs d'onde dans le visible et apparaît ainsi colorée. Les résultats de la Figure 5.1 indiquent que l'état atteint après illumination UV (forme fermée) est le seul à présenter

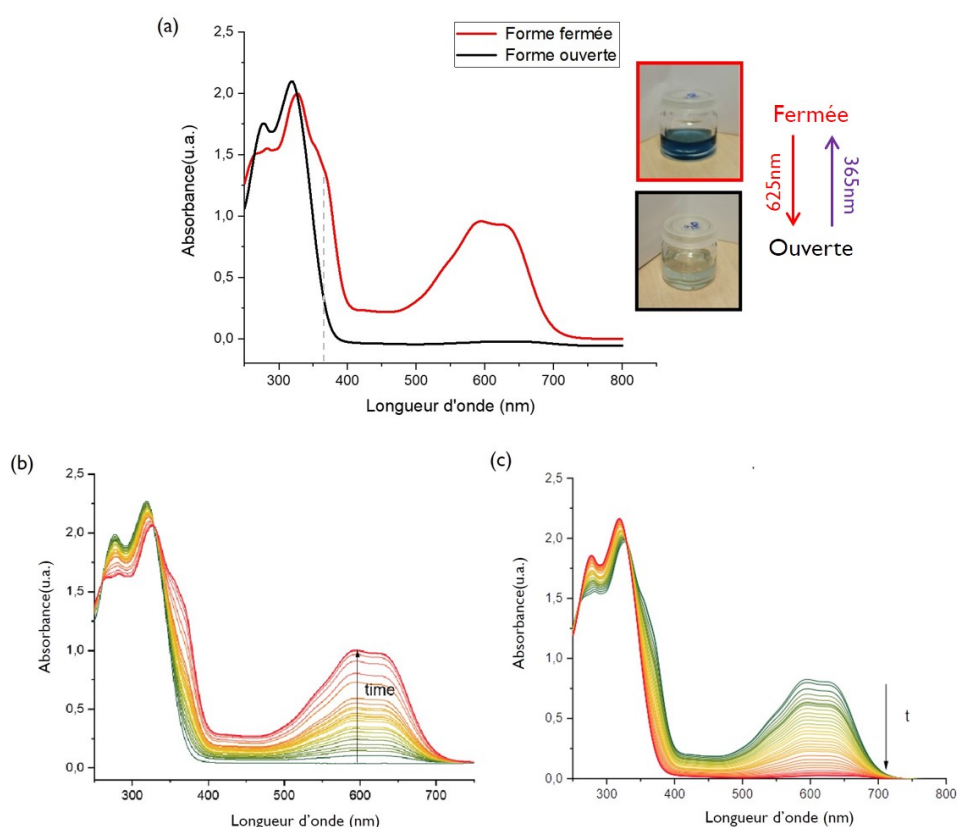


Figure 5.1: (a) Spectres d'absorption UV-visible obtenus dans le cas d'une solution de diaryléthènes sous forme ouverte (noire) et sous forme fermée (rouge). Une photographie de la solution pour chaque forme est visible à droite du spectre. (b) Illumination de la solution sous forme ouverte avec une LED à 340nm. (c) Illumination de la solution sous forme fermée avec une LED à 625nm. Les spectres sont acquis à 30 secondes d'intervalle chronologiquement dans le sens des flèches noires.

un large pic qui s'étend de près de 500 à 700nm indiquant une réduction de la taille du gap de la molécule. Ce spectre présente néanmoins un léger épaulement vers 375nm (droite en pointillés) qui n'est pas observé dans le spectre de la forme ouverte. En effet, la lumière UV peut induire une commutation de la forme ouverte à la forme fermée mais l'inverse également peut aussi se produire. C'est cette situation qui pourrait expliquer l'apparition du pic à 375nm dans la forme fermée. L'état photostationnaire atteindrait ainsi à un équilibre entre les deux réactions de fermeture et d'ouverture de cycle. L'origine de ce pic peut également s'expliquer par la formation de "*by-products*" qui a été reportée pour une illumination sous UV.^{75,76,77}

Afin de vérifier la réversibilité de la commutation, nous procédons à deux illuminations successives de la solution. La première consiste à illuminer la forme ouverte avec une diode électroluminescente (LED) à 340nm (Figure 5.1b) et la seconde la forme fermée avec une LED à 625nm (Figure 5.1c). Les spectres présentés sont enregistrés à 30 secondes d'intervalle entre l'un et l'autre. On retrouve dans les deux cas la forme du spectre initial (au bout de 25 minutes environ) indiquant que les molécules peuvent commuter réversiblement en solution.

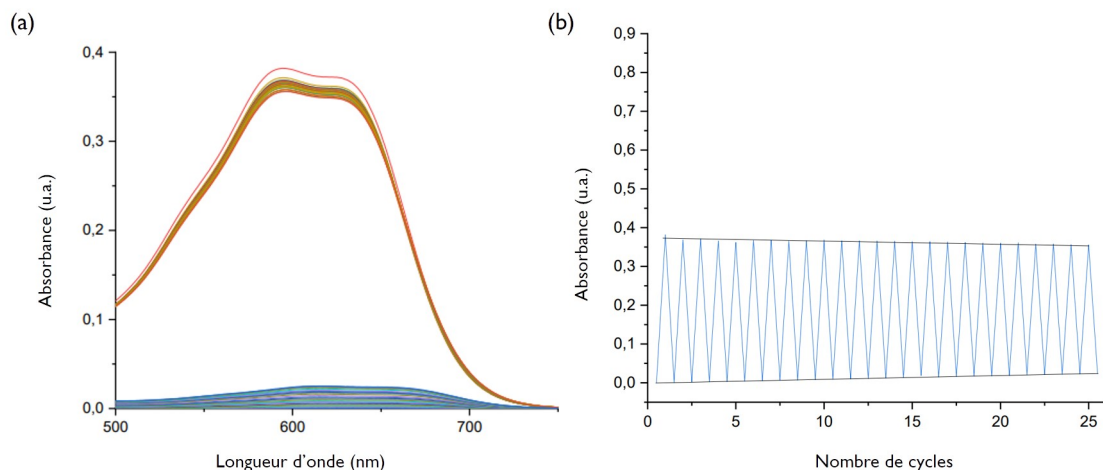


Figure 5.2: (a) Différents spectres d'absorption UV-visible mesurés dans la gamme [500,700]nm au cours des cycles d'illumination UV-visible d'une solution de diaryléthènes diluée dans de l'éthanol à une concentration de $2.6 \cdot 10^{-5} \text{M}$. (b) Mesure de l'absorbance à 595nm en fonction des cycles d'alternance de lumière UV (340nm) et visible (625nm) de la solution.

Afin d'étudier la résistance à la fatigue de la solution, nous avons effectué 25 cycles d'éclairement d'une solution de diaryléthènes dilués dans de l'éthanol dans une concentration de $2.6 \cdot 10^{-5} \text{M}$.

Un cycle correspond à une alternance d'illumination à **365nm** (lampe UV) et à **625nm** (LED rouge). Le temps d'illumination est d'une minute entre chaque mesure, suffisant à ces concentrations pour atteindre la saturation. Les résultats de cette étude sont présentés à la Figure 5.2. En (a) est représenté un *zoom* du spectre UV-visible entre 500nm et 700nm. Les spectres en bleu autour d'une absorbance nulle correspondent à une illumination à **625nm** et ceux en rouge à plus forte absorbance à une illumination à **340nm**. En (b) est reportée l'absorbance à 595nm après chaque illumination. On remarque que même au bout de 25 cycles, l'absorbance est quasi la même indiquant que la commutation des molécules s'effectue de façon quasi complète et réversible.

5.1.2 Photocommutation des DAE sous forme de SAMs

De par leur faible épaisseur, il n'existe pas beaucoup de moyens pour étudier la commutation des diaryléthènes sous forme de SAMs sur une surface métallique. Par exemple, nous ne pouvons pas caractériser les SAMs de diaryléthènes par spectroscopie UV-visible comme en solution. Dans le cas d'un métal, toutes les longueurs d'onde sont absorbées; la quantité de matières des SAMs étant très faible, il serait ainsi très probablement impossible de discerner les signaux associés aux diaryléthènes. Nous disposons cependant d'un spectroscope Raman qui lui, peut par une méthode spécifique permettre d'exalter le signal des SAMs. Nos mesures et celles de la thèse précédente sur les oligophényls^[52] ont montré qu'il était impossible de mesurer un signal en provenance des molécules par spectroscopie Raman "classique", car celui-ci serait trop faible. Pour ce faire, la technique de SERS ou *Surface Enhanced Raman Spectroscopy* se présente comme une solution idéale pour augmenter le signal donné.^[143]

Comme son nom l'indique, le SERS implique une exaltation du signal à la surface. Elle nécessite donc de disposer d'une surface rugueuse qui va promouvoir des plasmons localisés en surface. Ceux-ci vont permettre d'exalter le champ électrique à l'interface métal/molécules et aider à re-

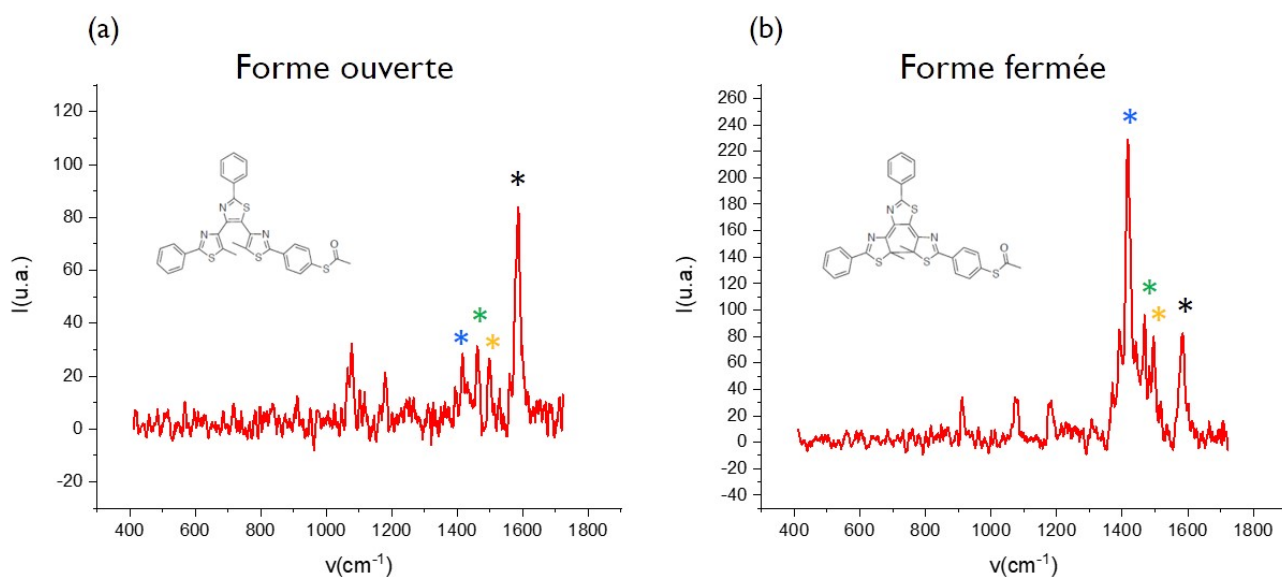


Figure 5.3: Spectres Raman de deux substrats de verre recouverts de nanoparticules d'or fonctionnalisés par des SAMs de (a) DAE2 sous forme ouverte et (b) DAE2 sous forme fermée (à partir de l'illumination UV à 365nm d'une solution sous forme ouverte pendant 1h). Les astérisques servent simplement d'indicateurs pour repérer les pics correspondant aux mêmes énergies.

cueillir plus de signal en sortie. L'exaltation des signaux peut atteindre un facteur de l'ordre de $10^7 - 10^8$ ^[144]. Pour la réalisation d'une surface rugueuse, nous nous sommes appuyés sur les travaux de J. Carrey^[145] et N. Lidgi^[146] qui ont travaillé durant leurs thèses sur la croissance granulaire de nanoparticules sur de l'alumine amorphe par pulvérisation cathodique. Ainsi, nous avons déposé sur un substrat en verre une couche d'alumine d'une épaisseur de 1.5nm environ. Elle va permettre la création de nanoparticules d'or grâce aux propriétés de mouillage de l'or sur l'alumine: elles sont obtenues en déposant 1.5nm d'or et leurs diamètres sont compris entre 5 et 10nm. Les SAMs de diaryléthènes sont ensuite greffées à l'air étant donné que l'or ne s'oxyde pas.

Dans le but de pouvoir voir l'influence de la conformation des molécules de diaryléthènes sur les modes de vibrations Raman, nous avons choisi de greffer les molécules dans les deux formes (ouverte et fermée). Un premier échantillon est plongé dans une première solution de diaryléthènes diluée dans de l'éthanol dans une concentration de 10^{-3}g/L (1mM) sous forme ouverte. Une deuxième solution identique est illuminée avec des UV à 365nm pendant environ 1h. L'or ne s'oxydant pas, le greffage se fait à l'air durant près de 15h environ (une nuit). Les spectres en (a) et (b) de la Figure 5.3 correspondent à ceux de deux substrats de verre recouverts de nanoparticules d'or sur lesquels sont greffées des SAMs de diaryléthènes sous forme ouverte et fermée respectivement. On constate une différence notable entre les deux spectres: la région dans la gamme $[1400,1550]\text{cm}^{-1}$ comporte plusieurs pics pour la forme fermée (b) alors qu'elle en est presque dépourvue pour la forme ouverte (spectre (a)). Notamment on constate que le pic à 1400cm^{-1} (astérisque bleu) est beaucoup plus intense pour la forme fermée que pour la forme ouverte. Le signal vers 1585cm^{-1} est quant à lui présent dans les deux formes.

Nous avons rassemblé dans le tableau de la Figure 5.5 les énergies des vibrations observées. En

s'appuyant sur la littérature, il est possible d'attribuer ces vibrations à celles répertoriées pour des molécules de diaryléthènes. Toutefois, celles-ci ne sont pas identiques à nos molécules; leurs structures dans les deux formes sont représentées au haut du tableau en (b) et (c). En (a) sont représentées les deux formes de la molécule de diaryléthène utilisée dans cette thèse. Les modes de vibrations recensés peuvent soit correspondre à des modes d'étirement d'une liaison ν ou de torsion dans le plan δ . L'accolade en noir désigne la zone principalement modifiée avant et après illumination et les lignes grisées les pics plutôt attribués à la forme fermée (vibrations issues des liaisons centrales de la molécule ou des groupes méthyles centraux). Ces pics constituent la signature de la forme fermée et seront utiles pour suivre la commutation des molécules une fois greffées.

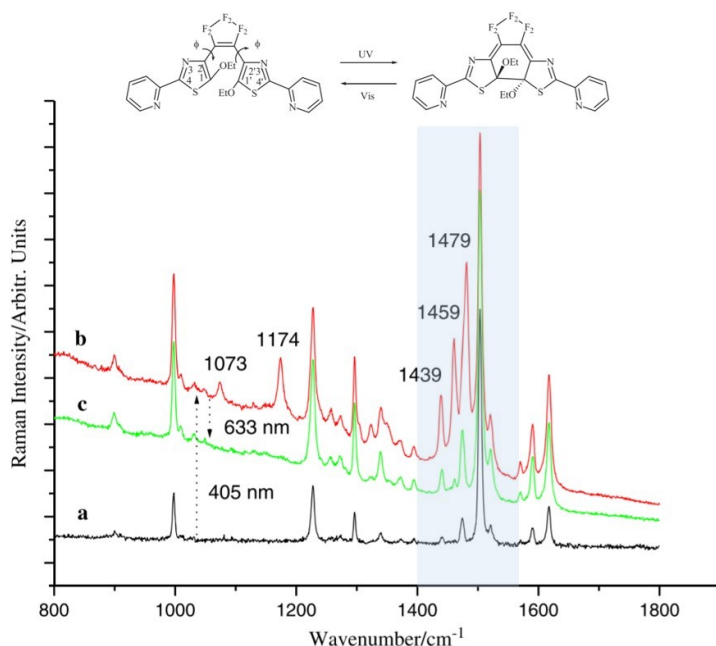


Figure 5.4: Spectres Raman mesurés sur une poudre de diaryléthènes avec un laser à 785nm en (a) dans la forme ouverte avant illumination, en (b) après une illumination à 405nm et en (c) après illumination à 633nm suite à l'illumination à 405nm. La zone bleue correspond à celle où on observe dans nos spectres la plus grande différence dans les intensités des pics entre les deux formes. Reproduit de [147]

La Figure 5.4 représente les spectres obtenus pour les deux formes de diaryléthènes présentées dans le tableau de la Figure 5.5b. On y retrouve des spectres ayant une allure similaire aux nôtres, avec une zone entre 1400 et 1550 cm^{-1} (zone bleu) qui comporte des pics plus intenses pour la forme fermée (après illumination à 405nm (spectre (b)) que dans la forme ouverte initiale (spectre (a))). Le retour à la forme ouverte semble s'effectuer partiellement (spectre (c)) après illumination visible (à 633nm). Bien que la structure des diaryléthènes dans ce cas soit différente de la nôtre (de par les groupements *éthoxy* ($\text{OEt } \text{C}_2\text{H}_5\text{O}$), *perfluorocyclopentène* et *pyridine* qui laissent place à des groupements *méthyles* et *phényles* dans notre cas), ce résultat affiche un profil de pics pour chacune des deux formes similaire au nôtre. Même si cet exemple ne concerne qu'une molécule de diaryléthène particulière, il montre qu'il existe bien une signature propre associée à chacune des deux formes de la molécule (qui semble concorder avec nos mesures malgré la différences des groupements

chimiques). Les pics caractéristiques de la forme fermée nous seront utiles pour permettre de suivre la commutation des molécules après illumination UV/visible dans les deux formes.

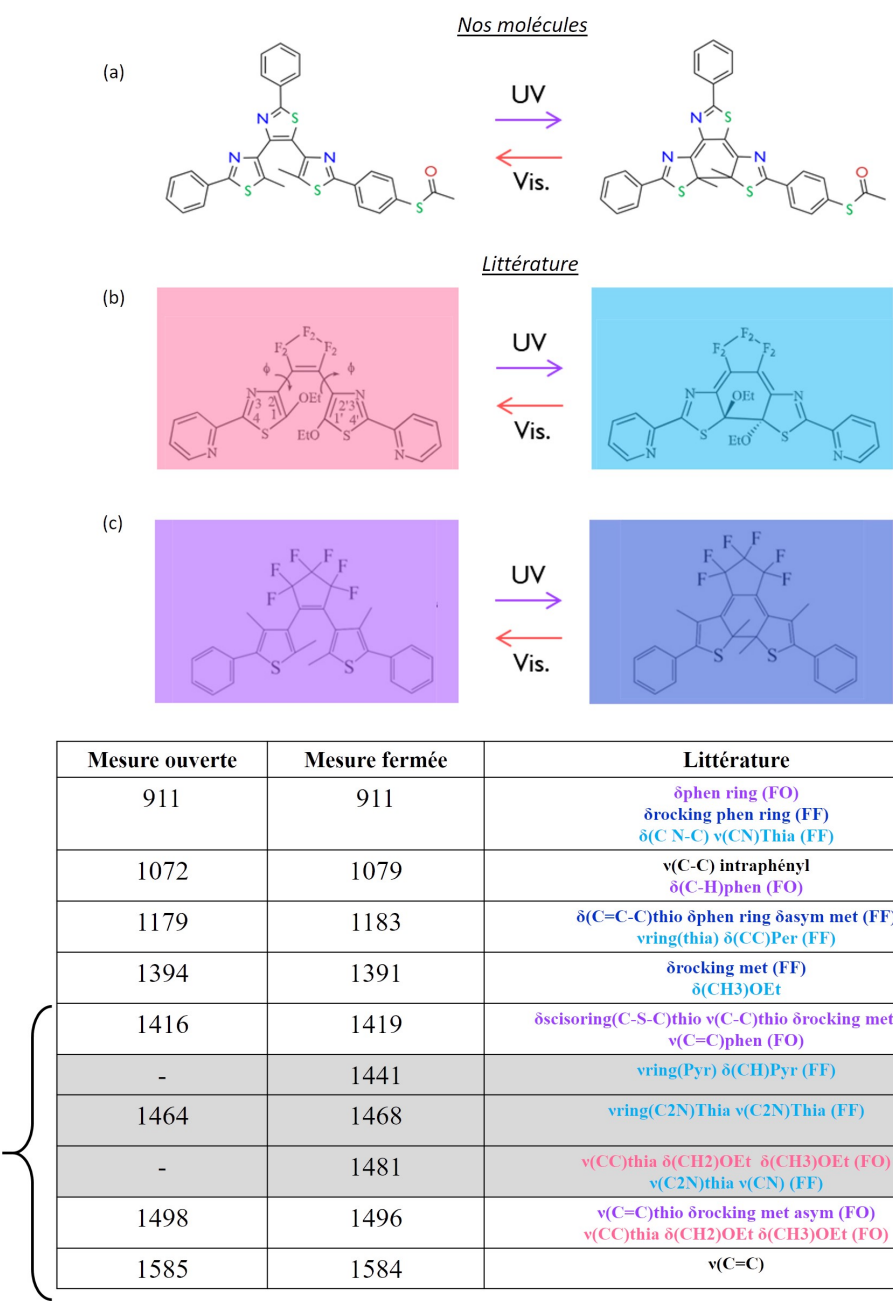


Figure 5.5: Tableau rassemblant les vibrations observées dans le cas de SAMs de diaryléthènes greffées sous forme ouverte et fermée sur un substrat de verre et de nanoparticules d’or (représentées en (a)). Les vibrations observées sont attribuables à différents modes d’étirement d’une liaison ν ou de torsion d’une liaison dans le plan δ répertoriées dans la littérature avec d’autres molécules de diaryléthènes (représentées en (b) et (c)). Les différentes assignations sont issues de [148][149][150][151][147][152]. L’accolade désigne la zone d’intérêt modifiée avant et après illumination et les lignes en gris sont relatives à des vibrations surtout présentes en forme fermée.

5.1.3 Commutation des molécules sondée par spectroscopie Raman (SERS)

Première série de mesure

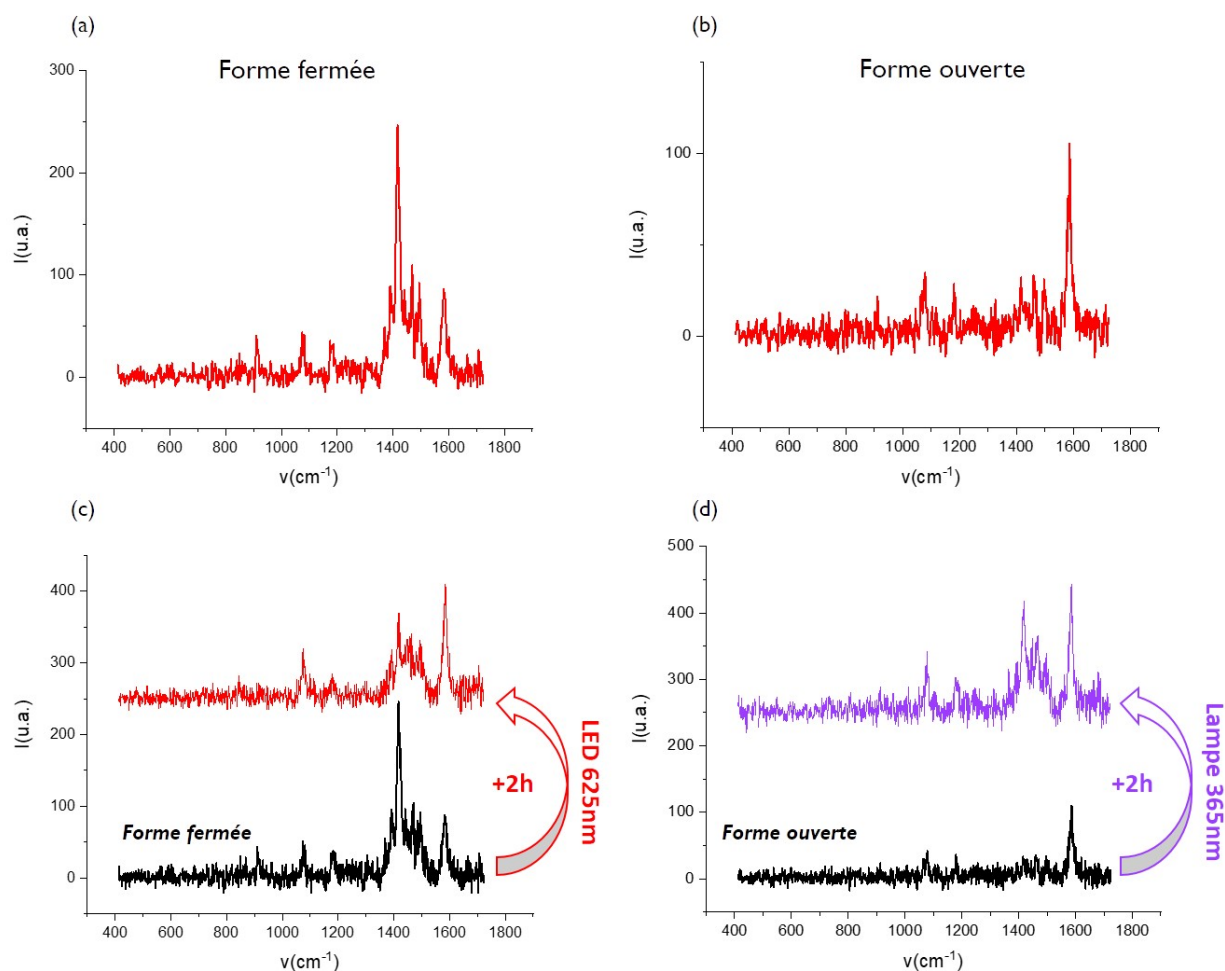


Figure 5.6: Spectres Raman d'échantillons de verre recouverts de nanoparticules d'or et greffés par des SAMs de diaryléthènes sous forme fermée (a) et ouverte (b). En (c) la forme fermée est illuminée pendant 2h avec une LED à 625nm. En (d), la forme ouverte est illuminée pendant 2h avec une lampe UV à 365nm.

Nous allons à présent montrer les résultats relatifs à l'illumination des SAMs une fois greffées. Est-ce que la commutation des molécules sous forme de SAMs pourra s'opérer comme en solution ? Pour cette étude, nous avons cherché à irradier chacun des deux échantillons précédemment mesurés à la Figure 5.3 pour essayer d'induire une photocommutation des molécules dans un sens comme dans l'autre.

Dans une première série, nous avons illuminé la forme ouverte avec une lampe UV à 365nm pendant 2h et la forme fermée pendant 2h avec une LED à 625nm. Les résultats de ces mesures sont illustrés à la Figure 5.6. Pour la forme fermée, on constate que le rapport d'intensité entre les pics à

1585cm^{-1} et 1400cm^{-1} diminue après illumination à **625nm** sans pour autant atteindre celui mesuré pour l'échantillon initialement greffé sous forme ouverte. Inversement, l'illumination à **365nm** de la forme ouverte provoque une augmentation du rapport d'intensité entre le pic à 1585cm^{-1} et celui à 1400cm^{-1} sans pour autant retrouver le rapport mesuré pour un greffage sous forme fermée.

En conclusion, même si la commutation des molécules d'une forme à l'autre ne semble pas s'opérer complètement, nous pouvons néanmoins constater un changement dans l'allure des spectres après illumination. Il se pourrait bien qu'à cette issue, les deux formes se trouvent en proportions mixtes.

Deuxième série de mesure

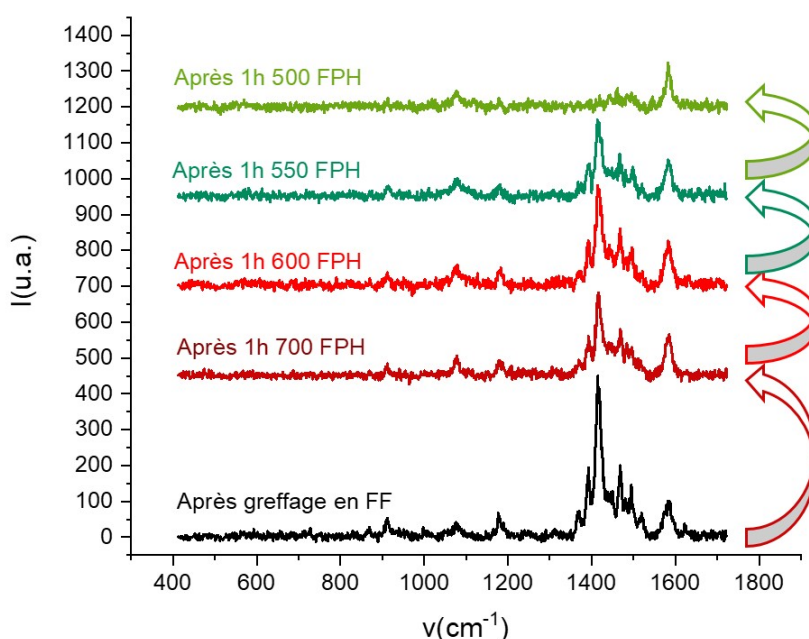


Figure 5.7: Spectres Raman mesurés sur un échantillon de verre/nanoparticules d'or greffé par des SAMs de diaryléthènes en forme fermée dans l'état initial (courbe noire) et après illumination sous lumière blanche en employant successivement différents filtres passe-hauts (FPH), de 700nm jusqu'à 500nm. L'échantillon est illuminé pendant 1h avant chaque mesure.

Comme observé dans le spectre UV-visible des diaryléthènes en solution (cf. Figure 5.1), la forme fermée absorbe dans une gamme de longueurs d'onde allant de près de 500 à 700nm. On pourrait donc s'attendre à ce que l'isomérisation de la forme fermée sous forme de SAMs se fasse sur une gamme de longueurs d'onde également assez large. Néanmoins, est-ce que les longueurs d'onde valables pour des diaryléthènes en solution sont les mêmes que celles pour des diaryléthènes sous forme de SAMs ?

Pour en avoir le cœur net, nous avons procédé à des mesures Raman sur un échantillon de verre/nano particules d'or greffé par des SAMs de diaryléthènes sous forme fermée en l'illuminant avec différents filtres passe-hauts allant de 700nm à 500nm. Nous avons procédé à des illuminations successives de 1h en commençant par le filtre ayant la longueur d'onde la plus grande. Une lampe à spectre blanc (large bande) est placée de sorte à éclairer l'échantillon à travers chaque filtre, lui transmettant ainsi uniquement les longueurs d'onde qui lui sont supérieures. Sont représentés à la Figure 5.7 les spectres mesurés après des illuminations avec les filtres à 700nm, 600nm, 500nm et 500nm. Ces derniers sont utilisés les uns après les autres et font évoluer le profil des spectres de sorte à modifier l'intensité des pics dans la gamme $[1400,1550]\text{cm}^{-1}$ (cf. Figure 5.7). Il semblerait que la commutation de la forme fermée à la forme ouverte soit la plus complète lorsque l'illumination se fait à des longueurs d'onde comprises entre 500 et 550nm. En effet, les pics vers $[1400,1550]\text{cm}^{-1}$ plutôt attribués à la forme fermée (cf. tableau Figure 5.5) disparaissent au fur et à mesure en diminuant la longueur d'onde du filtre, indiquant une commutation des diaryléthènes vers la forme ouverte. On remarque effectivement une grande similitude entre le spectre obtenu après illumination avec le filtre passe-haut à 500nm et celui de la forme ouverte à la Figure 5.3.

Conclusion

Il semblerait donc que la commutation sous forme de SAMs se fasse à des énergies plus élevées qu'en solution. On peut relier ces résultats aux calculs précédemment obtenus¹⁰⁴ pour les mêmes molécules et où l'on voit que la taille du gap en forme fermée peut varier en fonction du couplage à l'électrode. Enfin, nous avons essayé de procéder à une illumination dans l'UV pour voir si celle-ci pouvait nous reconduire vers le spectre de la forme fermée, mais sans que cela ne fonctionne systématiquement à chaque fois. Il est possible qu'une partie de ces effets soit reliée à la génération de produits alternatifs. En effet, les diaryléthènes seraient sujettes à la dégradation suite à une illumination sous UV. Des espèces non-photoactives nommées des «*by-products*»⁷⁵ pourraient être formées lors de la conversion des molécules de la forme ouverte à la forme ouverte (cf. Figure 2.29)^{153,154}. Une relaxation des états se ferait alors vers un chemin différent de celui conduisant à la photoconversion des molécules.^{75,155} Selon *Herder et al.*, l'apparition de "*by-products*" serait d'autant plus favorisée par la présence de groupements donneurs d'électrons¹⁵⁵. Or les échanges de charges entre la molécule le métal pourraient jouer ce rôle et créer une compétition entre désexcitation non- photoactive et photocommutation. Moins d'espèces photochromes seraient donc présentes sous irradiation UV réduisant ainsi les rendements de conversion.

Au final, nous avons réalisé plusieurs séries de mesures par spectroscopie Raman (SERS) pour les deux formes de diaryléthènes (elles ne sont pas toutes présentées dans cette partie) et nous avons pu observer que d'une série de mesure à l'autre et selon le protocole d'irradiation utilisé, nous n'arrivions pas toujours à retrouver des résultats équivalents. Ces variations pourraient provenir de la variation de la surface des nanoparticules d'or et de celle du greffage (éventuels défauts). En effet, les nanoparticules faites au laboratoire pour le SERS ne sont pas rigoureusement homogènes. Ainsi, les molécules peuvent être greffées dans une géométrie légèrement différente en fonction des échantillons, influençant ainsi leur dynamique de commutation. De plus, la forme des nanoparticules va aussi influencer les phénomènes de "*quenching*"¹⁵⁶ qui empêchent la commutation. Dans ce cas, soit les photons peuvent être directement absorbés par le métal (par un plasmon par exemple), soit le temps de vie de l'état photoexcité de la molécule étant à ce moment plus court que celui requis pour compléter la commutation des molécules.

5.2 Photocommutation *in situ* dans une MTJ

Dans la partie qui suit, nous allons nous intéresser aux effets de la lumière dans un dispositif tout solide (une MTJ). Pour ce faire, nous avons dû modifier la technique de fabrication des MTJs par rapport à celle du Chapitre 3. Nous allons commencer par détailler la nouvelle méthode utilisée avant de nous pencher sur les mesures de transport des MTJs effectuées avant et après illumination.

5.2.1 Développement d'une nouvelle technique de lithographie

Afin de pouvoir illuminer *in situ* les MTJs, nous avons dû réduire l'épaisseur de l'électrode supérieure de cobalt ce qui impliquait le développement d'un nouveau procédé de fabrication des dispositifs. Pour connaître la transmission de la lumière à travers les métaux, nous avons mesuré par spectroscopie UV-visible un échantillon de Si/SiO₂/NiFe(15nm)/résine S1805/Co(10nm)/Au(10nm) en transmission. Nous ne présenterons pas ces résultats ici mais ces derniers indiquaient une transmission égale des longueurs d'onde au-dessus de 350nm de près de 15% à travers 10nm de cobalt et 10nm d'or. Comme le verre absorbe dans les UV, en-dessous de 350nm, la transmission décroît fortement. Toutefois, ceci nous indique que la lumière parvient tout de même à pénétrer à travers le métal pour des longueurs d'onde supérieures à 350nm.

Afin de pouvoir visualiser les principales différences entre les deux structures, intéressons-nous à la Figure 5.8.

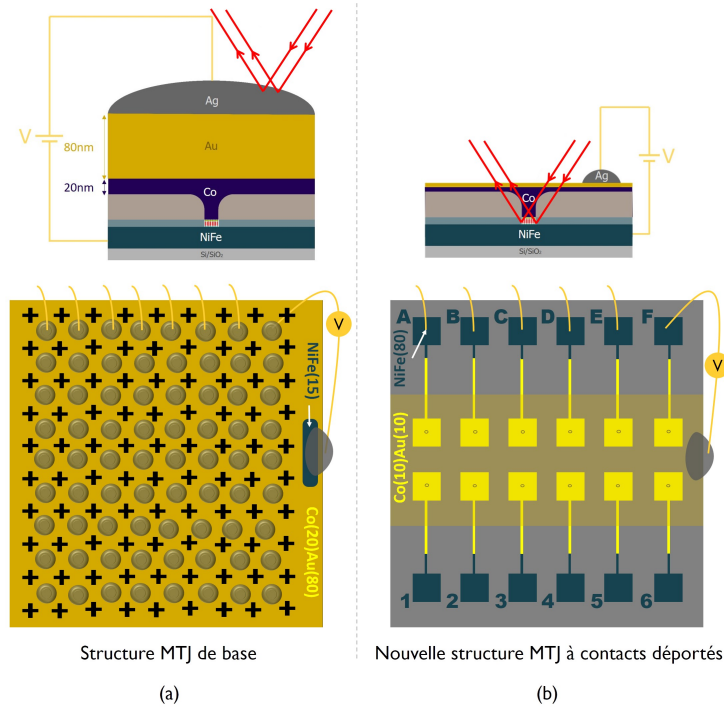


Figure 5.8: (a) Schéma représentant la structure des MTJs employée pour les mesures de caractérisation du chapitre précédent. Cette structure ne permet pas l'accès de la lumière jusqu'à la couche de molécules. (b) Schéma représentant la nouvelle structure de MTJ développée pour permettre à la lumière de traverser la couche de molécules.

Pour rappel, les jonctions présentées au Chapitre 3 étaient recouvertes d'une électrode supérieure assez épaisse (100nm) et de points de contacts millimétriques entravant complètement l'accès de la lumière jusqu'à la couche de molécules. Au cours de cette thèse, nous avons développé une géométrie quelque peu différente des jonctions. A l'inverse de la précédente, celle-ci favorise l'accès de la lumière jusqu'à la couche de molécules à travers uniquement les 20nm de métal (Co(10nm)+Au(10nm)).

Dans le cas de la **structure en (a)**, un contact commun à toutes les jonctions est fait via la goutte d'époxy sur l'électrode de **NiFe de 15nm** (en grattant pour éliminer l'**or(80nm)**, le **cobalt(20nm)** et la résine recouvrant le NiFe). Ensuite, les jonctions au centre des croix sont contactées une à une par l'électrode supérieure au niveau des points d'argent. Dans le cas de la nouvelle **structure en (b)**, l'électrode supérieure composée de **cobalt(10nm)** et d'**or(10nm)** est fine. La solution qui a été mise en place a été d'inverser les contacts: le contact de chaque jonction se fait alors au niveau de l'électrode de **NiFe de 80nm** (plus épaisse ici pour permettre le câblage à la câbleuse) et le contact commun à toutes les jonctions se fait au niveau de l'électrode supérieure. Celui-ci est fait en déposant une goutte d'époxy (Ag) dans un coin de l'échantillon de façon à ne pas bloquer l'accès de la lumière jusqu'aux jonctions. On nomme cette technique de contacts: la technique des contacts déportés.

A présent, nous allons entrer dans les détails de fabrication de la **structure (b)** suivant les différentes étapes illustrées à la Figure 5.9. La procédure reprend les bases de la **structure (a)** détaillée dans le Chapitre 3, auxquelles se rajoutent quelques variations.

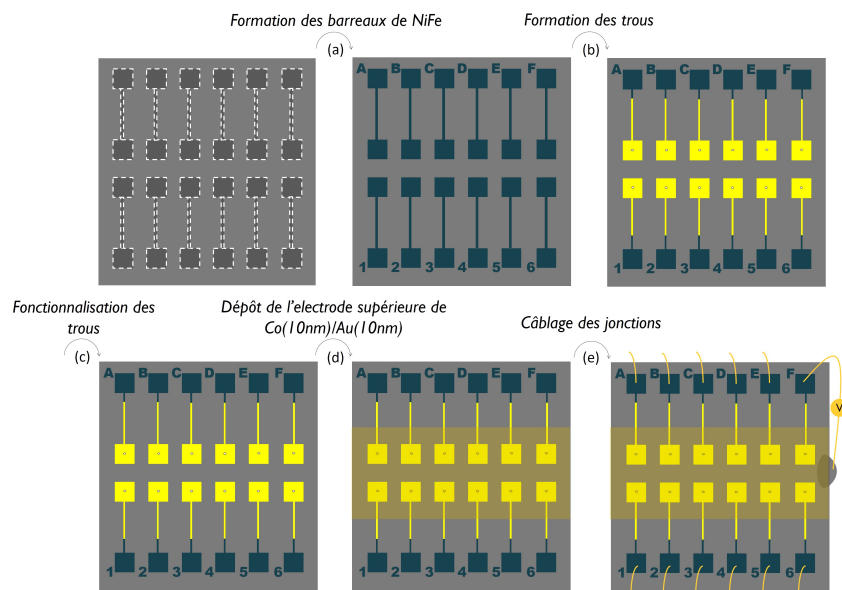


Figure 5.9: Schéma représentant les étapes nécessaires à la réalisation de contacts déportés. En (a) des barreaux de permalloy de 80nm d'épaisseur sont réalisés par lithographie par projection. En (b) une étape de lithographie laser sert à ouvrir des carrés extérieurs dans la résine pour les contacts inférieurs et des trous au niveau des carrés centraux pour le greffage des molécules. L'étape (c) est associée à la gravure et au greffage des SAMs de diaryléthènes en boîte à gants. En (d), le dépôt de l'électrode supérieure de cobalt (10nm) capée à l'or (10nm) est réalisé en masquant les carrés extérieurs (en permalloy). Enfin en (e), le contact des jonctions se fait au fil d'or sur le porte échantillon.

Sur un substrat de Si/SiO₂ on dépose une couche de 80nm de NiFe par pulvérisation cathodique. Une première étape de lithographie consiste à recouvrir l'échantillon d'une couche de résine photosensible SPR700 1.0 et puis à le chauffer 1min à 95° (étape de *prebake*). Un éclairage par projection négative est réalisé de sorte à ce qu'à l'issue du développement ce soient les barreaux qui restent recouverts de résine pour les protéger. Ils sont formés de carrés de côté 400μm et de barres de 1.2mm de longueur et 50μm d'épaisseur. S'ensuit alors une étape de gravure par IBE *Ion Beam Etching* qui sert à l'élimination du permalloy entre les barreaux (sans quoi ils seraient tous connectés entre eux). Il ne reste alors plus que le substrat de base en Si/SiO₂ entre les barreaux. Ensuite, l'élimination de la résine sur les barreaux se fait en plongeant l'échantillon dans un bûcher contenant de l'acétone dans un bain à ultrasons. L'ensemble de ces étapes sont résumées à l'étape (b) de la Figure 5.9. Suit alors une deuxième étape de lithographie (cf. Figure 5.9b) lors de laquelle des trous sont réalisés au milieu des carrés des deux rangées centrales (cf. Figure 5.9c). Des ouvertures au niveau des carrés extérieurs (en face des lettres et des chiffres) sont également faites dans le but de créer l'ouverture dans la résine nécessaire à faire ressortir le permalloy après le développement. Cette étape de lithographie est identique à celle décrite dans la fabrication de la structure en (a) dans la Partie 3.5.

Ensuite, il va falloir procéder à l'élimination de l'oxyde de permalloy et au greffage des molécules en boîte à gants (cf. Figure 5.9c) en suivant la procédure habituelle présentée à la Partie 3.2.3.2. L'étape suivante consiste à déposer l'électrode supérieure formée de 10nm de cobalt capée par 10nm d'or par évaporation (cf. Figure 5.9d). Ces épaisseurs sont choisies de sorte à avoir une électrode supérieure qui soit à la fois assez fine pour faire passer la lumière et continue pour en assurer les bonnes propriétés magnétiques. Comme ce sont les carrés extérieurs qui vont servir de contacts inférieurs à toutes les jonctions, il ne faut pas les exposer au dépôt métallique de cobalt/or. Il s'agira donc de les protéger au préalable en boîte à gants avec deux morceaux de silicium de sorte à recouvrir par la même occasion le maximum de surface des barreaux afin de minimiser les risques de courts-circuits.

La dernière étape consiste à contacter les jonctions sur les *pads* en or du porte-échantillon (cf. Figure 5.10b). Le contact avec l'électrode supérieure de Co/Au est commun à toutes les jonctions et se fait en déposant une goutte de résine epoxy conductrice reliée à un fil d'or. Pour les contacts inférieurs, les jonctions sont contactées individuellement au niveau des carrés extérieurs en NiFe.

5.2.2 Description du nouveau cryostat

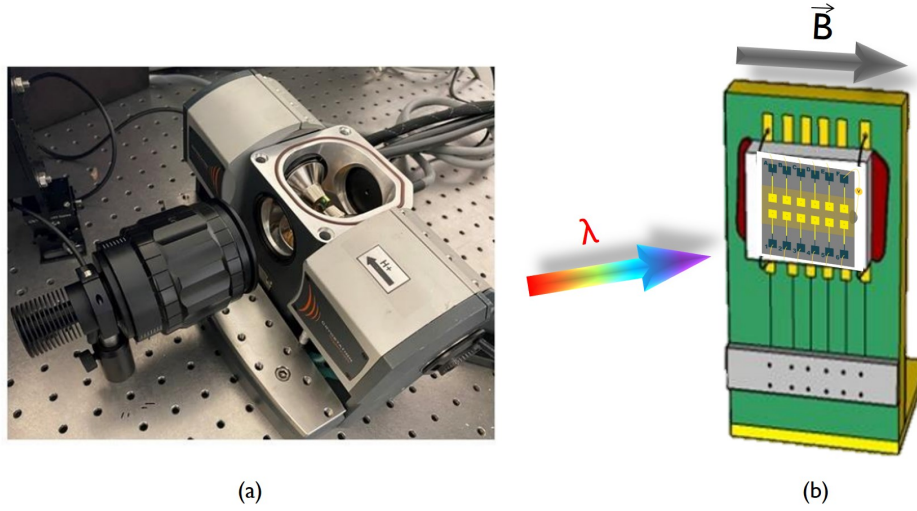


Figure 5.10: (a) Image de l'enceinte de mesure du cryostat *Montana cryostation*. (b) Schéma du porte-échantillon adapté au dispositif et sur lequel est câblé notre échantillon. Reproduit et adapté de [157]

Dans le but de pouvoir faire parvenir la lumière jusqu'à la couche moléculaire dans les MTJs, nous avons utilisé un cryostat *Montana cryostation* disposant de fenêtres optiques en quartz (cf. Figure 5.10a). Ce cryostat permet un refroidissement jusqu'à 3.2K en circuit fermé grâce à un compresseur alimentant une tête froide Gifford-McMahon en helium gazeux. De plus, un électroaimant peut être monté autour de l'échantillon permettant d'appliquer un champ magnétique allant jusqu'à 0.7T. Les échantillons sont montés sur un porte-échantillon spécifiquement conçus par *Montana cryostation* (cf. Figure 5.10b). L'échantillon est collé sur le porte-échantillon avec du ruban adhésif double face avant la réalisation des contacts. Ensuite il est accolé au support du cryostat grâce à une graisse thermique qui assure un contact thermique optimal entre le support et l'échantillon.

A l'inverse du cryostat utilisé précédemment, celui-ci ne permet pas de rotation en angle de l'échantillon. Il sera donc impossible de discerner dans les signaux de magnétorésistance les contributions de TMR ou TAMR ni même de déterminer si l'origine des signaux observés est la même.

5.2.3 Protocole expérimental

Pour les mesures que nous allons présenter, nous avons suivi le protocole suivant: Nous procédons à de premières caractérisations de l'échantillon (ici 300K et 200K). Elles consistent à mesurer des courbes $I(V)$ et des courbes de $R(H)$ à l'état initial de l'échantillon comme celles développées au chapitre précédent. Ensuite, une LED permet d'irradier l'échantillon de face de sorte à maximiser l'apport lumineux. Des LED à 365nm, 405nm et 625nm ont été employées, avec des puissances avoisinant les 400-500mW/cm². La largeur des pics à mi-hauteur des pics d'émission des LED fait environ 30nm. A l'issue de l'illumination, les jonctions sont mesurées à nouveau afin

d'étudier l'effet de la lumière sur les signaux de magnétorésistance. Enfin, nous précisons que tous les résultats de ce chapitre ont été obtenus en éclairant les jonctions à 300K pour cause d'avoir constaté qu'une illumination à 100K ne conduit à aucun changement dans les valeurs de résistance mesurées.

5.2.4 Est-ce que la commutation *in situ* est possible ?

Nous allons nous pencher sur une première étude de cas d'un échantillon pour lequel des di-aryléthènes sont greffées sous forme ouverte (suivant la nouvelle procédure détaillée dans la Partie 5.2.1). Deux diodes électroluminescentes (LED) de longueurs d'onde différentes sont sélectionnées pour cette étude: à **405nm** et à **625nm**. Nous avons voulu étudier l'effet des deux longueurs d'onde sur les propriétés de magnéto-transport de la jonction.

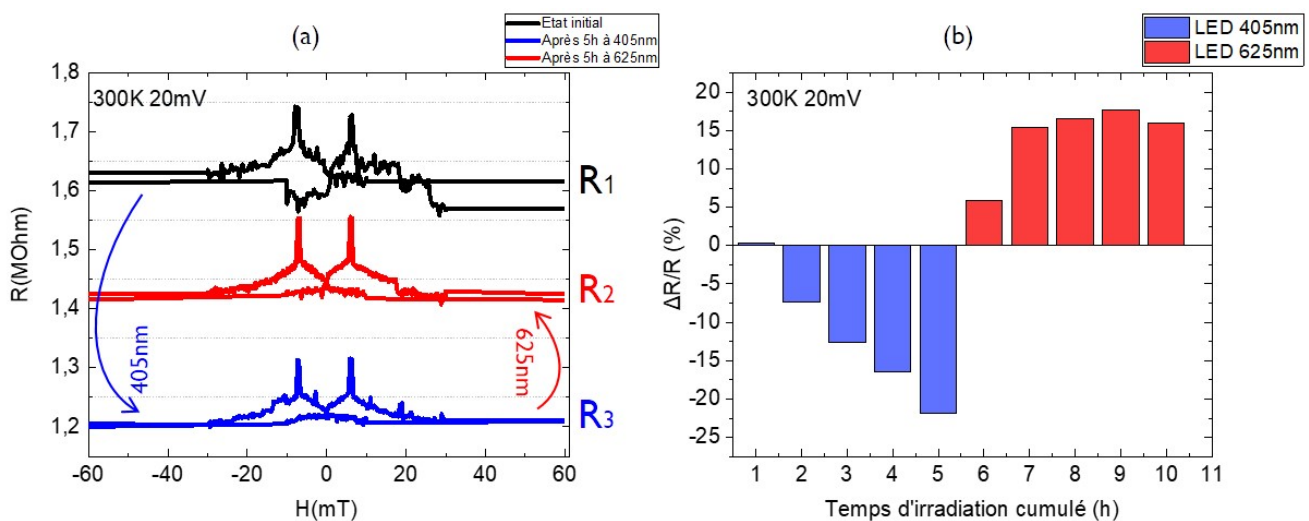


Figure 5.11: (a) Courbes de magnétorésistance à 300K mesurées dans l'état initial (en noir), après 5h d'illumination à 405nm (en bleu) suivie par 5h d'illumination à 625nm (en rouge). (b) Variation relative de la résistance à saturation en fonction du temps d'illumination. En bleu, la variation est mesurée par rapport à R_1 et en rouge par rapport à R_3 .

Sont illustrées à la Figure 5.11 des courbes de magnétorésistance mesurées à 300K et 20mV. Le graphe représente les courbes $R(H)$ dans l'état initial en noir, au bout de 5h d'illumination à **405nm** en bleu et au bout de 5h d'illumination supplémentaires à **625nm**. Pour se rendre compte de l'effet de la lumière sur la jonction, nous avons suivi l'évolution de la résistance à saturation relative en fonction du temps d'illumination (Figure 5.11b). Les barres bleues correspondent au décalage de la résistance à saturation par rapport à R_1 au cours de l'illumination à **405nm** (LED). Les barres en rouge reportent une variation de la résistance à saturation par rapport à R_3 au cours d'une illumination à **625nm** (LED).

Le changement de résistance est notable avec la lumière. L'allure globale tend à une diminution de la valeur de la résistance lors d'une illumination UV à **405nm**. Au bout de près de 5h d'illumination on atteint une diminution de la résistance de plus de 20% par rapport à l'état initial. La résistance augmente ensuite suite à une illumination à **625nm**. Néanmoins, l'état atteint n'est pas le

même que l'état de départ ce qui laisse sous-entendre une commutation partielle des molécules. Les mesures ont été réalisées progressivement au cours de 4 jours. Nous ne l'avons pas relevé dans le graphe, mais il est important de noter qu'une modification moyenne de 1.5% sans illumination est observée mais reste cependant inférieure aux variations induites par l'illumination.

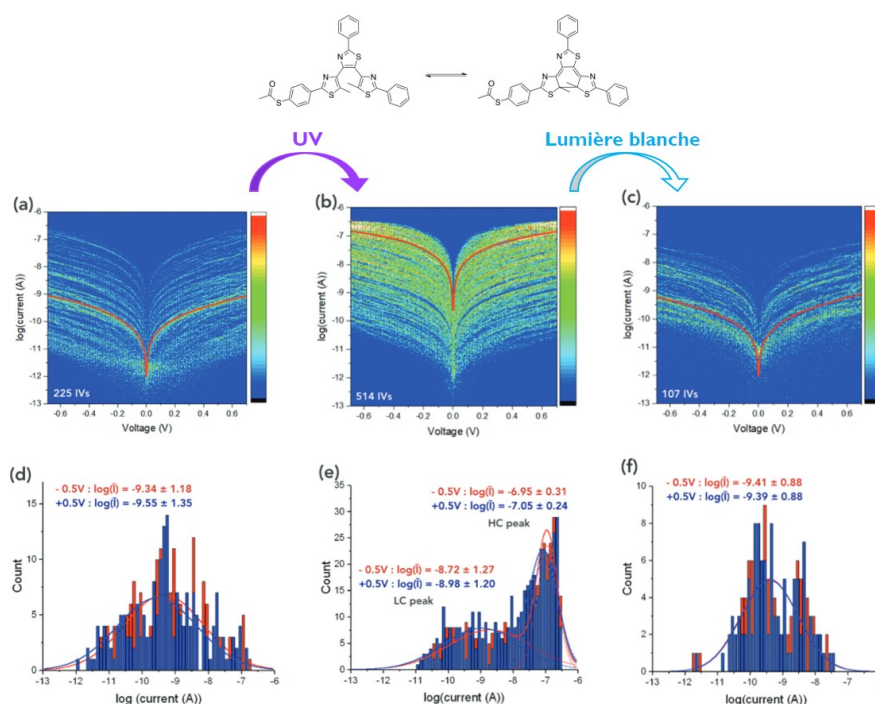


Figure 5.12: (Haut) Histogrammes 2D courant-tension mesurés par CP-AFM sous ultra-vide sur des SAMs de diaryléthènes DAE2 déposées sur du cobalt: (a) à l'état initial sous forme ouverte, (b) après illumination sous lampe UV à 365nm et (c) après illumination sous lumière blanche avec une lampe halogène centrée sur 600nm. La courbe rouge représente la moyenne des courants des différentes courbes acquises. (Bas) Histogrammes des courants à 0.5V (en bleu) et -0.5V (en rouge) associés aux histogrammes 2D. Les paramètres de fit de la distribution en échelle logarithmique sont affichés pour 0.5V et -0.5V. Reproduit et adapté de [104](#).

Il est intéressant de comparer nos résultats à ceux observés sur les mêmes molécules par *S. Lenfant* et *D. Vuillaume* à l'IEMN [104](#). En effet, la Figure [5.12](#) présente des histogrammes 2D courant-tension pour le DAE2 (*terphenylthiazole B*) avant et après illumination UV-visible. Nous remarquerons que la conductance est supérieure dans la forme fermée avec une différence de près de 2 ordres de grandeurs avec la forme ouverte (cf. Figure [5.12](#) (a),(b) et (c)). Notons également que le passage d'une forme à l'autre s'avère réversible puisqu'après une illumination en lumière blanche (histogrammes (c)), on retrouve les valeurs de courant de la forme de départ (histogrammes (a)). Ces derniers mesurent en fait la conductivité des SAMs par CP-AFM.

De notre côté, les conditions sont légèrement différentes, nos échantillons sont des jonctions tout solide. Ainsi, dans notre cas, les molécules sont couplées à deux électrodes métalliques, qui plus

est de métaux de transition (NiFe en bas et de Co en haut) et non d'Au. Dans nos échantillons on subit donc l'hybridation qui a lieu entre les orbitales moléculaires et un métal ferromagnétique des deux cotés, décrite dans le Chapitre 2 dans la Partie 2.2. Celui-ci avait pour but de décrire deux cas limites de couplages (fort ou faible) qui conduisent à un décalage et un élargissement des niveaux moléculaires différents. L'influence sur les molécules varie dans notre cas à cause des différentes hybridations et transferts de charges possibles, chaque métal pouvant agir différemment sur le couplage des molécules. Ceci agit aussi sur les effets de *"quenching"*, ou de formation de *"by-products"* évoqués plus tôt dans la discussion de la section 5.1.3. Au final, chacune des électrodes exerce une influence (décalage, transfert de charge, hybridation avec élargissement des niveaux...) sur la molécule. Ceci pourrait expliquer nos différences avec ceux de la Figure 5.12. C'est aussi ce qu'ils observent dans les simulations numériques, pour lesquelles la position des niveaux dépend fortement du type d'électrode.

5.2.5 Quel impact sur la magnétorésistance ?

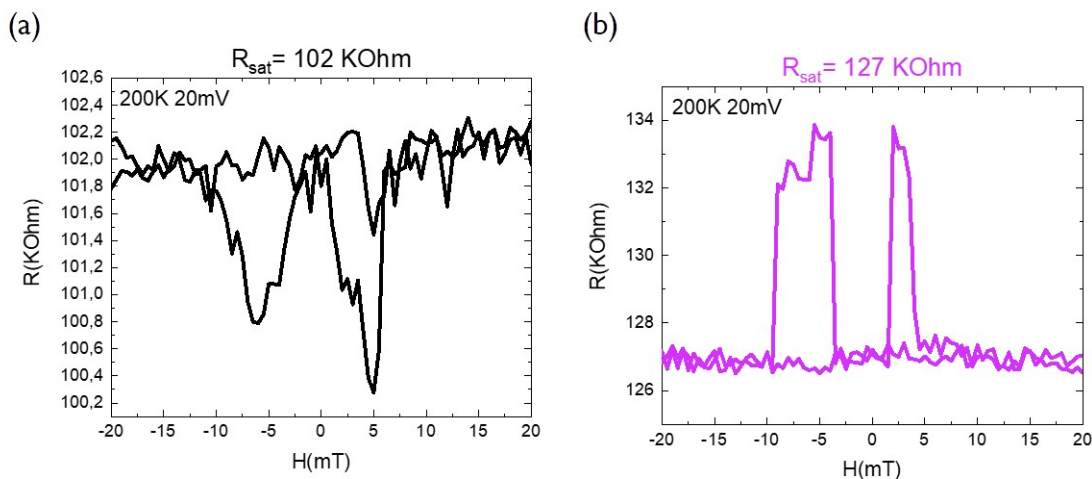


Figure 5.13: Courbes de magnétorésistance mesurées à 20mV et 200K à l'état initial (forme ouverte) en (a) et après 10h d'illumination à 365nm en (b).

Outre le changement de résistance induit par la lumière, celle-ci peut également causer une modification dans les signaux de TMR. En effet, la lumière agit sur la conformation des diaryléthènes et par conséquent sur leurs propriétés électroniques. De ce fait, l'hybridation entre les molécules et le métal (spinterface) en est modulée et on pourrait donc très bien s'attendre à une modification du transport dépendant du spin au sein des jonctions.

Nous nous intéresserons dans la suite à une jonction NiFe/DAE2 FO/Co dans laquelle les molécules de diaryléthènes sont greffées sous forme ouverte. Après avoir procédé aux caractérisations **à l'état initial**, nous avons éclairé l'échantillon en lumière UV avec une LED à **365nm** continûment pendant 10 heures à 300K. La Figure 5.13 illustre l'évolution des propriétés de magnéto-transport de la jonction à 200K avant et après illumination. Concernant l'amplitude et le signe des signaux de magnétorésistance, on constate une inversion avant/après lumière UV. Alors que le signal à l'état

initial est négatif d’une amplitude de -1.7%, il s’inverse après illumination UV et son amplitude augmente atteignant les 5.5%. Ces résultats peuvent être mis en lumière au regard des seuls résultats théoriques existants sur des molécules de DAE. En effet, dans leur étude théorique sur des systèmes DAE décrivant une molécule unique, *Ulman et al.*⁹⁴ ont montré que, pour certaines tensions, il existait une inversion de la magnétorésistance en fonction de la forme des diaryléthènes (voir Chapitre 2 Partie 2.5.4) telle qu’observé. Enfin, nous tenons à préciser que des mesures ont été faites sur cet échantillon également à 300K, 100K et 50K. Les comportements ont été les mêmes à toutes ces températures.

5.2.6 Quelles conclusions en tirer ?

Ces mesures indiquent donc que la commutation des molécules permet d’agir à la fois sur les propriétés électriques des jonctions (variation de la résistance), mais aussi sur le transport dépendant du spin (modulation de la magnétorésistance). Les propriétés magnétiques semblent également être affectées par la commutation des molécules (formes et retournements des pics de magnétorésistance). Les mesures présentées mettent donc en évidence une variation des signaux de magnétorésistance (en signe et amplitude) avant et après illumination. Nous en avons présenté uniquement un exemple, mais un comportement similaire a pu être observé dans d’autres cas indépendamment de la forme des diaryléthènes. Dans l’état des travaux actuels, nous ne pouvons pas mettre en avant un comportement propre à l’une ou l’autre des deux formes de diaryléthènes. En effet, dans le Chapitre 4, nous avons montré que les signaux de TMR peuvent être positifs ou négatifs indépendamment de la forme des molécules.

Toutefois, en se basant sur l’étude de 9 jonctions (dont 4 en forme ouverte et 5 en forme fermée à l’état initial) nous avons calculé le pourcentage de celles d’entre elles dont la magnétorésistance s’inverse après illumination (cf. Tableau de la Figure 5.14). On note que dans près de 30 à 40% des cas, les signaux de magnétorésistance (qu’ils soient initialement positifs ou négatifs) s’inversent en passant d’une forme à l’autre sous l’effet de la lumière.

	Inversion de TMR	Même signe de TMR
FO→FC	33%	67%
FC→FO	40%	60%

Figure 5.14: Tableau représentant sous forme de pourcentages les différents comportements de TMR observés lors du passage d’une forme à l’autre.

5.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons analysé différents types de supports qui nous ont permis d'étudier la photocommutation des diaryléthènes. Dans un premier temps, elles ont été étudiées en solution et ensuite sous forme de SAMs greffées sur des nanoparticules d'or déposées sur un substrat de verre. En solution, la commutation s'opère de façon réversible alors que dans le cas des SAMs, la situation est un peu plus complexe. Plusieurs comportements peuvent être observés, mais indiquent cependant une certaine disposition de la lumière à provoquer des changements dans les spectres Raman mesurés.

Enfin, les diaryléthènes ont été étudiés sous leurs deux formes au sein de jonctions tunnel magnétiques. Ce que révèlent les différentes mesures avant/après illumination c'est que la lumière induit une modification aussi bien dans la résistance que dans le signe des signaux de magnétorésistance. En tenant compte de toutes les jonctions mesurées, nous avons comptabilisé des inversions de TMR après illumination dans plus d'un tiers des cas, et ceci indépendamment de la forme des diaryléthènes initialement greffées. Il reste cependant difficile d'attribuer une tendance générale aux variations observées en fonction de la forme des molécules. Il n'en demeure pas moins que ces observations témoignent toutefois du fait que des molécules "actives" peuvent induire une modification des propriétés de transport dépendant du spin au sein de dispositifs MTJs.

Chapitre 6

Conclusions et perspectives

Cette thèse porte sur l'intégration de molécules "actives" de diaryléthènes dans des jonctions tunnel magnétiques (MTJs). Ces travaux s'inscrivent dans la continuité de ceux déjà entrepris avec différentes molécules au laboratoire depuis plusieurs années. Ces derniers ont mis en évidence des propriétés de modification du transport dépendant du spin très intéressantes et qui se sont diversifiées avec chaque nouvelle fonction apportée. La nouveauté apportée lors de cette thèse vient de l'utilisation d'une molécule "active" pour la première fois, et donc de l'intégration de la lumière comme facteur extérieur permettant de jouer délibérément sur les propriétés de transport dépendant du spin des jonctions.

Lors du premier chapitre, nous avons commencé par introduire les concepts-clés de la spintronique ainsi que la jonction tunnel magnétique (MTJ) qui est l'élément principal de cette thèse. Nous avons rapidement parcouru l'historique de ces dispositifs allant des premières avancées jusqu'aux plus récentes en la matière.

Nous avons ensuite introduit le deuxième chapitre en nous demandant quel serait le principal intérêt d'intégrer des molécules en spintronique. Ont découlé de cette interrogation plusieurs éléments étoffés par quelques exemples de la littérature prônant la richesse des propriétés induites par les molécules. Elles permettent d'apporter une diversité des propriétés (à la fois électroniques et magnétiques) au sein des composants qu'elles intègrent. Le modèle de la spinterface a ensuite été décrit pour expliquer les effets induits par la présence de couches de molécules greffées au contact d'un métal ferromagnétique. Les SAMs ont ensuite été introduites comme système idéal pour l'étude de la spinterface, de par leur faible épaisseur, leur facilité de dépôt et leur modulabilité dans l'introduction de nouvelles fonctions à volonté. Leur importance a été justifiée par la diversité des résultats de magnétotransport illustrés (augmentation et inversion de la TMR). Ensuite, nous avons introduit certaines catégories de molécules "actives" qui ont la particularité de réagir à des stimuli externes (tel que la température, la lumière ou le champ électrique) et qui ont représenté le cœur de cette thèse. Nous nous sommes ensuite penchés davantage sur les molécules *photochromes* et plus particulièrement les *diaryléthènes* qui de par leurs spécificités (stables en température, conformations proches géométriquement) offrent un vrai potentiel pour nos jonctions.

Lors du troisième chapitre, nous avons décrit la méthode de fabrication des jonctions tunnel magnétiques de NiFe/DAE/Co et rendu compte de quelques caractérisations de surfaces. Celles-ci nous ont permis de valider l'absence de traces d'oxydation aux interfaces qui est une des problématiques principale à considérer lors de la fabrication de tels dispositifs.

A partir des MTJs fabriquées, le quatrième chapitre a eu pour effet d'exploiter différents types de mesures obtenues sur ces jonctions. Leurs caractéristiques électriques ont mis en évidence un

comportement tunnel direct marquant le fait que les diaryléthènes constituent une barrière tunnel efficace. De plus, l'identification de vibrations moléculaires par des mesures d'IETS (*Inelastic Electron Tunnel Spectroscopy*) a constitué la preuve que le courant tunnel passe bien à travers les molécules. Ensuite des mesures de magnéto-transport ont révélé des signaux de TMR jusqu'à température ambiante obtenus dans les deux formes de la molécule (ouverte et fermée). Ces résultats représentent les premières mesures de magnéto-résistance effectuées dans des dispositifs MTJs à base de molécules "actives". L'étude de ces signaux a été menée en température, en tension et en angle. La richesse et la complexité des signaux nous ont permis de rendre compte de deux contributions dans les signaux de magnéto-résistance qui sont la TMR et la TAMR. Afin d'isoler ces deux effets, nous avons fabriqué des jonctions ne comportant qu'une seule électrode ferromagnétique de sorte à étudier les électrodes de NiFe et de Co séparément.

Enfin, le dernier chapitre a porté sur l'étude des effets de la lumière sur les jonctions. Afin d'arriver à illuminer les jonctions *in situ*, nous avons décrit une nouvelle méthode de lithographie élaborée au cours de cette thèse et adaptée aux mesures optiques. Ceci nous a permis d'effectuer les toutes premières mesures de photocommutation de la MR dans des jonctions tunnel magnétiques. Nous avons pu observer une modification de la résistance des jonctions par la lumière ainsi qu'une inversion des signaux de magnéto-résistance avant et après illumination. Ainsi, cette thèse a permis de montrer qu'il était possible d'induire des modifications du transport dépendant du spin dans des MTJs par le choix d'une barrière tunnel "active" de diaryléthènes. Les premiers résultats obtenus permettent d'entrevoir le passage à dispositifs fonctionnels dans lesquels les états pourraient être adressables à la fois par la lumière et le champ magnétique.

Ces travaux nous ont donc permis de mettre en évidence pour la première fois l'intégration de molécules « actives » de diaryléthènes dans des dispositifs de jonctions tunnel magnétiques et l'observation d'une modification du magnéto-transport. Afin d'optimiser les performances de ces dispositifs de spintronique à base de diaryléthènes (rapport de résistance entre les formes ouverte et fermées, fatigue de la commutation, ...) plusieurs voies pourraient être explorées pour éliminer par exemple le "*quenching*" des molécules et limiter la formation de "*by-products*". Concernant la réduction de la formation de "*by-products*", il a été reporté que certains groupements accepteurs d'électrons tels que les bromine, fluorine, ester ou trifluorométhyl étaient à privilégier. Nous pourrions donc prendre avantage de la modulabilité des SAMs pour apporter aux diaryléthènes ce type de fonctions et augmenter ainsi les rendements de commutation observés. Concernant le "*quenching*", une solution pourrait consister à insérer des groupes d'accroche isolants pour découpler les diaryléthènes de la surface (ex. avec des chaînes d'alcane-thiols). Puisque le centre photoactif de la molécule serait ainsi isolé du métal, cette géométrie permettrait d'éviter les phénomènes de désexcitation ou de transfert de charges vers le substrat. Toujours dans cette quête de molécules actives pour le contrôle des propriétés de transport, il serait également intéressant d'introduire des molécules électroactives dont les différents états stables seraient électriquement adressables. Ceci permettrait d'atteindre un contrôle tout électrique de nos dispositifs. Lors de nos premiers essais sur les diaryléthènes nous n'avons pas observé d'hystérésis allant dans ce sens. Il serait donc intéressant de s'orienter vers d'autres types de molécules telles que les molécules redox évoquées dans l'introduction. En effet, certaines molécules de cette classe offrent la possibilité de subir de multiples réductions par la tension (cf. Chapitre 2 Partie 2.4.2). Dans cette direction, depuis peu, des études préliminaires sont menées en collaboration avec l'IPCM sur des molécules de type POMs (polyoxométallates qui sont une variété de clusters anioniques à bases de complexes oxydes de métaux de transition). Les premiers travaux consistent à s'assurer que les POMs se greffent bien sur des métaux

(notamment ferromagnétiques) afin d'étudier les modifications dans les caractéristiques électriques. Bien évidemment, le chemin reste long et afin de pouvoir les intégrer dans des dispositifs de type MTJs, on devra faire face aux mêmes problématiques que celles imposées lors de la fabrication de MTJs à base de DAE (l'oxydation des électrodes ferromagnétiques et les risques de courts-circuits). A long terme, nous pourrions même imaginer d'intégrer des molécules qui soient dotées à la fois de groupements photoactifs et contrôlables par la tension. Ainsi, il serait possible de réaliser des dispositifs multifonctionnels adressables à la fois par le champ magnétique mais aussi par la lumière et la tension (pour la réalisation de dispositifs multi-états de type memristors par exemple). Une autre voie prometteuse concerne la modulation active de propriétés magnétiques. Nous avons montré dans le cadre de nos travaux que la spinterface était le siège de propriétés nouvelles dans des dispositifs ferromagnétiques, où l'électrode ferromagnétique influence fortement les propriétés des molécules. Il serait très intéressant de pouvoir obtenir l'effet réciproque, c'est à dire l'influence de la molécule sur la couche ferromagnétique. En effet, le couplage de la molécule avec l'électrode peut entraîner une hybridation et un transfert de charge ayant un impact direct sur les orbitales et donc sur l'anisotropie magnétocristalline. Dans cette direction, nous avons entamé des essais au laboratoire sur le greffage de molécules sur matériau ferromagnétique. Les premiers résultats sur un grenat semblent déjà indiquer une modification des cycles d'hystérésis. En somme, la versatilité de la chimie ouvre la voie à un vaste choix de fonctionnalités et de spécificités pouvant conduire à l'émergence de propriétés jusqu'alors insoupçonnées à l'interface avec des matériaux inorganiques. La spinterface constitue un carrefour qui pourrait faire entrecroiser différents domaines (électronique, spintronique, magnonique) avec la chimie.

Bibliography

- [1] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen, V. Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, “Giant magnetoresistance of (001)Fe(001) or magnetic superlattices,” 1988.
- [2] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, W. Zinn, and D.-J. Wulrich, “Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange,” *PHYSICAL REVIEW B*, vol. 39, 1989.
- [3] M. Julliere, “Tunneling between ferromagnetic films,” *PHYSICS LETTERS*, vol. 54, 1975.
- [4] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, “Large magnetoresistance at room temperature in ferromagnetic thin film tunnel junctions,” vol. 74, p. 16, 1995.
- [5] T. Miyazaki and N. Tezuka, “Spin polarized tunneling in ferromagnet/insulator/ferromagnet junctions,” *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 151, p. 410, 1995.
- [6] C. Adhikari, *FIRST-PRINCIPLES STUDY OF ORDERED Pt_3Mn and Pd_3Mn AND DISORDERED $Pt_{1-x}Mn_x$ ($x=0.50, 0.25, 0.20$) and $Pd_{1-x}Mn_x$ ($x=0.10, 0.05, 0.01$) ALLOYS*. PhD thesis, 07 2011.
- [7] G. He, S. Qiu, Y. Cui, C. Yu, Y. Miao, G. Zhang, J. Ren, C. K. Wang, and G. Hu, “Multistate magnetoresistance in zigzag-edge trigonal graphene magnetic junctions,” *Journal of Materials Science*, vol. 54, pp. 5551–5560, 4 2019.
- [8] P. M. Tedrow and R. Meservey, “Spin polarization of electrons tunneling from films of Fe, Co, Ni, and Gd,” *Phys. Rev. B*, vol. 7, pp. 318–326, Jan 1973.
- [9] S. Zhang, P. M. Levy, A. C. Marley, and S. S. P. Parkin, “Quenching of magnetoresistance by hot electrons in magnetic tunnel junctions,” 1997.
- [10] A. M. Bratkovsky, “Assisted tunneling in ferromagnetic junctions and half-metallic oxides,” *Applied Physics Letters*, vol. 72, pp. 2334–2336, 1998.
- [11] J. M. D. Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, F. Montaigne, and P. Seneor, “Role of metal-oxide interface in determining the spin polarization of magnetic tunnel junctions,” *Science*, vol. 286, pp. 507–509, 10 1999.
- [12] J. Faure-Vincent, C. Tiusan, E. Jouguelet, F. Canet, M. Sajieddine, C. Bellouard, E. Popova, M. Hehn, F. Montaigne, and A. Schuhl, “High tunnel magnetoresistance in epitaxial Fe/MgO/Fe tunnel junctions,” *Applied Physics Letters*, vol. 82, pp. 4507–4509, 6 2003.

- [13] S. S. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P. M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S. H. Yang, “Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with mgo (100) tunnel barriers,” *Nature Materials*, vol. 3, pp. 862–867, 12 2004.
- [14] Y. M. Lee, J. Hayakawa, S. Ikeda, F. Matsukura, and H. Ohno, “Effect of electrode composition on the tunnel magnetoresistance of pseudo-spin-valve magnetic tunnel junction with a mgo tunnel barrier,” *Applied Physics Letters*, vol. 90, 2007.
- [15] W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren, “Spin-dependent tunneling conductance of Fe|MgO|Fe sandwiches,” *Phys. Rev. B*, vol. 63, p. 054416, Jan 2001.
- [16] M. B. Martin, B. Dlubak, R. S. Weatherup, H. Yang, C. Deranlot, K. Bouzehouane, F. Petroff, A. Anane, S. Hofmann, J. Robertson, A. Fert, and P. Seneor, “Sub-nanometer atomic layer deposition for spintronics in magnetic tunnel junctions based on graphene spin-filtering membranes,” *ACS Nano*, vol. 8, pp. 7890–7895, 8 2014.
- [17] M. B. Martin, B. Dlubak, R. S. Weatherup, M. Piquemal-Banci, H. Yang, R. Blume, R. Schloegl, S. Collin, F. Petroff, S. Hofmann, J. Robertson, A. Anane, A. Fert, and P. Seneor, “Protecting nickel with graphene spin-filtering membranes: A single layer is enough,” *Applied Physics Letters*, vol. 107, 7 2015.
- [18] V. Zatzko, S. M.-M. Dubois, F. Godel, M. Galbiati, J. Peiro, A. Sander, C. Carretero, A. Vecchiola, S. Collin, K. Bouzehouane, B. Servet, F. Petroff, J.-C. Charlier, M.-B. Martin, B. Dlubak, and P. Seneor, “Almost perfect spin filtering in graphene-based magnetic tunnel junctions,” *ACS Nano*, vol. 16, pp. 14007–14016, 9 2022.
- [19] M. Piquemal, *Spintronique dans les matériaux 2D : du graphène au h-BN*. PhD thesis, Université Paris Saclay, 2018.
- [20] V. Zatzko, M. Galbiati, S. M. M. Dubois, M. Och, P. Palczynski, C. Mattevi, P. Brus, O. Bezencenet, M. B. Martin, B. Servet, J. C. Charlier, F. Godel, A. Vecchiola, K. Bouzehouane, S. Collin, F. Petroff, B. Dlubak, and P. Seneor, “Band-structure spin-filtering in vertical spin valves based on chemical vapor deposited ws₂,” *ACS Nano*, vol. 13, pp. 14468–14476, 12 2019.
- [21] B. Mann and H. Kuhn, “Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers,” *Journal of Applied Physics*, vol. 42, no. 11, pp. 4398–4405, 1971.
- [22] A. Aviram and M. A. Ratner, “Molecular rectifiers,” *Chemical Physics Letters*, vol. 29, no. 2, pp. 277–283, 1974.
- [23] B. H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. Macdiarmid, C. H. W. A. N. K. Chiang, and A. J. HEEGERt, “Synthesis of electrically conducting organic polymers : Halogen derivatives of polyacetylene, (ch),” 1977.
- [24] I. Díez-Pérez, J. Hihath, Y. Lee, L. Yu, L. Adamska, M. A. Kozhushner, I. I. Oleynik, and N. Tao, “Rectification and stability of a single molecular diode with controlled orientation,” *Nature Chemistry*, vol. 1, pp. 635–641, nov 2009.

- [25] S. Sanvito and A. R. Rocha, “Molecular-Spintronics: The Art of Driving Spin Through Molecules,” *Journal of Computational and Theoretical Nanoscience*, vol. 3, pp. 624–642, nov 2018.
- [26] B. Dlubak, M. B. Martin, C. Deranlot, B. Servet, S. Xavier, R. Mattana, M. Sprinkle, C. Berger, W. A. D. Heer, F. Petroff, A. Anane, P. Seneor, and A. Fert, “Highly efficient spin transport in epitaxial graphene on sic,” *Nature Physics*, vol. 8, pp. 557–561, 2012.
- [27] Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny, and J. Shi, “Giant magnetoresistance in organic spin-valves,” *Nature*, vol. 427, pp. 821–824, 2 2004.
- [28] C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, P. Graziosi, L. Hueso, I. Bergenti, V. Dediu, F. Petroff, and A. Fert, “Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors,” *Nature Physics*, vol. 6, pp. 615–620, 2010.
- [29] S. Sanvito, “Molecular spintronics: The rise of spinterface science,” *Nature Physics*, vol. 6, pp. 562–564, 2010.
- [30] N. Atodiresi, J. Brede, P. Lazić, V. Caciuc, G. Hoffmann, R. Wiesendanger, and S. Blügel, “Design of the local spin polarization at the organic-ferromagnetic interface,” *Physical Review Letters*, vol. 105, 8 2010.
- [31] S. L. Kawahara, J. Lagoute, V. Repain, C. Chacon, Y. Girard, S. Rousset, A. Smogunov, and C. Barreteau, “Large magnetoresistance through a single molecule due to a spin-split hybridized orbital,” *Nano Letters*, vol. 12, pp. 4558–4563, 9 2012.
- [32] S. Delprat, M. Galbiati, S. Tatay, B. Quinard, C. Barraud, F. Petroff, P. Seneor, and R. Mattana, “Molecular spintronics: The role of spin-dependent hybridization,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, 9 2018.
- [33] A. Droghetti, S. Steil, N. Großmann, N. Haag, H. Zhang, M. Willis, W. P. Gillin, A. J. Drew, M. Aeschlimann, S. Sanvito, and M. Cinchetti, “Electronic and magnetic properties of the interface between metal-quinoline molecules and cobalt,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 89, 3 2014.
- [34] M. Clément, *Spécialité : Sciences des matériaux (ED 397) Présentée par Spintronique moléculaire : rôle des interfaces dans le transport du spin*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- [35] A. Bedoya-Pinto, S. G. Miralles, S. Vélez, A. Atxabal, P. Gargiani, M. Valvidares, F. Casanova, E. Coronado, and L. E. Hueso, “Interface-assisted sign inversion of magnetoresistance in spin valves based on novel lanthanide quinoline molecules,” *Advanced Functional Materials*, vol. 28, 4 2018.
- [36] E. Coronado, “Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices,” *Nature Reviews Materials*, vol. 5, pp. 87–104, 2 2020.
- [37] C. Vericat, M. E. Vela, G. Benitez, P. Carro, and R. C. Salvarezza, “Self-assembled monolayers of thiols and dithiols on gold: new challenges for a well-known system,” *Chemical Society Reviews*, vol. 39, pp. 1805–1834, 4 2010.

- [38] <https://www.mtl.kyoto-u.ac.jp/english/laboratory/nanoscopic/nanoscopic.htm>.
- [39] C. Boulas, J. V. Davidovits, F. Rondelez, and D. Vuillaume, “Suppression of charge carrier tunneling through organic self-assembled monolayers,” 1996.
- [40] R. G. Nuzzo and D. L. Allara, “Adsorption of bifunctional organic disulfides on gold surfaces,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 105, no. 13, pp. 4481–4483, 1983.
- [41] A. Ulman, “Formation and Structure of Self-Assembled Monolayers,” *Chemical Reviews*, vol. 96, no. 4, pp. 1533–1554, 1996.
- [42] S. Tatay, C. Barraud, M. Galbiati, P. Seneor, R. Mattana, K. Bouzehouane, C. Deranlot, E. Jacquet, A. Forment-Aliaga, P. Jegou, A. Fert, and F. Petroff, “Self-assembled monolayer-functionalized half-metallic manganite for molecular spintronics,” *ACS nano*, vol. 6, p. 8753–8757, October 2012.
- [43] E. L. Hanson, J. Guo, N. Koch, J. Schwartz, and S. L. Bernasek, “Advanced surface modification of indium tin oxide for improved charge injection in organic devices,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, no. 28, pp. 10058–10062, 2005. PMID: 16011369.
- [44] M. Celestin, S. Krishnan, S. Bhansali, E. Stefanakos, and D. Y. Goswami, “A review of self-assembled monolayers as potential terahertz frequency tunnel diodes,” *Nano Research*, vol. 7, pp. 589–625, 2014.
- [45] H. B. Akkerman, R. C. G. Naber, B. Jongbloed, P. A. V. Hal, P. W. M. Blom, and D. M. D. Leeuw, “Electron tunneling through alkanedithiol self-assembled monolayers in large-area molecular junctions,” *PNAS July*, vol. 3, pp. 11161–11166, 2007.
- [46] M. Galbiati, *Thèse de doctorat Molecular Spintronics: from Organic Semiconductors to Self-Assembled Monolayers*. PhD thesis, Université Paris-Sud, 2014.
- [47] S. Casalini, C. A. Bortolotti, F. Leonardi, and F. Biscarini, “Self-assembled monolayers in organic electronics,” *Chemical Society Reviews*, vol. 46, pp. 40–71, 1 2017.
- [48] J. R. Petta, S. K. Slater, and D. C. Ralph, “Spin-dependent transport in molecular tunnel junctions,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 93, p. 136601, Sep 2004.
- [49] E. Y. Tsymbal, A. Sokolov, I. F. Sabirianov, and B. Doudin, “Resonant inversion of tunneling magnetoresistance,” *Physical Review Letters*, vol. 90, p. 4, 2003.
- [50] M. Galbiati, S. Delprat, M. Mattera, S. Mañas-Valero, A. Forment-Aliaga, S. Tatay, C. Deranlot, P. Seneor, R. Mattana, and F. Petroff, “Recovering ferromagnetic metal surfaces to fully exploit chemistry in molecular spintronics,” *AIP Advances*, vol. 5, 5 2015.
- [51] S. Delprat, *Jonctions tunnel magnetiques avec des monocouches moléculaires auto-assemblées*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2017.
- [52] B. Quinard, *Transport dépendant du spin dans des monocouches auto-assemblées pi-conjuguées*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2020.

- [53] P. Gülich, “Fifty years of mössbauer spectroscopy in solid state research - remarkable achievements, future perspectives,” *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, vol. 638, pp. 15–43, 1 2012.
- [54] S. K. Karuppannan, A. Martín-Rodríguez, E. Ruiz, P. Harding, D. J. Harding, X. Yu, A. Tadich, B. Cowie, D. Qi, and C. A. Nijhuis, “Room temperature conductance switching in a molecular iron(iii) spin crossover junction,” *Chemical Science*, vol. 12, pp. 2381–2388, 2 2021.
- [55] L. Poggini, M. Gonidec, J. H. González-Estefan, G. Pecastaings, B. Gobaut, and P. Rosa, “Vertical tunnel junction embedding a spin crossover molecular film,” *Advanced Electronic Materials*, vol. 4, 12 2018.
- [56] K. S. Kumar and M. Ruben, “Emerging trends in spin crossover (sco) based functional materials and devices,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 346, pp. 176–205, 9 2017.
- [57] K. S. Kumar and M. Ruben, “Sublimable spin-crossover complexes: From spin-state switching to molecular devices,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 60, pp. 7502–7521, 3 2021.
- [58] A. Rotaru, J. Dugay, R. P. Tan, I. A. Guralskiy, L. Salmon, P. Demont, J. Carrey, G. Molnár, M. Respaud, and A. Bousseksou, “Nano-electromanipulation of spin crossover nanorods: Towards switchable nanoelectronic devices,” *Advanced Materials*, vol. 25, pp. 1745–1749, 3 2013.
- [59] C. Jia, I. M. Grace, P. Wang, A. Almeshal, Z. Huang, Y. Wang, P. Chen, L. Wang, J. Zhou, Z. Feng, Z. Zhao, Y. Huang, C. J. Lambert, and X. Duan, “Redox control of charge transport in vertical ferrocene molecular tunnel junctions,” *Chem*, vol. 6, pp. 1172–1182, 5 2020.
- [60] D. Zammel, I. Nagazi, and A. Haddad, “État de l’art sur les polyoxométallates : Structures type wuoh et de type octamolybdate,” 2021.
- [61] M. Laurans, K. D. Francesca, F. Volatron, G. Izzet, D. Guerin, D. Vuillaume, S. Lenfant, and A. Proust, “Molecular signature of polyoxometalates in electron transport of silicon-based molecular junctions,” *Nanoscale*, vol. 10, pp. 17156–17165, 9 2018.
- [62] C. Huez, D. Guerin, S. Lenfant, F. Volatron, M. Calame, M. Perrin, A. Proust, and D. Vuillaume, “Redox-controlled conductance of polyoxometalate molecular junctions,” *Nanoscale*, 2022.
- [63] C. Bon, P. Jonathan, P. Aubert, G. Giraudon, and C. Yannis, “Étude d’un photochrome de la famille des diaryléthènes B-Étude cinétique (expérimental),” *Bulletin des Physiciens*, vol. 11, pp. 619–640, 2017.
- [64] H. T. J. Zhang, *Introduction: Organic Photochromic Molecules*, ch. 1. John Wiley and Sons, 2016.
- [65] H. Bouas-Laurent and H. Dürr, “International union of pure and applied chemistry organic chemistry division commission on photochemistry* organic photochromism (iupac technical report) organic photochromism (iupac technical report),” *Pure Appl. Chem*, vol. 73, pp. 639–665, 2001.

- [66] G. Berkovic, V. Krongauz, and V. Weiss, "Spiropyrans and spirooxazines for memories and switches," *Chemical Reviews*, vol. 100, pp. 1741–1753, 2000.
- [67] V. Koch and S. Bräse, *Azobenzenes: The Quest for Visible Light Triggering*, ch. 3, pp. 39–64. John Wiley & Sons, Ltd, 2022.
- [68] Z. Mahimwalla, K. G. Yager, J. I. Mamiya, A. Shishido, A. Priimagi, and C. J. Barrett, "Azobenzene photomechanics: Prospects and potential applications," *Polymer Bulletin*, vol. 69, pp. 967–1006, 11 2012.
- [69] E. Benassi and S. Corni, "Quenching of the photoisomerization of azobenzene self-assembled monolayers by the metal substrate," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, pp. 25906–25917, 11 2014.
- [70] M. Irie and M. Mohri, "Thermally irreversible photochromic systems. reversible photocyclization of diarylethene derivatives," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 53, no. 4, pp. 803–808, 1988.
- [71] M. Irie, "Diarylethenes for Memories and Switches," *Chemical Reviews*, vol. 100, no. 5, pp. 1685–1716, 2000.
- [72] F. L. Jakobsson, P. Marsal, S. Braun, M. Fahlman, M. Berggren, J. Cornil, and X. Crispin, "Tuning the energy levels of photochromic diarylethene compounds for opto-electronic switch devices," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, pp. 18396–18405, 2009.
- [73] M. Irie, T. Fukaminato, K. Matsuda, and S. Kobatake, "Photochromism of diarylethene molecules and crystals: Memories, switches, and actuators," dec 2014.
- [74] T. Kudernac, T. Kobayashi, A. Uyama, K. Uchida, S. Nakamura, and B. L. Feringa, "Tuning the temperature dependence for switching in dithienylethene photochromic switches," vol. 117, pp. 8222–8229, 8 2013.
- [75] D. Mendeve-Tapia, A. Perrier, M. J. Bearpark, M. A. Robb, B. Lasorne, and D. Jacquemin, "New insights into the by-product fatigue mechanism of the photo-induced ring-opening in diarylethenes," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 18463–18471, 8 2014.
- [76] G. Pariani, M. Quintavalla, L. Colella, L. Oggioni, R. Castagna, F. Ortica, C. Bertarelli, and A. Bianco, "New insight into the fatigue resistance of photochromic 1,2-diarylethenes," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 121, pp. 23592–23598, 10 2017.
- [77] A. R. Santos, R. Ballardini, P. Belser, M. T. Gandolfi, V. M. Iyer, and L. Moggi, "Photochemical investigation of a photochromic diarylethene compound that can be used as a wide range actinometer," *Photochemical and Photobiological Sciences*, vol. 8, pp. 1734–1742, 2009.
- [78] S. Nakamura and M. Irie, "Thermally irreversible photochromic systems. a theoretical study," *The Journal of Organic Chemistry*, vol. 53, no. 26, pp. 6136–6138, 1988.
- [79] J. Areephong, W. R. Browne, and B. L. Feringa, "Three-state photochromic switching in a silyl bridged diarylethene dimer," *Organic and Biomolecular Chemistry*, vol. 5, pp. 1170–1174, 2007.

- [80] A. J. Kronemeijer, H. B. Akkerman, T. Kudernac, B. J. V. Wees, B. L. Feringa, P. W. Blom, and B. D. Boer, "Reversible conductance switching in molecular devices," *Advanced Materials*, vol. 20, pp. 1467–1473, 4 2008.
- [81] S. V. Snegir, A. A. Marchenko, P. Yu, F. Maurel, O. L. Kapitanchuk, S. Mazerat, M. Lepeltier, A. Leaustic, and E. Lacaze, "Stm observation of open- and closed-ring forms of functionalized diarylethene molecules self-assembled on a au(111) surface," *Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 2, pp. 2433–2436, 10 2011.
- [82] Y. Kim, T. J. Hellmuth, D. Sysoiev, F. Pauly, T. Pietsch, J. Wolf, A. Erbe, T. Huhn, U. Groth, U. E. Steiner, and E. Scheer, "Charge transport characteristics of diarylethene photoswitching single-molecule junctions," *Nano Letters*, vol. 12, pp. 3736–3742, 7 2012.
- [83] Arramel, T. C. Pijper, T. Kudernac, N. Katsonis, M. Van Der Maas, B. L. Feringa, and B. J. Van Wees, "Reversible light induced conductance switching of asymmetric diarylethenes on gold: Surface and electronic studies," *Nanoscale*, vol. 5, no. 19, pp. 9277–9282, 2013.
- [84] F. Nickel, M. Bernien, M. Herder, S. Wrzalek, P. Chittas, K. Kraffert, L. M. Arruda, L. Kipgen, D. Krüger, S. Hecht, and W. Kuch, "Light-induced photoisomerization of a diarylethene molecular switch on solid surfaces," *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 29, 2017.
- [85] I. Hnid, D. Frath, F. Lafolet, X. Sun, and J. C. Lacroix, "Highly efficient photoswitch in diarylethene-based molecular junctions," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 142, pp. 7732–7736, 4 2020.
- [86] K. Uchida, M. Saito, A. Murakami, S. Nakamura, and M. Irie, "Non-destructive readout of the photochromic reactions of diarylethene derivatives using infrared light," *Advanced Materials*, vol. 15, no. 2, pp. 121–125, 2003.
- [87] S. Z. Pu, Q. Sun, C. B. Fan, R. J. Wang, and G. Liu, "Recent advances in diarylethene-based multi-responsive molecular switches," *Journal of Materials Chemistry C*, vol. 4, pp. 3075–3093, 2016.
- [88] Q. Ai and K. H. Ahn, "A photoswitchable diarylethene heterodimer for use as a multifunctional logic gate," *RSC Advances*, vol. 6, pp. 43000–43006, 2016.
- [89] X. Chai, Y. X. Fu, T. D. James, J. Zhang, X. P. He, and H. Tian, "Photochromism and molecular logic gate operation of a water-compatible bis-glycosyl diarylethene," *Chemical Communications*, vol. 53, pp. 9494–9497, 2017.
- [90] E. Chatir, A. Khettabi, F. Lafolet, D. Jouvenot, G. Royal, E. Saint-Aman, and S. Cobo, "Photochromic metallopolymer based on dithienylethene as a molecular calculator," *Chemistry of Materials*, vol. 34, pp. 5912–5918, 7 2022.
- [91] D. Kim, H. Jeong, H. Lee, W. T. Hwang, J. Wolf, E. Scheer, T. Huhn, H. Jeong, and T. Lee, "Flexible molecular-scale electronic devices composed of diarylethene photoswitching molecules," *Advanced Materials*, vol. 26, pp. 3968–3973, 6 2014.

- [92] J. Koo, Y. Jang, L. Martin, D. Kim, H. Jeong, K. Kang, W. Lee, J. Kim, W. T. Hwang, D. Xiang, E. Scheer, M. Kabdulov, T. Huhn, F. Pauly, and T. Lee, "Unidirectional real-time photoswitching of diarylethene molecular monolayer junctions with multilayer graphene electrodes," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 11, pp. 11645–11653, 3 2019.
- [93] D. Kim, H. Jeong, W. T. Hwang, Y. Jang, D. Sysoiev, E. Scheer, T. Huhn, M. Min, H. Lee, and T. Lee, "Reversible switching phenomenon in diarylethene molecular devices with reduced graphene oxide electrodes on flexible substrates," *Advanced Functional Materials*, vol. 25, pp. 5918–5923, 10 2015.
- [94] K. Ulman, S. Narasimhan, and A. Delin, "Tuning spin transport properties and molecular magnetoresistance through contact geometry," *Journal of Chemical Physics*, vol. 140, 1 2014.
- [95] H. Haick and D. Cahen, "Making contact: Connecting molecules electrically to the macroscopic world," *Progress in Surface Science*, vol. 83, pp. 217–261, 6 2008.
- [96] Y. Komoto, S. Fujii, and M. Kiguchi, "Statistical i-v measurements of single-molecule junctions with an asymmetric anchoring group 1,4-aminobenzenethiol," *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 8, 6 2017.
- [97] A. Junay, S. Guézo, P. Turban, S. Tricot, A. L. Pottier, J. Avila, S. Ababou-Girard, P. Schieffer, and F. Solal, "Effective metal top contact on the organic layer via buffer-layer-assisted growth: A multiscale characterization of au/hexadecanethiol/n-gaas(100) junctions," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 24056–24062, 10 2016.
- [98] B. M. Briechle, Y. Kim, P. Ehrenreich, A. Erbe, D. Sysoiev, T. Huhn, U. Groth, and E. Scheer, "Current-voltage characteristics of single-molecule diarylethene junctions measured with adjustable gold electrodes in solution," *Beilstein Journal of Nanotechnology*, vol. 3, pp. 798–808, 2012.
- [99] X. Xiao, B. Xu, and N. J. Tao, "Measurement of single molecule conductance: Benzenedithiol and benzenedimethanethiol," *Nano Letters*, vol. 4, pp. 267–271, 2 2004.
- [100] L. Venkataraman, J. E. Klare, C. Nuckolls, M. S. Hybertsen, and M. L. Steigerwald, "Dependence of single-molecule junction conductance on molecular conformation," *Nature*, vol. 442, pp. 904–907, 8 2006.
- [101] S. V. Aradhya and L. Venkataraman, "Single-molecule junctions beyond electronic transport," *Nature Nanotechnology*, vol. 8, pp. 399–410, 2013.
- [102] I. Hnid, M. Liu, D. Frath, S. Bellynck, F. Lafalet, X. Sun, and J. C. Lacroix, "Unprecedented on/off ratios in photoactive diarylethene-bisthiénylbenzene molecular junctions," *Nano Letters*, vol. 21, pp. 7555–7560, 9 2021.
- [103] L. Thomas, I. Arbouch, D. Guérin, X. Wallart, C. Van Dyck, T. Mélin, J. Cornil, D. Vuillaume, and S. Lenfant, "Conductance switching of azobenzene-based self-assembled monolayers on cobalt probed by UHV conductive-AFM," *Nanoscale*, vol. 13, pp. 6977–6990, apr 2021.
- [104] V. Prudkovskiy, I. Arbouch, A. Léaustic, P. Yu, C. Van Dyck, D. Guérin, S. Lenfant, T. Mallah, J. Cornil, and D. Vuillaume, "Terphenylthiazole-based self-assembled monolayers

on cobalt with high conductance photo-switching ratio for spintronics,” *Nanoscale*, vol. 14, pp. 5725–5742, mar 2022.

- [105] C. A. Nijhuis, W. F. Reus, and G. M. Whitesides, “Mechanism of rectification in tunneling junctions based on molecules with asymmetric potential drops,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 132, pp. 18386–18401, 12 2010.
- [106] C. M. Bowers, D. Rappoport, M. Baghbanzadeh, F. C. Simeone, K. C. Liao, S. N. Semenov, T. Zaba, P. Cyganik, A. Aspuru-Guzik, and G. M. Whitesides, “Tunneling across sams containing oligophenyl groups,” *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, pp. 11331–11337, 6 2016.
- [107] F. Bejarano, D. Gutiérrez, J. Catalán-Toledo, D. Roca-Sanjuán, J. Gierschner, J. Veciana, M. Mas-Torrent, C. Rovira, and N. Crivillers, “Photoswitching activation of a ferrocenyl-stilbene analogue by its covalent grafting to gold,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 24, pp. 6185–6192, 2 2022.
- [108] H. B. Akkerman, P. W. Blom, D. M. D. Leeuw, and B. D. Boer, “Towards molecular electronics with large-area molecular junctions,” *Nature*, vol. 441, pp. 69–72, 5 2006.
- [109] J. Kim, H. Jeong, S. Seong, M. Kim, D. Kim, W. T. Hwang, Y. Jang, B. Y. Choi, J. Koo, S. B. Park, J. Noh, and T. Lee, “Comparative study for electrical transport characteristics of self-assembled monolayers formed by benzenethiol, cyclohexanethiol, and adamantanethiol,” *Current Applied Physics*, vol. 17, pp. 1459–1464, 11 2017.
- [110] H. Jeong, D. Kim, P. Kim, M. R. Cho, W. T. Hwang, Y. Jang, K. Cho, M. Min, D. Xiang, Y. D. Park, H. Jeong, and T. Lee, “A new approach for high-yield metal-molecule-metal junctions by direct metal transfer method,” *Nanotechnology*, vol. 26, 1 2015.
- [111] C. Zhou, M. R. Deshpande, M. A. Reed, L. Jones, and J. M. Tour, “Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures,” *Applied Physics Letters*, vol. 71, pp. 611–613, 8 1997.
- [112] J. M. Tour, Leroy, J. Ii, D. L. Pearson, J. J. S. Lamba, T. P. Burgin, G. M. Whitesides, D. L. Aliara, A. N. Parikh, and S. V. Atre1, “Self-assembled monolayers and multilayers of conjugated thiols,-dithiols, and thioacetyl-containing adsorbates. understanding attachments between potential molecular wires and gold surfaces,” 1995.
- [113] O. P. Vaughan, M. Turner, F. J. Williams, A. Hille, J. K. Sanders, and R. M. Lambert, “Direct observation of surface-mediated thioacetyl deprotection: Covalent tethering of a thiol-terminated porphyrin to the ag(100) surface,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 128, pp. 9578–9579, 8 2006.
- [114] C. D. Bain and G. M. Whitesides, “Depth sensitivity of wetting: monolayers of .omega.-mercapto ethers on gold,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 110, no. 17, pp. 5897–5898, 1988.
- [115] M. Salou, B. Lescop, S. Rioual, A. Lebon, J. B. Youssef, and B. Rouvellou, “Initial oxidation of polycrystalline permalloy surface,” *Surface Science*, vol. 602, pp. 2901–2906, 9 2008.

- [116] K. Smaali, S. Lenfant, S. Karpe, M. Oçafrain, P. Blanchard, D. Deresmes, S. Godey, A. Rochefort, J. Roncali, and D. Vuillaume, “High on-off conductance switching ratio in optically-driven self-assembled conjugated molecular systems,” *ACS Nano*, vol. 4, pp. 2411–2421, 4 2010.
- [117] J. G. Adler, “Computer-Assisted Determination of Peak Profiles, Intensities, and Positions,” pp. 423–450, 1982.
- [118] K. Hipps and U. Mazur, “Inelastic electron tunneling spectroscopy,” 2006.
- [119] M. A. Reed, “Inelastic electron tunneling spectroscopy,” *Materials Today*, vol. 11, pp. 46–50, 11 2008.
- [120] Y. Kim and H. Song, “Investigation of molecular junctions with inelastic electron tunneling spectroscopy,” *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 51, pp. 603–620, 8 2016.
- [121] N. P. Guisinger, M. E. Greene, R. Basu, A. S. Baluch, and M. C. Hersam, “Room Temperature Negative Differential Resistance through Individual Organic Molecules on Silicon Surfaces,” *Nano Letters*, vol. 4, no. 1, pp. 55–59, 2004.
- [122] B. Xu and Y. Dubi, “Negative differential conductance in molecular junctions: an overview of experiment and theory,” *Journal of Physics Condensed Matter*, vol. 27, 7 2015.
- [123] J. D. Langan and P. K. Hansma, “Can the concentration of surface species be measured with inelastic electron tunneling,” *Surface Science*, vol. 52, pp. 211–216, 1975.
- [124] A. Bayman, P. K. Hansma, and W. C. Kaska, “Shifts and dips in inelastic-electron-tunneling spectra due to the tunnel-junction environment,” *Phys. Rev. B*, vol. 24, pp. 2449–2455, Sep 1981.
- [125] S. K. Khanna and J. Lambe, “Inelastic electron tunneling spectroscopy,” *Science*, vol. 220, no. 4604, pp. 1345–1351, 1983.
- [126] B. N. J. Persson and A. Baratoff, “Inelastic electron tunneling from a metal tip: The contribution from resonant processes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 59, pp. 339–342, Jul 1987.
- [127] M. Galperin, A. Nitzan, and M. A. Ratner, “Resonant inelastic tunneling in molecular junctions,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 045314, Jan 2006.
- [128] S. You, J.-T. Lü, J. Guo, and Y. Jiang, “Recent advances in inelastic electron tunneling spectroscopy,” *Advances in Physics: X*, vol. 2, pp. 907 – 936, 2017.
- [129] Y. Jang, H. Jeong, D. Kim, W. T. Hwang, J. W. Kim, I. Jeong, H. Song, J. Yoon, G. C. Yi, H. Jeong, and T. Lee, “Electrical characterization of benzenedithiolate molecular electronic devices with graphene electrodes on rigid and flexible substrates,” *Nanotechnology*, vol. 27, 2016.
- [130] C. Salhani, M. L. D. Rocca, C. Bessis, R. Bonnet, C. Barraud, P. Lafarge, A. Chevillot, P. Martin, and J. C. Lacroix, “Inelastic electron tunneling spectroscopy in molecular junctions showing quantum interference,” *Physical Review B*, vol. 95, 4 2017.

- [131] S. Yuasa, T. Katayama, T. Nagahama, A. Fukushima, H. Kubota, Y. Suzuki, and K. Ando, "Giant tunneling magnetoresistance in fully epitaxial body-centered-cubic co/mgo/fe magnetic tunnel junctions," *Applied Physics Letters*, vol. 87, pp. 1–3, 2005.
- [132] S. Zhang, P. M. Levy, A. C. Marley, and S. S. P. Parkin, "Quenching of magnetoresistance by hot electrons in magnetic tunnel junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 79, pp. 3744–3747, Nov 1997.
- [133] J. S. Moodera, J. Nowak, and R. J. M. van de Veerdonk, "Interface magnetism and spin wave scattering in ferromagnet-insulator-ferromagnet tunnel junctions," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 80, pp. 2941–2944, Mar 1998.
- [134] C. Barraud, P. Seneor, R. Mattana, S. Fusil, K. Bouzehouane, C. Deranlot, P. Graziosi, L. Hueso, I. Bergenti, and V. Dediu, "Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors," *Nature Physics*, vol. 6, pp. 615–620, Aug 2010.
- [135] M. Sawicki, F. Matsukura, A. Idziaszek, T. Dietl, G. M. Schott, C. Ruester, C. Gould, G. Karczewski, G. Schmidt, and L. W. Molenkamp, "Temperature dependent magnetic anisotropy in (ga,mn)as layers," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 70, pp. 1–6, 2004.
- [136] J. Moser, A. Matos-Abiague, D. Schuh, W. Wegscheider, J. Fabian, and D. Weiss, "Tunneling anisotropic magnetoresistance and spin-orbit coupling in fe/gaas/au tunnel junctions," *Physical Review Letters*, vol. 99, 8 2007.
- [137] M. Grünewald, M. Wahler, F. Schumann, M. Michelfeit, C. Gould, R. Schmidt, F. Würthner, G. Schmidt, and L. W. Molenkamp, "Tunneling anisotropic magnetoresistance in organic spin valves," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 84, 9 2011.
- [138] M. Grünewald, N. Homonnay, J. Kleinlein, and G. Schmidt, "Voltage-controlled oxide barriers in organic/hybrid spin valves based on tunneling anisotropic magnetoresistance," *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 90, nov 2014.
- [139] C. Barraud, K. Bouzehouane, C. Deranlot, S. Fusil, H. Jabbar, J. Arabski, R. Rakshit, D. J. Kim, C. Kieber, S. Boukari, M. Bowen, E. Beaupaire, P. Seneor, R. Mattana, and F. Petroff, "Unidirectional spin-dependent molecule-ferromagnet hybridized states anisotropy in cobalt phthalocyanine based magnetic tunnel junctions," *Physical Review Letters*, vol. 114, 5 2015.
- [140] C. Barraud, K. Bouzehouane, C. Deranlot, D. J. Kim, R. Rakshit, S. Shi, J. Arabski, M. Bowen, E. Beaupaire, S. Boukari, F. Petroff, P. Seneor, and R. Mattana, "Phthalocyanine based molecular spintronic devices," *Dalton Transactions*, vol. 45, pp. 16694–16699, 2016.
- [141] K. Wang, E. Strambini, J. G. Sanderink, T. Bolhuis, W. G. V. D. Wiel, and M. P. D. Jong, "Effect of orbital hybridization on spin-polarized tunneling across co/c60 interfaces," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 8, pp. 28349–28356, 10 2016.
- [142] T. Kamiya, C. Miyahara, and H. Tada, "Large tunneling anisotropic magnetoresistance in la_{0.7}sr_{0.3}mno₃/pentacene/cu structures prepared on srtio₃ (110) substrates," *Applied Physics Letters*, vol. 110, 1 2017.

- [143] R. A. Halvorson and P. J. Vikesland, "Surface-enhanced raman spectroscopy (sers) for environmental analyses," *Environmental Science and Technology*, vol. 44, pp. 7749–7755, 10 2010.
- [144] N. Felidj, "Introduction à... la spectroscopie raman et la diffusion exaltée de surface," *Photoniques*, pp. 46–49, 4 2016.
- [145] J. Carrey, *Croissance granulaire d'or et de cobalt sur alumine amorphe : caractérisations et simulations de Monte-Carlo*. PhD thesis, Université Paris-Sud, 2001.
- [146] N. Lidgi, *Transport électronique dans une assemblée bidimensionnelle de nanoparticules métalliques dispersées dans une jonction tunnel*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, 2005.
- [147] R. Boubekri, R. Yasukuni, S. L. Truong, J. Grand, A. Perrier, J. Aubard, and F. Maurel, "Raman study of a photochromic diarylethene molecule: A combined theoretical and experimental study," *Journal of Raman Spectroscopy*, vol. 44, pp. 1777–1785, 12 2013.
- [148] G. Varsanyi and S. Szoke. Elsevier, 1969.
- [149] S. W. Joo, S. W. Han, and K. Kim, "Adsorption of 1,4-Benzenedithiol on Gold and Silver Surfaces: Surface-Enhanced Raman Scattering Study," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 240, no. 2, pp. 391–399, 2001.
- [150] E. O. Ganbold and S. W. Joo, "Raman spectroscopy of biphenyl-4,4-dithiol and p-terphenyl-4,4-dithiol on gold surfaces," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 36, pp. 887–890, 3 2015.
- [151] Y. R. Lee, M. S. Kim, and C. H. Kwon, "Surface-enhanced raman scattering and dft study of 4,4'-biphenyldithiol on silver surface," *Bulletin of the Korean Chemical Society*, vol. 34, pp. 470–474, 2 2013.
- [152] C. Julien-Rabant, A. Débarre, R. Métivier, and G. Laurent, "Single particle sers signal on gold nanorods: Comparative study of diarylethene photochromic isomers," *Journal of Optics (United Kingdom)*, vol. 17, 10 2015.
- [153] H. Yamaguchi, K. Matsuda, and M. Irie, "Excited-state behavior of a fluorescent and photochromic diarylethene on silver nanoparticles," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, pp. 3853–3862, 3 2007.
- [154] K. Matsuda and M. Irie, "Diarylethene as a photoswitching unit," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 5, pp. 169–182, 10 2004.
- [155] M. Herder, B. M. Schmidt, L. Grubert, M. Pätzelt, J. Schwarz, and S. Hecht, "Improving the fatigue resistance of diarylethene switches," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 137, pp. 2738–2747, 2 2015.
- [156] D. Dulić, S. J. van der Molen, T. Kudernac, H. T. Jonkman, J. J. de Jong, T. N. Bowden, J. van Esch, B. L. Feringa, and B. J. van Wees, "One-way optoelectronic switching of photochromic molecules on gold," *Physical Review Letters*, vol. 91, 2003.

- [157] R. E. hage, *The effects of electric field, illumination and their interplay on the transport properties of cuprate superconductor thin films and heterostructures*. PhD thesis, Université Paris-Saclay, 2022.