

INSTITUT DE PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATÉRIAUX DE STRASBOURG

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

**Couches minces de Phthalocyanine,
de l'électronique organique
vers l'électronique moléculaire.**

par

JEAN-BAPTISTE BEAUFRAND

Soutenue publiquement le 16 Juin 2011 devant le jury composé de :

Bernard DOUDIN	Directeur de thèse
Eric BEAUREPAIRE	Directeur de thèse
François MONTAIGNE	Rapporteur externe
Michel VIRET	Rapporteur externe
Jean-Louis GALLANI	Examineur interne
Pierre SENEOR	Invité

Remerciements

Merci à Eric et Bernard pour m'avoir fait découvrir le monde de la recherche et de m'avoir guidé tout au long de cette thèse. Merci aux membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail et donc lu en entier ce manuscrit.

Merci à Hicham, Sabine Siegwald (et tes bonnes confitures) et Sabine Douls pour l'utilisation de la salle blanche. Merci à Alain pour m'avoir appris la lithographie électronique. Merci à Victor pour les images AFM. Merci à Fabien, pour tes multiples services rendus dans le labo. Merci à Martin, Samy, Jean-Paul et Loic pour les expériences passées en synchrotron, avec une mention spéciale pour les rosties. Merci à Neil pour m'avoir initié aux mesures électriques et à la programmation (bonne chance pour ta nouvelle vie de prof), Andrei et Jean-François (MC Dayen) pour les longues heures passées ensemble à détruire consciencieusement des échantillons.

Merci à Saqib (I Would like to buy a Hamburger), Filip (I hope that you will open a low cost travel agency), Thibaut (t'es de retour mec, et en super forme), Puja, Ali, Logan, thésards et postdocs, collègues de bureau. Merci à Nabil (Mais c'est qui Bob?), Vina (Facebook addict), Guillaume (futur PDG), Petru (Tomi Hungerer model), Sylvia (good luke for your thesis), Venkata (You are the next Rajnikanth), Bodan, Nela (félicitations pour ta fille), thésards et postdocs, collègues de labo. Je vous souhaite beaucoup de réussites et j'espère tous vous revoir souvent !

Merci à Romain, Laureen, Thibaut (encore lui), Julien, Benjamin, David (l'homme volant), Christian pour les très bons moments partagés lors de notre inoubliable voyage en Corée. Merci à Jean, Bertrand, Vincent, Reda, Mohamad, Atef, Marzena, Hélène Feldner, Hélène Vonesch, et tous ceux que j'oublie, thésards à l'ipcms. Merci à la ZBW Team pour m'avoir forcé à recommencer le sport. Merci aux fantastiques pilotes de Kart (Mention spéciale pour David). Merci à Jacek, Christophe, Yves, Daniel, Lucie, Xavier, Olivier, David, Yanick, J-F Rouland, Manu, Guy, Veronique, Gille, Arnaud, Silviu... et Tomi Hungerer.

Merci à mes amis, Pierre, Guillaume, Rémi, Diana, Anne-Laure, Julie, Diane, Jérémie...pour m'avoir supporté, merci à ma Xbox.

Merci à ma famille, à ma mère Marcelline, à mon frère Julien et ma belle famille Michel, Marie, Thomas, Hélène.

Un grand merci à Florence, pour partager ma vie (et accessoirement corriger les très nombreuses fautes d'orthographe de ce manuscrit) et à ma fille Juliette (pour être née pendant la rédaction de cette thèse, m'empêcher de dormir et me faire beaucoup relativiser sur mes priorités).

Table des matières

Introduction	1
I Éléments d'électronique organique et moléculaire	5
1 Électronique organique	7
1.1 Semi-conducteur organique	7
1.2 Transport de charges	8
1.2.1 Transport de charges dans un semi-conducteur ordonné	8
1.2.2 Transport de charges par "hopping" dans un système désordonné	9
1.2.3 Courant limité par les charges d'espace (SCLC)	9
1.3 Transistor organique à effet de champ	10
2 Spintronique	13
2.1 Concepts de base de spintronique	13
2.1.1 Magnétorésistance géante (GMR)	13
2.1.2 Magnétorésistance tunnel (TMR)	14
2.2 États résonants et TMR	15
2.3 Spintronique organique	16
2.3.1 Rôle de l'interface métal ferromagnétique/organique	17
2.4 Magnétorésistance organique (OMAR)	18
3 Du nano-contact à l'électronique moléculaire	23
3.1 Grandeurs fondamentales et modes de transports	25
3.1.1 Les grandeurs fondamentales	25
3.1.2 Les différents modes de transports	25
3.1.3 Transport quantique	26
3.2 Transport à l'échelle d'un atome	27

3.2.1	Les différentes méthodes de fabrication de contacts atomiques	28
3.2.2	Transport quantique dans des contacts métalliques	29
3.2.3	Transport dans les nano-contacts ferromagnétiques	29
3.3	Électronique moléculaire	35
3.3.1	Blocage de Coulomb	35
3.3.2	Effet Kondo	37
4	Métallo-Phthalocyanine	45
4.1	Structure cristallographique	46
4.2	États orbitaux des MPc	46
4.3	Phthalocyanine et électronique organique	48
4.4	Phthalocyanine et électronique moléculaire	48
II	Réalisations expérimentales	51
5	Couches minces : croissance et caractérisation	53
5.1	Purification de phthalocyanine par sublimation	53
5.2	Dépôt de phthalocyanine en couches minces sous ultra-vide	54
5.3	Caractérisation des films	54
5.3.1	Diffraction de rayons X (XRD)	55
5.3.2	Microscopie à force atomique (AFM)	56
5.3.3	Microscope électronique à balayage (MEB)	57
6	Micro et Nano-fabrication	59
6.1	Principe de lithographie	59
6.2	Réalisation d'échantillons	61
6.2.1	Électrodes inter-digitées pour transistor organique à effet de champ .	61
6.2.2	Nano-tranchée à grand rapport d'aspect	63
6.2.3	Échantillon pour l'électromigration	66
7	Électromigration	71
7.1	Éléments théoriques	72
7.1.1	Densité de courant critique	74
7.1.2	Effet de la température	75
7.1.3	Structure cristalline	75

7.2	Dispositif expérimental	76
7.2.1	Échantillon	76
7.2.2	Électronique de contrôle	77
7.3	Caractéristiques physiques d'une nano-jonction	80
7.3.1	Partie I : Régime diffusif	81
7.3.2	Partie II : Régime quasi-balistique	82
7.3.3	Partie III : Régime Tunnel	83
III	Résultats expérimentaux	85
8	Croissance de Phthalocyanine	87
8.1	Croissance de CoPc sur SiO ₂	87
8.1.1	Croissance de films de 20 nm en fonction de la température	87
8.1.2	Croissance de films à 260°C en fonction de l'épaisseur.	89
8.2	Croissance de CoPc Sur Cobalt	90
8.3	Croissance de nano-fils de CoPc	91
8.4	Bilan : quel approche pour le transport ?	92
9	Interface Métal/Organique	95
9.1	Techniques	95
9.1.1	Spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS)	95
9.1.2	Dichroïsme Magnétique Circulaire des rayons X (XMCD)	97
9.2	Dispositif expérimental	97
9.2.1	Préparation d'échantillons	97
9.3	Résultats et interprétations	99
9.4	Impact sur le transport	102
10	Transport dans des dispositifs d'électronique organique.	105
10.1	Mesure à l'aide de nano-gap ($\simeq 10-50$ nm)	106
10.2	Réalisation d'OFETs à base de molécules de phthalocyanine	107
10.2.1	OFETs de CoPc	107
10.2.2	OFETs de H ₂ PC	109
10.3	Transport et nano-tranchée	110
10.3.1	Étude du transport dans un film de H ₂ Pc	110

10.3.2 Étude du transport dans un film de MnPc	113
11 Transport dans des nano-contacts métalliques	117
11.1 Étude de jonction Au à basse température	117
11.2 Étude de jonctions ferromagnétiques	120
11.2.1 Électromigration à basse température	120
11.2.2 Transport dans des nano-contacts de Nickel	122
12 Transport à travers une molécule unique de CoPc	129
12.1 Régime de blocage de Coulomb	129
12.2 Régime Kondo	130
12.3 Discussion	134
Conclusion	137
Annexes	140
A Conductance d'un fil unidimensionnel	143
B Transport tunnel : Modèle de Simmons	147
C Effet Tunnel Résonant	151
D Effet Fano	153

Table des figures

1.1	Construction de la molécule d'éthylène	8
1.2	Schéma de principe d'un OFET	10
1.3	Les caractéristiques électriques d'un OFET	11
2.1	Magnétorésistance géante	14
2.2	Magnétorésistance Tunnel	15
2.3	Schéma illustrant le mécanisme de filtrage de spin à l'interface hybride métal/organique	17
2.4	OMAR : (a) Dispositif type. (b) Courbe de magnétorésistance, mesurée à température ambiante, pour différents voltages sur un système de type ITO/PEDOT/PFO/Ca [36].	18
2.5	Illustration de la formation d'un bipolaron et du blocage de spin [38]	20
3.1	Nombre de citations de l'article de A. Aviram et M. R. Ratner	23
3.2	Les longueurs caractéristiques d'un conducteur	25
3.3	Conducteur diffusif vs balistique	26
3.4	Transport quantique dans des 2DEG	27
3.5	Diagrammes de conductance de nano-contacts	30
3.6	Mesure de magnétorésistance de nano-contacts ferromagnétiques	32
3.7	Mesures d'AMR sur des nano-contacts ferromagnétiques	33
3.8	Exemple de mesure de dispositif d'électronique moléculaire	35
3.9	Schéma d'un point quantique connecté à deux électrodes	36
3.10	Blocage de Coulomb	37
3.11	Transistor à un électron	37
3.12	Effet Kondo	38
3.13	Effet Kondo et tension de grille	40

3.14	Effet Kondo et universalité	42
3.15	Effet Kondo et séparation Zeeman	43
4.1	Structure moléculaire des Phthalocyanines	45
4.2	Phase cristallographique pour MPc	46
4.3	Niveaux d'énergies orbitales pour différentes MPc	47
4.4	Effet Kondo sur CoPc déshydrogénée	49
5.1	Purification par sublimation sous flux de gaz	53
5.2	Système hybride" de croissance multi-couches sous UHV	55
5.3	La détection des forces inter-atomiques : AFM	56
6.1	Principe des méthodes de lithographie	60
6.2	Principe d'un OFET	61
6.3	Dispositif à électrodes interdigités	62
6.4	Tableaux récapitulatif : fabrication de OFET à électrodes interdigitées	62
6.5	Fabrication de nano-tranchée à grand rapport d'aspect	63
6.6	Images MEB de nano-tranchées	64
6.7	Tableau récapitulatifs : fabrication de nano-tranchées à grand rapport d'aspect	65
6.8	Échantillon pour l'électromigration	66
6.9	Tableau récapitulatifs : photo-lithographie des dispositifs pour l'électromi- gration	67
6.10	Dépôt sous angle	67
6.11	Tableau récapitulatifs : lithographie électronique des dispositifs pour l'élec- tromigration	68
7.1	Forces agissant sur un ion métallique	72
7.2	Structure type bambou	75
7.3	Échantillon pour l'électromigration	76
7.4	Circuit électronique pour l'électromigration à quatre terminal	78
7.5	Schéma de principe du potentiostat	78
7.6	Schéma : banc d'électromigration	79
7.7	Augmentation de la tension U à travers la jonction : motif carré	80
7.8	Diagramme d'électromigration	81

7.9	Diagramme d'électromigration et évolution de la température en fonction de la tension appliquée.	82
7.10	Conductance quantique	83
7.11	Régime Tunnel	84
8.1	Mesure AFM sur $1 \mu m^2$ et profil des hauteurs pour des films de 20 nm de CoPc en fonction de la température	88
8.2	Mesure AFM sur $1 \mu m^2$ et profil des hauteurs pour des films de CoPc, déposés à $260^\circ C$ sur SiO ₂ ayant comme épaisseurs : (a) 10 nm (b) 20 nm (c) 80 nm	89
8.3	Topographie AFM et profils (a) Co(30 nm)CoPc(20 nm) à température ambiante (b) Co(30 nm)CoPc(20 nm) à $240^\circ C$	90
8.4	Image de microscopie électronique de nano-fils de CoPc. (a) Sur SiO ₂ . (b) Sur une microstructure en Au sur SiO ₂ : les nano-fils croissent préférentiellement sur l'Au. (c) Zoom sur quelque nano-fils. (d) Dispositifs possible permettant une mesure électriques entre deux électrodes d'Au	91
8.5	(a) Dispositif réaliser par nano-indentation. (b) Dispositif de type latérale, les contacts sont définit avant de déposer les molécules.	92
9.1	Les trois région d'un spectre XAS	96
9.2	Source de rayonnement synchrotron SLS et chambre experimentale TBT	98
9.3	Spectres XAS	99
9.4	Spectre XAS/XMCD	100
9.5	Dépendance en champ du signal XMCD au seuil L ₃ de Mn	101
9.6	PDOS de Mn pour la molécule seule de MnPc comparé aux PDOS polarisé en spin de Mn, N, Cu(Co) pour (a) MnPc/Cu(001) (b) MnPc/Co(001), en insert dans la figure (b) : PDOS des spins \uparrow pour le système MnPc/Co(001) autour de E_F	102
9.7	Profils de densité de charge dans la gamme d'énergie $E_F < E < E_F + 0.15 meV$ de MnPc/Co(001) pour des porteurs de s spins (a) \uparrow et (b) \downarrow . (c) DOS par site à l'interface H ₂ Pc/Co et MnPc/Co. Les flèches vertes représentent l' hybridation des fonctions d'onde diminuant vers dans le film hypothétiques de Pc.	103
10.1	(a) Électrodes d'Au espacées de 50 nm recouvertes de CoPc (b) Courbes I(V)	106

10.2	OFETs de CoPc	107
10.3	OFET de CoPc : (a) Courbe de sortie. (b) Courbe de transfert.	108
10.4	Effet de l'éclairage à la lumière blanche sur un OFET de CoPc	108
10.5	OFET de H ₂ Pc : (a) Géométrie du système. (b) Courbe de sortie. (c) Courbe de transfert en régime linéaire. (d) Courbe de transfert en régime saturé.	109
10.6	H ₂ Pc dans une nano-tranchée (a) Résistance en fonction de la température (b) Conductance en fonction de $1/T$	111
10.7	I(V) pour différents T : H ₂ Pc dans une nano-tranchée	112
10.8	I(V) pour différentes T : MnPc dans une nano-tranchée à grand rapport d'aspect	114
10.9	MC(H) (a) à T=1.5K (b) à 10K : MnPc déposée dans une nano-tranchée	114
11.1	Diagrammes d'électromigration à 4.2 K en fonction V (a) de 2.6 Ω à 1000 Ω (b) de 1000 Ω à 10000 Ω : $R_j > R_j^0$ dans la partie diffusive, $R_j < R_j^0$ dans la partie quasi balistique.	117
11.2	dI/dV réalisée à différentes étapes de l'électromigration à 4.2 K pour une jonction Au.(a) Régime diffusif, la conductance (résistance) diminue (augmente) avec la tension : signature de chauffage. (b) Régime quasi-balistique de 25 G_0 à 0.5 G_0 (c) Zoom entre 5 G_0 et 0.5 G_0	118
11.3	$100 \cdot (G - G(0V)) / G(0V)$ (a) en fonction de la tension pour différents $G(0V)$, (b) en fonction de $G(0V)$	119
11.4	dI/dV réalisée à différentes étapes de l'électromigration, proche de G_0 , à 4.2 K pour une jonction Au illustrant la présence d'états résonants	119
11.5	Jonction explosée par chauffage Joule	120
11.6	Cycles d'électromigration sur une jonction de Ni à 4.2 K, pour atteindre $R_j^0 > 100\Omega$	121
11.7	(a) Diagramme d'électromigration à 4.2K : R_j R_j^0 en fonction de V. (b) Image MEB de la constriction de Ni ouverte par électromigration.	121
11.8	Exemple de conductance quantique pour une jonction de Co à basse température	122
11.9	(a) dI/dV en fonction de V pour différents champs magnétiques. (b) dI(V)/dV en fonction de V pour différents angles avec un champ magnétique de 1 T.	123
11.10	Courbes de MR réalisées pour différents voltages DC appliqués.	124
11.11	Schéma de Principe d'effet tunnel 1D à travers un état résonant.	125

11.12MR en fonction du voltage appliqué. Les carrés noirs représentent les valeurs expérimentales avec les barres d'erreurs. La ligne rouge est le résultats du modèle théorique 1D	126
12.1 (a) $I(V)$ (b) $dI(V)/dV$ d'une molécule unique de CoPc, ces deux courbes suggèrent un régime de blocage de Coulomb.	130
12.2 Dépendance en Température de $dI(V)/dV$: lissage des structures à faible tension appliquée lorsque l'on augmente la température.	130
12.3 $dI(V)/dV$ en fonction de V à travers une molécule de CoPc. On Observe une résonance à tension nulle qui décroît lorsque la température augmente en se décalant légèrement sur la gauche du spectre, signature d'une résonance Kondo.	131
12.4 Conductance à 0V en fonction de la température. En noir : points expérimentaux, en rouge : ajustement à l'aide de la formule de Goldhaber-Gordon [88]. On obtient une température Kondo de $T=126$ K.	132
12.5 Ajustement des courbes de la figure 12.3 avec un modèle de résonance Fano. On observe des interférences quantiques entre effet Kondo et effet tunnel direct.	133
12.6 FWHM issue des résonances Fano en fonction de la température, en noir : points expérimentaux, en rouge : l'ajustement avec l'équation 12.3	134
12.7 Schéma de quelques positions possibles de la molécule de CoPc entre les deux électrodes d'au	135
12.8 Distance Co/Au pour laquelle le régime Kondo apparaît pour d-CoPc [105]	135
B.1 Diagrammes énergétiques de systèmes metal/isolant/metal (a) à l'équilibre, ϕ_1 et ϕ_2 travaux de sortie des métaux 1 et 2. (b) Un potentiel positif est appliqué à l'électrode de droite. Barrière de potentiel quelconque	147
C.1 Effet tunnel résonant	152
D.1 Illustration de la formule D.1 de Fano comme la superposition d'un niveau discret ayant un profil Lorentzien et d'un fond continu [90]	153
D.2 Profil Fano pour différentes valeurs de q [90]	154

« Un expert est une personne qui a commis
toutes les erreurs possibles dans un domaine
très restreint. »

Niels Bohr

Introduction

L'électronique organique, domaine où l'on exploite les propriétés semi-conductrices de molécules organiques, est très dynamique depuis une vingtaine d'année. Il est en effet possible de réaliser des dispositifs tels que des transistors à effet de champ [1], des diodes électroluminescentes [2], des puces RFID (Radio Frequency IDentification), des cellules photovoltaïques [3], ou encore des capteurs de gaz [4, 5]. Le principal intérêt technologique de l'électronique organique, repose sur les faibles coûts de fabrication de tels dispositifs (par exemple dispositifs réalisés par impression directe) par rapport à l'industrie micro-électronique classique basée principalement sur le Silicium, ainsi que sur la possibilité de réaliser des dispositifs flexibles [6]. Il est alors possible d'envisager une nouvelle classe d'objets manufacturés sur support souple tels que des écrans [7].

Allier électronique organique et électronique de spin, par le biais d'électrodes ferromagnétiques, permet d'ajouter un degré de liberté supplémentaire [8]. Ainsi, l'espoir de ce type de dispositifs est la réalisation de dispositifs multifonctionnels, répondant à différents stimuli tels que le champ électrique, magnétique ou encore lumineux. Le faible couplage spin-orbite dans les semi-conducteurs organiques (comparé au cas des semi-conducteurs inorganiques) en fait de bons candidats pour la spintronique. Ainsi la mémoire de l'état de spin peut perdurer sur une distance de 10 μm [9, 10]. Néanmoins, une des difficultés majeures correspond à l'injection de spins d'un métal ferromagnétique vers un semi-conducteur organique. La compréhension des mécanismes sous-jacents à cette injection est la clé pour la réalisation de dispositifs robustes et fiables de spintronique organique [11, 12].

La miniaturisation ultime d'un dispositif d'électronique organique, est un système où une molécule correspond à un composant électronique de base unique, tels une diode, un interrupteur, un transistor... On parle alors d'électronique moléculaire [13]. On peut ainsi imaginer réaliser un circuit électronique complet en assemblant plusieurs molécules suivant

leurs propriétés et bénéficier de nouveaux effets, liés à la nature quantique des électrons à cette échelle. En pratique, la réalisation d'un dispositif permettant de sonder les propriétés d'une molécule est déjà une entreprise ambitieuse. En effet, il s'agit de développer un système de "pinces crocodiles" sub-nanométriques permettant d'attraper une molécule. Plusieurs méthodes expérimentales sont aujourd'hui à notre disposition telles que des techniques de microscopie en champ proche [14], des techniques électrochimiques [15, 16] ou des techniques de fabrication à brisure contrôlée de jonctions par voie mécanique [17] ou électrique [18].

L'objet de cette thèse, a été la réalisation et l'étude de dispositifs à base de phthalocyanine, de l'électronique organique à l'électronique moléculaire, dans l'optique de réaliser un dispositif de spintronique moléculaire.

Avant de réaliser des dispositifs moléculaires, il s'est agi dans un premier temps de réaliser et caractériser les couches minces de phthalocyanine déposées sous ultra-vide puis de réaliser des transistors organiques afin d'obtenir les caractéristiques électriques de base de nos films de phthalocyanine telles que le mode de transport électronique et la mobilité.

Afin de comprendre les mécanismes de l'injection de spin dans les molécules organiques, on présente une étude préliminaire à la réalisation de dispositifs de type vanne de spin, où l'on sonde l'interface entre un substrat métallique (Cu(001), Co(001)) et les premières monocouches de phthalocyanine de Manganèse (MnPc) par spectrométrie d'absorption des rayons X et Dichroïsme Magnétique Circulaire des rayons X. Ceci, nous permet d'évaluer l'impact de l'interface MnPc/Co sur les propriétés de spintronique.

Afin de réaliser des mesures électriques à l'échelle moléculaire, il s'est agi dans une première étape de développer et caractériser les outils nécessaires. Ainsi, ces mesures nécessitent de pouvoir connecter un objet nanométrique à l'aide de deux fils métalliques. Nous avons choisi l'électromigration [19] pour réaliser nos nanogaps (permet de casser une constriction métallique à l'aide d'une grande densité de courant). Pour ce faire, on a développé un banc d'électromigration consistant principalement en une électronique rapide de rétroaction à quatre terminaux, permettant de contrôler le voltage à travers la jonction. Cette technique est fiable et permet une observation directe des changements de régime de conduction (diffusif, balistique, tunnel) lors du processus d'électromigration [20]. En prenant un système constitué d'électrodes d'au en référence, on a pu réaliser des électrodes ferromagnétiques de Ni, dans le but de réaliser une vanne de spins moléculaires. Nos mesures de magnétorésistance à basse température sur des contacts de Ni révèlent que

la présence d'états résonants (impuretés de surface, structure désordonnée...) peut fournir des chemins de conduction, pouvant expliquer la grande variété de résultats observés pour des mesures similaires [21, 22]. Enfin, l'étude d'un système moléculaire (Au-CoPc-Au) a pu être réalisée, mettant en évidence à basse température des effets quantiques de type blocage de Coulomb et Kondo.

Le manuscrit est divisé en trois parties. Dans la première partie on décrit l'état de l'art et l'on introduit les bases physiques nécessaires à la compréhension des phénomènes observés. La deuxième partie correspond aux techniques expérimentales utilisées et développées au cours de cette thèse. Enfin, la dernière partie correspond à l'étude de résultats expérimentaux.

Première partie

Éléments d'électronique organique
et moléculaire

Chapitre 1

Électronique organique

Dans ce manuscrit, lorsque l'on parle d'électronique organique, il est sous entendu que l'on parle de dispositifs dont la taille est très grande par rapport à l'échelle de la molécule. Ainsi, on traite le matériau organique comme un semi-conducteur.

1.1 Semi-conducteur organique

Un semi-conducteur organique est un matériau organique avec des propriétés semi-conductrices. Une molécule, un ensemble de molécules ou encore une chaîne de polymères peuvent être semi-conducteurs. Le caractère semi-conducteur des matériaux organiques repose sur la possibilité de l'atome de carbone (C) de réaliser des doubles liaisons C=C. Ceci n'est possible que si l'atome possède une hybridation sp^2 (combinaison de l'orbitale $2s$ et des orbitales $2p_x$ et $2p_y$). L'atome de C est donc constitué de 3 orbitales hybrides sp^2 et d'une orbitale naturelle $2p_z$, placée perpendiculairement aux orbitales sp^2 [Fig. 1.1(a)]. La figure 1.1(b) illustre la double liaison C=C avec la molécule d'éthylène. Le recouvrement des orbitales sp^2 forme une liaison forte σ , tandis que le recouvrement des deux orbitales p_z forme une liaison π . Ainsi, lorsque deux atomes voisins ont une orbitale p_z (benzène, anthracène), un système d'orbitales π délocalisées se crée le long de la chaîne, et les électrons peuvent se déplacer d'un site atomique à l'autre. Les systèmes π -conjugués sont à la base de l'électronique organique car ils permettent la délocalisation. Par analogie avec les semi-conducteurs classiques, on peut définir des niveaux énergétiques résultant de la nature quantique des orbitales électroniques qui se regroupent pour former des bandes. Lorsque deux orbitales atomiques forment une orbitale moléculaire cette dernière peut avoir deux niveaux d'énergie distincts. La bande de valence sera appelé HOMO (Highest Occupied

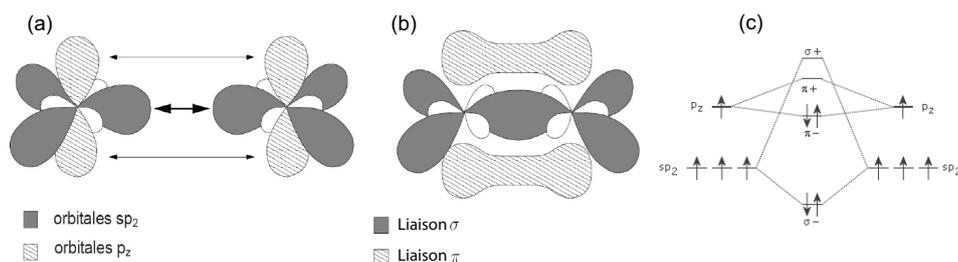


FIGURE 1.1 – Construction de la molécule d'éthylène : (a) Hybridation sp^2 de l'atome de carbone. (b) Création des orbitales σ et π . (c) Diagramme énergétique.

Molecular Orbital) et la bande de conduction LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) [Fig. 1.1(c)]. La différence HOMO-LUMO constitue le gap du semi-conducteur. Pour les semi conducteurs organiques classiques, ce gap semi-conducteur est de l'ordre de la dizaine d'eV pour les orbitales σ , de l'ordre de l'eV pour les orbitales π . Lorsque l'on considère un ensemble de molécules π -conjuguées, les électrons (trous) peuvent se déplacer d'une molécule (qui constitue un système entièrement) à l'autre lorsque les orbitales π se recouvrent. Les mécanismes de conduction inter-molécules dépendent fortement du degré de cristallinité.

1.2 Transport de charges

1.2.1 Transport de charges dans un semi-conducteur ordonné

La caractéristique la plus frappante des semi-conducteurs est le fait que contrairement aux métaux, leur résistance augmente lorsque la température diminue. La conductivité en fonction de la température $\rho(T)$ pour un système semi-conducteur ordonné et homogène suit une loi d'Arrhenius [23] :

$$\rho(T) \propto \exp(-E_g/kT) \quad (1.1)$$

où E_g correspond à la taille de la bande interdite, k la constante de Boltzmann. Ce modèle ne s'applique que difficilement aux semi-conducteurs organiques, vu leur caractère désordonné.

1.2.2 Transport de charges par "hopping" dans un système désordonné

Afin de décrire le transport dans les matériaux organiques, on a souvent recouru au modèle de "variable range hopping" (saut à distance variable). Ce modèle décrit la conduction dans des systèmes désordonnés. Dans ce modèle, un porteur de charge se trouvant dans un état localisé doit être activé à l'aide de l'agitation thermique, afin d'être transféré sur le site moléculaire suivant par saut (d'où "hopping"). Ainsi, l'agitation thermique fait osciller la charge autour de sa position d'équilibre et amène, par déformation du réseau, le site de départ et le site final au même niveau énergétique. Lorsque ces deux niveaux énergétiques sont alignés, le porteur de charge passe sur le site final par effet tunnel et les deux sites retrouvent leurs positions d'équilibre. La conductance peut s'écrire sous la forme de la loi de Mott [24] :

$$G(T) = G_0 \exp(-T_0/T)^{1/n+1} \quad (1.2)$$

où T_0 est appelée la température de Mott et dépend principalement de la longueur de localisation des porteurs de charges (électrons ou trous) ainsi que de leur densité au niveau de Fermi et n représente la dimensionnalité du système considéré.

1.2.3 Courant limité par les charges d'espace (SCLC)

Dans le cas d'un semi-conducteur organique idéal à grand gap ($E_g \gg kT$), celui-ci contient une faible densité n_0 de porteurs de charge thermiquement activés. A faible tension appliquée on observe uniquement un courant dû à ces porteurs, les caractéristiques $I(V)$ seront linéaires. Lorsque l'on augmente la tension un excès de charge est injecté. Dès que leur densité dépasse n_0 , le semi-conducteur organique contient une charge d'espace [25] déterminant le champ électrique interne et le courant.

Considérons un film organique à large gap ($E_g \gg kT$), libre de tout défaut, contacté à l'aide de deux électrodes métalliques identiques représentant un contact ohmique. On a réalisé un condensateur de capacité $C = \varepsilon \varepsilon_0 A/d$. ε correspond à la constante diélectrique du matériau organique, ε_0 à la permittivité du vide, A correspond à la surface de contact et d à la distance entre les deux électrodes. En appliquant une tension V , le condensateur va se charger. Sa charge est donnée par $Q = C \cdot V$. L'intensité du champ moyen est donnée par $F = \eta \frac{V}{d}$ (η est un facteur numérique valant entre 1 et 2) et la densité de courant s'écrit $j = \sigma F$ ou σ est la conductivité, et peut s'exprimer comme $\sigma = qn\mu$ avec q la charge,

$n = Q/Ad$ la densité de porteur et μ la mobilité. En utilisant ces expressions ensemble, on obtient la loi de Child :

$$j = \eta \epsilon \epsilon_0 \mu \frac{V^2}{d^3} \quad (1.3)$$

avec $\eta = 9/8$. Ainsi, le courant traversant un isolant est appelé SCLC (space charge limited current). Il est proportionnel à V^2 et inversement proportionnel à d^3 .

1.3 Transistor organique à effet de champ

Un OFET (organic field effect transistor) est un transistor à effet de champ utilisant un semi-conducteur organique dans un canal de longueur L et de largeur W . Son principe de fonctionnement repose sur le contrôle de la conductivité du canal via un champ électrique. En pratique, un canal semi-conducteur est connecté à deux électrodes conductrices "source" et "drain". Une troisième électrode, couplée de façon capacitive au semi-conducteur est séparée par un isolant : la grille. On module donc le courant de drain (I_D) via l'application d'une tension de grille (V_G), qui modifie la densité des porteurs via le champ électrique.

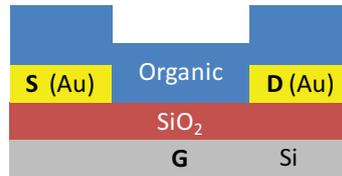


FIGURE 1.2 – Schéma de principe d'un OFET

Dans les caractéristiques d'un OFET, on parle de courbe de sortie lorsque l'on trace $I_D(V_D)$ pour différentes valeurs de V_G [Fig. 1.3(a)] [26]. La courbe de transfert permet de suivre $I_D(V_G)$ pour une valeur V_D donnée [Fig. 1.3(b)].

1.3.0.1 Régime linéaire

Dans ce régime, la tension de drain V_D est inférieure à la tension de grille V_G . On a la relation suivante [27] :

$$I_D = \frac{WC_i\mu}{L} (V_G - V_T - \frac{V_D}{2}) V_D \quad (1.4)$$

avec L et W la longueur et la largeur du canal de conduction, C_i la capacité par unité de surface entre grille et semi-conducteur organique, μ la mobilité des porteurs de charges et V_G et V_T les tensions de grille et de seuil du transistor. La tension de seuil est une

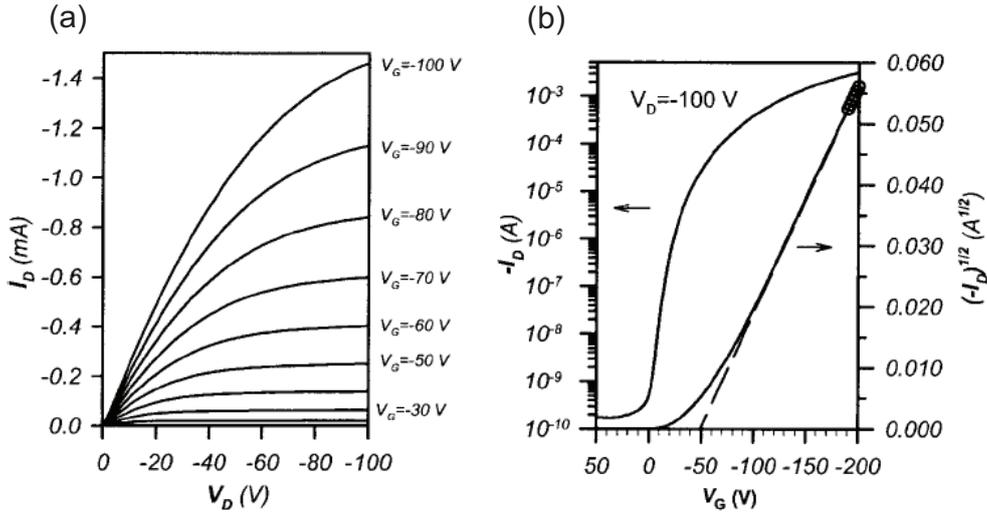


FIGURE 1.3 – Les caractéristiques électriques d'un OFET : (a) Les courbes de sortie : $I_D(V_D)$ pour plusieurs V_G . (b) Courbes de transfert $-I_D(V_G)$ pour V_D fixé. En régime saturé la pente de $-I_D^{1/2}(V_G)$ permet d'estimer la mobilité. [26]

"tension d'allumage" et correspond à l'intersection avec l'axe des abscisses et la partie linéaire de la courbe $I(V_G)$. A partir des caractéristiques de transfert ($I(V_G)$) on peut extraire la mobilité (la mobilité μ d'un électron (trou) caractérise la vitesse v avec laquelle l'électron (trou) peut traverser un métal ou un semiconducteur sous un champ électrique E : $v = \mu E$). La pente de la droite est la transconductance g_m telle que :

$$g_m = \frac{dI_D}{dV_G} = \frac{WC_i\mu V_D}{L} \quad (1.5)$$

1.3.0.2 Régime de saturation

Lorsque le courant de drain est en régime de saturation, celui-ci s'écrit :

$$I_d = \frac{WC_i\mu}{2L}(V_G - V_T)^2 \quad (1.6)$$

On trace alors la courbe $\sqrt{I_d} = f(V_G)$ [Fig. 1.3(b)]. A partir de cette courbe, on déduit l'expression de la mobilité :

$$\mu = \frac{2L(\frac{\partial\sqrt{I_d}}{\partial V_G})^2}{WC_i} \quad (1.7)$$

L'intersection de la droite obtenue avec l'axe des abscisses donne la tension seuil V_T . Le graphique $\sqrt{I_D} = f(V_G)$ nous permet d'obtenir la valeur de la mobilité à effet de champ ainsi que la tension de seuil. Le graphique $I_D(V_G)$ nous permet d'obtenir la valeur du

rapport I_{on}/I_{Off} .

Ainsi, dans un OFET on peut déterminer la mobilité des porteurs de charge en régime linéaire et en régime saturé. Elles sont en général du même ordre de grandeur, mais la mobilité calculée dans le régime saturé est toujours supérieure de 10% à 30% à la valeur calculée dans le régime linéaire [28], car celle-ci dépend de la densité de porteurs de charges.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de poser les bases de l'électronique organique (caractère semi-conducteur des organiques, régime de transport), orientée pour la réalisation et la mesure de transistors à effet de champ. L'électronique organique offre un potentiel énorme de recherche et d'application industrielle à faible coût. Les propriétés électroniques sont modifiables à volonté par voie chimique. On peut rajouter un degré de liberté supplémentaire [8] en réalisant des dispositifs de spintronique organique, rendant potentiellement réalisables des dispositifs multidimensionnels, répondant à différents stimuli.

Chapitre 2

Spintronique

A travers ce chapitre on introduit les concepts de base de l'électronique de spin tels que la magnétorésistance géante et la magnétorésistance tunnel. On s'intéresse ensuite à l'effet d'états localisés sur de tels dispositifs. Finalement, on introduit la spintronique organique, ainsi que les mécanismes d'injection de spin associés.

2.1 Concepts de base de spintronique

La spintronique (contraction de spin-électronique) est un domaine de l'électronique dans lequel le spin de l'électron et non sa charge est utilisé pour coder l'information dans les dispositifs électroniques. Le concept de magnétorésistance (variation de résistance d'un dispositif en fonction du champ) est central pour les dispositifs de spintronique. Le transport polarisé en spin se fait en général à partir d'électrodes ferromagnétiques à travers un matériau donné (appelé espaceur). Suivant le mode de transport dans cet espaceur on distingue la magnétorésistance géante (GMR) [29, 30] et la magnétorésistance tunnel (TMR) [31].

2.1.1 Magnétorésistance géante (GMR)

Dans le cas de la GMR l'espaceur est en général joué par un métal non-magnétique. Les mécanismes physiques associés à la GMR peuvent s'expliquer en terme de modèle à deux courants [32]. Dans un métal ferromagnétique, grâce à l'interaction d'échange, on observe une asymétrie en spin dans les densités d'états au niveau de Fermi. A cause de cette asymétrie, la résistance électrique pour les spins \uparrow est différente de celle pour les spins \downarrow . La figure 2.1 illustre schématiquement le mécanisme d'un dispositif à GMR,

comprenant des électrodes ferromagnétiques séparées par un espaceur métallique. Lorsque l'aimantation des électrodes ferromagnétiques est parallèle (\uparrow dans la figure) [Fig. 2.1(a)], il y a création d'un canal de conduction préférentiel pour les spins \uparrow impliquant un état de basse résistance. Lorsque l'aimantation des électrodes ferromagnétiques est anti-parallèle (\uparrow dans la figure) [Fig. 2.1(b)], il n'y a pas de canal de conduction préférentiel pour les spins \uparrow ou \downarrow , chaque population de spins étant diffusée par une des électrodes.

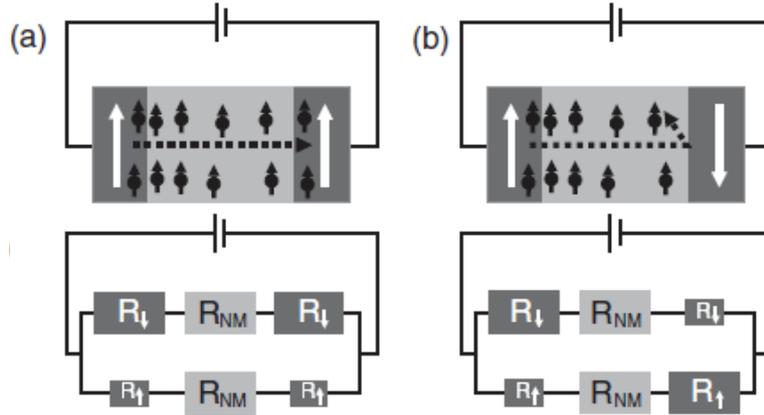


FIGURE 2.1 – Illustration des mécanismes de la GMR. (a) Configuration parallèle (P), les spins \uparrow subissent peu de diffusions. État de faible résistance. (b) Configuration anti-parallèle (AP) les deux populations de spins subissent des diffusions. État de haute résistance [10]

2.1.2 Magnéto-résistance tunnel (TMR)

Dans un dispositif de TMR, une couche isolante ultra-mince est insérée entre les deux électrodes ferromagnétiques. En l'absence d'états dans le gap de l'isolant (dûs aux impuretés, défauts, etc...), le transport se fait par effet tunnel [voir annexe B]. Le processus est schématiquement représenté dans la figure 2.2. Le "taux de tunnelling" dépend qualitativement de la densité d'état (DOS) à E_F des électrodes, ainsi que de la matrice de transmission. Sous l'hypothèse de la conservation du spin de l'électron au cours du processus tunnel, le "taux de tunnelling" entre les électrodes identiques est plus grand dans le cas d'un alignement parallèle [Fig. 2.2 (a)] par rapport à l'alignement antiparallèle [Fig. 2.2 (b)].

La TMR peut être exprimée à l'aide du modèle de Julliere [33] (Modèle ne prenant pas en compte les probabilités de transmission par effet tunnel) :

$$TMR = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} = \frac{G_P - G_{AP}}{G_{AP}} = \frac{2P_1P_2}{1 - P_1P_2} \quad (2.1)$$

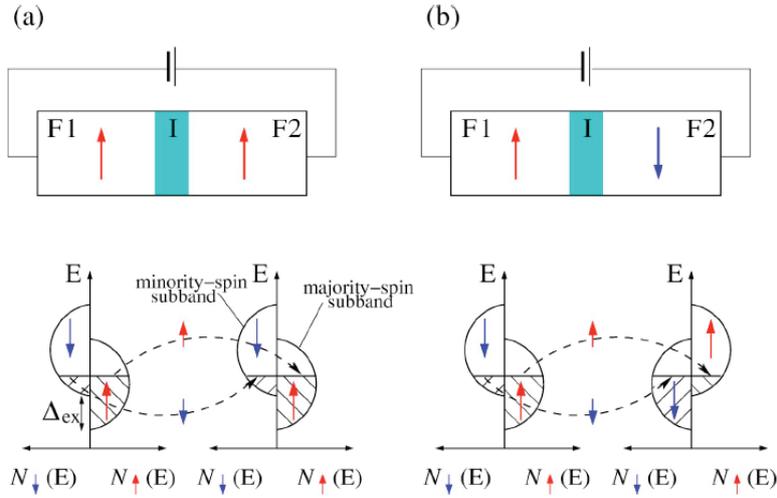


FIGURE 2.2 – Illustration des mécanismes de la TMR. (a) Configuration parallèle (P) (b) Configuration anti-parallèle (AP) [31]

où $R_{AP}(G_{AP})$ et $R_P(G_P)$ représentent la résistance (conductance) pour une configuration anti-parallèle et parallèle. $P_{1,2}$ est la polarisation de spin des électrodes ferromagnétiques :

$$P_{1,2} = (\rho_{1,2}^{\uparrow} - \rho_{1,2}^{\downarrow}) / (\rho_{1,2}^{\uparrow} + \rho_{1,2}^{\downarrow}) \quad (2.2)$$

ρ correspond à la DOS à E_F , les indices 1 et 2 se réfèrent aux électrodes de gauche et de droite, et les flèches au spin des électrons.

2.2 États résonants et TMR

La présence d'états localisés dans la barrière tunnel, peut avoir un impact énorme sur le transport polarisé. Ainsi, de l'effet tunnel résonant via des états localisés dans la barrière tunnel peut inverser le signe de la magnétorésistance. Des mesures de transport effectuées par Tsymbal et al [34], sur des jonctions tunnel magnétiques électrodéposées de Ni/NiO/Co, montrent que les deux signes de magnétorésistance sont possibles. On peut expliquer cette inversion de TMR à l'aide d'un modèle unidimensionnel de tunneling via une impureté (diode tunnel résonante) dans la barrière (équivalent à du tunneling dans une double barrière tunnel). Pour des raisons pratiques on écrit la TMR telle que :

$$TMR = \frac{G_P - G_{AP}}{G_P + G_{AP}} = P_1 P_2 \quad (2.3)$$

G_P et G_{AP} correspondant aux conductances dans l'état parallèle et anti-parallèle. P_1 et P_2 correspondent au polarisation défini par l'équation 2.2. Dans ce modèle [Fig. 11.11] la conductance différentielle par canal de spin est donnée pour une énergie E par :

$$G = \frac{4e^2}{h} \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(E - E_i)^2 + (\Gamma_1 + \Gamma_2)^2} \quad (2.4)$$

où E_i est l'énergie de l'état résonant, Γ_1/h et Γ_2/h sont les taux de fuite d'un électron de l'état résonant vers l'électrode de gauche et de droite. On suppose, pour des raisons de simplicité, que $\Gamma_1 \propto \rho_1 \cdot \exp(-2\kappa x)$ et $\Gamma_2 \propto \rho_2 \cdot \exp(-2\kappa(d - x))$, avec ρ_1 et ρ_2 respectivement les densités d'état des électrodes de droite et de gauche, κ la constante d'atténuation et x la position de l'impureté dans la barrière énergétique d'épaisseur d . La dépendance en spin du système est introduite grâce à la polarisation de spin : $P_{1,2} = (\rho_{1,2}^\uparrow - \rho_{1,2}^\downarrow)/(\rho_{1,2}^\uparrow + \rho_{1,2}^\downarrow)$, où les indices 1 et 2 se réfèrent aux électrodes de gauche et de droite, et les flèches au spin des électrons. Hors de la résonance, lorsque $|E - E_i| \gg \Gamma_1 + \Gamma_2$ cela implique que $G \propto \rho_1 \rho_2$ donnant une TMR telle que donnée par l'équation 2.3 $TMR = P_1 P_2$. A la résonance $E = E_i$ la situation est différente. Dans le cas d'une grande asymétrie dans la position de l'impureté, on obtient à partir de l'équation 2.4 $G \propto \rho_1/\rho_2$ si $x < d/2$ et ainsi $\Gamma_1 \gg \Gamma_2$. On obtient $G \propto \rho_2/\rho_1$ si $x > d/2$ et ainsi $\Gamma_1 \ll \Gamma_2$. Dans les deux cas la conductance est inversement proportionnelle à la DOS d'une des électrodes, ce qui implique une inversion du signe dans la magnétorésistance : $TMR = -P_1 P_2$. Ainsi, ceci indique que des états localisés (dûs aux impuretés, défauts, etc...) dans la barrière peuvent avoir un impact énorme sur les propriétés de magnéto-transport. Cette considération est importante, entre autre, pour les systèmes organiques ayant un degré de désordre important qui induit de la localisation.

2.3 Spintronique organique

La spintronique organique est une discipline de la spintronique où l'espaceur est joué par un matériau organique. Un des gros avantages des organiques pour les applications en électronique de spin des matériaux organiques est la faiblesse des mécanismes de diffusion de spin, ce qui implique que la polarisation de spin des porteurs peut être maintenue pendant un temps très long. Cette propriété est due au très faible couplage spin-orbite dans les semi-conducteurs organiques, dû au faible numéro atomique des éléments le constituant [9, 10].

2.3.1 Rôle de l'interface métal ferromagnétique/organique

La compréhension des mécanismes sous-jacents à l'injection de spin d'un métal ferromagnétique dans un semi-conducteur organique est la clé pour la réalisation de dispositifs robustes et fiables de spintronique organique. Barraud et al. [11], ont réalisé un dispositif modèle de jonction tunnel LSMO/Alq₃/Co de dimension nanométrique. Ils mettent ainsi en évidence que la formation d'états hybrides polarisés en spin dans la première couche moléculaire à l'interface avec l'électrode métallique peut complètement changer la magnétorésistance des vannes de spins organiques (à la fois en signe et en amplitude) comparé à ce que l'on peut observer dans les vannes de spin conventionnelles. Ainsi, lorsque deux matériaux sont réunis, un nouvel état électronique hybride est créé à l'interface, relié au type de liaison chimique réalisé. On distingue plusieurs cas de figures illustrés dans la figure 2.3 discutés par S. Sanvito [12].

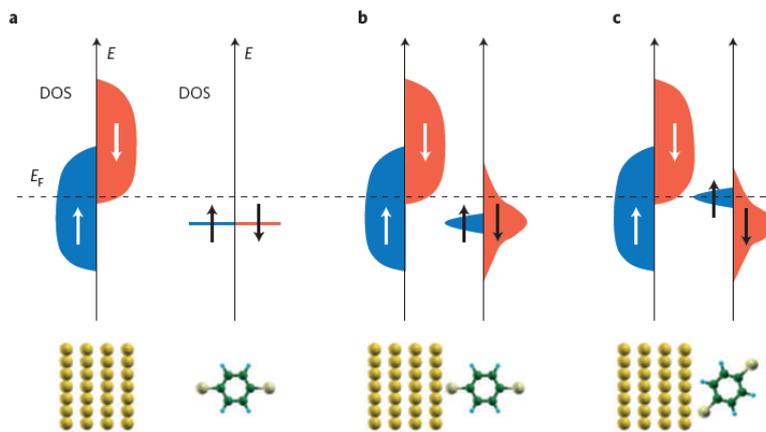


FIGURE 2.3 – Schéma illustrant le mécanisme de filtrage de spin à l'interface hybride métal/organique [12]. (a) Lorsque le métal et la molécule sont bien séparés, la DOS totale est tout simplement la superposition des DOS individuels des deux composantes de spin. Dans ce cas la DOS du métal détermine la polarisation de spin du courant tunnel. (b)(c) Lorsque la molécule est mise en contact avec le métal, la DOS peut se modifier de deux manières : l'élargissement des niveaux d'énergie (b) et le décalage des positions énergétiques (c).

Lorsque le métal et la molécule sont bien séparés (il n'y a pas d'interactions), la structure électronique de l'interface est tout simplement la superposition des DOS individuels des deux composantes de spin (Une DOS polarisée en spin pour le métal, une série de niveaux discrets pour la molécule). Dans ce cas la DOS du métal détermine la polarisation de spin du courant tunnel. Lorsque la molécule est mise en contact avec le métal, la DOS totale peut se modifier de deux manières : l'élargissement des niveaux d'énergie [Fig. 2.3(b)] et le décalage des positions énergétiques [Fig. 2.3(c)]. Dans les deux cas, de

nouvelles structures peuvent apparaître dans la DOS au niveau de Fermi des électrodes, corrélées à la création d'états hybrides d'interface. C'est cette nouvelle DOS qui détermine la polarisation de spin du courant injecté, qui peut être très différente et même inversée par rapport à la polarisation des électrodes [Fig. 2.3(b)]

Finalement, l'injection de spin est gouvernée par la nature des liaisons chimiques entre les électrodes magnétiques et les molécules organiques. La compréhension de tels phénomènes permet d'envisager de réaliser de l'ingénierie d'interface afin de maximiser la polarisation de spin dans les dispositifs de spintronique. Une attention particulière doit être apportée à l'étude des interfaces metal/organique.

2.4 Magnétorésistance organique (OMAR)

En étudiant des dispositifs semi-conducteurs polymères OLED Francis et al. [35, 36] mettent en évidence un fort effet de magnétorésistance de l'ordre de 10 % à 10 mT, à température ambiante, sans électrode ferromagnétique [Fig. 2.4(a)], un record pour un matériau massif. La OMAR a depuis été observée dans différents matériaux, de la petite

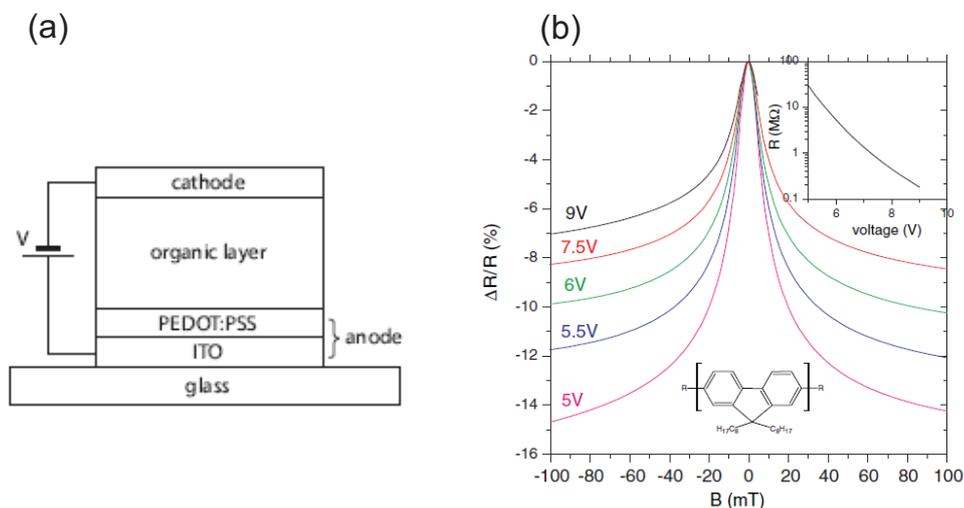


FIGURE 2.4 – OMAR : (a) Dispositif type. (b) Courbe de magnétorésistance, mesurée à température ambiante, pour différents voltages sur un système de type ITO(30nm)/PEDOT(100nm)/PFO(100nm)/Ca/(50nm) [36].

molécule telle que Alq_3 aux polymères tels que PPV [37].

Le changement relatif de courant avec le champ magnétique B est généralement quan-

tifié par la magnéto-conductance (MC) [38] :

$$MC(B) = \frac{I(B) - I(0)}{I(0)} = \frac{\Delta I}{I(0)} \quad (2.5)$$

Pour tous les différents matériaux les courbes $MC(B)$ montrent un comportement typique pouvant être ajusté avec une fonction Lorentzienne,

$$MC(B) = MC_{\infty} \frac{B^2}{B^2 + B_0^2} \quad (2.6)$$

où MC_{∞} est la MC pour un champ B infini et B_0 correspond à la largeur à mi-hauteur, ou bien un comportement empirique "non-Lorentzien" tel que :

$$MC(B) = MC_{\infty} \frac{B^2}{(|B| + B_0)^2} \quad (2.7)$$

où B_0 correspond à la largeur au quart de la hauteur. La forme la plus courante observée correspond à la fonction non-Lorentzienne [38]. La MC peut être positive et négative. Les changements de signe ont été observés avec la température, la tension [37] et en modifiant l'efficacité d'injection d'un type de porteur [39]. La OMAR est un effet dû au matériau massif, ainsi en mesurant des échantillons ayant des couches organiques d'épaisseurs différentes on ne note pas de différence notable [37].

La OMAR peut être décrite à l'aide d'un modèle bipolaronique [40]. Un polaron est constitué par un porteur de charge associé à une déformation par le couplage électron-phonon. Dans un bipolaron deux porteurs partagent la même déformation et forment en général un singulet. Dans un tel modèle un porteur de charge peut bloquer le passage d'un porteur identique dans un chemin de conduction. Suivant le spin des deux particules, un bipolaron peut être formé dans un état intermédiaire, autorisant le passage du porteur. Ceci est possible dans la configuration où les deux porteurs sont dans la configuration singulet [Fig. 2.5(a)]. Lorsque les charges sont dans un état triplet, on a blocage de spin [Fig. 2.5(b)].

Sans champ magnétique appliqué, les porteurs subissent un champ magnétique à proximité des noyaux, le champ hyperfin. Le champ hyperfin total, subi par un porteur, correspond à la somme de plusieurs champs hyperfins locaux, ce qui implique que chaque porteur de charge subira un champ hyperfin différent. Dans un champ magnétique, les spins vont précesser. Cette précession peut changer la configuration de spin d'une paire de

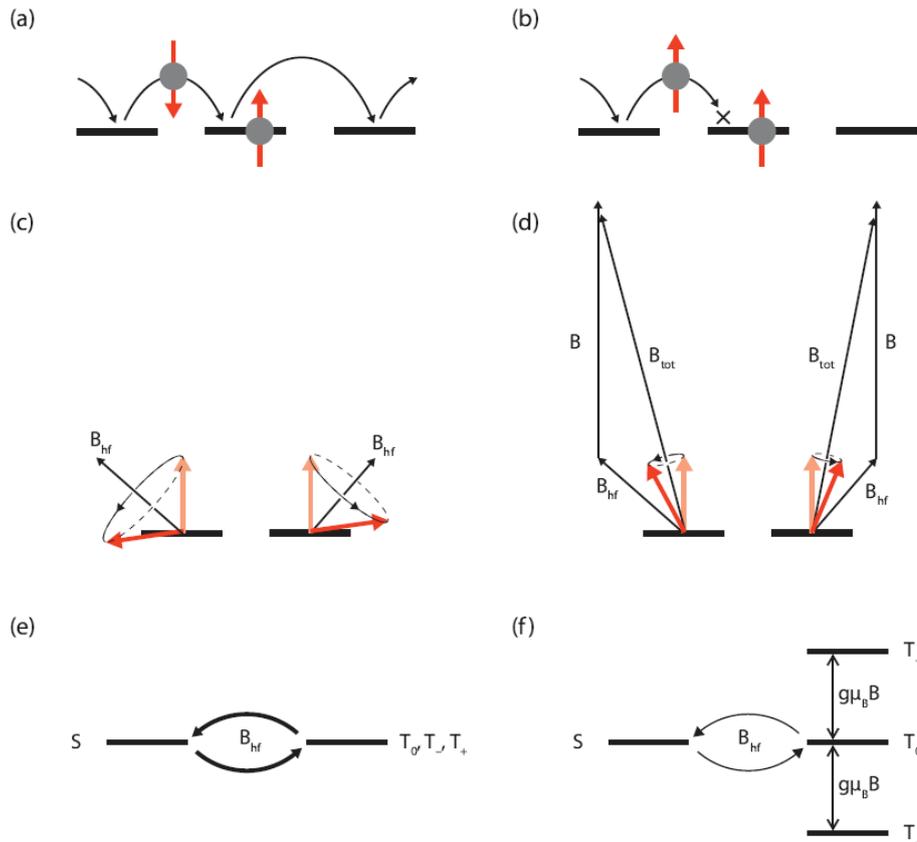


FIGURE 2.5 – (a) Formation d'un bipolaron. (b) Blocage de spin. (c) Illustration de la précession de deux spins voisins autour du champ hyperfin local B_{hf} (d) et du champ total B_{tot} , qui est la somme du champ local hyperfin B_{hf} et du champ externe B . (e, f) Diagramme énergétique correspondant. (e) Sans champ externe le champ hyperfin mélange l'état singulet S avec les trois états triplet T_0, T_+ et T_- . (f) Le champ externe Zeeman sépare l'état triplet. Le mélange se fait seulement entre S et T_0 . [38]

porteurs, car chacun de ces porteurs subit un champ hyperfin différent. Si l'on considère deux spins, initialement dans l'état triplet [Fig. 2.5(c)], une probabilité finie existe pour former un bipolaron à cause de la précession différente de chaque spin.

Lorsqu'un grand champ magnétique (comparé au champ hyperfin) est appliqué, le spin va précesser autour de la somme du champ hyperfin et de ce champ [Fig. 2.5(d)]. Comme le champ hyperfin est négligeable devant ce champ, les spins subissent le même champ. Par conséquent, deux spins initialement parallèles resteront parallèles, sans création de bipolarons. Les figures 2.5(e) et (f) illustrent le phénomène à l'aide de diagrammes énergétiques des deux porteurs de charge. Pour un champ magnétique externe nul [Fig. 2.5(e)], l'état singulet (S) et les trois états triplet (T) sont dégénérés en énergie et mélangés par les champs hyperfins aléatoires. Sous l'application d'un fort champ magnétique externe,

la dégénérescence de l'état triplet est levée [Fig. 2.5(f)]. Par conséquent, aucun mélange n'est possible entre S , T_+ et T_- , à cause de l'énergie Zeeman devenant plus grande que l'énergie hyperfine. Cela implique une réduction du courant, donc une MC négative.

Ce modèle permet de rendre compte de la diminution du nombre de formations de bipolarons lorsqu'on applique un champ magnétique externe, impliquant une diminution du courant et donc une MC négative. Cependant, une MC positive est aussi possible comme le montrent Bobbert et al. [40], lorsque l'on a une répulsion Coulombienne à grande portée. Ainsi, une répulsion Coulombienne à grande portée favoriserait la création de bipolarons. Lorsque l'on a beaucoup de bipolarons, il y a moins de porteurs libres pour transporter le courant. Ainsi, en appliquant un champ magnétique, le nombre de bipolarons diminuera, donnant lieu à une MC positive.

Différents modèles ont été développés pour rendre compte de la OMAR et sont toujours débattus. Ces modèles peuvent être classifiés en fonction des paires de particules considérées pour les interactions dépendantes du spin. Outre les bipolarons [40], des paires d'électrons-trous [41], ou des paires excitons avec une charge libre ou localisée [42] ont été considérés.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis d'appréhender les concepts de base sous-jacents à la spintronique tels que la GMR ou la TMR. De plus, on a mis en avant l'importance des défauts, états localisés pouvant inverser le signe de la MR. On a introduit le concept de spintronique organique, en abordant la problématique de l'injection de spin à l'interface métal ferromagnétique avec organique, ainsi que les phénomènes de MR (OMAR) liés intrinsèquement au matériau massif. La miniaturisation de ce type de dispositifs jusqu'à l'échelle moléculaire, représente un effort considérable. Il s'agit dans un premier temps de réaliser et caractériser un système d'électrodes, puis de réussir à y intégrer une molécule.

Chapitre 3

Du nano-contact à l'électronique moléculaire

Le confinement électrostatique de gaz bidimensionnels d'électrons [43] à l'interface de systèmes du type GaAs/AlGaAs a permis de mettre en lumière la quantification de la conductance, grâce à la réalisation de canaux de conduction unidimensionnels. Ainsi, dans un conducteur, lorsque sa taille est suffisamment petite, la cohérence quantique est préservée. Si sa taille est plus petite que le libre parcours moyen (l_e) des électrons, ceux-ci peuvent le traverser sans subir de collisions, on parle de transport balistique. De plus, si la largeur du contact est comparable à la longueur d'onde de Fermi (λ_F) du matériau, les modes transverses sont complètement quantifiés (par exemple dans le système GaAs/Al_{0.33}GaAs_{0.67} : $l_e > 10\mu m$, $\lambda_F \sim 40nm$ à basse température [43]).

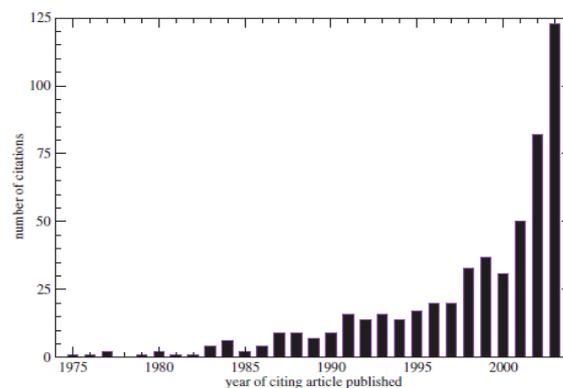


FIGURE 3.1 – Évolution du nombre de citations de l'article [13] de A. Aviram et M. R. Ratner [44].

La transposition de ce type de mesures à des contacts métalliques s'avère technologique-

ment bien plus difficile à réaliser. En effet $\lambda_{F_{Au}} = 5\text{\AA}$, ainsi pour obtenir la quantification de la conductance on doit réaliser des contacts de taille atomique. Plusieurs approches expérimentales ont été développées afin d'observer des plateaux de conductance dans des systèmes métalliques : les jonctions à cassure [45], le microscope à effet tunnel [46], les jonctions électrodeposées [15, 16], et l'électromigration [19]. Ces quatre méthodes, outre le fait de permettre l'observation de la quantification de la conductance, permettent aussi d'obtenir un régime tunnel, lorsqu'un petit gap se forme entre les deux électrodes. La réalisation de contacts métalliques séparés par une distance de l'ordre de quelques atomes, permet d'envisager un système de "*pinces crocodile*" [47] permettant de connecter des objets de taille la plus petite imaginable. On parle d'électronique moléculaire pour la réalisation de dispositifs connectant des molécules.

Le concept d'électronique moléculaire développé par A. Aviram et M. R. Ratner [13] dans le début des années soixante-dix repose sur l'utilisation de molécules comme composant de base d'un dispositif électronique. Ainsi, des molécules connectées avec des fils métalliques, peuvent jouer le rôle de diodes, d'interrupteur, de transistors... Depuis cette expérience de pensée dans les années 70, seules quelques expériences ont été réalisées, mettant en lumière l'extrême difficulté de réalisation pratique de ces expériences. Depuis quelques années on observe un regain d'intérêt pour l'électronique moléculaire [44] [Fig. 3.1].

Ceci peut s'expliquer par le fait que la technologie Silicium est de plus en plus proche des limites de miniaturisation. De plus, de nouveaux outils et concepts plus performants nous permettent de réaliser des contacts électriques à l'échelle de quelques nanomètres. Finalement l'interdisciplinarité attire de plus en plus de chercheurs, celle-ci est indispensable pour l'électronique moléculaire qui est à la frontière de la physique et de la chimie et nécessite de fortes collaborations entre ces deux domaines... Le déficit technologique réside dans la connexion entre molécules et circuit. Ainsi, on doit réaliser des paires d'électrodes métalliques ayant une séparation nanométrique, taille inaccessible au moyen de lithographies traditionnelles (lithographie optique, électronique, FIB). Dans ce chapitre, on présente dans un premier temps l'état de l'art dans le domaine des contacts atomiques, pour des métaux nobles ainsi que ferromagnétiques. Puis, dans un second temps nous préciserons les concepts liés à la réalisation de circuit métal/molécule/métal.

3.1 Grandeurs fondamentales et modes de transports

Afin de comprendre la physique en jeu dans les contacts atomiques il est nécessaire d'identifier ses grandeurs fondamentales ainsi que ses différents régimes de transport. Dans la suite de la description on considère un système tel que dans la figure 3.2.

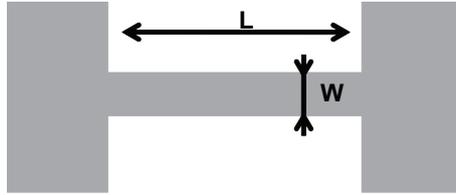


FIGURE 3.2 – Schéma simplifié introduisant les longueurs caractéristiques dans un conducteur : L longueur du canal de conduction, W largeur du canal de conduction

Les propriétés de transport des nanostructures conductrices dépendent de quelques échelles de longueurs caractéristiques et leur relation avec la taille du système. Un conducteur a un comportement classique lorsque ses dimensions sont plus grandes que ces grandeurs caractéristiques.

3.1.1 Les grandeurs fondamentales

Le **libre parcours moyen** l_e , mesure la distance que parcourt un électron sans subir de collisions. Le mécanisme dominant de diffusion élastique est la diffusion sur des impuretés et les bords de l'échantillon.

La **longueur de cohérence de phase** L_ϕ , est la distance moyenne qu'un électron peut parcourir avant de subir une collision inélastique qui détruit son état initial cohérent. Les diffusions inélastiques telles que les collisions électrons-phonons ou électrons-électrons, changent l'énergie de l'électron ainsi que sa phase quantique de façon aléatoire.

La **longueur d'onde de De Broglie**, $\lambda = h/\sqrt{2mE}$ est reliée à l'énergie cinétique de l'électron. Cette longueur définit l'échelle pour laquelle les effets quantiques, tels que le caractère ondulatoire des électrons, deviennent importants.

3.1.2 Les différents modes de transports

Pour des dimensions macroscopiques, $L \gg l_e, L_\phi$, les porteurs de charges subissent une multitude de collisions élastiques et inélastiques [3.3(a)], on parle de **transport diffusif classique**. La conduction électrique peut être décrite par la loi d'Ohm. La conductance

G d'un échantillon donné s'exprime comme :

$$G = \frac{A}{\rho L} \quad (3.1)$$

avec A la section du conducteur, L sa longueur et ρ la résistivité locale. Cette loi peut être expliquée par le modèle de Drude [23].

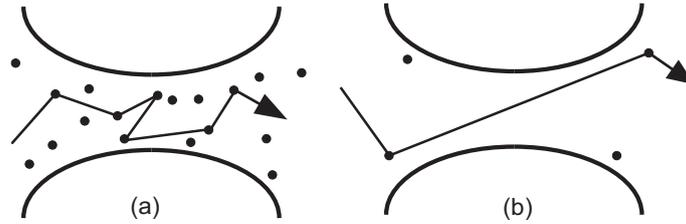


FIGURE 3.3 – Illustration schématique d'un conducteur (a) diffusif, (b) balistique.

Pour des systèmes où $L < L_\Phi$, les fonctions d'onde quantique des porteurs de charges ont une phase bien définie à travers tout le système. Des phénomènes d'interférences quantiques tels que des oscillations d'Aharonov-Bohm [48] ou des fluctuations de conductance peuvent être observés [49], on parle de **transport cohérent**.

Lorsque $L < l_e$, les porteurs de charges peuvent traverser l'échantillon sans aucune diffusion [3.3(b)], le régime est dit **balistique**.

Lorsque une ou plusieurs directions du conducteur (par exemple W) sont de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de Fermi λ_F (longueur d'onde de de Broglie au niveau de Fermi), le caractère ondulatoire des électrons devient prédominant. On peut observer la quantification de la conductance [Annexe A] on parle alors de **transport quantique**.

3.1.3 Transport quantique

Lorsque W est de l'ordre de grandeur ou plus petit que λ_F , les modes transverses sont quantifiés, le système se comporte comme un guide d'onde. A température et à tension nulle, La conductance est alors décrite par le modèle de Landauer :

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_i T_i \quad (3.2)$$

où T_i correspond à la transmission d'un canal (voir annexe A pour une démonstration plus détaillée). La conductance du système est reliée aux probabilités de transmission, T_i , entre le canal conducteur et la source de diffusion, en prenant des valeurs entre 0 (réflexion

totale) et 1 (transmission totale).

Le système modèle permettant l'observation de ce phénomène est le gaz d'électron bidimensionnel (2DEG) se trouvant à l'interface de système de type AlGaAs/GaAs [43]. Ces matériaux ont l'avantage d'avoir un λ_F très grand. La présence de grilles [Fig. 3.4(a)] permet de dépleter localement le 2DEG. Ceci permet la modulation électrostatique de la taille du contact à travers lequel les électrons peuvent passer. Expérimentalement, lorsque le contact devient de plus en plus petit, la conductance diminue dans une série de paliers discrets. Ces paliers de conductance ont la hauteur universelle de $G_0 = 2e^2/h$ appelée *quantum de conductance* [Fig. 3.4(b)]

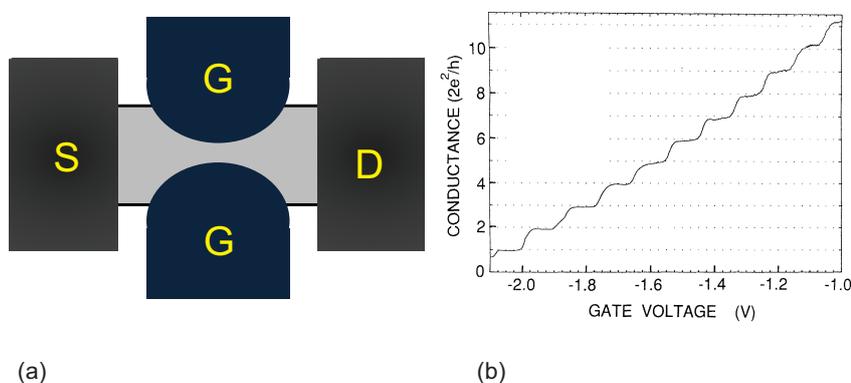


FIGURE 3.4 – (a) *Système type pour l'étude de contacts ponctuels quantiques. Le système est composé des électrodes (S) Source et (D) Drain connectées à un 2DEG localisé à l'interface GaAs/AlGaAs, les deux électrodes de grille (G) permettent de dépleter le 2DEG localement et ainsi de moduler la taille du canal de conduction.* (b) *quantification de la conductance [43] observée dans ce type de système*

La quantification de la conductance est un phénomène fondamental en physique mésoscopique. L'explication vient du fait que dans une telle configuration, les moments transverses sont quantifiés, ce qui engendre des modes discrets. Chacun de ces modes transporte un quantum de conductance $G_0 = 2e^2/h$. Lorsque la constriction est rendue de plus en plus étroite, un mode après l'autre est éteint, impliquant que la conductance diminue par palier de G_0 .

3.2 Transport à l'échelle d'un atome

Transposer les mesures de transport quantique dans des système type AlGaAs/GaAs vers des contacts métalliques est un défi difficile. En effet les longueurs d'onde de Fermi des

métaux sont de l'ordre de l'angström, soit d'une taille atomique. Il s'agit donc de réaliser une constriction de taille atomique [Fig. 3.5 (c)], dont les variations de sections efficaces doivent être petites par rapport à λ_F (afin de voir des paliers de conductance).

3.2.1 Les différentes méthodes de fabrication de contacts atomiques

Afin de réaliser des contacts atomiques ou des dispositifs d'électronique moléculaire, un ensemble de techniques ont été développées, telles que les jonctions à cassures contrôlées, les jonctions réalisées par électrodépôt ou encore par électromigration. Cette partie présente rapidement le principe des différentes méthodes utilisées.

3.2.1.1 Jonction à cassure contrôlée (MCBJ)

Les jonctions à cassures sont les systèmes les plus répandus pour étudier les contacts atomiques. La technique a été introduite par [50] en 1985 pour l'étude de supraconducteurs. Le Terme MCBJ (Mechanical Controlable Break Junction) a été introduit par un groupe de Leiden [17], après quelques améliorations du système. La méthode s'appuie sur la rupture précise d'un film métallique lors de la flexion d'un substrat souple (grâce à une vis, un élément piezo-électrique...), sur lequel le métal a été déposé. Cette technique peut être améliorée en utilisant des moyens de micro-nano fabrication [51] rendant les contacts plus stables, et présentant l'avantage de pouvoir contrôler l'environnement chimique à proximité du contact atomique. Une autre méthode s'apparentant aux MCBJ repose sur l'utilisation d'une pointe de STM. On indente une surface métallique à l'aide d'une pointe STM et l'on tire sur celle-ci, en réalisant des mesure rapides. Ces jonctions ainsi créées ont une courte durée de vie, mais peuvent être répétées indéfiniment, permettant ainsi d'obtenir des informations statistiques. Ces méthodes peuvent être implémentées sous vide et à basse température.

3.2.1.2 Jonction réalisée par électrodépôt

Cette méthode, mise au point par Mopurgo et al. [52] combine lithographie et électrochimie [15, 16]. La première étape consiste à définir deux électrodes métalliques séparées d'une centaine de nm. La deuxième étape consiste à électrodéposer un métal par dessus le motif existant à partir d'un électrolyte. Ainsi, cela va causer une augmentation de la taille des électrodes, jusqu'à la création d'un court-circuit. En mesurant la résistance entre les deux électrodes il est possible d'avoir un contrôle très fin, autorisant un contrôle à l'échelle

atomique. Ce processus est réversible, ainsi lorsque les deux électrodes sont en contact, il est possible d'électro-dissoudre.

3.2.1.3 Jonction réalisée par électromigration

Une autre façon de réaliser des contacts atomiques est l'électromigration contrôlée [19]. Quand un électron entre en collision avec un centre diffusif du cristal, il transfère une partie de son moment et ainsi exerce une force sur celui-ci. Si suffisamment d'électrons bombardent un atome avec suffisamment d'énergie, celui-ci sera déplacé de sa position initiale d'équilibre. En pratique, on fait passer une forte densité de courant dans une constriction nanostructurée, jusqu'à l'obtention de la résistance électrique souhaitée (une description plus détaillée de la méthode est donnée dans le chapitre 7). Cette méthode est compatible avec le vide et la cryogénie. Un grand avantage de cette technique est qu'il n'y a pas de parties suspendues, les électrodes sont en contact avec le substrat, ce qui permet d'éliminer les phénomènes de magnétostriction lorsque l'on étudie des électrodes magnétiques en présence d'un champ magnétique.

3.2.2 Transport quantique dans des contacts métalliques

Des mesures convaincantes de quantification de la conductance ont été effectuées par [53] et [54] [Fig. 3.5 (a) et (d)]. Les paliers de conductance sont attribués à la formation de petites chaînes atomiques. Comme ces mesures sont très instables et sujettes au bruit électronique, afin de confirmer ce type de mesure il est nécessaire de réaliser des histogrammes de conductance, où l'on réalise un très grand nombre de mesures. Sur cet exemple d'un contact d'or [Fig. 3.5 (b)], on voit très nettement l'apparition de pics pour des valeurs entières de multiples de G_0 .

3.2.3 Transport dans les nano-contacts ferromagnétiques

3.2.3.1 Quantification de la conductance

Pour les métaux ferromagnétiques (Fe, Co, Ni), la forte énergie d'échange (de l'ordre de l'eV) lève la dégénérescence de spin. Ce qui implique que de la conductance quantique en multiple de e^2/h peut être observée. Dans un tel cas, l'équation 3.2 n'est plus valable et doit être généralisée pour des systèmes magnétiques. On peut décomposer le facteur de

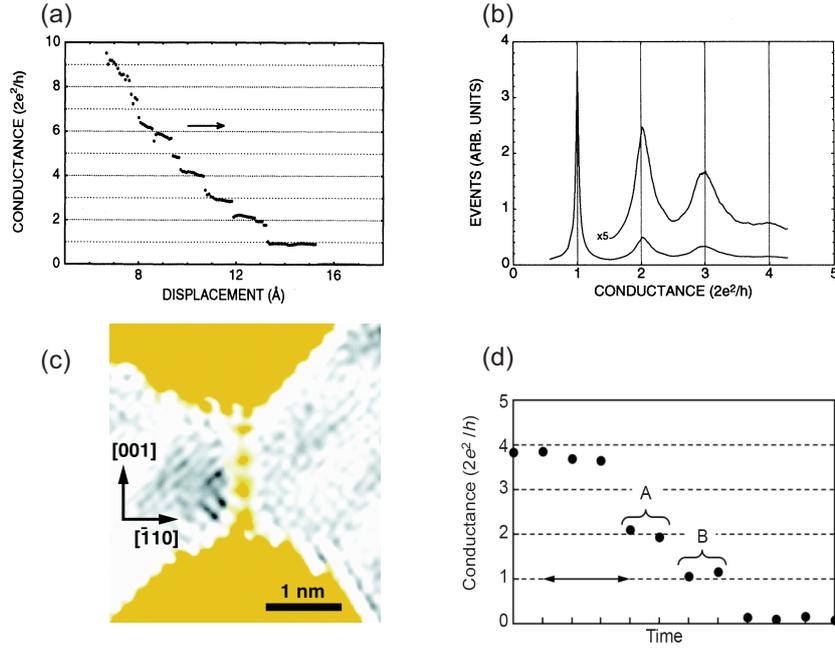


FIGURE 3.5 – (a) Diagramme de conductance en fonction du déplacement d'une pointe STM [53]. (b) Histogramme de conductance effectué à partir de 227 indentations sur une surface d'au (110) à l'aide d'une pointe STM [53]. (c) Image de microscopie électronique d'un nanocontact d'or [54]. (d) Diagramme de conductance [54]

transmission pour la direction de spin des électrons majoritaires (\uparrow) et minoritaires (\downarrow) :

$$G = \frac{e^2}{h} \sum_i T_{\uparrow i} + T_{\downarrow i} \quad (3.3)$$

Si l'on simplifie le système à un canal unique tel que :

$$G = \frac{e^2}{h} [T_{\uparrow}(E_F) + T_{\downarrow}(E_F)] \quad (3.4)$$

il devient possible que l'énergie d'échange limite l'intersection des bandes avec le niveau de Fermi, à une seule population de spin. Dans un tel cas la quantification de la conductance sera multiple de $1/2 G_0$. Le conducteur balistique tient le rôle d'un filtre de spin, dans lequel une seule population de spin est autorisée, impliquant la création d'un courant polarisé parfait lorsque $G = 1/2 G_0$. Ainsi, lorsque les deux côtés du conducteur sont aimantés antiparallèlement, on s'attend à obtenir un transmission nulle, et lorsque l'on est dans le cas parallèle on s'attend à obtenir un transmission de 1 menant à $G = 1/2 G_0$. Dans cette vision idéalisée, le conducteur balistique joue le rôle d'une paroi de domaine parfaite dans la configuration parallèle.

L'existence d'une conductance quantique en multiple de $1/2 G_0$ est controversée. Des expériences effectuées par [55] Rodrigues sous l'observation d'un microscope électronique à transmission montrent des paliers de $1/2 G_0$ pour Co. Ono [56], dans des dispositifs de type MCBJ [voir annexe 3.2.1] en Ni, observe la transition entre des paliers de conductance $2e^2/h$ vers e^2/h lors de l'application d'un champ magnétique. Elhoussine [57] observe le même type de comportements pour des jonctions de Ni électrodeposées à travers des pores de membranes polymères, ainsi que Komory [58] avec des nanocontacts de Fe réalisés par STM à 4.2K.

Untiedt [59] obtient des résultats très contrastés par rapport aux résultats précédents. Des mesures sont réalisées sur des nanocontacts de Fe, Co, Ni. Aucune dépendance au champ magnétique n'est observée. Aucune quantification fractionnaire n'est observée. Les résultats de quantification fractionnaire précédents sont interprétés comme dus à un environnement pollué des nano-contacts. Des travaux théoriques vont dans ce sens [60, 61].

3.2.3.2 Magnétorésistance balistique

Des mesures de magnétorésistance ont été effectuées à l'aide de différents types de dispositifs. Les premières mesures de magnétorésistance dans un régime de conductance quantique ont été réalisées par Viret et al. [62], sur des contacts de type MCBJ de Ni à 17 K [Fig. 3.6 (a)]. Ils obtiennent une magnétorésistance de l'ordre de 40 % pour une conductance de l'ordre de e^2/h . La forme de la variation de la résistance en fonction du champ magnétique ainsi que l'effet de la saturation, permettent d'expliquer le phénomène en termes de changement d'aimantation relative de part et d'autre du contact.

Yang et al. [63] [Fig. 3.6 (b)] observent de la magnétorésistance pour des jonctions électrodeposées de Ni à température ambiante, réalisées *in-situ* pendant la fabrication (dissolution) de l'échantillon. La magnétorésistance est maximale lorsque la conductance est de l'ordre de e^2/h et atteint 70%. Keane et al. [21] [Fig. 3.6 (c)] ainsi que Bolotin et al. [22] [Fig. 3.6 (d)] ont réalisé des mesures de magnétorésistance sur des jonctions électromigrées à basse température.

Ainsi, à l'aide de ces trois méthodes on obtient de la magnétorésistance pour des jonctions dans un régime de conductance quantique à base de métaux de transition. L'observation de magnétorésistance indépendamment de la forme des électrodes, suggère que les propriétés de magnétorésistance sont contrôlées par l'angle entre le courant et l'aimantation, tel qu'illustré par les figures 3.6(a) et (c). Un tel comportement ressemble au

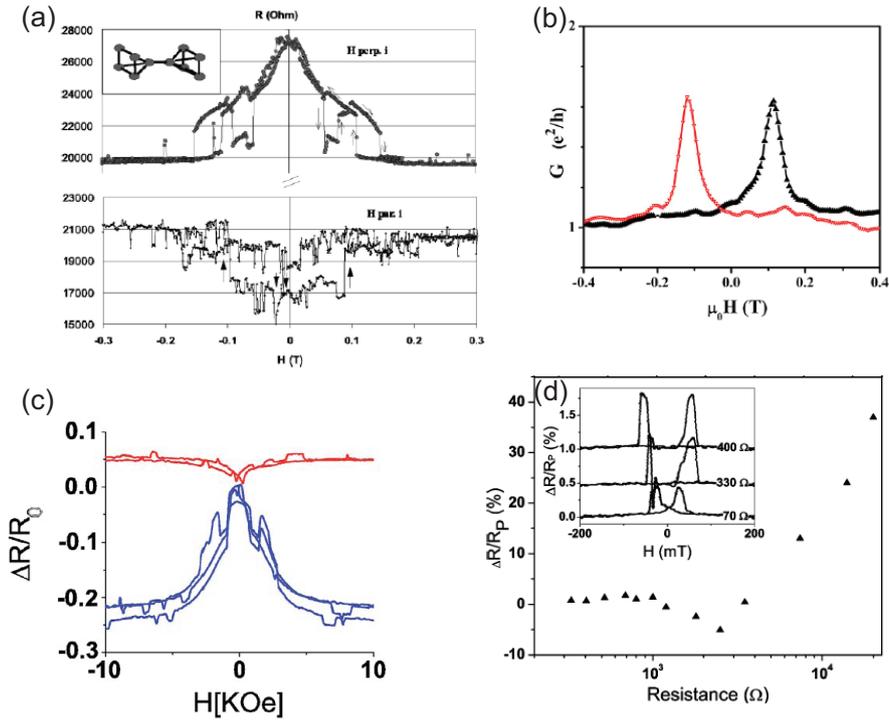


FIGURE 3.6 – Exemple de mesure de magnétorésistance de nano-contacts ferromagnétiques réalisée par diverses techniques. (a) MCBJ de Ni [62]. (b) Jonction électrodeposée de Ni [63]. (c) Jonction électromigrée de Ni [21]. (d) Jonction électromigrée de Py [22].

propriétés de magnétorésistance anisotrope.

3.2.3.3 Magnétorésistance anisotrope balistique

Un autre type de mesures réalisées sur des nano-contacts ferromagnétiques est la mesure de magnétorésistance anisotrope (AMR). Lors de ces mesures on observe le changement de résistance en fonction de l'orientation du champ magnétique (θ) par rapport au courant passant dans le contact. Ce phénomène a été découvert en 1857 par Thomson [64]. Ce phénomène est utilisé depuis les années soixante-dix dans des capteurs pour l'enregistrement magnétique [65]. Dans un métal diffusif l'AMR correspond à la force de Lorentz exercée sur les porteurs de charges, ce qui induit des résistivités différentes pour les directions parallèle (ρ_{\parallel}) et perpendiculaire (ρ_{\perp}) par rapport au champ magnétique. La résistivité suit la loi :

$$\rho(\theta) = \rho_{\perp} + (\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}) \cos^2(\theta) \quad (3.5)$$

et l'AMR est définie comme :

$$AMR = \frac{\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}}{\rho_{\perp}} \quad (3.6)$$

L'origine physique de l'AMR repose sur l'anisotropie des diffusions créées par le couplage spin-orbite.

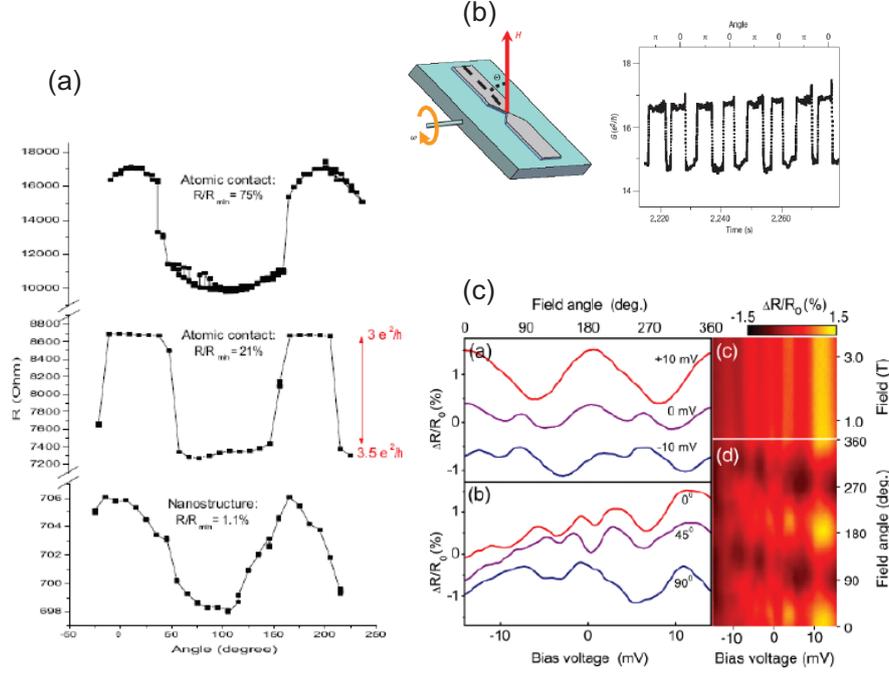


FIGURE 3.7 – Exemple de mesures d'AMR sur des nano-contacts ferromagnétiques. (a) MCBJ de Fe [66]. (b) Jonction électrodéposée de Co [67]. (c) Jonction électromigrée de Py [68].

Les mécanismes de transport changent radicalement dans des géométries contraintes à l'échelle nanométrique, lorsque l'on atteint le régime balistique. On parle de magnétorésistance anisotrope balistique (BAMR). L'origine de l'anisotropie de magnétorésistance dans le régime balistique est différente du cas diffusif, car il n'y a pas de diffusion d'électrons contribuant à la conductance. Lorsque l'on passe d'un métal massif vers la taille atomique, le moment orbital ainsi que le moment de spin augmentent [69, 70]. Par conséquent, on s'attend à ce que le couplage spin-orbite soit plus fort dans le régime balistique. Des calculs *ab-initio* réalisés par Velev et al. [71] pour des contacts atomiques de Co et Ni et Viret et al. [66] pour du Fe, montrent que l'AMR est due à l'interaction spin-orbite sur la structure de bande électronique, impliquant un changement du nombre de bande traversant le niveau de Fermi lorsque que l'aimantation change. On s'attend à ce que la conductance change de façon abrupte (e^2/h par bande traversante E_F).

Viret et al. [66] [Fig. 3.7(a)] ont réalisé des mesures à basse température sur des nano-contacts en Fe (MCBJ) et mettent en évidence un effet abrupt à deux niveaux en fonction de l'angle, uniquement pour des échantillons de faible conductance (entre 1 et $2 G_0$),

les échantillons de grande conductance reflétant l'AMR d'un matériau massif. Sokolov et al. [67] [Fig. 3.7(b)] obtiennent des sauts abrupts de e^2/h à température ambiante pour des électrodes atomiques de Co électrodeposé. Une étude réalisée par Bolotin [68] [Fig. 3.7(c)] à basse température sur des contacts réalisés par électromigration, révèle un désaccord avec les deux expériences précédentes, l'amplitude de l'AMR est plus petite et dépend fortement de la tension appliquée, interprétée en terme d'interférence quantique. De plus Shi et Ralph [72] interprètent les mesures de BAMR comme de la fluctuation à deux niveaux. Cette controverse souligne la difficulté de telles expériences et la nécessité d'éliminer toute source d'artefacts en gardant en tête les différentes caractéristiques pour chaque type d'échantillon (stabilité mécanique, état de surface....).

3.3 Électronique moléculaire

A très basse température, lorsqu'une molécule unique [18] est connectée à des électrodes métalliques via des barrières tunnel, le transport électronique est dominé par des effets de charge à un électron et la quantification des niveaux énergétiques [Fig. 3.8(a)(b)]. Lorsque le couplage avec les électrodes augmente, des effets de tunneling d'ordre supérieur donnent naissance à de nouveaux phénomènes comme l'effet Kondo [73] [Fig. 3.8(c)].

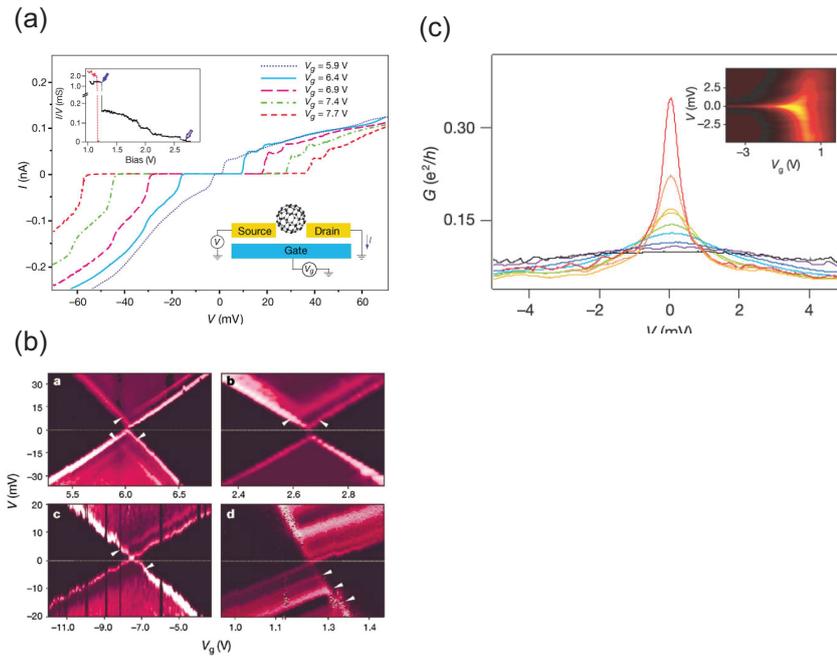


FIGURE 3.8 – Exemple de mesure de dispositif d'électronique moléculaire. (a) $I(V)$ en fonction de la tension de grille et (b) Diagramme de stabilité : carte 2D dI/dV en fonction de V et V_g . On a un transistor à un électron [74]. (c) Résonance Kondo en fonction de la température. En insert : carte 2D dI/dV en fonction de V et V_g [73]

Dans la suite, on s'attache à décrire les principaux régimes de transport qui apparaissent dans les jonctions à molécule unique, tel quel le blocage de Coulomb ou encore l'effet Kondo.

3.3.1 Blocage de Coulomb

Le blocage de Coulomb est un phénomène qui apparaît lorsque l'on étudie le transport électronique à travers un point quantique (quantum dot) [75, 76] dans des géométries telles que dans la figure 3.9. Grâce aux dimensions restreintes de l'îlot dans toutes les directions de l'espace, la charge électronique de celui-ci est quantifiée en unités de la charge

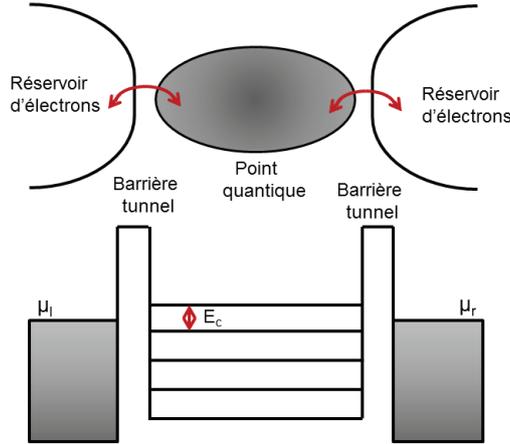


FIGURE 3.9 – Schéma d'un point quantique connecté à deux électrodes constituant des réservoirs infinis d'électrons et diagramme énergétique associé.

élémentaire e . Le transport entre les réservoirs et le point quantique se fait à travers des barrières tunnel, suffisamment épaisses pour que le transport soit dominé par des résonances dues au confinement quantique dans l'îlot. L'énergie électrostatique totale de l'îlot peut être estimée comme étant $N(N-1)e^2/(2C)$ où C est la capacité de l'îlot. Ainsi, l'ajout d'un électron dans l'îlot coûte une énergie de $e^2/2C$, correspondant à l'énergie de charge E_c . Si $E_c \gg k_B T$, les électrons ne peuvent pas entrer et sortir de l'îlot par excitation thermique, et le transport peut être bloqué, on parle alors de blocage de Coulomb. La figure 3.10 illustre le phénomène de blocage de Coulomb à travers les propriétés de transport $I(V)$: tant que l'énergie appliquée eV est inférieure à E_c les électrons sont bloqués, lorsque $eV > E_c$ on entre dans un régime tunnel résonnant.

Si l'on ajoute une électrode de grille au système, on peut créer un transistor à un électron (SET : single electron transistor) [Fig. 3.11(a)]. Le potentiel chimique à l'intérieur de l'îlot, où les états discrets sont remplis avec N électrons, s'écrit comme $\mu_{dot}(N) = E(N) - E(N-1)$ avec $E(N)$ correspondant à l'énergie fondamentale totale. Lorsqu'une tension DC est appliquée entre source et drain une fenêtre de transport de $-eV_{sd}$ s'ouvre. Lorsque $-eV_{sd}$ est plus petit que l'espacement entre les états quantiques, seul l'état fondamental contribue à la conductance. En changeant la tension de grille, on peut aligner $\mu_{dot}(N+1)$ avec la fenêtre de transport. Les électrons peuvent donc entrer et sortir de l'îlot à cette tension de grille. Cette situation correspond à un maximum de conductance [pic dans la Fig. 3.11(b)] [77]. Autrement le transport est dit bloqué [vallée dans la Fig.

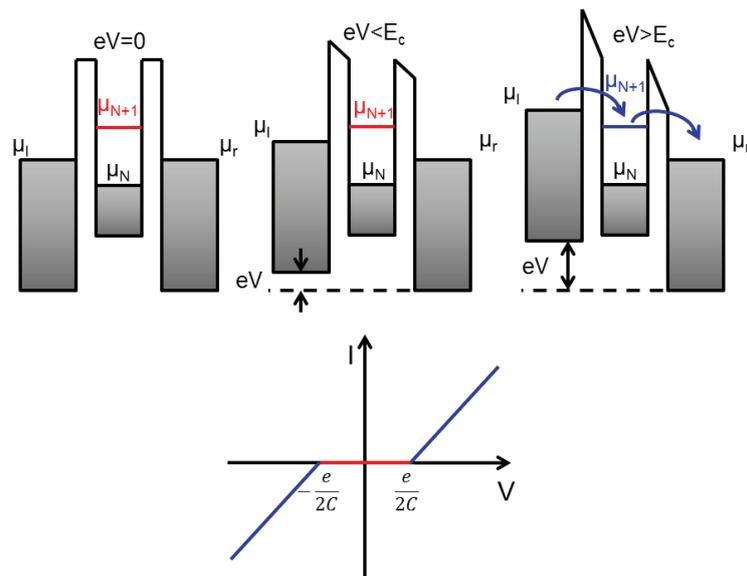


FIGURE 3.10 – Illustration du phénomène de blocage de Coulomb et propriétés $I(V)$: tant que l'énergie appliquée eV est inférieure à E_c les électrons sont bloqués, lorsque $eV > E_c$ on entre dans un régime tunnel résonant

3.11(b)]. Ainsi, le mécanisme discret de charge et décharge de l'îlot implique des oscillations dans la conductance en fonction de la grille [Fig. 3.11(b)].

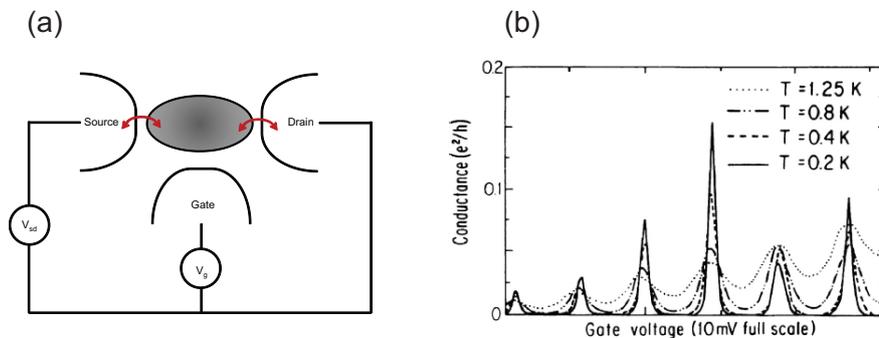


FIGURE 3.11 – (a) Schéma d'un SET (b) Oscillation de conductance en fonction de la tension de grille dans un SET [77]

Si la tension de grille est fixe et que l'on fait varier V_{sd} , les caractéristiques $I(V)$ présentent une forme en escalier, apparaissant à des valeurs entières multiples de l'énergie de charge.

3.3.2 Effet Kondo

A température ambiante, la résistivité électrique des métaux est dominée par les interactions électrons-phonons. La diminution de la résistance lorsque la température diminue

est due aux électrons qui voyagent de plus en plus facilement avec la réduction des vibrations du cristal métallique. Si l'on ne prend pas en compte la supraconductivité, lorsque la température tend vers zéro, on s'attend, pour la plupart des métaux à ce que la résistance sature à une valeur constante définie par la diffusion des électrons, par les impuretés résiduelles ainsi que les défauts structuraux. Dans les années 1930, des chercheurs observèrent des augmentations de résistance en-dessous de 10 K uniquement pour certains métaux. [78, 79] montrent que cette augmentation est corrélée avec la présence d'impuretés magnétiques. En 1964, Jun Kondo présente une théorie permettant d'expliquer ce phénomène [80], aujourd'hui appelé *effet Kondo*.

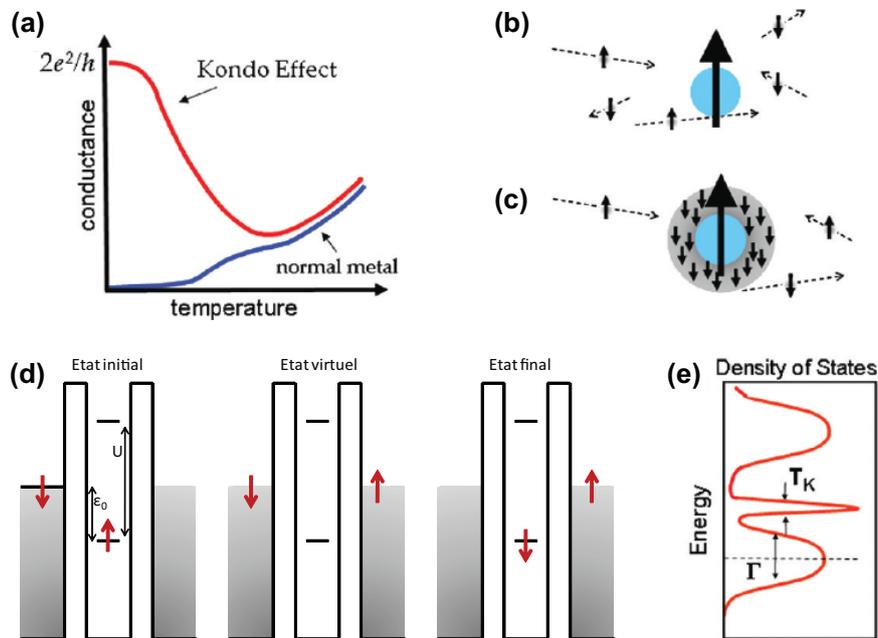


FIGURE 3.12 – (a) Conductance en fonction de la température à travers une double barrière tunnel (boîte quantique) avec et sans effet Kondo. (b) $T > T_K$, l'impureté magnétique est découplée des électrons de conduction. (c) Lorsque $T < T_K$ l'impureté magnétique et les électrons de conduction interagissent pour former le "nuage Kondo". (d) Niveau orbital contenant une impureté magnétique de spin $S = 1/2$. Ce niveau possède une largeur Γ , due au couplage aux électrodes. (e) L'effet Kondo provoque l'apparition d'une densité d'état supplémentaire au niveau de Fermi de largeur T_K . [81]

Son modèle est basé sur un couplage antiferromagnétique entre les électrons de conduction et les impuretés magnétiques. En dessous d'une température caractéristique T_K appelée température de Kondo, cette impureté magnétique forme un état singulet avec les électrons de conduction. Comme on peut le voir sur la figure 3.12(b) pour $T > T_K$ l'impureté magnétique interagit très peu avec les électrons de conduction, en revanche si $T < T_K$

[Fig. 3.12(c)] les électrons de conduction et l'impureté magnétique interagissent de manière cohérente et forment ce qu'on appelle le nuage Kondo. Ce nuage d'électrons de conduction autour de l'impureté écran le moment magnétique de celle-ci et augmente de manière significative sa section efficace, les collisions avec les électrons de conduction deviennent beaucoup plus fréquentes, augmentant ainsi la résistance.

Lorsque l'on étudie l'effet Kondo dans une "*géométrie tunnel*" (l'impureté étant confinée dans une boîte quantique, ou dans une molécule unique connectée à deux électrodes métalliques), ce n'est plus la résistance qui augmente à basse température mais la conductance [Fig. 3.12(a)]. Le phénomène physique en jeu est le même, la formation d'un singulet entre impureté magnétique et électrons de conduction [Fig. 3.12(c)]. Il en résulte une densité d'état (DOS) supplémentaire au niveau de Fermi de largeur T_K [Fig. 3.12(d)]. Comme on s'intéresse au transport tunnel, l'intensité du courant étant proportionnelle à la DOS, l'effet Kondo crée un canal supplémentaire et ainsi la conductance augmente [81].

Considérons une impureté magnétique entre deux électrodes métalliques. L'impureté magnétique possède uniquement un niveau électronique d'énergie ϵ_0 . Dans ce cas l'électron peut s'échapper de l'impureté par effet tunnel à condition que son énergie soit supérieure au niveau de Fermi, autrement il restera piégé (Dans ce modèle l'impureté a un spin 1/2 "up" ou "down"). Néanmoins, des processus d'échange peuvent apparaître, impliquant des renversements de spin de l'impureté magnétique en induisant une excitation de spin au niveau de Fermi. La figure 3.12(d) illustre ce qui se passe lorsque un électron passe de l'état localisé de l'impureté vers un état inoccupé de la mer de Fermi. L'énergie nécessaire pour un tel processus est grande, entre 1 et 10 eV. Classiquement, il n'est pas possible de déplacer un électron sans lui fournir d'énergie. En mécanique quantique, le principe d'incertitude d'Heisenberg autorise ce type de configuration pour un temps très court de l'ordre de $h/|\epsilon_0|$. Dans cette échelle de temps un autre électron doit passer de la mer de Fermi vers l'impureté, le spin de celui-ci pouvant pointer dans la direction opposée du précédent. Ainsi, l'état initial et l'état final de l'impureté peuvent avoir un spin différent. Cet échange de spin, change le spectre d'énergie du système. Ainsi, lorsque une multitude de ces processus d'échanges de spin sont pris ensemble, un nouvel état est généré au niveau de Fermi, connu sous le nom de résonance Kondo. Ainsi, dans une boîte quantique, tous les électrons doivent traverser le dispositif, comme il n'y a aucun autre chemin. Dans ce cas la résonance Kondo rend le mélange d'états entre les deux électrodes plus facile et augmente la conductance.

L'avantage de l'utilisation d'une boîte quantique (ou molécule, idéalisée au sens du physicien) connectée à deux électrodes est la possibilité de contrôler à l'aide d'une électrode de grille (ce qui n'est pas réalisé dans cette thèse) le nombre d'électrons piégés dans la boîte [82]. Si le nombre N d'électrons piégés dans la boîte est impair, le spin total S de celle-ci est nécessairement différent de zéro, et a une valeur minimale de $S = 1/2$, ce spin localisé entre une mer de Fermi jouée par les deux contacts est responsable d'une résonance Kondo. Par contre si le nombre d'électrons est pair $S = 0$, on obtient un régime de blocage de Coulomb [Fig. 3.13].

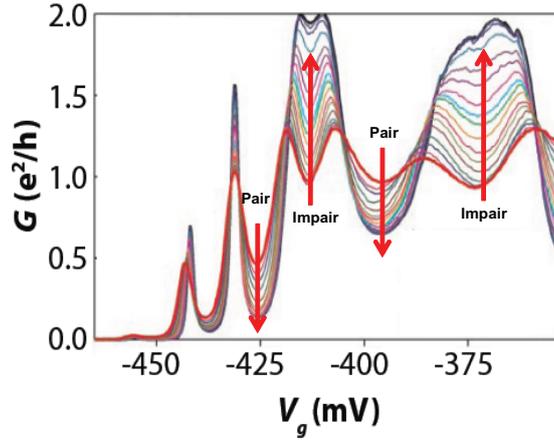


FIGURE 3.13 – Évolution de la conductance d'une boîte quantique en fonction de la tension de grille. La température varie entre 15 mK (ligne noire) et 800 mK (ligne rouge). On distingue bien les régions où le nombre d'électrons est impair et la conductance augmente lorsque T diminue indiquant un régime Kondo, avec les régions où le nombre d'électrons est pair et où la conductance diminue lorsque T diminue indiquant un régime de blocage de Coulomb [82]

L'état donnant lieu à l'effet Kondo, consistant en un état localisé dégénéré couplé à un réservoir d'électrons, est bien caractérisé par le Hamiltonien d'Anderson H_A [83] :

$$H_A = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^\dagger c_{k\sigma} + \sum_{\sigma} \varepsilon_0 d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + U n_{d_{\uparrow}} n_{d_{\downarrow}} + \sum_{k\sigma} (\nu_k d_{\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma} + \nu_k^* c_{k\sigma}^{\dagger} d_{\sigma}) \quad (3.7)$$

Le premier terme $H_E = \sum_{k\sigma} \varepsilon_k c_{k\sigma}^{\dagger} c_{k\sigma}$ rend compte de l'énergie cinétique des électrons dans les électrodes, où $c_{k\sigma}^{\dagger}$ ($c_{k\sigma}$) crée (annihile) un électron dans les électrodes avec le moment k , le spin σ et l'énergie ε_k .

Le deuxième terme $H_I = \sum_{\sigma} \varepsilon_0 d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + U n_{d_{\uparrow}} n_{d_{\downarrow}}$ représente un seul niveau discret du point quantique. ε_0 exprime l'écart entre le niveau discret et le niveau de Fermi des électrodes. Il faut noter la présence de l'énergie de charge qui empêche que le niveau soit

doublement occupé ou libre. Ainsi, il y a toujours un électron unique sur le point quantique jouant le rôle d'impureté magnétique si $-U < \epsilon_0 < 0$.

Le dernier terme $H_T = \sum_{k\sigma} (\nu_k d_\sigma^\dagger c_{k\sigma} + \nu_k^* c_{k\sigma}^\dagger d_\sigma)$ décrit le passage d'électrons par effet tunnel entre l'îlot et les électrodes avec l'amplitude ν_k . A l'aide d'une transformation dite de Schriffier-Wolf, on peut réécrire H_A tel que :

$$H_A = H_K = J(\mathbf{S}_E \cdot \mathbf{S}_I) \quad (3.8)$$

où \mathbf{S}_E correspond est l'opérateur de densité de spin d'un continuum (électron de conduction) et \mathbf{S}_I l'opérateur de densité de spin de l'îlot. J représente l'interaction d'échange. Ainsi H_T décrit l'interaction entre les électrons de conduction et le moment de spin local de l'îlot comme un couplage antiferromagnétique, et l'on retrouve l'explication de Kondo.

On peut exprimer la température Kondo en fonction des paramètres du modèle d'Anderson [84] :

$$T_K \sim \frac{\sqrt{\Gamma U}}{2} \exp\left(\frac{\pi \epsilon_0 (\epsilon_0 + U)}{2\Gamma U}\right) \quad (3.9)$$

où ϵ_0 est l'énergie de l'état localisé par rapport au niveau de Fermi, U est l'énergie de répulsion Coulombienne entre deux électrons. Γ représente le couplage aux électrodes.

On peut considérer deux régimes, un de basse énergie et un de grande énergie [85] (i.e. $k_B T$, eV et $g\mu_B B$ petit ou grand devant $k_B T_K$). A basse énergie, une impureté Kondo agit comme un diffuseur élastique, les électrons de conduction se comportent comme un liquide de Fermi. On peut écrire la conductance comme :

$$G(X) \sim G_0(1 - C(X/k_B T_K))^2, \quad X = k_B T, eV, g\mu_B B \ll k_B T_K \quad (3.10)$$

$G_0 = G(X = 0)$ et la constante C est différente pour chaque type des trois perturbations possibles.

A plus haute énergie, le nuage Kondo est en formation, l'impureté magnétique joue le rôle de diffuseur inélastique. La conductance montre une dépendance logarithmique :

$$G(X) \sim 1/\ln(X/k_B T_K), \quad X = k_B T, eV, g\mu_B B \gg k_B T_K \quad (3.11)$$

Les deux régimes évoluent de façon monotone de l'un vers l'autre. Néanmoins il n'existe pas d'expression analytique permettant le passage d'un régime à l'autre. Une description

totale du problème Kondo peut être obtenue au moyen de l'outil de *groupe de renormalisation numérique* (NRG). La conductance obtenue à l'aide du NRG étant [86] :

$$\frac{G(X) - G_c}{G_0} \sim F(X/k_B T_K) \quad (3.12)$$

G_0 et G_c étant des constantes caractéristiques du système étudié. La fonction F ne dépend pas du type d'échantillon mais uniquement de T_K . On parle alors d'universalité de l'effet Kondo. Ceci a été mis en évidence expérimentalement [87] dans des systèmes moléculaires [Fig. 3.14]. Ainsi, toutes les mesures sont différentes mais une fois normalisées, elles suivent la même loi.

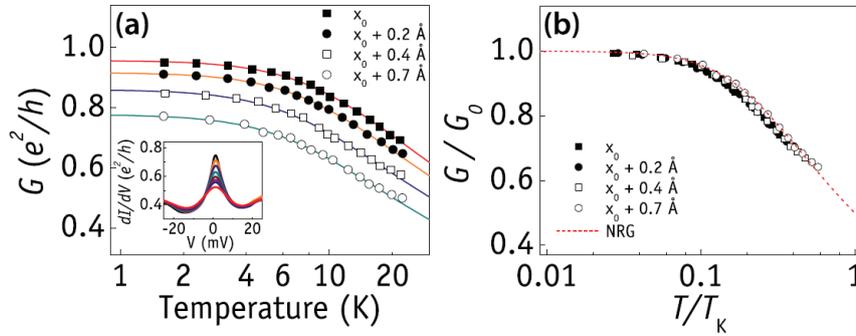


FIGURE 3.14 – Mesures d'effet Kondo à travers une molécule de C_{60} en utilisant des MCBJ (a) Conductance à l'équilibre en fonction de la température, pour des espacements inter-électrodes différents, impliquant des T_K différentes ; (b) La conductance normalisée, $G(T/T_K)/G_0$ et une fonction universelle de T/T_K . [87]

Goldhaber-Gordon et al [88] ont développé une formule empirique de NRG, décrivant le comportement général de la conductance à tension nulle, adoptée par les expérimentateurs :

$$G(T) = \frac{G_0}{(1 + (2^{1/s} - 1)(T/T_K)^2)^s} + G_c \quad (3.13)$$

où $s = 0.22$ pour un spin $1/2$. G_c permet de soustraire une composante continue causée par des processus non Kondo. Cette formule permet de garantir $G(T) = G_0/2$ et de décrire les régimes de liquides de Fermi et de remontées logarithmiques de la conductance. G_0 est défini par :

$$G_0 = \frac{2e^2}{h} \frac{4\Gamma_S\Gamma_D}{\Gamma_S^2 + \Gamma_D^2} \quad (3.14)$$

où $\Gamma = \Gamma_S + \Gamma_D$, le rapport Γ_S/Γ_D représente l'asymétrie du couplage entre drain et

source.

Si l'on approxime le pic de résonance Kondo à une Lorentzienne [89], la largeur à mi-hauteur (FWHM) a une dépendance à la température telle que :

$$FWHM = 2\sqrt{(\pi k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2} \quad (3.15)$$

Des interférences quantiques entre le processus Kondo, et le processus non Kondo (par exemple du tunneling direct) peuvent modifier la résonance observée dans les spectres dI/dV_{sd} . Il en résulte des résonances de type Fano [90, 89] [91] :

$$\frac{dI}{dV} \propto \frac{(\epsilon' + q)^2}{1 + \epsilon'^2}, \quad \epsilon' = \frac{eV - \epsilon_r}{\Gamma/2} \quad (3.16)$$

q est un paramètre de forme phénoménologique, ϵ_r est l'énergie de la résonance, Γ est la largeur de la résonance (FWHM).

La résonance à l'équilibre peut être supprimée par l'application d'un champ magnétique [Fig. 3.15] [18] qui lève la dégénérescence des états de spin up et down à travers lesquels le transport est effectué. On retrouve la conductance qui augmente après l'application d'une tension révélant un dédoublement de la résonance Kondo originelle. On s'attend à ce que ces pics se séparent d'une valeur égale au double de l'énergie de Zeeman, pour un champ magnétique supérieur au champ critique : $B_c \sim 0.5T_K$ [92].

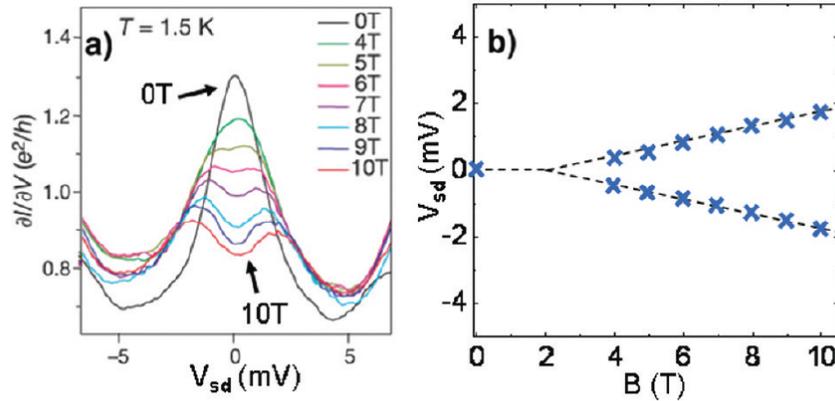


FIGURE 3.15 – (a) Exemple de la dépendance en champ magnétique d'une résonance Kondo (b) Position des pics en fonction du champ magnétique (valeurs théoriques en pointillé). La séparation des pics varie linéairement à partir d'un champ B_c critique [18].

Ainsi, à travers le blocage de Coulomb et l'effet Kondo on a un bon aperçu des phénomènes pouvant apparaître lors du transport électronique à travers des points quantiques

et par extension à des systèmes moléculaires couplés à des électrodes.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre nous a permis d'appréhender les notions de base gouvernant le transport de charge dans les objets de basse dimensionnalité. On a décrit les principaux modes de fabrication ainsi que la physique des contacts atomiques constitués de métaux nobles et ferromagnétiques. Puis on s'est intéressé aux phénomènes dominant le transport dans les dispositifs d'électronique moléculaire

Chapitre 4

Métallo-Phthalocyanine

La phthalocyanine (Pc) est un composé coloré largement employé par l'industrie pour fabriquer des encres (bleu de phthalocyanine : CuPc). La formule chimique de la phthalocyanine (H_2Pc) est $C_{32}H_{18}N_8$. H_2Pc est composée de quatre groupes isoindoles, lesquels sont formés d'un groupe pyrrole couplé à un anneau benzénique. Ces quatre groupes sont connectés pour former une structure en anneau. L'espace vide au centre peut être comblé et ainsi former des complexes de coordination avec la plupart des éléments du tableau périodique. Dans cette thèse, on utilise principalement les molécules de H_2Pc , CoPc ($C_{32}H_{16}N_8Co$) et MnPc ($C_{32}H_{16}N_8Mn$) [Fig. 4.1]. Les Pc sont caractérisées par une

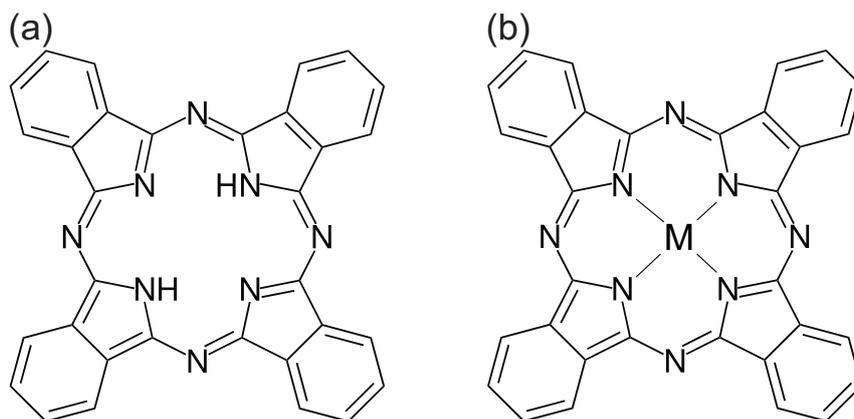


FIGURE 4.1 – Structure moléculaire de (a) H_2Pc et (b) MPc , le site M correspond à un élément du tableau périodique.

grande polarisabilité ainsi qu'une grande stabilité chimique et thermique. Leurs faibles pressions de vapeur (10^{-14} Torr à température ambiante) les rendent compatibles avec la sublimation sous UHV, autorisant la réalisation de dépôts en couches minces contrôlés dans un environnement propre. Les Pc cristallisent en formant des piles moléculaires [93],

à l'aide de liaisons de type van der Waals.

4.1 Structure cristallographique

Les phases cristallographiques polymorphes les plus répandues pour les MPc (Métallo-Phthalocyanine) sont les phases α et β , lesquelles sont caractérisées par un angle typique entre la normale et le plan moléculaire [Fig. 4.2]. La présence d'une de ces phases, dépend principalement de la température à laquelle la croissance est réalisée. Ces deux phases ont une structure en épis. Une différence dans l'empilement des plans moléculaires est associée

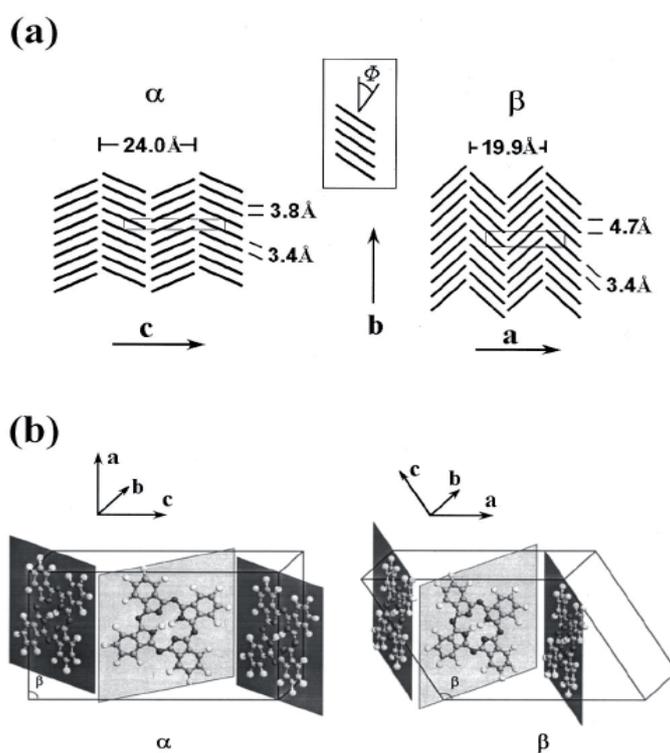


FIGURE 4.2 – Configuration α et configuration β pour des films de H_2Pc [94]

avec un changement d'interaction intermoléculaire. Ceci implique des modifications dans la structure électronique, pouvant mener à des changements dans les propriétés optiques, électriques...

4.2 États orbitaux des MPc

Afin de comprendre les interactions d'interface entre MPc et substrat, ainsi que le transport de charge à travers ces molécules, il est nécessaire de comprendre l'arrangement

des orbitales moléculaires. Comme MPc a une symétrie d_{4h} , les orbitales 3d de l'atome central sont représentées à l'aide de la représentation de groupe d_{4h} , c'est-à-dire $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$, $a_{1g}(d_{z^2})$, $b_{2g}(d_{xy})$ and $e_g(d_{xz,yz})$. La figure 4.3 présente les niveaux d'énergie des orbitales moléculaires pour différents MPc calculés par DFT [95]. De façon générale, les orbitales

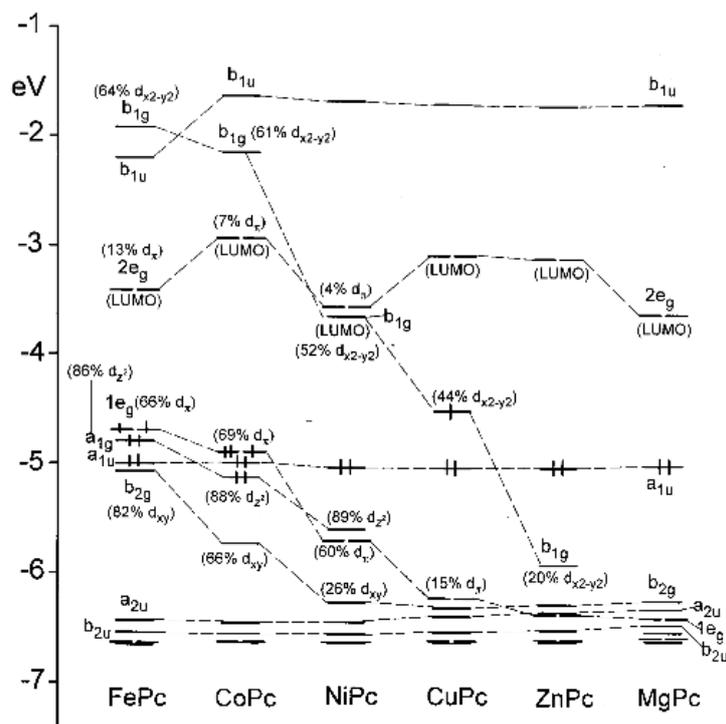


FIGURE 4.3 – Niveaux d'énergie orbitales pour différentes MPc [95]

a_{1u} et $2e_g$ sont les HOMO et LUMO pour un anneau de Pc. Pour les molécules de MPc la position et la nature des niveaux HOMO et LUMO sont très sensibles au site central de la molécule. Pour Fe et Co, la HOMO est constituée par des orbitales d_π , c'est-à-dire avec une symétrie e_g , le LUMO est le même que l'anneau de Pc ($2e_g$). La situation change lorsque l'on substitue le métal central par un atome ayant un numéro atomique plus élevé. Dans ce cas, la HOMO est déterminé par l'anneau de Pc c'est-à-dire a_{1u} , les orbitales 3d étant amenées vers un niveau plus bas comparé aux orbitales a_{1u} . A partir de la figure 4.3 on voit que le gap HOMO-LUMO pour les MPc est de l'ordre de 2 à 3 eV, ce qui rend ces molécules compatibles avec l'électronique organique.

4.3 Phthalocyanine et électronique organique

Les molécules de phthalocyanine sont connues pour leur caractère accepteur d'électrons [1]. Ainsi, des OFETs à canal P à base de différentes phthalocyanine ont été réalisés [96, 97]. Les phthalocyanines peuvent être utilisées comme matériau de transport de trous dans des dispositifs de type diodes électroluminescentes organiques [98]. On retrouve aussi les phthalocyanines dans la composition de cellules photovoltaïques organiques [99].

4.4 Phthalocyanine et électronique moléculaire

Le transport à travers des molécules uniques de diverses phthalocyanines à l'aide d'une pointe STM est très étudié, en raison de la compatibilité de telles molécules avec l'ultra vide. Takács et al [100] étudient le transport dans H₂Pc et CoPc déposé sur Cu et Co, observant un caractère métallique plus marqué lors de molécules déposées sur un métal de transition. Iacovita [101] et al visualisent le spin d'une molécule unique de CoPc et Schmaus et al [102] observent de la GMR à travers une molécule de MnPc/Co. L'effet Kondo est observé dans plusieurs systèmes, pour FePc/Au [103], MnPc/Pb [104] et CoPc/Au déshydrogénée [14, 105][Fig. 4.4], avec des T_K pouvant dépasser la température ambiante.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis d'introduire la molécule de Phthalocyanine dans le contexte du transport électronique. Cette molécule peut être déposée en couches minces sous UHV et est intéressante pour ses propriétés semi-conductrices de type P. On la retrouve dans la composition de nombreux dispositifs électroniques et elle fait l'objet d'une recherche importante notamment avec l'étude du transport à travers des molécules uniques à l'aide d'une pointe STM.

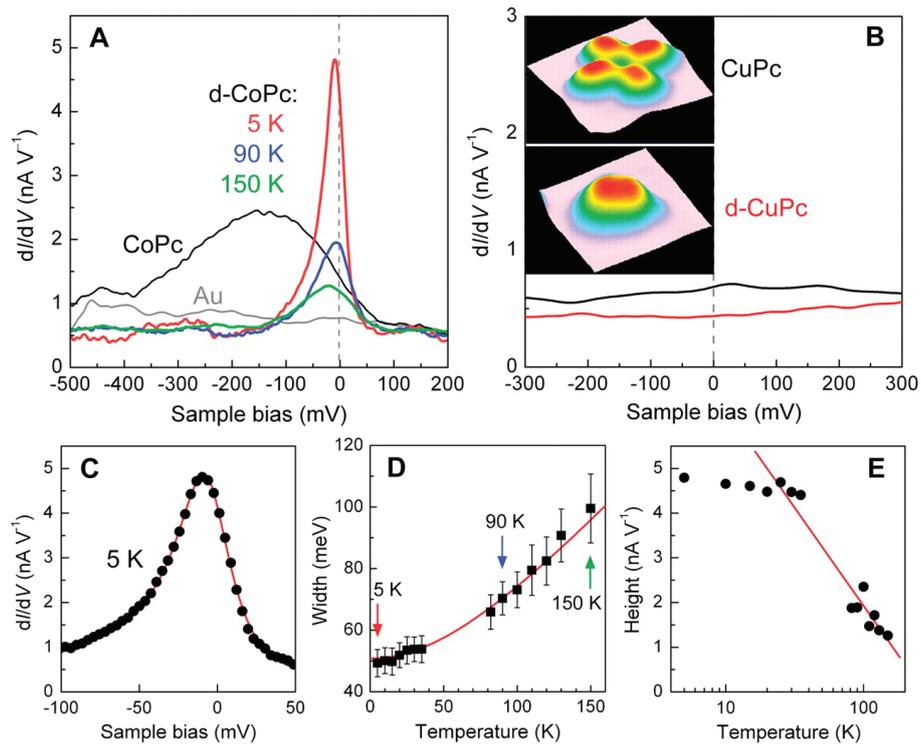


FIGURE 4.4 – Effet Kondo sur CoPc déshydrogénée (d-CoPc) à différentes températures [14]. (a) dI/dV mesuré au centre de la molécule : résonance pour d-CoPc. (b) Topographie de CuPc et d-CuPc et dI/dV associé : pas de résonance. (c) Ajustement de la résonance à l'aide d'un modèle de résonance Fano. (d) Largeur de résonance en fonction de la température. (e) Hauteur de résonance Kondo en fonction de la température, décroissance logarithmique entre 20 et 150 K.

Deuxième partie

Réalisations expérimentales

Chapitre 5

Couches minces : croissance et caractérisation

Ce chapitre présente les différentes étapes et les outils de caractérisation pour la réalisation de couches minces organiques.

5.1 Purification de phthalocyanine par sublimation

Les poudres de phthalocyanine (H_2Pc , $CoPc$, $MnPc...$) commerciales, sont généralement vendues avec un degré de pureté entre 90 % et 99 %, ce qui n'est pas suffisant pour effectuer un dépôt en couche mince par évaporation tout en restant dans des conditions UHV. Ainsi, il s'agit de les purifier. La méthode employée est la sublimation sous flux d'Argon [106]. Pour ce faire on dispose la poudre de phthalocyanine dans un creuset d'alumine, que l'on va insérer dans un tube en verre. Ce tube est placé dans un four ayant un profil de température tel que dans la figure 5.1. L'intérieur du tube de verre est isolé de l'atmosphère et on fait circuler un flux constant d'Argon. On porte la température du

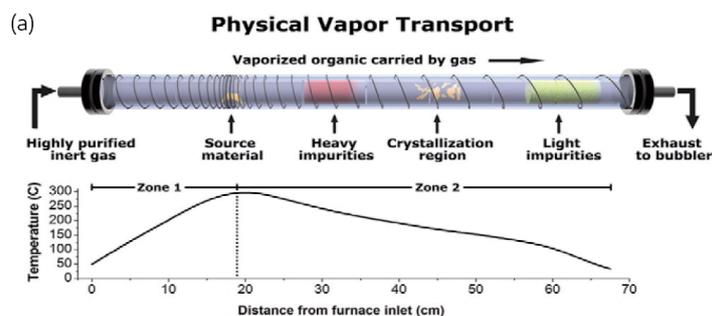


FIGURE 5.1 – Purification par sublimation sous flux de gaz [106]

four à la température de sublimation de la molécule, ainsi celle-ci sublime et recristallise dans une zone où la température est plus favorable. Comme les impuretés et la phthalocyanine n'ont pas les mêmes propriétés chimiques, celles-ci recristallisent dans des zones différentes du tube et l'on peut donc récolter la partie qui nous intéresse. Les cristaux de Pc que l'on récolte sont en forme d'aiguille d'environ 0.2 mm sur 10 mm. Ces aiguilles sont ensuite réduites en poudre à l'aide d'un pilon pour être insérées dans une cellule d'évaporation sous UHV.

5.2 Dépôt de phthalocyanine en couches minces sous ultra- vide

Afin de réaliser des dépôts multi-couches sous UHV comprenant des couches de phthalocyanines, on dispose d'un système, appelé "système hybride", composé de trois chambres de dépôt, interconnectées grâce à une chambre disposant d'un robot de distribution radiale [Fig. 5.2]. Ce système dispose d'une chambre de pulvérisation cathodique permettant notamment de déposer Fe et MgO, d'une chambre de dépôt de matériaux inorganique par évaporation thermique (Au, Co, Ni, MgF₂...) et d'une enceinte dédiée au dépôt de matériaux organique (H₂Pc, CoPc, MnPc, FePc...).

Au cours de cette thèse, l'enceinte de dépôt de matériaux organiques a été principalement utilisée [Fig. 5.2(c)]. Cette enceinte dispose de plusieurs évaporateurs par effet Joule opérant entre 200 ° C et 500 ° C (H₂Pc, CoPc, MnPc, FePc...). Le chambre dispose d'un porte échantillon rotatif, permettant de réaliser des films homogènes, et d'un four, ce qui permet de chauffer l'échantillon en cours des dépôts, en vue de contrôler la morphologie de celui-ci. La balance à quartz permet la calibration du flux de matière émis par les cellules, afin de pouvoir contrôler la durée de dépôt et d'obtenir un film d'épaisseur voulue.

5.3 Caractérisation des films

Afin de caractériser nos couches minces organiques on dispose d'un ensemble de techniques permettant d'obtenir des informations sur la structure cristallographique, la morphologie de surface ou encore la structure électronique.

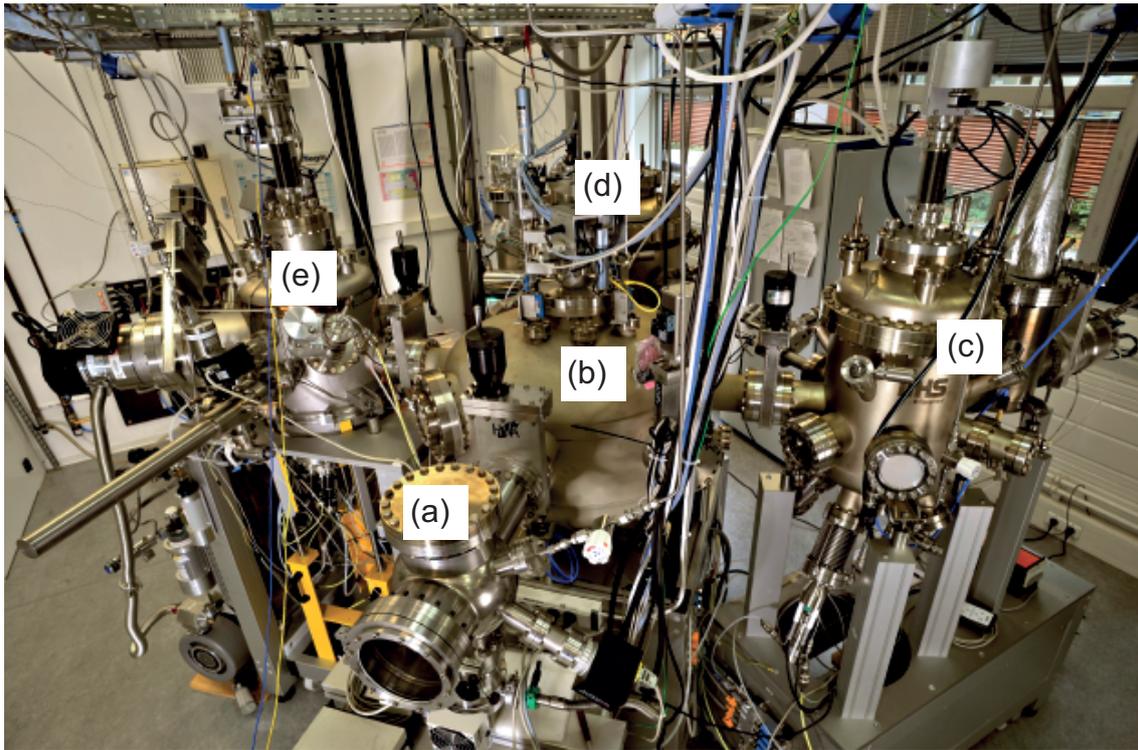


FIGURE 5.2 – "Système hybride" de croissance multi-couches sous UHV : (a) Sas d'introduction. (b) Chambre contenant un robot de distribution radiale d'échantillon. (c) Chambre de dépôt par effet Joule de matériaux organiques. (d) Chambre de dépôt par effet Joule de matériaux inorganiques. (e) Chambre de dépôt par pulvérisation cathodique.

5.3.1 Diffraction de rayons X (XRD)

La diffraction des rayons X est une technique d'étude macroscopique, non destructive qui permet de déterminer avec une grande sensibilité les paramètres cristallins, ainsi que l'orientation des cristaux. La longueur d'onde des rayons X est comparable aux distances inter-réticulaires dans un cristal, ce qui les rend appropriés pour l'étude des caractéristiques cristallographiques de nos échantillons. L'arrangement périodique des atomes au sein des cristaux génère des interférences entre les ondes diffusées par les différents plans atomiques, ce qui donne lieu à une diffusion intense dans certaines directions décrit par l'équation de Bragg : $d_{hkl} \sin(\theta) = n\lambda$. d_{hkl} correspond à l'espace inter-plans, θ l'angle de diffusion, λ est la longueur d'onde des RX est n est un nombre entier. Suivant la géométrie de mesure, l'ordre structural, perpendiculaire ou parallèle au film peut être sondé. Les mesures XRD ont été effectuées à l'aide d'un diffractomètre Simens D5000 avec la raie du Cu $K_{\alpha 1}$ ($\lambda=1.54056\text{\AA}$).

5.3.2 Microscopie à force atomique (AFM)

Le microscope à force atomique (AFM) est une technique de microscopie à champ proche permettant d'accéder à la topographie de surface d'un échantillon. Les interactions instantanées entre les dipôles électrostatiques des atomes et des molécules sont à l'origine des forces de Van der Waals. Ces forces ont un caractère universel car elles interviennent lors de tout phénomène d'interaction atomique ou moléculaire même dans le cas des molécules non polaires. En effet, les fluctuations de densité électronique se manifestent généralement par la création de dipôles instantanés aboutissant à l'existence de ces forces. La détection des forces inter-atomiques peut s'effectuer dans deux modes différents : un mode attractif correspondant à des distances relativement grandes (de quelques nanomètres à quelques dixièmes de nanomètres) et un mode répulsif dans le cas où les distances sont inférieures à la distance d'équilibre [voir Fig. 5.3]. La détection de ces forces est la base même de la microscopie à forces atomiques. Le microscope à force atomique

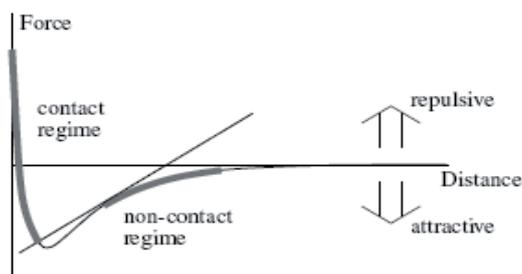


FIGURE 5.3 – *force entre la pointe et la surface à sonder en fonction de la distance*

(AFM) a pour élément de base une pointe dont l'extrémité est de dimension atomique. Cette pointe balaye la surface à examiner à une distance suffisamment proche pour qu'il y ait interaction entre la pointe et l'échantillon. La pointe est placée à l'extrémité d'un microlevier dont la déflexion fournit le signal de la force. L'échantillon est porté par un ensemble de translateurs piézo-électriques. Le microlevier est placé au voisinage de l'objet de telle sorte que la pointe soit en contact avec la surface (mode de contact) ou à quelques Angströms de cette dernière (mode attractif) [Fig.s 5.3]. Il existe d'autres modes de balayage, en particulier le mode tapping. En surface de l'échantillon, le microlevier oscille près de sa fréquence de résonance, à une amplitude élevée (typiquement supérieure à 20 nm). La pointe ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées. L'image hauteur représente la topographie de la surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin

de corriger le déplacement en z , pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface. L'image amplitude représente la variation de la racine carrée de l'amplitude (RMS) avant la boucle de régulation. La résolution est un peu moins bonne que dans le mode contact mais la résolution moléculaire peut tout de même parfois être obtenue. Le mode tapping est approprié à l'analyse des polymères et à des échantillons biologiques. Il fonctionne également en milieu liquide. Dans les divers outils qui s'offrent à nous pour l'analyse des figures AFM, la rugosité RMS (Root Mean Square) est un paramètre important. En effet cette mesure permet de quantifier la rugosité moyenne d'un film. La rugosité RMS est obtenue par la topographie $z(x, y)$, et est définie par :

$$RMS = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (z_i - z_{moyen})^2} \quad (5.1)$$

Toutes nos mesures sont réalisées à l'aide d'un AFM Veeco Dimension 3100 en mode tapping.

5.3.3 Microscope électronique à balayage (MEB)

Les couches minces organiques peuvent aussi être imagées à l'aide d'un microscope électronique à balayage haute résolution (Zeiss Ultra 40). Ceci permet, contrairement à l'AFM d'obtenir des informations morphologiques sur des surfaces très rugueuses. De plus, le MEB est rapide à mettre en oeuvre et permet de couvrir une gamme très étendue de grossissements (de $\times 12$ à $\times 1000000$).

Conclusion du chapitre

A travers la purification est le dépôt sous ultra-vide nous avons abordé la réalisation de films minces organique, pouvant être caractérisés par différentes techniques telles que la XRD, l'AFM ou le MEB.

Chapitre 6

Micro et Nano-fabrication

Afin de réaliser des systèmes pour le transport électrique dont les dimensions latérales sont de taille microscopique voir nanoscopique on a recours à des méthodes de lithographie. Ces techniques couramment utilisée par l'industrie des semi-conducteurs permettent actuellement de graver des lignes de quelques dizaines de nm (32nm pour le micro-processeur Intel Core i7-620UM)

6.1 Principe de lithographie

Étymologiquement, la lithographie désigne l'art de graver dans la pierre, c'est-à-dire de dessiner dans la pierre à l'aide d'un outil de type burin. En micro-électronique, la lithographie désigne l'ensemble des techniques permettant de structurer l'extension latérale de matériaux à la surface d'un substrat (généralement Si, SiO₂, MgO...). Ces méthodes sont en général basées, à l'instar de la photographie argentique, sur l'insolation de fines couches de résine par de la lumière (photolithographie), des rayons X, ou par un faisceau d'électrons (lithographie électronique), puis de la révélation dans un solvant.

6.1.0.1 Photolithographie

Les étapes du procédé de photolithographie commencent par l'application d'une résine polymère photosensible sous forme d'un film fin de quelques μm sur la surface d'un substrat (SiO₂). Elle est ensuite exposée à une radiation lumineuse. Lors de cette étape, l'utilisation d'un masque formé de zones opaques et transparentes, permet de définir les motifs que l'on souhaite reproduire sur le substrat. L'exposition crée des réactions au sein de la résine et engendre des modifications chimiques, les zones irradiées vont voir leur solubilité évoluer

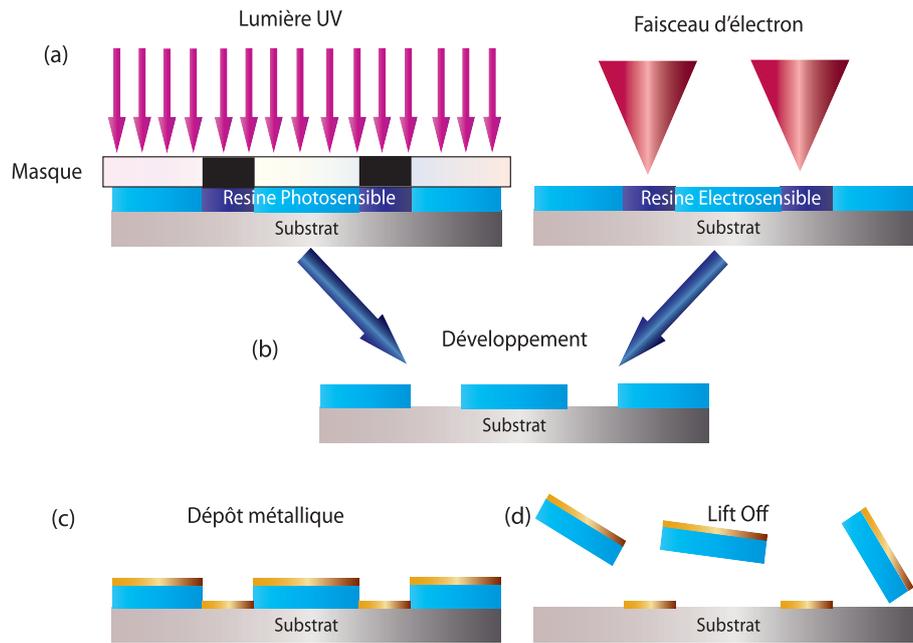


FIGURE 6.1 – Principe des méthodes de photolithographie et lithographie électronique : (a) Insolation de la résine à travers un masque dans le cas de la photolithographie, par écriture direct avec un faisceau d'électron dans le cas de la lithographie électronique. (b) Développement dans un solvant. (c) Évaporation métallique. (d) Lift-Off.

suivant le type de résine, positive ou négative. Les solvants spécifiques contenus dans le développeur vont permettre d'éliminer certaines parties du film de résine et de mettre à nu le substrat. L'étape suivante consiste à évaporer un métal ou plusieurs métaux sous vide, puis à réaliser un lift-off c'est-à-dire enlever toute la résine restante sur le substrat. Seules les zones où le substrat était à nu restent métallisées [Fig. 6.1]. Grâce à cette méthode, avec des outils d'exposition non sophistiqués, on obtient une résolution de l'ordre du microns, la taille est limitée par les phénomènes de diffraction de la lumière.

6.1.0.2 Lithographie électronique

Afin de repousser les limites de taille imposées par les limites de la diffraction de la lumière, on a recours à la lithographie électronique. En effet, cette méthode permet de réaliser des motifs avec une résolution pouvant aller jusqu'à la dizaine de nanomètres. Pour ce faire, l'échantillon est recouvert d'une résine électro-sensible. La lithographie est réalisée par écriture directe d'un faisceau d'électrons (résolution de quelques nm) sur cette résine, dans l'enceinte d'un microscope électronique à balayage (MEB). La suite du procédé est en tous points identique au cas de la photolithographie.

6.2 Réalisation d'échantillons

Dans cette partie on décrit les procédés de fabrication des différents dispositifs utilisés au cours de cette thèse. Tout ces dispositifs ont été réalisés au laboratoire.

6.2.1 Électrodes inter-digitées pour transistor organique à effet de champ

Les dispositifs de type électrodes inter-digitées sont des dispositifs incontournables en électronique organique, pour la réalisation de dispositifs type transistor à effet de champ. Cette méthode permet de présenter une grande surface de contact avec le matériau étudié. En raison du caractère très ponctuel de nos expériences avec ce type d'échantillon, les

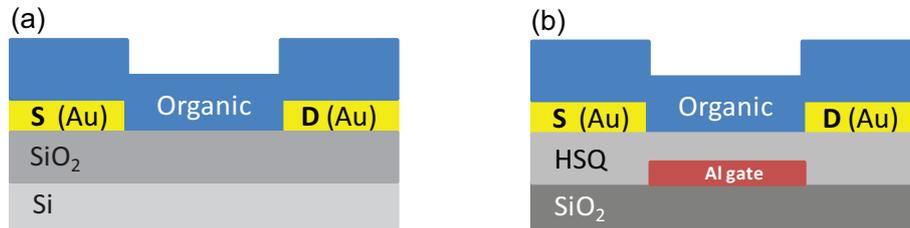


FIGURE 6.2 – Schéma de principe d'un OFET (a) Grille en Si^{++} ($C_{SiO_2} = 6.9 \cdot 10^{-9} \text{ nF/cm}^2$). (b) grille en Al utilisant du HSQ comme diélectrique de grille ($C_{HSQ} = 12.8 \cdot 10^{-9} \text{ nF/cm}^2$)

électrodes sont réalisées par lithographie électronique. Les pistes sont typiquement constituées d'une bicouche Cr(3nm)/Au(47 nm)[Fig. 6.4], avec une séparation inter-électrodes de $1.5\mu\text{m}$ [Fig. 6.3]. Lorsqu'on utilise un substrat de type SiO_2 sur silicium fortement dopé (Si^{++}), on peut utiliser le Si^{++} comme électrode de grille [Fig.6.2(a)]. Une alternative est la réalisation d'une grille en Al isolée par de la résine silsesquioxane d'hydrogène (HSQ) [107][Fig.6.2(b)]. L'avantage est que la capacité par unité de surface entre grille et électrodes est plus grande lorsqu'on utilise du HSQ (épaisseur : 200nm, constante diélectrique : 2.9), $C_{HSQ} = 12.8 \cdot 10^{-9} \text{ nF/cm}^2$, que lorsqu'on utilise du SiO_2 (épaisseur : 500nm, constante diélectrique : 3.9), $C_{SiO_2} = 6.9 \cdot 10^{-9} \text{ nF/cm}^2$. Ce qui implique une tension de grille inférieure pour appliquer un champ électrique donné à l'échantillon.

Afin de réaliser un film de HSQ, on utilise la solution FOx Flowable Oxide (Dow Corning), qui n'est rien d'autre qu'une solution de HSQ dans un solvant (Octamethyltrisiloxane, Hexamethyldisiloxane, Toluene). Cette solution est utilisable pour réaliser des films minces à l'aide d'une tournette. Le HSQ est un polymère tridimensionnel, lorsque celui-ci est exposé à une radiation de haute énergie, sa structure en cage tridimensionnelle Si-H réticule dans un réseau de liaison Si-O-Si moins soluble dans un développeur alcalin.

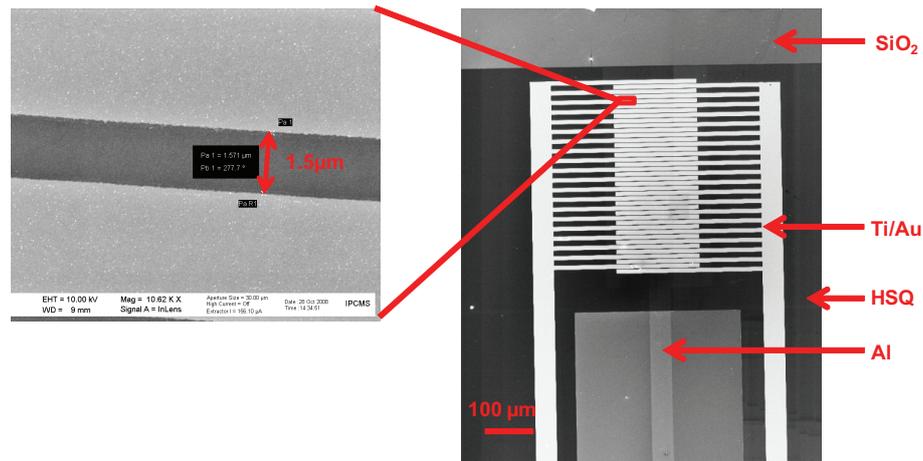


FIGURE 6.3 – Dispositif à électrodes interdigitées, ayant une séparation de $1.5\mu\text{m}$ réalisé en Ti/Au, comprenant une grille en Al isolée par du HSQ.

Ce polymère inorganique est ainsi couramment utilisé en lithographie électronique [108], puisqu'il permet de réaliser des motifs (sous les 10 nm) diélectriques par écriture directe avec le faisceau sur un film réalisé à l'aide d'une tournette. En pratique, on réalise une

Electrodes interdigitées : Lithographie électronique			
Étape	Description	Équipement utilisé	Paramètres
1	Dépôt résine Copolymer MMA/MAA EL9	Tournette	8000 rpm
2	Recuit	Plaques chauffantes	120 s à 150°C
3	Dépôt résine PMMA A3	Tournette	8000 rpm
4	Recuit	Plaques chauffantes	120 s à 180°C
5	Insolation	MEB Zeiss Ultra 40	Distance de travail : 8mm, Ouverture du diaphragme $120\mu\text{m}$, Tension d'extraction 10 kV, Dose : $100\mu\text{C}/\text{cm}^2$.
6	Développement	bécher MIBK/IPA(1 :3)	40 s
7	Rinçage	bécher IPA	20 s
8	Séchage	Pistolet Azote	-
9	Métallisation	Évaporateur PLASSYS	Ti(3 nm)/Au(45 nm).
10	Lift-Off	Bécher Acétone	30 mn à 1 h
11	Rinçage	Acétone/Ethanol	-
12	Séchage	Pistolet azote	-

FIGURE 6.4 – Tableau récapitulatif des étapes de fabrication de dispositifs à électrodes interdigitées pour la réalisation de transistor organique

électrode d'Al (lithographie électronique) de 25 nm d'épaisseur. On dépose ensuite du HSQ d'épaisseur 200 nm grâce à la tournette. Par écriture direct du faisceau d'électron on définit la région diélectrique [Fig. 6.3]. On développe ensuite dans du AZ726 MIF.

Finalement, afin de caractériser les semi-conducteurs organiques, on dispose de structures tests permettant de réaliser des transistors à effet de champ. Deux types de structures ont été réalisés, l'une en utilisant le Si du substrat comme grille avec du SiO_2 comme diélectrique, l'autre en utilisant une électrode d'Al isolé avec du HSQ.

6.2.2 Nano-tranchée à grand rapport d'aspect

Pour réaliser l'équivalent d'électrodes interdigitées avec une séparation plus faible, une méthode de fabrication de connections électriques présentant un grand rapport d'aspect (10^4) a été développée au laboratoire [109]. Ainsi, cette méthode permet la réalisation d'électrodes ayant une séparation comprise entre 20 et 100 nm sur une longueur de plusieurs dizaines de microns. Ce type de dispositif est un outil puissant pour la mesure de matériaux présentant des résistivité élevées, notamment pour des études en fonction de la température.

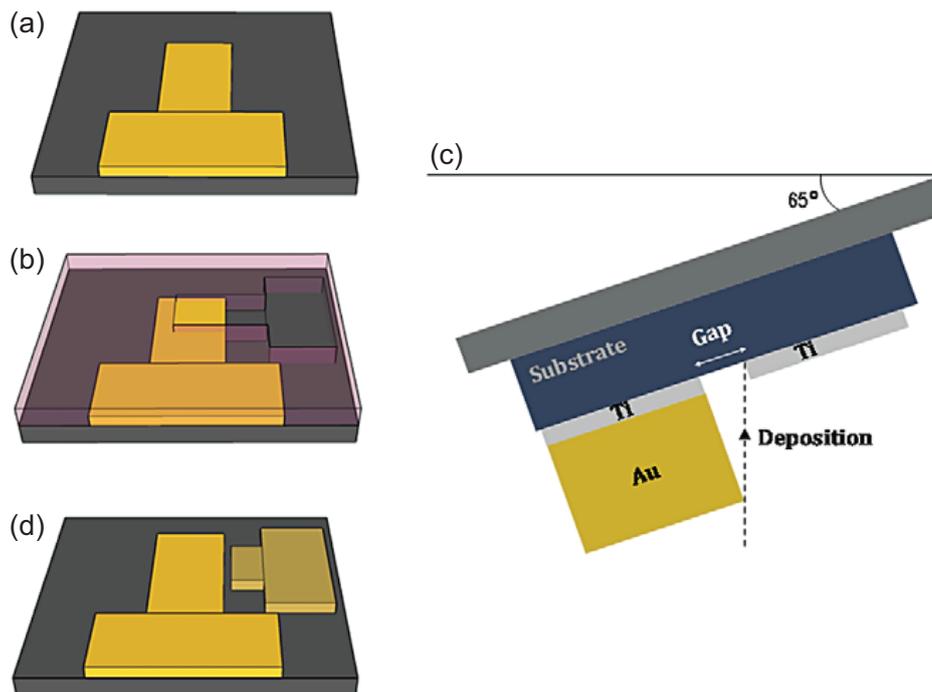


FIGURE 6.5 – Schéma de principe de la fabrication de nano-tranchées grâce à l'effet d'ombrage. (a) Un premier niveau est réalisé par photolithographie, suivie d'un dépôt métallique $\text{Ti}(3\text{ nm})/\text{Au}(40\text{ nm})$ et d'un lift-Off. (b) Un second niveau est réalisé de la même façon avec un recouvrement du premier. (c) Dépôt métallique avec l'échantillon tilté de l'angle adéquat pour former la seconde électrode ainsi que la nano tranchée. (d) Échantillon final

Ces échantillons sont réalisés en deux étapes de lithographie. On définit une première électrode micrométrique [Fig. 6.5(a)], faite d'une bicouche Ti/Au en utilisant un évapora-

teur à canon à électrons. Le second niveau est réalisé [Fig. 6.5(b)] par une ligne recouvrant perpendiculairement le premier niveau. On réalise ensuite un dépôt sous angle [Fig. 6.5(c)] (par exemple 65° pour un gap de 80nm) d'une bicouche Ti/Au. Ceci permet de bénéficier de l'effet d'ombrage du premier niveau, et d'ansi créer un gap [Fig. 6.7].

La figure 6.6 montre plusieurs exemples de nano-tranchées, imagées à l'aide d'un MEB, ayant des rapports d'aspect différents ainsi que des distances inter-électrodes différentes. On observe que le gap suit la forme de la première électrode de manière très homogène. Lorsqu'on utilise un substrat de type SiO_2 sur silicium fortement dopé (Si^{++}), on peut utiliser le Si^{++} comme électrode de grille.

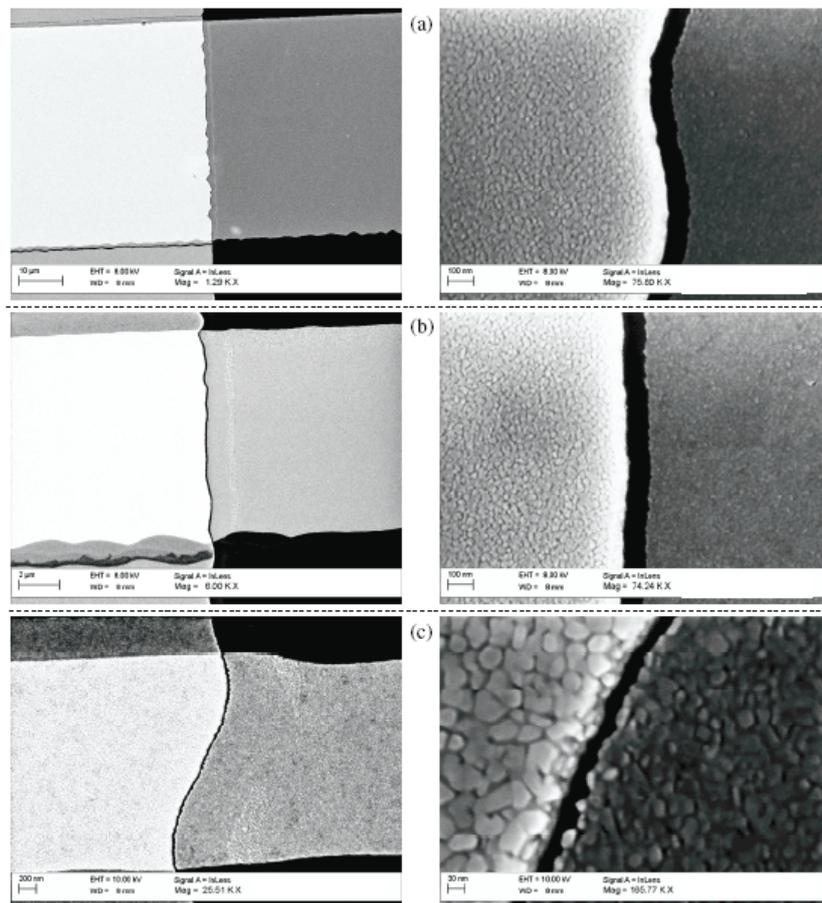


FIGURE 6.6 – Plusieurs exemples de nano-tranchées avec des rapport d'aspect différents. Chaque nano-tranchée est représentée en vue d'ensemble (à gauche) et détaillée (à droite). (a) Nano-tranchée avec une longueur $L=50 \mu\text{m}$, et une largeur $W=85 \text{ nm}$. (b) $L=5 \mu\text{m}$, $W=85 \text{ nm}$. (c) $L=2 \mu\text{m}$, $W=25 \text{ nm}$.

Nano-tranchée à grand rapport d'aspect : Lithographie optique			
Étape	Description	Équipement utilisé	Paramètres
1	1 ^{er} niveau : Dépôt résine AZ5214	Tournette	4000 rpm
2	Recuit	Plaques chauffantes	120 s à 120 ° C
3	Insolation	Aligneur MJB4	3.6 s à 15mW
4	Recuit : Inversion de polarité	Plaques chauffantes	90 s à 120 ° C
5	Insolation : Inversion de polarité	Aligneur MJB4	35 s à 10 mW/cm ²
6	Développement	Bécher AZ726 MIF	25 s
7	Rinçage	eau DI	25 s
8	Métallisation	Évaporateur PLASSYS MEB550S	Ti(3 nm)/Au(40 nm)
9	Lift-Off	Bécher Acétone	30 mn à 1 h
10	Rinçage	Acétone/Ethanol	-
11	Séchage	Pistolet azote	-
12	2 ^{ième} niveau : Dépôt résine AZ5214	Tournette	4000 rpm
13	Recuit	Plaques chauffantes	120 s à 120 ° C
14	Insolation	Aligneur MJB4	3.6 s à 10 mW/cm ²
15	Recuit : Inversion de polarité	Plaques chauffantes	90 s à 120 ° C
16	Insolation : Inversion de polarité	Aligneur MJB4	35 s à 15mW
17	Développement	Bécher AZ726 MIF	25 s
18	Rinçage	eau DI	25 s
19	Métallisation	Évaporateur PLASSYS MEB550S	Ti(3 nm)/Au(40 nm) avec un angle de 65 °
20	Lift-Off	Bécher Acétone	30 mn à 1 h
21	Rinçage	Acétone/Ethanol	-
22	Séchage	Pistolet azote	-

FIGURE 6.7 – Tableau récapitulatifs des étapes de fabrication de nano-tranchées à grand rapport d'aspect.

6.2.3 Échantillon pour l'électromigration

Afin de réaliser des échantillons contenant un nanogap ouvert par électromigration contrôlée, il s'agit de réaliser un dispositif comprenant une constriction, zone plus fragile où l'électromigration sera initiée. Pour ce faire, on a recours à deux niveaux de lithographie : un niveau de photolithographie ainsi qu'un niveau de lithographie électronique. On utilise la photolithographie pour définir des contacts avec les appareils de mesure et pour la réalisation d'une grille en aluminium (non réalisé au cours de cette thèse). On utilise la lithographie électronique [Fig. 6.8] afin de définir la zone active (constriction que l'on pourra ouvrir grâce à l'électromigration).

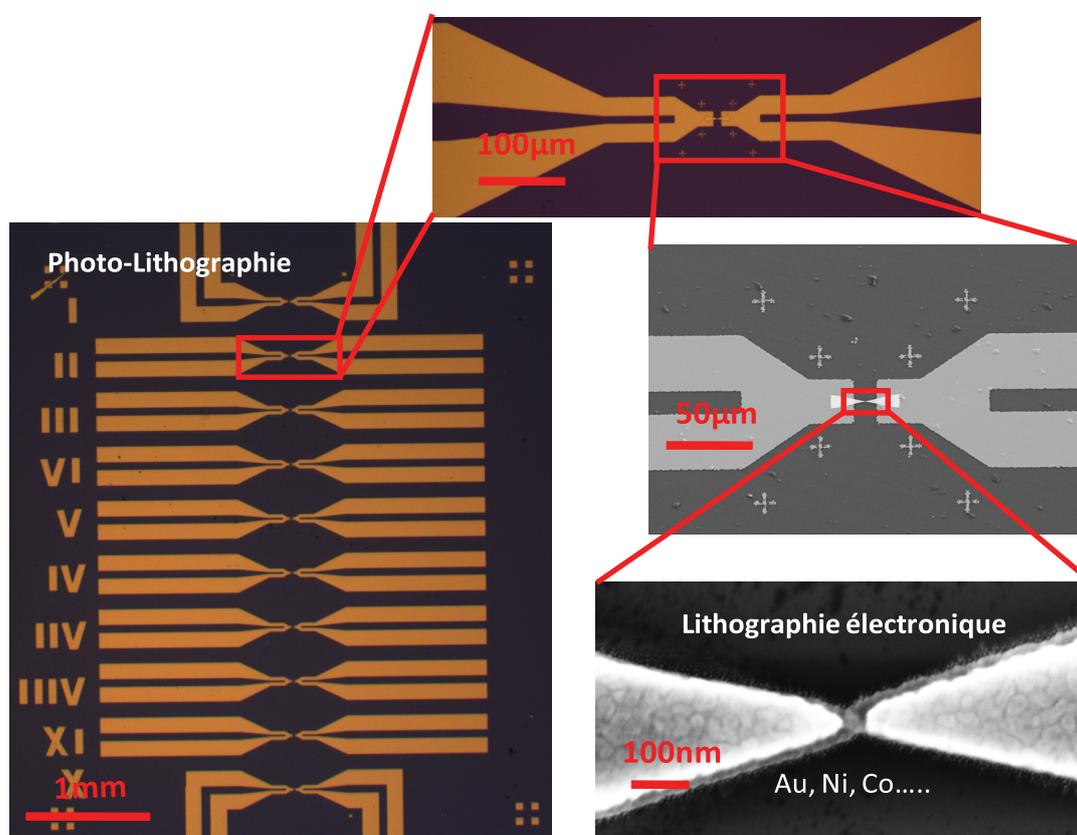


FIGURE 6.8 – Échantillon finale comprenant deux niveaux de lithographie, l'étape de photolithographie (à gauche) définissant les contacts avec l'extérieur. L'étape de lithographie (à droite) électronique définissant la constriction à ouvrir par électromigration.

Le premier niveau de lithographie correspond à de simples pistes de Ti(5 nm)/Au(47 nm) et permet la connexion du système avec les appareils de mesures [Fig. 6.8] via une microsoudure. Ces pistes sont réalisées à l'aide de méthodes standard de photo-lithographie. Les détails de fabrication sont donnés dans la figure 6.9.

Pour la partie lithographie électronique on utilise une bicouche de résine copolymère

Dispositifs pour l'EM : Lithographie optique			
Étape	Description	Équipement utilisé	Paramètres
1	Dépôt résine AZ5214	Tourneuse	4000 rpm
2	Recuit	Plaques chauffantes	120 s à 120 ° C
3	Insolation	Aligneur MJB4	2.5 s à 15mW
4	Recuit : Inversion de polarité	Plaques chauffantes	90 s à 120 ° C
5	Insolation : Inversion de polarité	Aligneur MJB4	35 s à 10 mW/cm ²
6	Développement	Bécher MF26A	25 s
7	Rinçage	eau DI	25 s
8	Métallisation	Évaporateur PLASSYS MEB550S	Ti(3 nm)/Au(47 nm)
9	Lift-Off	Bécher Acétone	30 mn à 1 h
10	Rinçage	Acétone/Ethanol	-
11	Séchage	Pistolet azote	-

FIGURE 6.9 – Tableau récapitulatifs des étapes de photo-lithographie dans la fabrication des dispositifs pour l'EM.

MMA-MAA/PMMA [Fig. 6.11]. L'utilisation de cette bicouche est justifiée par la différence d'électro-sensibilité de ces deux polymères [Fig. 6.10(a)]. Ainsi, après exposition et développement (40 s MIBK, 20 s IPA) on obtient un profil spécifique présentant un retrait de résine (du copolymère) de l'ordre de 100 nm.

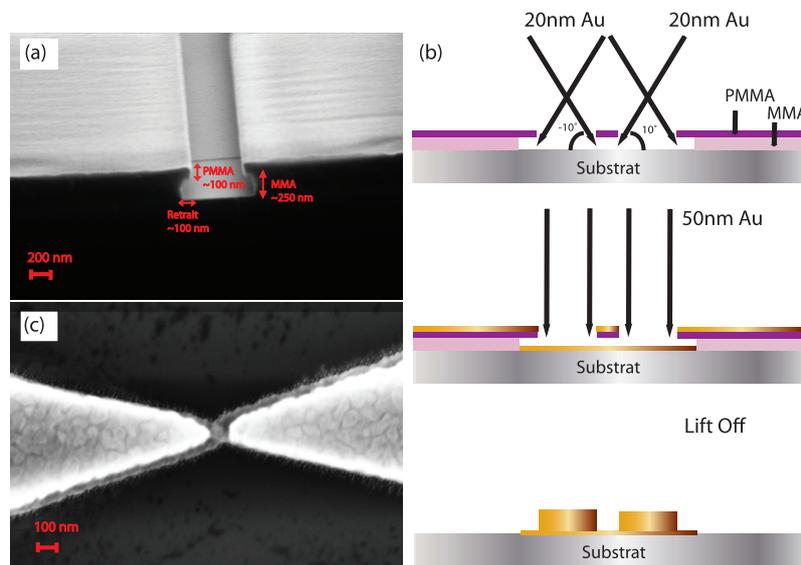


FIGURE 6.10 – (a) Profil de la bicouche copolymère MMA-MAA/PMMA après exposition et développement. (b) Les différentes étapes du dépôt sous angle. (c) Constriction finale, fragilisée latéralement et verticalement.

Lors de l'exposition, en se basant sur l'électro-sensibilité du PMMA, on définit deux

électrodes triangulaires avec une séparation de 100 nm. Grâce au retrait de MMA, au niveau de la séparation, on obtient un pont suspendu de PMMA [Fig.6.10(b)]. Pour obtenir une zone fragilisée d'où l'électromigration sera initiée, et en même temps avoir une bonne reprise de contact sur la partie optique, on réalise un dépôt sous angle. On commence par évaporer une couche d'accroche (1 nm de Ti) à 0°. On dépose ensuite à 10° et à -10°, 20 nm d'au, ce qui a pour effet de combler l'espace en-dessous du pont de PMMA avec de l'au uniquement. Pour une bonne reprise de contact on dépose ensuite 40 nm d'au à 0°. Ainsi, grâce à cette méthode, on obtient une constriction fragilisée en son milieu ne comprenant qu'une espèce métallique [Fig.6.10(c)]

Dispositifs pour l'EM : Lithographie électronique			
Étape	Description	Équipement utilisé	Paramètres
1	Dépôt résine Copolymer MMA/MAA EL9 Microchem	Tournette	8000 rpm
2	Recuit	Plaques chauffantes	120 s à 150 ° C
3	Dépôt résine PMMA A3 Microchem	Tournette	8000 rpm
4	Recuit	Plaques chauffantes	120 s à 180 ° C
5	Insolation	MEB Zeiss Ultra 40	Distance de travail : 8mm, Ouverture du diaphragme 10 μ m, Tension d'extraction 10 kV, Dose : 400 μ C/cm ² .
6	Développement	bécher MIBK/IPA(1 :3)	40 s
7	Rinçage	bécher IPA	20 s
8	Séchage	Pistolet Azote	-
9	Métallisation	Évaporateur PLASSYS MEB550S	Ti(1 nm 0 °), Au(20 nm, 10 °), Au(20 nm, -10 °), Au(45 nm 0 °).
10	Lift-Off	Bécher Acétone	30 mn à 1 h
11	Rinçage	Acétone/Ethanol	-
12	Séchage	Pistolet azote	-

FIGURE 6.11 – Tableau récapitulatifs des étapes de lithographie électronique dans la fabrication des dispositifs pour l'EM.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis de poser les bases des techniques de lithographie employées au cours de cette thèse, ainsi que de présenter les différents dispositifs réalisés. Ainsi, on

a réalisé des électrodes inter-digitées afin de réaliser des transistors organiques à effet de champ, des nano-tranchées à grand rapport d'aspect, et enfin des constriction métalliques pour l'électromigration.

Chapitre 7

Nano-contacts et nano-gaps réalisés par électromigration

Dans un conducteur parfait, à température nulle, les électrons voyagent sans la moindre collision. Dans le cas d'un conducteur réel, on observe des défauts dans le réseau. De plus les atomes vibrent de façon aléatoire autour de leur position d'équilibre du fait des fluctuations thermiques. Dans ce cas, les électrons peuvent entrer en collision avec les atomes, les impuretés ou les joints de grains. Lors d'une collision avec un centre diffusif du cristal, l'électron transfère une partie de son impulsion et exerce ainsi une force sur le centre de diffusion. Si suffisamment d'électrons sont projetés sur un atome avec suffisamment d'énergie, il est possible de le déplacer de sa position initiale d'équilibre. Ainsi, le nombre de ces relocalisations augmente avec la densité de courant. Ce déplacement de matière dû à une grande densité de courant (aussi appelé vent d'électrons) est appelé électromigration. Ce phénomène est très étudié depuis les années soixante par l'industrie des semi-conducteurs. En effet l'électromigration représente un frein à la miniaturisation des circuits intégrés, où les densités de courant augmentent tandis que les dimensions diminuent, favorisant la probabilité de destruction de lignes de connexion. Comprendre et supprimer cet effet représente aujourd'hui un effort important de fiabilisation des composants électroniques.

Dans notre cas, l'électromigration contrôlée est un moyen d'obtenir des contacts atomiques ainsi que des nanogaps afin de réaliser des mesures de transport sur des objets de taille moléculaire.

Il s'agit donc, dans un premier temps, de comprendre les mécanismes physiques en jeu dans l'électromigration. Dans un second temps, il s'agira de réaliser un dispositif expéri-

mental permettant une électromigration contrôlée.

7.1 Éléments théoriques

De façon simple, on peut définir l'électromigration comme le déplacement d'atomes dans un conducteur induit par un flux d'électron. Deux forces agissent sur les atomes ionisés dans un conducteur. La force directe électrostatique (\vec{F}_d) résultant du champ élec-

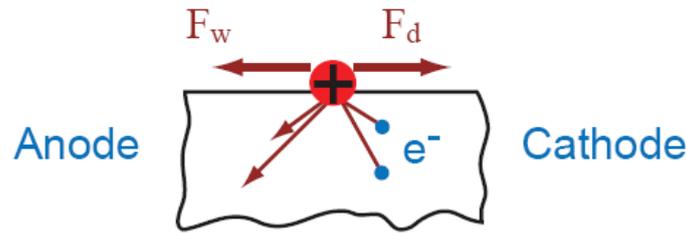


FIGURE 7.1 – La force agissant sur un ion métallique est la somme de la force directe \mathbf{F}_d et de la force de vent d'électron \mathbf{F}_w .

trique, est la force subie dans la direction opposée au flux d'électrons. La force "vent d'électrons" (\vec{F}_w), est la force dans la direction du flux d'électrons due au transfert d'impulsion entre le flux d'électrons et les ions métalliques [110] [Fig. 7.1].

La force résultante est donnée par :

$$\vec{F}_{em} = \vec{F}_w + \vec{F}_d \quad (7.1)$$

où \vec{F}_d est donnée par

$$\vec{F}_d = Z_d^* |e| \vec{E} \quad (7.2)$$

Z_d^* est un paramètre relié à la valence de l'atome métallique. \vec{F}_w est définie par

$$\vec{F}_w = -\frac{n_e \rho_d}{n_d \rho} e \vec{E} \quad (7.3)$$

où ρ et ρ_d sont respectivement la résistivité du métal et la contribution des défauts à cette résistivité, n_e est la densité d'électrons, n_d la densité de défauts.

En utilisant les équations 7.1, 7.2 et 7.3, et en prenant la densité atomique N égale à

n_e/Z , la force totale s'écrit comme :

$$\vec{F}_{em} = \left(Z_d^* - Z \left[\frac{\rho_d}{n_d} \right] \left[\frac{N}{\rho} \right] \right) \cdot |e| \cdot \vec{E} \quad (7.4)$$

que l'on peut simplifier en

$$\vec{F}_{em} = Z^* \cdot |e| \cdot \vec{E} = Z^* \cdot |e| \cdot \rho \cdot \vec{j} \quad (7.5)$$

avec

$$Z^* = Z_d^* - Z \left[\frac{\rho_d}{n_d} \right] \left[\frac{N}{\rho} \right] \quad (7.6)$$

Z^* est appelé "nombre de charge effectif" et mesure l'interaction ion-électron. Une faible valeur de Z^* implique un faible échange d'impulsion d'électron à ion. j représente la densité de courant dans le conducteur ($\rho = E/j$). La vitesse d'entraînement d'électromigration est donnée par l'équation Nernst-Einstein :

$$\vec{v}_d = D \frac{\vec{F}_{em}}{k_B T} \quad (7.7)$$

ou le coefficient de diffusion atomique est donné par

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (7.8)$$

E_a est l'énergie d'activation associée au processus de diffusion, k_B la constante de Boltzmann et T la température. En utilisant l'équation 7.5 et 7.7 la vitesse de d'entraînement s'écrit

$$\vec{v}_d = \frac{D_0}{k_B T} |e| \cdot \rho \cdot \vec{j} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (7.9)$$

La matière déplacée sous l'effet d'une force crée un gradient de concentration qui génère un second flux dans la direction opposée. Le flux total J_m est donc la somme du flux de matière induit par le gradient de concentration c , dont l'expression nous est donnée par la première loi de Fick, et celui causé par l'action de la force extérieure.

$$J_m = -D \cdot \frac{\partial c}{\partial x} + c \cdot v_d \quad (7.10)$$

que l'on peut réécrire sous la forme en utilisant les équations 7.5 et 7.7 :

$$J_m = D \left(-\frac{\partial c}{\partial x} + \frac{c}{k_B T} Z^* e \rho j \right) \quad (7.11)$$

Usuellement, on exprime le flux de matière en fonction du gradient de contrainte au lieu du gradient de concentration. En effet, dans un milieu confiné, toute variation de concentration atomique est associée à une variation de contrainte mécanique par réaction de l'environnement. A l'équilibre, la concentration de matière c dans un cristal sous contrainte hydrostatique σ est donnée par :

$$c = c_0 \cdot \exp \left(-\frac{\Omega \sigma}{k_B T} \right) \quad (7.12)$$

Où Ω est le volume atomique du métal et c_0 la concentration en l'absence de contraintes.

L'expression du flux net de matière devient donc :

$$J_m = \frac{cD}{k_B T} \left(Z^* e \rho j - \Omega \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) \quad (7.13)$$

Cet effet a été mis en évidence en 1975 par Blech [111], qui a observé une diminution de la vitesse de croissance des cavités avec la réduction de la longueur des lignes, dû au gradient de contrainte mécanique. Cette contrainte évolue jusqu'à atteindre un régime permanent caractérisé par un gradient quasi-constant le long de la ligne L , le flux de matière devient :

$$J_m = \frac{cD}{k_B T} \left(Z^* e \rho j - \Omega \frac{\Delta l \sigma}{L} \right) \quad (7.14)$$

7.1.1 Densité de courant critique

D'après l'équation 7.14 il est possible d'annuler le flux total J_m , si le flux induit par la contrainte mécanique compense entièrement le flux d'électromigration. La ligne est alors immunisée contre la défaillance par électromigration. Une condition d'immortalité est définie pour une valeur critique du produit densité de courant-longueur de ligne $(jL)_c$, connu sous le nom de produit de Blech :

$$(jL)_c = \frac{\Omega \Delta \sigma}{e Z^* \rho} \quad (7.15)$$

Pour $(jL) \leq (jL)_c$ il n'y a pas de flux de matière, les lignes satisfaisant ce critère sont dites "immortelles". Dans notre cas il s'agit d'obtenir la condition $(jL) \geq (jL)_c$ afin d'obtenir de l'électromigration.

7.1.2 Effet de la température

La température accélère le processus d'électromigration. En effet, celle-ci induit une vibration des atomes qui ainsi s'éloignent de leur position idéale dans le réseau, ce qui augmente le nombre de diffusions d'électrons. De plus le flux d'atomes est relié à la température T à travers le coefficient de diffusion. A température élevée les atomes de métal sont plus mobiles et facile à éloigner de leur position d'équilibre. A plus basse température, les vibrations des atomes sont réduites, ce qui diminue le nombre de diffusion d'électrons. Moins de diffusion signifie moins de transfert d'impulsion et donc diminution de la force du "vent d'électron". On introduit une température critique afin d'évaluer un conducteur sous une certaine densité de courant pour obtenir une augmentation irréversible de la résistance de celui-ci. L'influence de la température est reflétée par l'équation empirique de Black [112], qui est communément utilisée pour prédire le durée de vie des lignes d'interconnexion de circuit intégré : la durée de vie moyenne avant défaillance (MTTF : mean time to failure)

$$MTTF = Aj^{-2} \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (7.16)$$

A est une constante basée sur la taille du fil, j est la densité de courant, E_a est l'énergie d'activation, k_B est la constante de Boltzmann. La MTTF est plus petite à hautes températures, ainsi que pour des densités de courant élevées. Cette température est généralement atteinte par chauffage Joule sous une grande densité de courant dans le fil métallique.

7.1.3 Structure cristalline

La structure cristallographique a une grande influence sur l'électromigration. En effet, l'électromigration est souvent initiée sur les joints de grains, l'inhomogénéité locale dans la structure cristallographique créant des centres de diffusions propices au transfert d'impulsion entre électrons et ions métalliques. Pour la même géométrie $(jL)_c$ est plus petit si le



FIGURE 7.2 – Ligne métallique, où la taille des grains est comparable à la largeur de la ligne : Structure type bambou

fil métallique consiste en des grains plus petits. Par contre, dans des fils très fins, lorsque la largeur du fil est comparable à celle des grains, on est en présence d'une structure "bam-bou". $(jL)_c$ augmente, le transport de matière par électromigration s'annule, $\vec{F}_{em}^{\rightarrow}$ étant perpendiculaire au joint de grain [Fig. 7.2].

7.2 Dispositif expérimental

En s'appuyant sur les connaissances acquises dans la section 7.1 ainsi que les travaux de Wu et al. [20], nous avons mis en place un système permettant la réalisation de nanocontacts et nanogaps par électromigration avec un taux de réussite élevé. Dans un premier temps on s'intéressera aux paramètres/propriétés nécessaires à l'échantillon, puis à l'électronique permettant sa cassure contrôlée.

7.2.1 Échantillon

Afin de réaliser des nano-contacts et nano-gaps par électromigration, on a recours à la photolithographie ainsi qu'à la lithographie électronique [voir chapitre 6]. On utilise la photolithographie pour définir des contacts (permettant la mesure quatre points) [figure 7.3] avec l'électronique de contrôle. On utilise la lithographie électronique afin de définir la zone active (constriction que l'on pourra ouvrir grâce à l'électromigration). Une at-

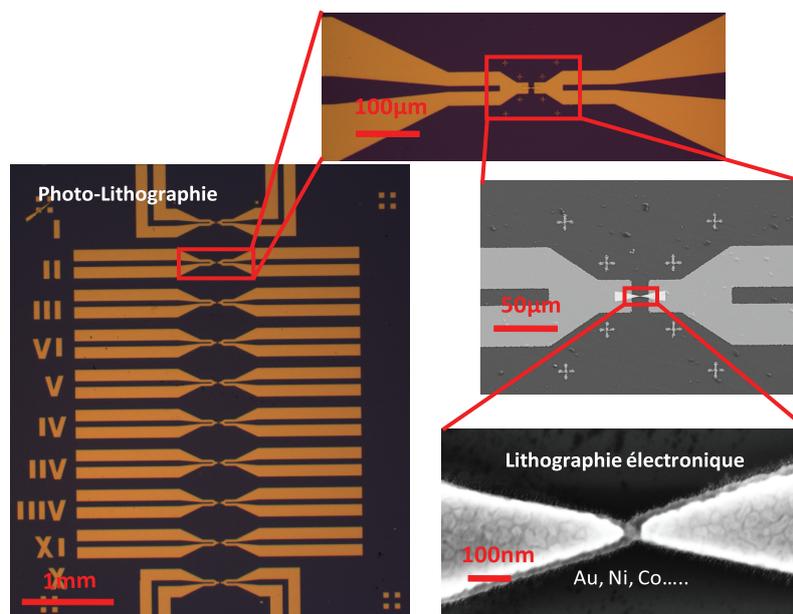


FIGURE 7.3 – Échantillon finale comprenant deux niveaux de lithographie, l'étape de photolithographie (à gauche) définissant les contacts avec l'extérieur. L'étape de lithographie (à droite) électronique définissant la constriction à ouvrir par électromigration.

tention particulière doit être portée à la réalisation de cette constriction. Nous avons vu dans la section 7.1.3, que la présence de grains diminue la densité de courant nécessaire à l'électromigration et qu'une structure "bambou" empêche l'électromigration. Il s'agit donc de réaliser une constriction la plus petite possible avec une largeur ayant une taille supérieure à celle des grains. Dans le cas de l'Au les grains sont de l'ordre de 20-50 nm. Une constriction présentant une largeur de l'ordre de 100 nm semble être un bon compromis.

7.2.2 Électronique de contrôle

La réalisation d'un nano-contact ou nano-gap par électromigration commence par la réalisation d'une constriction [section 7.2.1] dans un fil métallique. Dans de tels systèmes, la connexion aux appareils de mesure est éloignée de la constriction. Avant la procédure d'électromigration, la résistance des pistes (R_L) est en général plus élevée que la résistance de la jonction (R_j) (Dans notre cas, pour une jonction Au : $R_L \sim 100 \Omega$ et $R_j \sim 10 \Omega$).

Afin de limiter au maximum les instabilités Joule on choisit de contrôler la jonction en tension. En effet, la puissance dissipée sera $P = U^2/R$, avec U la tension et R la résistance. Lorsque R augmente P diminue. Tandis que si l'on contrôle la jonction en courant on a $P = RI^2$, avec I le courant. Lorsque R augmente P augmente, causant des instabilités thermiques. Lorsque $R_L \gg R_j$, si l'on applique une tension U la jonction est effectivement alimentée en courant à travers une grande résistance en série, entraînant une augmentation de température importante, rendant ainsi le processus d'électromigration difficilement contrôlable ; on parle alors d'effet fusible. Une manière de résoudre ce problème est de diminuer la résistance R_L des pistes [113], en augmentant leurs épaisseurs. Une autre possibilité est l'utilisation d'une géométrie à quatre fils couplée à une électronique de rétroaction rapide [20], permettant un contrôle précis en tension de la jonction R_j , et ainsi minimisant l'augmentation de puissance dissipée lorsque R_j augmente.

Les auteurs de [20] ont conçu une électronique analogique rapide de rétroaction [Fig. 7.4(a)], permettant de contrôler le voltage à travers la jonction. Les quatre terminaux sont définis comme deux paires de contacts symétriques [Fig. 7.4(b)]. Sur une paire d'électrodes on applique une tension U_0 , sur l'autre paire on mesure la chute de tension U aux bornes de l'échantillon. La boucle de rétroaction compare U à la tension de référence U_{ref} et ajuste U_0 de façon à minimiser $U - U_{ref}$ avec un temps de réponse inférieur à $0.5 \mu s$. Ainsi, la chute de tension aux bornes de R_j est stabilisée et vaut U_{ref} . Lorsque R_j évolue vers des valeurs plus élevées, U maintenue constante réduit la puissance dissipée, ce qui limite

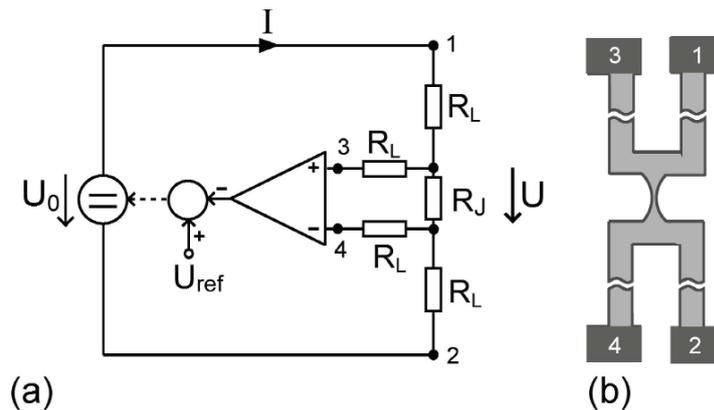


FIGURE 7.4 – (a) Circuit électronique pour l'électromigration à quatre terminaux [20]. Le Voltage de la jonction est maintenu constant égal à la tension U_{ref} définie au départ, par le système de rétroaction. (b) Schéma d'une jonction

les instabilités thermiques. Cette méthode permet de suivre l'évolution de $R_j(U)$ tout au long de la procédure et d'obtenir un taux de réussite pour la réalisation de nano-contacts ou de nano-gaps proche de 100 %.

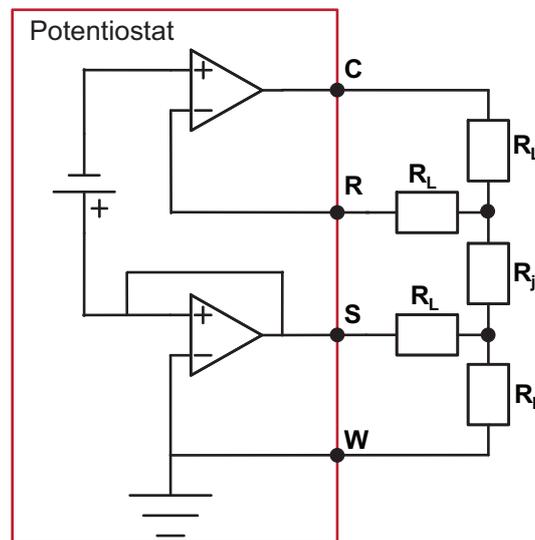


FIGURE 7.5 – Schéma de principe du potentiostat à quatre fils

Dans notre cas, on remplace l'électronique présentée précédemment par un potentiostat. Le rôle d'un potentiostat est de maintenir une tension constante $U \sim U_{ref}$ entre l'électrode de travail (W : Working electrode) et l'électrode de référence (R : reference electrode) par l'intermédiaire d'une troisième électrode (C : Counter electrode). Le potentiostat utilisé (Autolab PGSTAT 100) intègre une quatrième électrode (S : Sense elec-

trode), permettant d'imiter une mesure quatre points [Fig. 7.5] et réalise la mesure de $U - U_{ref}$ à une fréquence de 1 MHz. L'avantage du potentiostat est la possibilité d'appliquer des tensions U_0 très grandes (100 V pour l'appareil utilisé). La principale différence entre l'électronique développée par [20] et le potentiostat, est que dans le premier cas la boucle de rétroaction est réalisée à base d'électronique analogique, tandis que dans le cas du potentiostat le signal est digitalisé.

7.2.2.1 Système d'électromigration

Dans cette partie on présente le dispositif complet permettant de réaliser l'électromigration. Ce système permet couvrir une grande gamme de résistance. Celui-ci est aussi utilisé pour réaliser les mesures de transport (dI/dV , $R(H)$). La figure 7.6 montre le

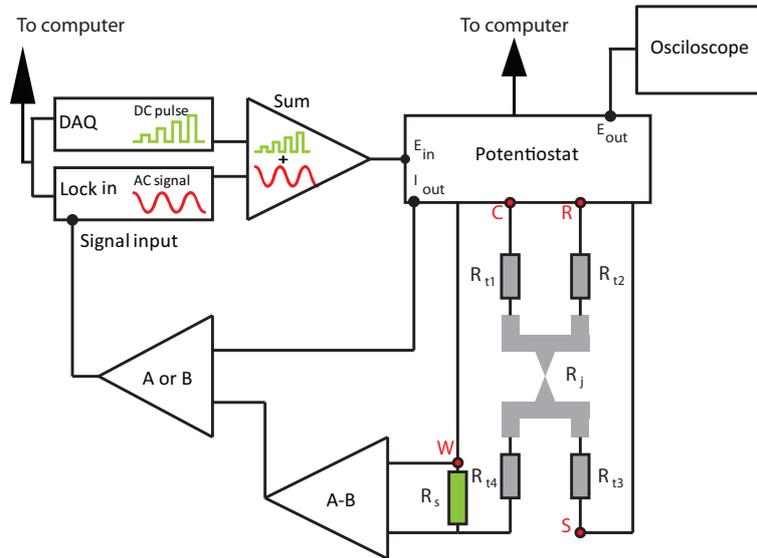


FIGURE 7.6 – Schéma de principe du banc d'électromigration

dispositif expérimental, piloté par ordinateur grâce à un programme Labwindows par le biais d'une carte GPIB. Le DAC (convertisseur digitale-analogique) (National instrument Ni 9263) fournit une succession de pulses DC définissant chaque tension U_{ref} . A cette tension on superpose, grâce à un amplificateur de somme (réalisé par nos soins)[Fig. 7.6 (Sum)], une petite modulation sinusoïdale AC (4mV RMS, 5.111kHz) fournie par un amplificateur synchrone (Standford SR810). Cette consigne est imposée dans la boucle de rétroaction (Autolab PGSTAT 100). Les mesures de résistance (conductance) sont effectuées grâce à une détection synchrone (la sensibilité étant automatiquement gérée par le programme, suivant les valeurs de résistance de l'échantillon), soit en utilisant la sortie

I_{out} de courant du potentiostat, soit en mesurant la chute de potentiel aux bornes d'une résistance shunt de 10Ω placée sur l'électrode W grâce à un pré-amplificateur (Standford SR560)[Fig. 7.6 (A-B)]. La sélection entre ces deux modes de mesures étant réalisée à l'aide d'un pré-amplificateur LeCroy DA1855A [Fig. 7.6 (A or B)].

7.3 Caractéristiques physiques d'une nano-jonction

La procédure d'électromigration est réalisée à l'aide du système décrit précédemment. Le nano-contact ou nano-gap est formé en augmentant la consigne U_{ref} jusqu'à ce que la jonction présente la résistance souhaitée (le programme permet de stopper la procédure dès que la résistance souhaitée est atteinte). D'après [114] le succès de la procédure ne

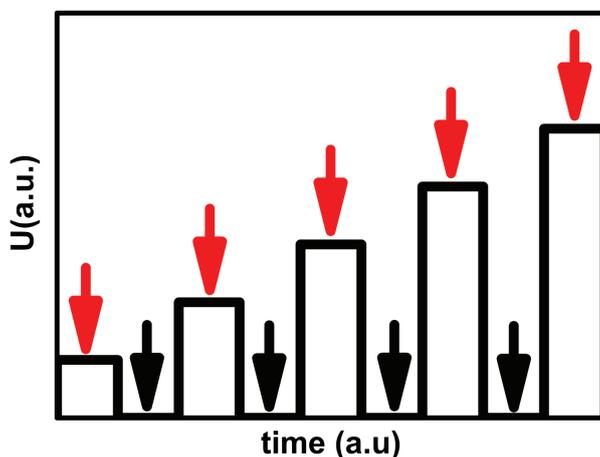


FIGURE 7.7 – L'augmentation de la tension U à travers la jonction suit un motif carré. Au voltage U (flèche rouge) on mesure $R_j(t)$, lorsque la tension revient à 0 on mesure R_j^0

dépend pas de sa vitesse d'exécution. Mais comme l'on souhaite caractériser la jonction pendant la procédure d'EM, on choisit de ne pas augmenter U de façon continue, mais d'utiliser un motif pulsé [Fig. 7.7]. Ainsi entre chaque pulse $U = U_{ref}$ de 100 ms successif, on revient à $U = 0$ pendant 100 ms. On peut ainsi réaliser deux mesures, l'une à tension nulle ; R_j^0 (flèche noire [Fig. 7.7]), l'autre à tension $U = U_{ref}$; R_j (flèche rouge [Fig. 7.7]). Bien que R_j^0 soit réalisée à tension nulle on le trace en fonction de U , ceci permettant la comparaison directe avec $R_j(U)$. La figure 7.8 présente des diagrammes typiques d'électromigration réalisés par [114], où l'on mesure R_j et R_j^0 en fonction de la tension appliquée. Ces diagrammes comportent trois parties distinctes correspondant aux différents régimes de transport sondés au fur et à mesure du rétrécissement de la constriction, ce jusqu'à

son ouverture complète. On distinguera les régimes I : diffusif, II : quasi-balistique, et III : tunnel.

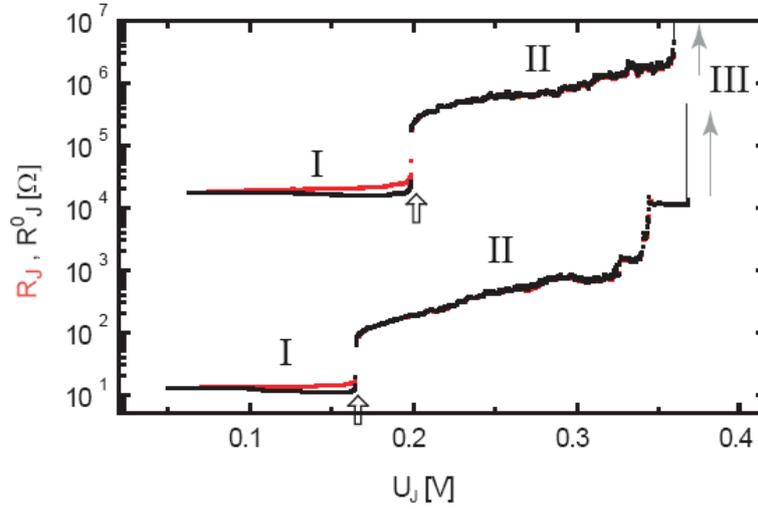


FIGURE 7.8 – Diagramme d'électromigration [114] comprenant trois parties distinctes correspondant aux régimes de transports I : diffusif, II : quasi-balistique, III : tunnel.

7.3.1 Partie I : Régime diffusif

On peut expliquer la différence, dans la partie I, entre R_J et R_J^0 dans la figure 7.8 par du chauffage Joule. Le libre parcours moyen des électrons étant plus petit que la taille de la jonction, cela donne lieu à beaucoup de diffusions, dont le nombre augmente avec l'intensité du courant. Ainsi, la différence entre R_J et R_J^0 peut être reliée à la différence de température ΔT .

Dans un métal diffusif, la résistivité $\rho(T)$ à la température T peut être exprimée comme :

$$\rho(T) = \rho(T_0) + \alpha\Delta T + \beta(\Delta T)^2 \quad (7.17)$$

Le terme en T^2 domine lorsque l'on se trouve en dessous de la température de Debye (170 K pour l'Au). Lorsque l'on travaille à température ambiante, dans le cas de l'Au, la température est supérieure à la température de Debye, on peut donc simplifier l'équation et prendre uniquement le terme linéaire en ΔT . D'après les mesures de résistivité (en fonction de $\Delta T/T_0$, avec $T_0 = 25^\circ\text{C}$) réalisées par [114] sur une ligne d'Au de 50 μm de long sur 1 μm et 45 nm d'épaisseur. On obtient $\rho(T) - \rho(T_0) = 0.9 \cdot \Delta T/T_0$. Et, comme

$\Delta R/R_0 = (R(T) - R(T_0))/R(T_0) = (\rho(T) - \rho(T_0))/\rho(T)$, on a finalement :

$$\frac{R_j - R_j^0}{R_j^0} = 0.9 \cdot \frac{\Delta T}{T_0} \quad (7.18)$$

A l'aide des courbes de R_j et R_j^0 on peut donc tracer la dépendance en température [Fig. 7.9]. On observe une augmentation jusqu'à une certaine valeur de température (et de voltage) où la jonction change brutalement de résistance, pour entrer dans le régime II (régime quasi balistique). Dans ce régime, R_j et R_j^0 sont quasiment identiques et $T = T_0 = 25^\circ \text{C}$. Ceci montre qu'il est nécessaire d'avoir une augmentation substantielle de température

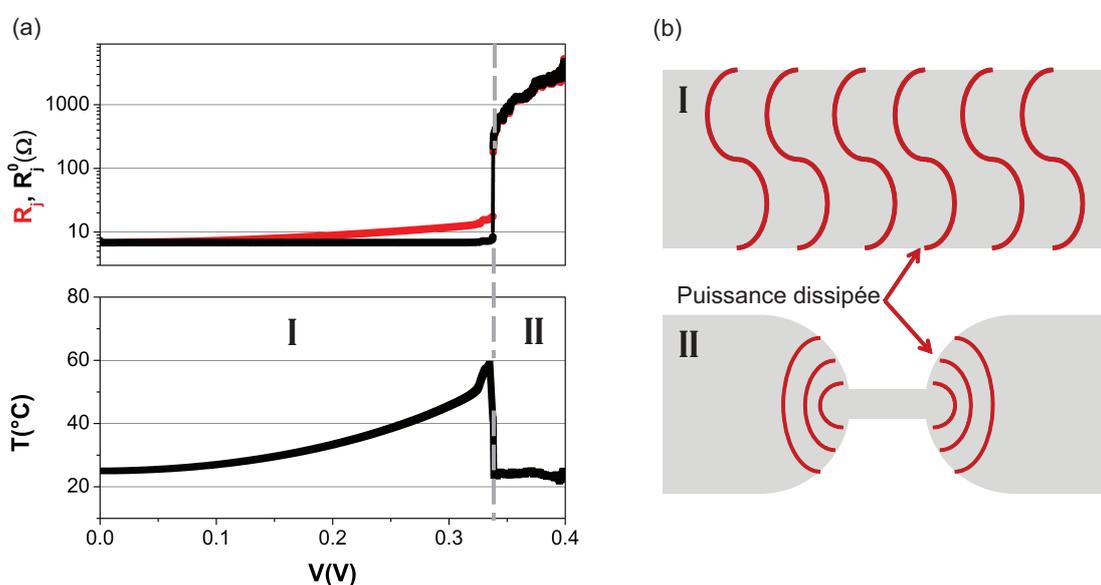


FIGURE 7.9 – (a) Diagramme d'électromigration et évolution de la température en fonction de la tension appliquée. (b) Schéma illustrant la puissance dissipée pour une jonction dans : I le régime diffusif, II le régime balistique.

afin que l'EM soit initiée. Sur cet exemple, la température ne dépasse pas les 60°C . Cependant des températures allant jusqu'à 150°C ont été reportées [114]. Ce procédé est ainsi compatible avec bon nombre de molécules organiques telles que les phthalocyanines.

7.3.2 Partie II : Régime quasi-balistique

Pour le régime II, R_j et R_j^0 [Fig.s 7.9 et 7.8] sont confondus, avec une température de $T_0 = 25^\circ \text{C}$. Ceci est la signature de l'entrée dans le régime quasi-balistique. Le libre parcours moyen des électrons est comparable ou plus grand que la taille de la constriction, ainsi les électrons traversent cette constriction sans collisions. Le régime est dit "quasi-

ballistique" car une véritable preuve d'un régime balistique est une mesure quatre points, montrant une chute de potentiel nulle au niveau du canal balistique [115], sous l'application d'un courant. De telles mesures ne sont évidemment pas accessibles expérimentalement. De plus, dans notre cas un nombre limité de sources de collisions existe encore, sans quoi il ne pourrait pas y avoir d'électromigration. La puissance n'est plus dissipée par la constriction en elle-même, mais par ses contacts [Fig.s 7.9]. La définition de la température par l'équation 7.17 n'étant valide que pour des métaux diffusifs, la jonction cesse d'être un thermomètre, dès lors que l'on rentre dans ce régime.

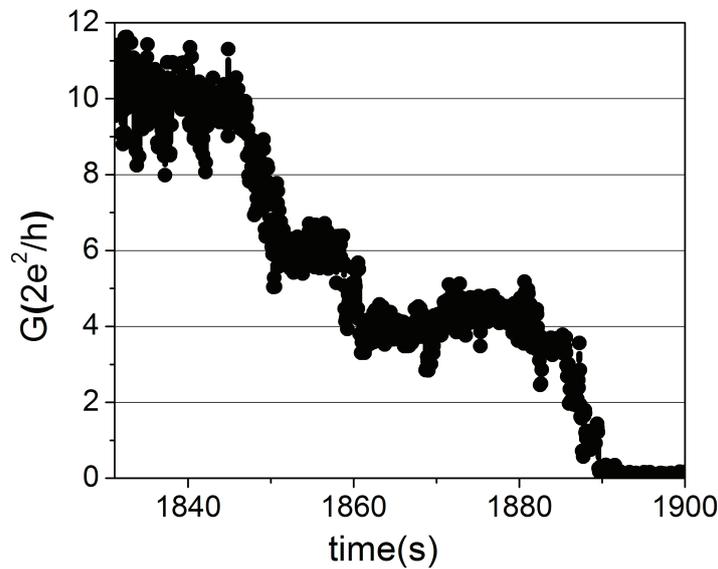


FIGURE 7.10 – Palier de conductance quantifiés. Lorsque la conductance est proche de G_0 on observe les extinctions successives des canaux de conduction.

Lorsque la valeur de la conductance à 0 V s'approche du quantum de conductance $G_0 = 2e^2/h$ (i.e. $R_j^0 \sim 12.9k \Omega$), on observe des paliers de multiples de G_0 [Fig. 7.10] : On observe un phénomène de transport quantique, la taille de la constriction est de l'ordre de la longueur d'onde de de Broglie de l'au, soit quelques Å. L'origine du bruit de mesure est dû à l'utilisation d'une échelle de sensibilité du détecteur synchrone permettant de grands changements d'impédance, donc n'étant spécifiquement adapté à cette plage de résistance.

7.3.3 Partie III : Régime Tunnel

Lorsque la conductance est plus petite que le quantum de conductance, on entre dans un régime à effet tunnel : il n'y a plus de contact entre les deux électrodes. Afin de

caractériser ce gap réalisé par électromigration on peut effectuer une mesure $I(V)$ [Fig. 7.11]. On observe une courbe non-linéaire caractéristique d'un régime tunnel. Ceci est

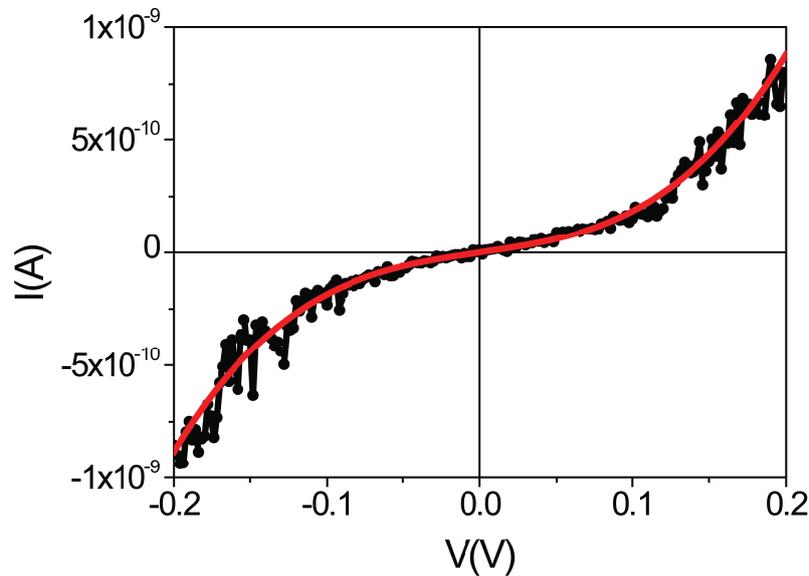


FIGURE 7.11 – $I(V)$ d'une jonction en régime tunnel. En noir la courbe expérimentale, en rouge l'ajustement avec le modèle de Simmons (partie B)

confirmé par l'ajustement réalisé à l'aide du modèle de Simmons (partie B). Ainsi, en considérant une barrière énergétique entre les deux électrodes d'or de $\Phi = 1eV$ (valable pour l'air [116]), on obtient un gap de 2.2 nm. Cette distance est donc adaptée à une taille de quelques molécules.

Conclusion du chapitre

Après avoir introduit quelques éléments théoriques, ce chapitre présente le système expérimental réalisé rendant possible la fabrication de nano-contacts et nano-gap par électromigration contrôlée. L'électronique de contrôle consiste principalement en une boucle rapide de rétroaction à quatre terminaux, permettant de contrôler la chute de tension à travers la jonction. Cette technique est fiable et permet une observation directe des changements de régime de conduction (diffusif, balistique, tunnel) lors du processus d'électromigration. L'augmentation de température lors de la procédure d'électromigration reste compatible avec les molécules de type phthalocyanine.

Troisième partie

Résultats expérimentaux

Chapitre 8

Croissance de Phthalocyanine

Ce chapitre correspond à une étude préliminaire à la réalisation de dispositifs de transport comprenant des phthalocyanines. Il s'agit principalement d'obtenir des informations sur la morphologie de surface des films minces de phthalocyanine, en fonction de différents paramètres de croissance. Ainsi, on s'attend à ce que la morphologie d'un film soit dépendante de la température de croissance [117] et de son épaisseur. Dans un premier temps, on s'intéresse à la croissance de films de CoPc sur du SiO₂. Puis, dans l'espoir de réaliser des dispositifs de spintronique, on s'intéresse à la croissance de CoPc sur Co. Enfin on montre que dans certaines conditions la CoPc peut exhiber une morphologie en nanofils.

8.1 Croissance de CoPc sur SiO₂

8.1.1 Croissance de films de 20 nm en fonction de la température

L'étude porte sur quatre échantillons de 20 nm, déposés à des températures de 40 °C, 228°C, 255°C, et 265°C avec un flux de 0.1 Å/s. Le choix de la gamme très serrée de température pour les trois derniers échantillons est justifié par une étude sur des films de FePc [117], dans laquelle il apparaît que de nombreuses modifications dans la morphologie et dans la structure des films se produisent sur une échelle d'une cinquantaine de °C.

Sur la figure 8.1(a) la surface de l'échantillon déposé à 40 °C présente une structure granulaire : les grains présentent un diamètre d'environ 30 nm et semblent être disposés de manière totalement aléatoire. Le profil de la figure 8.1(a) montre la présence de trous de 8 nm de profondeur.

Sur la figure 8.1(b), la surface de l'échantillon déposé à 228°C présente cette fois-ci une morphologie différente. En effet, les molécules s'organisent sous forme de cylindres entre-

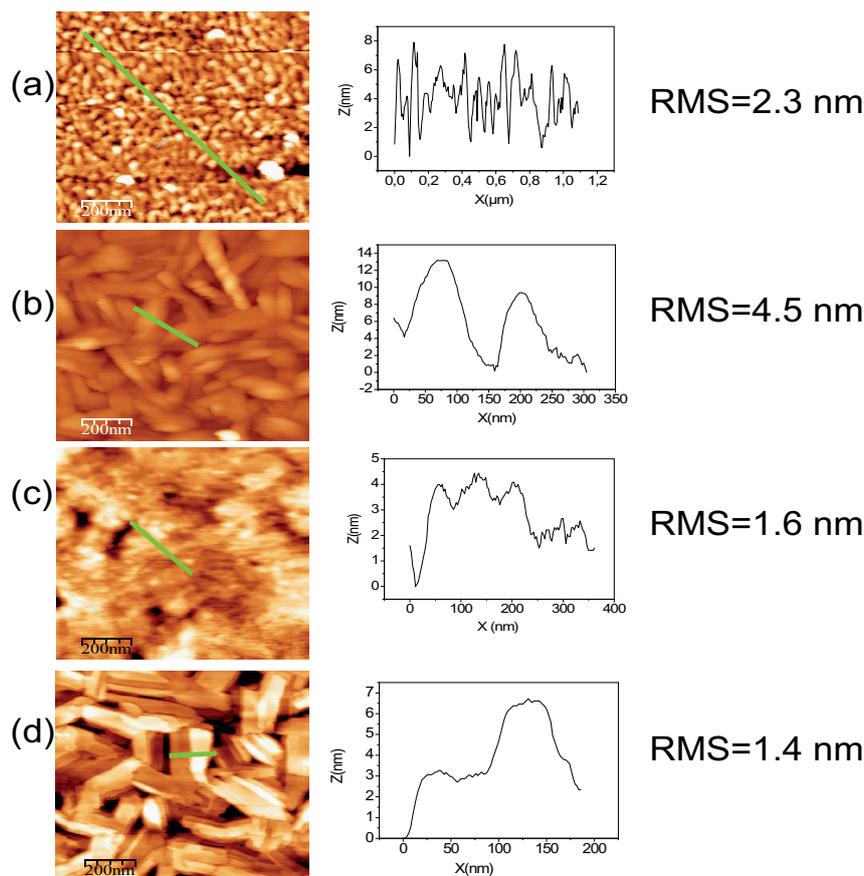


FIGURE 8.1 – Mesure AFM sur $1 \mu\text{m}^2$ et profile des hauteurs pour des films de 20 nm de CoPc, déposé à : (a) 40°C (b) 228°C (c) 255°C (d) 265°C .

mêlés, couchés sur la surface, créant ainsi beaucoup d'espace vide, ce qui donne lieu à une rugosité élevée.

Sur la figure 8.1(c) la surface de l'échantillon déposé à 255°C présente une morphologie étonnante dans la progression par rapport aux autres échantillons. En dépit de problèmes de qualité d'imagerie, le profil révèle la présence de terrasses.

Sur la figure 8.1(d) la surface de l'échantillon déposé à 265°C présente, par rapport aux autres échantillons, un arrangement significatif (présence de formes bien définies sur la surface). La surface est peu rugueuse même si l'on est en présence de trous [voir profil de la figure 8.1(d)]. Le profil montre justement qu'à l'échelle de la centaine de nanomètres on obtient des portions relativement planes. Ici on est très clairement en présence de plateaux de plus de $100 \times 100 \text{ nm}$ sur lesquels la rugosité est très faible.

Finalement, cette étude de croissance de film de CoPc de 20 nm sur SiO_2 en fonction de la température, montre que la température de 260°C est optimale pour obtenir le meilleur

degré d'ordre d'un film mince.

8.1.2 Croissance de films à 260°C en fonction de l'épaisseur.

Ayant déterminé la température de dépôt pour laquelle les films de 20 nm sont le mieux ordonnés, il est intéressant de réaliser une étude de l'organisation du dépôt en fonction de l'épaisseur, à cette température. Pour ce faire, nous avons réalisé deux échantillons supplémentaires à 260°C, l'un de 10 nm l'autre de 80 nm.

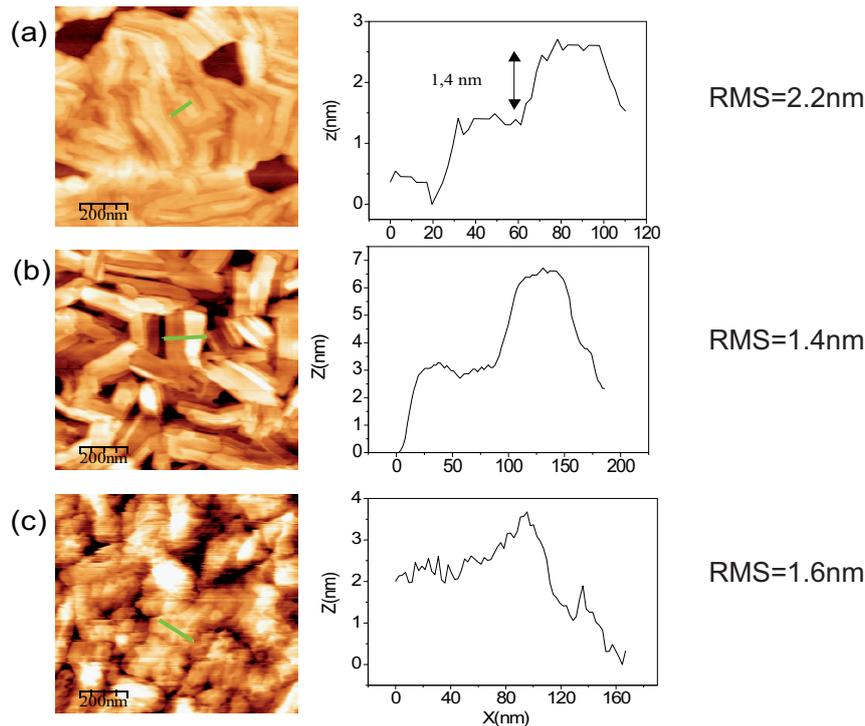


FIGURE 8.2 – Mesure AFM sur $1 \mu\text{m}^2$ et profile des hauteurs pour des films de CoPc, déposé à 260° C sur SiO₂ ayant comme épaisseur : (a) 10 nm (b) 20 nm (c) 80 nm

Lorsque l'on compare les trois figures AFM, on remarque immédiatement que l'épaisseur de CoPc est déterminante pour la morphologie du film.

Pour l'épaisseur la plus fine [voir figure 8.2(a)], on constate que la surface est inhomogène. Ainsi, on voit la présence de trous importants (~ 200 nm de diamètre) qui vont jusqu'au substrat (la rugosité à l'intérieur de trous est comparable à celle du SiO₂). Ceci nous permet de vérifier l'épaisseur de notre film, en prenant le substrat comme référence. La rugosité RMS est la plus élevée des trois échantillons, ceci s'explique par la densité importante de trous. Si on se place dans une zone sans trous, la rugosité RMS est de l'ordre de 0.9 nm. Dans ces zones, on voit des terrasses très bien définies, d'une largeur d'environ 30 nm. Une observation plus précise des terrasses [voir figure 8.2(a)] montre que celles-ci

sont quasi monomoléculaires. En effet, le profil révèle deux plateaux espacés par environ 1.4 nm, soit la taille d'une molécule

Le film de 20 nm d'épaisseur (décrit précédemment), présente des terrasses plus larges (de l'ordre de 100 nm), mais plus rugueux que l'échantillon fin. Le film le plus épais quant à lui ne présente pas réellement de terrasses mais plutôt des paquets de matière assez rugueux.

8.2 Croissance de CoPc Sur Cobalt

Afin d'étudier la croissance de CoPc sur Co, il s'agit tout d'abord de réaliser l'électrode de Cobalt. Celle-ci est déposée par évaporation thermique sous ultra-vide dans la même chambre de déposition que la CoPc. On a ainsi réalisé, des bicouches Co(30 nm)/CoPc(20 nm) sur substrat de Si, à plusieurs températures.

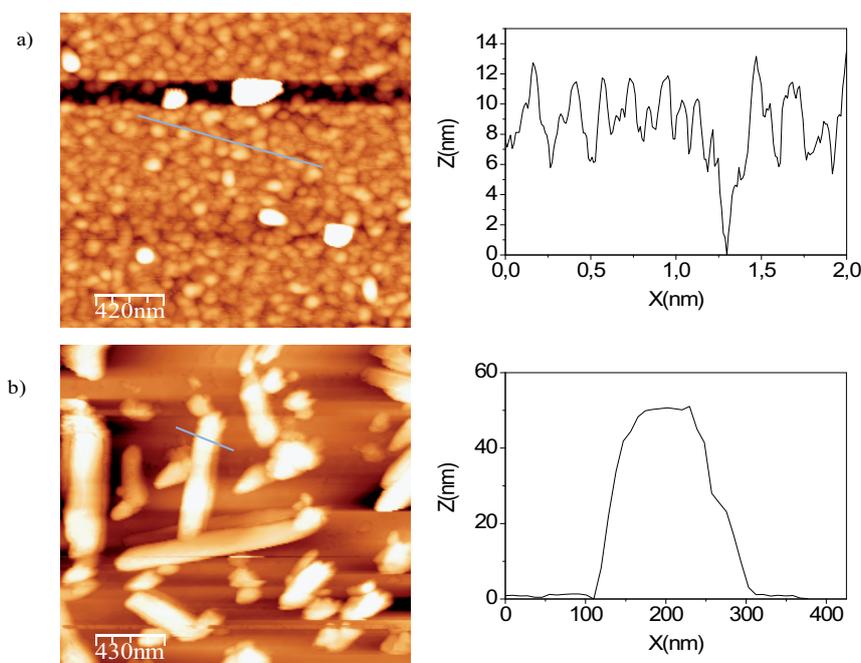


FIGURE 8.3 – Topographie AFM et profils (a) Co(30 nm)CoPc(20 nm) à température ambiante (b) Co(30 nm)CoPc(20 nm) à 240° C

Sur la figure 8.3 on observe une morphologie de surface très différente selon la température de dépôt. A température ambiante [Fig. 8.3(a)], la CoPc semble se déposer de la même manière, qu'à température ambiante sur SiO₂. [voir figure 8.1]. Ainsi, celle-ci présente une morphologie granulaire, avec une rugosité RMS de 5.21 nm.

A 240° C [Fig. 8.3b] le comportement de la couche de CoPc sur Cobalt diffère totalement du comportement sur SiO₂. On assiste ici à une croissance en îlots. Ainsi, le Cobalt

n'est pas recouvert de CoPc sur la majorité de sa surface, et l'on observe des paquets de CoPc d'épaisseur relativement importante (70 nm). La rugosité RMS est de ce fait élevée ≈ 17 nm.

8.3 Croissance de nano-fils de CoPc

Comme on l'a vu précédemment, suivant les conditions de dépôt (température du substrat, flux...) on obtient des modes de croissance très différents pour la CoPc. Un des modes extrêmes est la croissance en nano-fils. Ce mode de croissance de type 3D rend l'utilisation de l'AFM impossible. On réalise donc une étude par microscopie électronique.

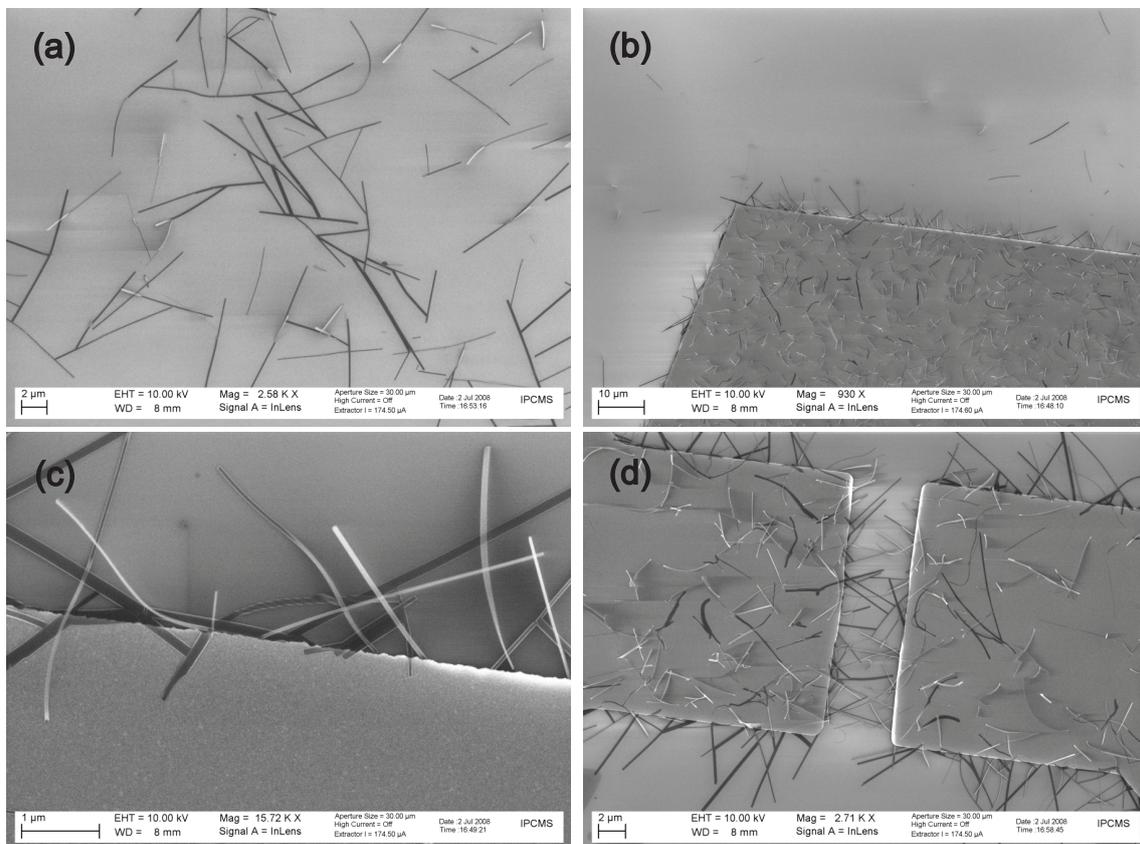


FIGURE 8.4 – Image de microscopie électronique de nano-fils de CoPc. (a) Sur SiO_2 . (b) Sur une microstructure en Au sur SiO_2 : les nano-fils croissent préférentiellement sur l'Au. (c) Zoom sur quelque nano-fils. (d) Dispositifs possible permettant une mesure électriques entre deux électrodes d'Au

Lorsque la température du substrat (SiO_2) est proche de la température de sublimation de la CoPc (300°C), et que le flux de matière est extrêmement lent (0.01 \AA/s) on obtient des fils tels que sur la figure 8.4, déjà observé par Tang [118] sur CuPc et F_{16}CuPc déposé par CVD. On observe des fils longs de plusieurs microns et larges de 200 nm. Si l'on ajoute

des microstructures en Au sur le substrat, on se rend compte que ces cristaux de CoPc croissent préférentiellement à partir de la surface métallique [Fig. 8.4(b), (c) et (d)], ce qui permet d'envisager des mesures électriques grâce à des dispositifs tels que sur la figure 8.4(d).

8.4 Bilan : quel approche pour le transport ?

Le but étant de réaliser des mesures de transport, il est important de se demander quelle géométrie adopter (verticale, latérale...) au regard de l'étude précédente. Vu l'inhomogénéité des couches, il est difficile d'envisager une géométrie classique de jonction tunnel (jonction de diamètre micrométrique). Des géométries de type nanoindentation [Fig. 8.5(a)], ou latérale semblent plus adaptés [Fig. 8.5(b)]. Les dispositifs de type nano-

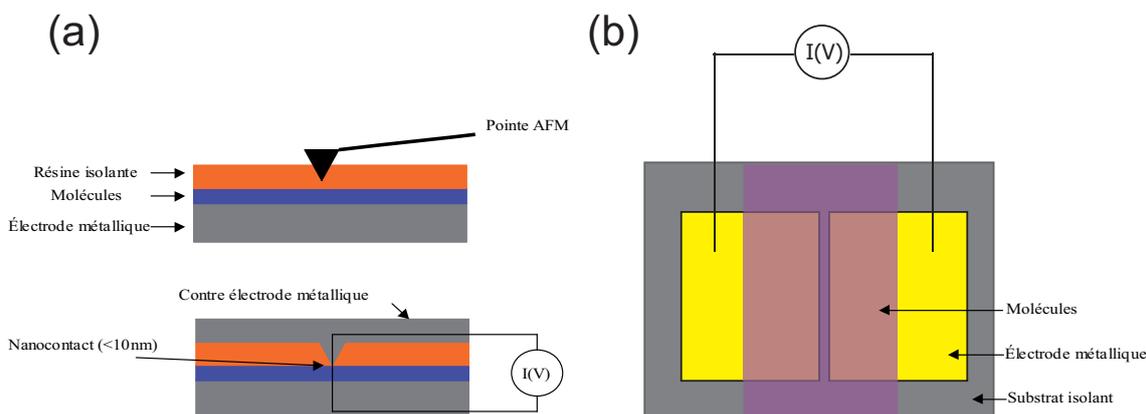


FIGURE 8.5 – (a) Dispositif réalisé par nano-indentation. (b) Dispositif de type latéral, les contacts sont définis avant de déposer les molécules.

indentation [11] sont réalisés à l'aide d'une pointe AFM. Après dépôt d'une couche métallique et de couche organique, l'échantillon est recouvert d'une résine polymère. A l'aide d'une pointe AFM la résine est indentée de façon à créer un contact avec la couche organique de l'ordre de 10 nm de diamètre. Le trou ainsi créé est comblé en déposant un métal. On peut donc réaliser des mesures de transport. Pour les dispositifs de type latéral [Fig. 8.5(b)], les contacts métalliques sont définis avant le dépôt de molécules à l'aide de diverses méthodes de lithographie, variant suivant la taille du gap inter-électrode voulu (photolithographie : gap > 1 μm , lithographie électronique : gap > 10 nm, jonction à cassure mécanique et électromigration : gap < 2 nm).

Dans le cadre de cette thèse, la stratégie choisie est le dispositif latéral. Son avantage est de pouvoir aisément moduler la taille du gap inter-électrode et ainsi sonder différents régimes de conduction (du hopping à la molécule unique). Pour des raisons de temps, toutes les mesures de transports ont été réalisées sur des échantillon déposés à température ambiante.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre met en évidence la grande diversité de la morphologie de surface (surface granulaire, organisation en terrasse, nano-fils...) des films minces de CoPc en fonction des différents paramètres de croissance (température, épaisseur, flux), sur différents substrats. Cela nous a permis de justifier le choix de la géométrie latérale pour la réalisation de dispositifs de transport.

Chapitre 9

Interface Métal/Organique

Afin de réaliser des dispositifs de spintronique, l'état de l'interface métal/organique est primordial. En effet, le défi consiste à réussir à injecter des électrons depuis une électrode ferromagnétique dans un espaceur organique, tout en préservant leur polarisation de spin, sans que ceux-ci ne soient tous diffusés par l'interface. Dans le cas d'une jonction tunnel, l'existence d'une asymétrie en spin de la résistance d'interface métal/organique sera déterminante. On présente donc une étude préliminaire à la réalisation de dispositifs de type vanne de spin, où l'on sonde l'interface entre un substrat métallique (Cu(001), Co(001)) et les premières monocouches de phthalocyanine de Manganèse (MnPc) par spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS) et Dichroïsme Magnétique Circulaire des Rayons X (XMCD).

9.1 Techniques

La spectroscopie d'absorption se réfère aux techniques mesurant l'absorption d'une radiation en fonction de sa fréquence ou de sa longueur d'onde, due à l'interaction entre celle-ci et l'échantillon. L'échantillon absorbe de l'énergie du champ radiatif, l'intensité de cette absorption varie avec la fréquence, cette variation s'appelle le spectre d'absorption.

9.1.1 Spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS)

La spectrométrie d'absorption des rayons X (XAS) est une technique permettant de déterminer la géométrie locale et/ou la structure électronique d'un matériau. Elle a l'avantage d'être sélective quant à l'espèce atomique observée. Ces expériences sont réalisées généralement grâce au rayonnement synchrotron, qui fournit une source intense et modulable de

RX. Les spectres de XAS sont obtenus en faisant varier l'énergie des photons à l'aide d'un monochromateur jusqu'à exciter les électrons de coeur. Quand le rayonnement X correspond à l'énergie de transition d'un électron depuis un niveau du coeur de l'atome vers un niveau du continuum, on observe un seuil d'absorption : l'électron est éjecté. Le nom du seuil dépend du type d'électron de coeur excité. Les nombres quantiques principaux $n=1, 2$ et 3 correspondent respectivement au seuil K, L et M. Par exemple l'excitation d'un électron $1s$ correspondra à un seuil K. Ces énergies étant spécifiques à une espèce atomique donnée, on peut donc spécifiquement mesurer l'environnement d'un type d'atome donné (exemple : mesure au seuil L_3 du Mn). On distingue trois régions principales dans

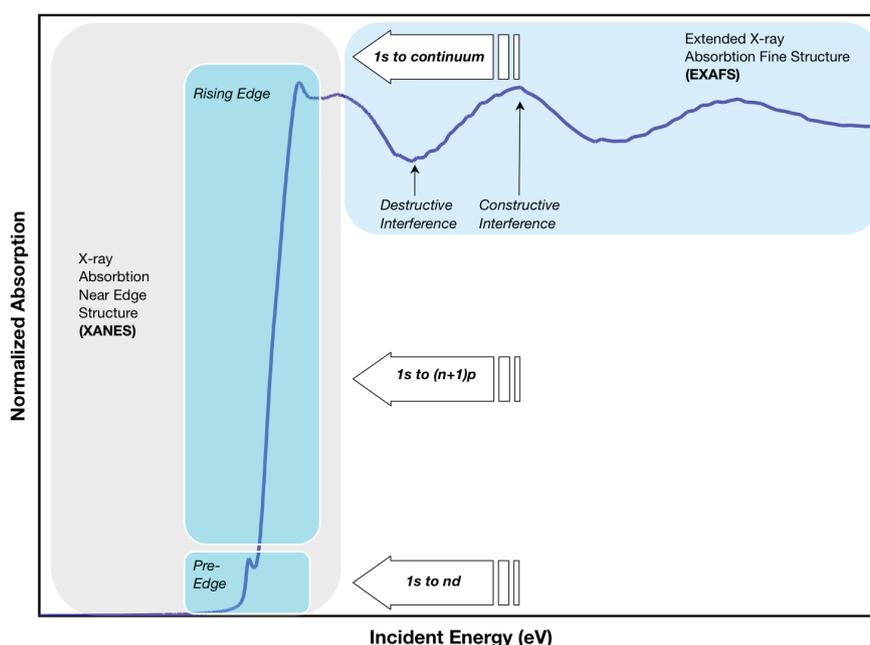


FIGURE 9.1 – Les trois régions d'un spectre XAS

un spectre XAS [Fig. 9.1] : le pré seuil, le front d'absorption souvent appelé XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) ou NEXAFS (Near Edge X-ray Absorption Fine Structure), et l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) région située après le maximum d'absorption. Le pré-seuil implique des transitions vers les premières orbitales inoccupées. On obtient essentiellement des informations sur la structure électronique de l'atome absorbeur. Les pics d'absorption du NEXAFS sont déterminés par les diffusions multiples des photo-électrons excités issus des sites atomiques absorbeurs et diffusés par l'environnement atomique. Le caractère local de l'état final est déterminé par le faible libre parcours moyen des photo-électrons dans cette gamme d'énergie causé par les diffusions de ceux-ci par les excitons et plasmons. Étant donné que chaque élément chimique présente

des énergies de coeur différentes, le NEXAFS permet d'extraire un signal d'une monocouche, si les éléments chimiques sont distincts du substrat. Il permet d'obtenir la valence, l'environnement de coordination ainsi que les distortions. L'EXAFS permet d'obtenir des informations sur les distances interatomiques, la diffusion simple devenant dominante.

9.1.2 Dichroïsme Magnétique Circulaire des rayons X (XMCD)

Le spectre de XMCD est la différence de deux spectres XAS l'un pris avec de la lumière polarisée circulairement à gauche, l'autre à droite. Le spectre XMCD peut renseigner sur les propriétés magnétique d'un atome telles que son spin et son moment magnétique orbital à l'aide de règles de sommes [119, 120].

9.2 Dispositif expérimental

Les expériences de XAS et XMCD ont été réalisées sur la ligne SIM (Surfaces / Interfaces Microscopy) de SLS (Swiss Light Source)[Fig. 9.2(a)]. Cette ligne permet d'obtenir des photons dans une gamme d'énergie allant de 90 eV à 2000 eV, avec des polarisations linéaires (horizontale et verticale) ainsi que circulaires (droite et gauche). La chambre expérimentale TBT (Très Basse Température) [Fig. 9.2(b) et (c)] permet la préparation d'échantillon ainsi que leur mesure à très basse température sous fort champ magnétique ($T=2-300\text{K}$, $B=0-7\text{ T}$), dans des conditions d'UHV (pression de base : $P = 5 \cdot 10^{-10}\text{ mbar}$). Sur la figure 9.2(b) on distingue deux chambres : un sas (lock) faisant office de chambre de préparation, et le cryostat connecté au faisceau de RX. Un système de transfert permet l'acheminement d'un échantillon du sas au cryostat.

9.2.1 Préparation d'échantillons

La chambre de préparation est équipée de deux cellules d'évaporation : Co et MnPc, d'un canon à ions Ar, d'un four et d'une balance quartz. Le substrat utilisé est un monocristal commercial de Cu monté sur un porte échantillon en Cu. La première étape de la préparation est la réalisation d'une surface propre de Cu fcc(001). Pour ce faire, sont réalisés plusieurs cycles de décapage à l'aide du canon à ions et de recuit à 575° C . Après les vérifications d'usage, on dépose de la MnPc ou du Co (5ML, 1ML=4Å) puis de la MnPc (entre 1 et 5 ML), à l'aide des cellules d'évaporation, les épaisseurs étant déterminées à l'aide d'une balance à quartz.

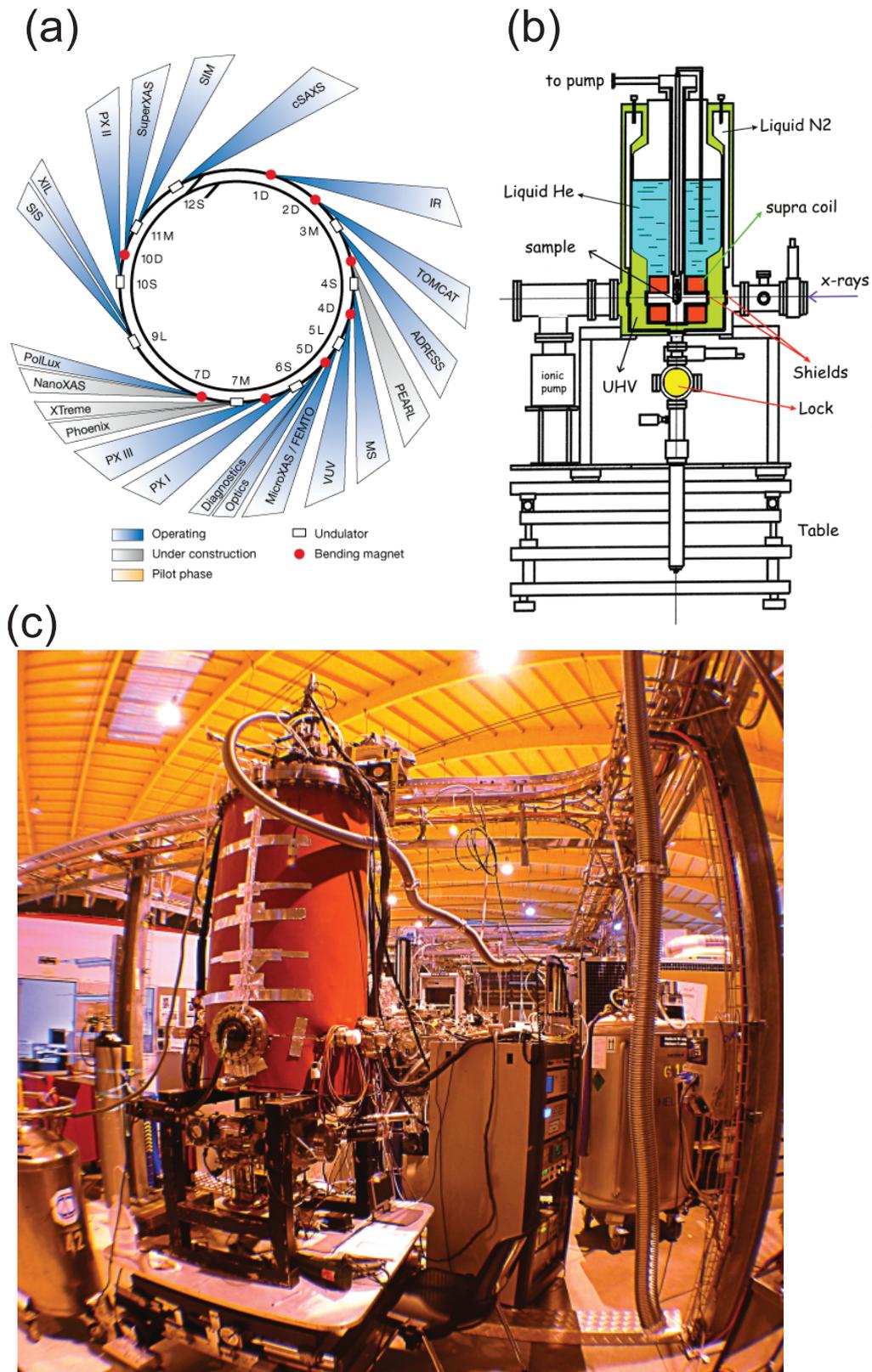


FIGURE 9.2 – (a) Schéma de la source de rayonnement synchrotron SLS. (b) Schéma de la chambre expérimentale TBT (c) Photographie de la chambre expérimental TBT

9.3 Résultats et interprétations

Des expériences de STM dans des systèmes similaires ont montré que les molécules se déposent à plat sur le substrat [100]. Ceci est confirmé par nos mesures ainsi que par des calculs *ab-initio* [121]. Dans les molécules planaires π -conjuguées, telles que les molécules de la famille des phthalocyanines, l'état π^* est très anisotrope. En effet, de tels systèmes consistent en les orbitales $2P_z$ des atomes de C participants, lesquels sont hors du plan de la molécule [122]. On présente dans la figure 9.3 les spectres XAS au seuil K de N avec le champ électrique des photons hors du plan moléculaire [Fig. 9.3(a), $1s \rightarrow \pi^*$] et dans le plan moléculaire [Fig. 9.3(b), $1s \rightarrow \sigma^*$]. La mesure hors du plan est réalisée en inclinant l'échantillon de 50° par rapport au faisceau de photons, afin d'obtenir le spectre de la transition $1s \rightarrow \pi^*$, on soustrait à ce spectre, le spectre de la transition $1s \rightarrow \sigma^*$ obtenue pour un angle de 0° [122].

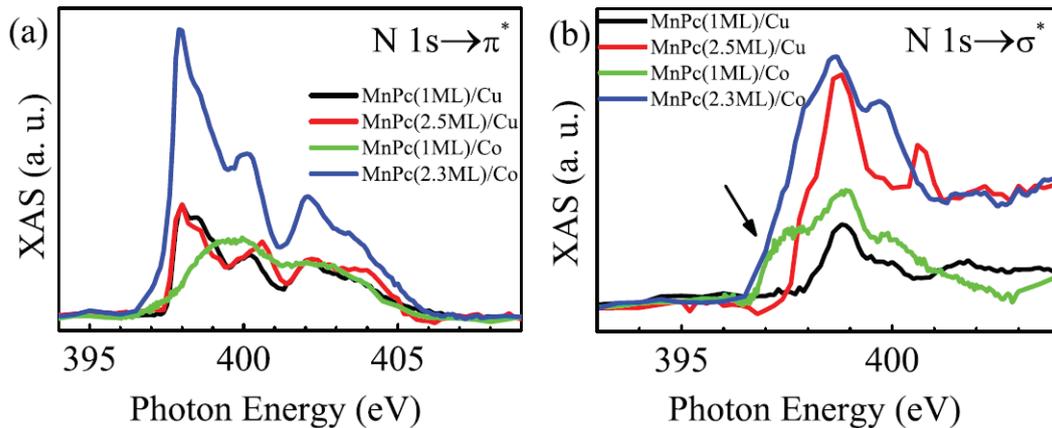


FIGURE 9.3 – Spectre XAS au seuil K de N acquis à $T=300$ K et $H=0$ pour $MnPc(1;2.5$ ML)/Cu et $MnPc(1;2.3$ ML)/Co en sondant : (a) $N 1s \rightarrow \pi^*$ (b) $1s \rightarrow \sigma^*$.

Pour les deux géométries expérimentales, le spectre pour 1 ML (mono-layer) et 2.5 ML MnPc sur Cu(001) sont essentiellement les mêmes. Ceci montre que les propriétés électroniques des sites N sont les mêmes à l'interface et pour les couches supplémentaires. Ceci indique plutôt que MnPc est physisorbé sur Cu. Pour le système MnPc/Co, le spectre XAS pour 2.3 ML partage quelques caractéristiques essentielles avec les spectres réalisés sur Cu(001). Néanmoins, si l'on se réfère à la transition $N 1s \rightarrow \sigma^*$ de la figure 9.3(b) le seuil est décalé à une plus basse énergie. Lorsque l'épaisseur de MnPc est ramenée à 1 ML, cette contribution domine : le seuil de N est décalé de 1 eV. On peut interpréter cela comme

la création d'une liaison covalente entre N et Co. De façon similaire, le spectre MnPc(1 ML)/Co sondant $N 1s \rightarrow \pi^*$ est fortement modifié avec une contribution au centre de la transition. Ces résultats, sont confirmés par les calculs de S. Javaid [121] dans lesquels il est montré que l'énergie de liaison entre MnPc et Cu est de 0.5 eV tandis que pour MnPc/Co celle-ci est de 2.2 eV, la distance MnPc-Cu étant de 3.60 Å et MnPc-Co 2.25 Å. La distance entre un site Mn et le premier plan de Co est de 2.58 Å, distance proche de 2.51 Å correspondant à la séparation entre deux plans atomique de Co. Ainsi, malgré la même géométrie d'adsorption sur la surface, MnPc est physisorbé sur Cu et chimisorbé sur Co.

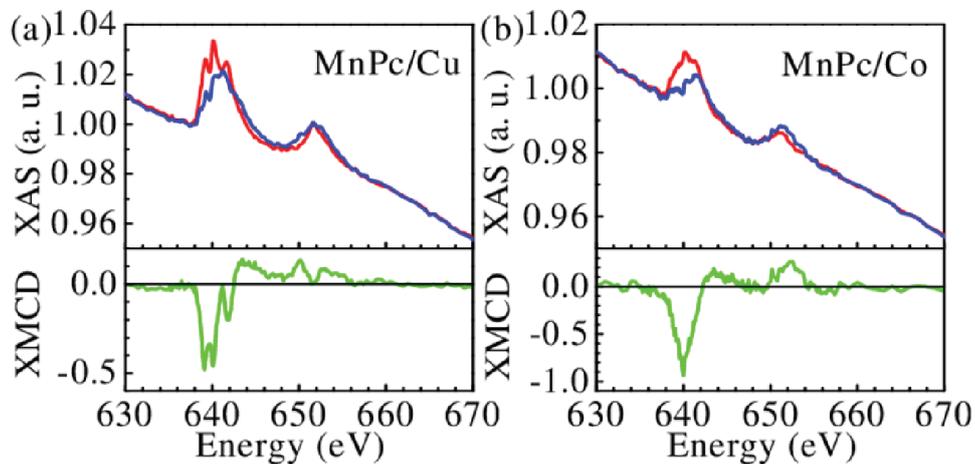


FIGURE 9.4 – Spectre XAS/XMCD de (a) *MnPc(1ML)/Cu(001)* et (b) *MnPc(0.5ML)/Co(001)* réalisé à $T=8K$ and $H=3T$ avec le champ électrique des photons incliné de 60° hors du plan du substrat.

On présente, dans la figure 9.4, des spectres XAS réalisés au seuil L_3 du Mn pour 1 ML de MnPc sur Cu et 0.5 ML MnPc sur Co. Le spectre obtenu pour MnPc/Cu est caractérisé par des structures piquées pour le seuil L_3 , qui reflètent des caractéristiques de type multiplet causées par de fortes corrélations électroniques entre le site Mn et le champ électrique dû à l'anneau de Pc qui l'entoure. Ces caractéristiques de type multiplet au seuil L_3 se trouvent fortement affectées lorsque l'on étudie le système MnPc/Co(001). Ces différences se retrouvent dans les spectres XMCD, de façon similaire on observe des structures de type multiplet dans le cas MnPc sur Cu(001) qui sont fortement altérées dans le cas MnPc sur Co(001).

On s'intéresse maintenant à la dépendance en champ magnétique du signal XMCD

au seuil L_3 du Mn ($E=640$ eV). Pour MnPc/Co [Fig. 9.5(b)], on observe un cycle carré qui coïncide avec celui observé pour le Co, ce qui implique un couplage ferromagnétique entre les sites moléculaires de Mn et le substrat de Co, comme rapporté dans des cas similaires [123, 124]. Pour le cas MnPc/Cu on observe un cycle non saturé qui ressemble fortement à une fonction de Brillouin, décrivant la dépendance en champ magnétique d'un ion paramagnétique.

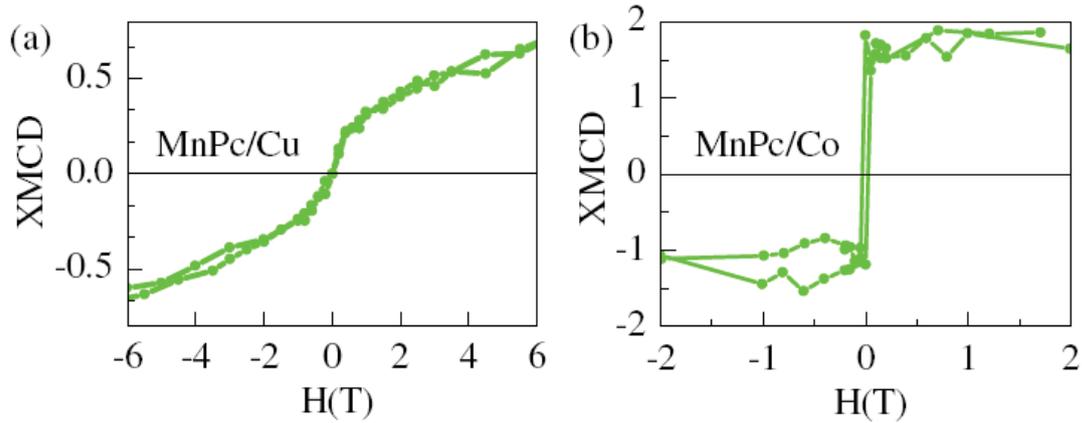


FIGURE 9.5 – Dépendance en champ du signal XMCD au seuil L_3 de Mn ($E=640$ eV) pour : (a) MnPc(2.5 ML)/Cu ($T=8K$) et (b) MnPc(1 ML)/Co ($T=300K$).

Afin d'expliquer cela, ont été calculés (S.Javaid) les densités d'état partielles polarisées en spin (PDOS) pour les deux systèmes et comparées à la PDOS du Mn dans MnPc seul (sans interface avec un métal)[Fig. 9.6]. En s'intéressant à MnPc sur Cu(001) on n'observe qu'une faible hybridation à E_F entre les états 3d de Mn et Cu. La DOS de MnPc sur Cu(001)est très proche de celle de la molécule libre, ce qui implique une interface MnPc/Cu magnétiquement inactive, en accord avec les mesure de XMCD en fonction du champ. Pour le système MnPc sur Co(001) grâce au couplage d'échange, les états 3d de Co montrent un recouvrement substantiel avec les états 3d de Mn. A cause de l'hybridation entre les états 3d de Mn et Co, la PDOS des spins majoritaires de Mn s'étale pour ressembler à celle du Co, tandis que les structures de type multiplet s'élargissent pour les spins minoritaires. On a bien une interface magnétiquement active due au fait du couplage entre molécules et substrats.

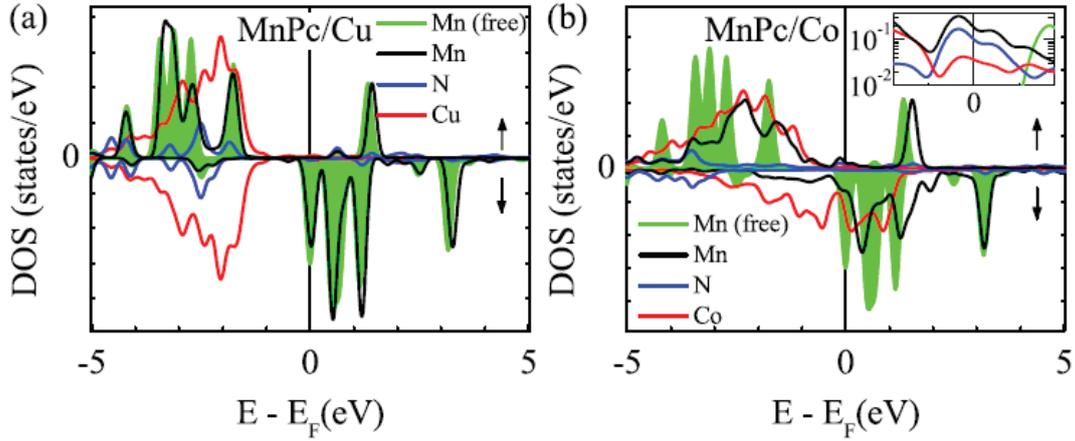


FIGURE 9.6 – PDOS de Mn pour la molécule seule de MnPc comparé aux PDOS polarisé en spin de Mn, N, Cu(Co) pour (a) MnPc/Cu(001) (b) MnPc/Co(001), en insert dans la figure (b) : PDOS des spins \uparrow pour le système MnPc/Co(001) autour de E_F

9.4 Impact sur le transport

Afin d'évaluer l'impact de cette interface MnPc/Co magnétiquement active sur les propriétés de spintronique, il s'agit de discuter du transport polarisé en spin à E_F . La figure 9.7 présente des profils de densité de charge polarisée en spins intégrés dans la gamme d'énergie $E_F < E < E_F + 0.15 \text{ meV}$ afin de refléter de façon réaliste les effets d'élargissement. Dans la molécule, la DOS des spins \downarrow est un ordre de grandeur plus grand que celles des spins \uparrow , aligné avec la DOS du Co. En particulier, la DOS des spins \downarrow sur le site Mn est parallèle avec la DOS des spins \downarrow du Co, en accord avec l'observation du couplage ferromagnétique, Il y a un fort pont métallique entre Mn et Co. On constate un petit couplage de la DOS des spins \uparrow entre Co et les sites Mn, N et C en accord avec les données de l'insert de la figure 9.6(b). En se référant à la figure 9.7(c), lorsque l'on n'a pas le pont métallique Mn-Co c'est-à-dire dans le cas de l'interface $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Co}$, alors une faible conduction dans le canal de spin \uparrow aura lieu à partir du site Co vers les sites C et N. Par analogie avec les arguments d'hybridation d'une fonction d'onde faite dans le cas de la spintronique inorganique [125], cela devrait mener à une polarisation de spin d'interface $P_{int} > 0$. Si le pont Mn-Co est présent, c'est-à-dire dans le cas de l'interface MnPc/Co, plusieurs canaux de conduction faible de spin \uparrow réalisés par l'intermédiaire des sites N et C [Fig. 9.7(a)], sont en compétition avec le fort canal de spin \downarrow [Fig. 9.7(b)], afin de définir l'amplitude et le signe de P_{int} .

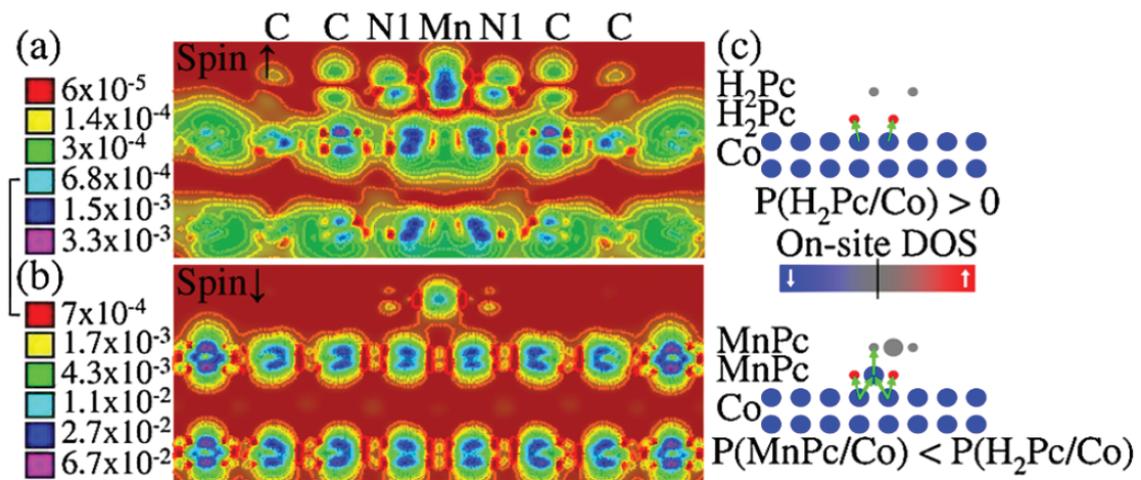


FIGURE 9.7 – Profils de densité de charge dans la gamme d'énergie $E_F < E < E_F + 0.15 \text{ meV}$ de $\text{MnPc}/\text{Co}(001)$ pour des porteurs de s spins (a) \uparrow et (b) \downarrow . (c) DOS par site à l'interface $\text{H}_2\text{Pc}/\text{Co}$ et MnPc/Co . Les flèches vertes représentent l'hybridation des fonctions d'onde diminuant vers dans le film hypothétiques de Pc.

Conclusion du chapitre

Ces résultats montrent comment un état polarisé en spin peut exister à l'interface MnPc/Co . Cette recherche met en évidence la richesse des propriétés d'interfaces métal/organique pour des futurs dispositifs de spintronique organique. Un travail important d'élaboration de l'électrode métallique supérieure avec une interface contrôlée doit être effectué afin de réaliser un dispositif de spintronique complet.

Chapitre 10

Transport dans des dispositifs d'électronique organique.

Ce chapitre correspond à la réalisation et à la mesure de dispositifs d'électronique organique, permettant de déterminer et/ou vérifier les principales propriétés de transport électrique de nos films de phthalocyanine.

Toutes les mesures électriques sont réalisées à l'aide d'un analyseur de paramètres Agilent E7270B équipé d'un pré-amplificateur "atto-sense" E5288A, ce qui nous offre une sensibilité pouvant descendre à quelques fA . Les mesures de type FET (à température ambiante) sont réalisées dans un cryostat (sans refroidir) Oxford sous vide, équipé d'une connectique triaxiale assurant une grande résolution pour les mesures de très haute impédance, l'analyseur de paramètres étant piloté à l'aide du logiciel ICS de Metrics (logiciel spécialisé dans l'analyse de semi-conducteurs). Les mesures de transport en fonction de la température et à fort champ sont réalisées à l'aide d'un système à aimant supraconducteur Scientific Magnetic pouvant atteindre 9 T, équipé d'un insert à température variable (VTI) (de 1.5 K à 300K). Le VTI est équipé d'une connectique triaxiale assurant une grande résolution pour les mesures de très haute impédance. Ce système couplé à l'analyseur de paramètres est piloté par ordinateur grâce à un programme labWindows réalisé au laboratoire (N. Kemp).

Après effectué des mesures à l'aide de nano-gap ($\simeq 10-50$ nm), on a réalisé des dispositifs type transistor à effet de champ avec CoPc et H₂PC. L'utilisation de nano-tranchées à grand rapport d'aspect a permis de réaliser une étude du transport en fonction de la température pour H₂PC, et de mettre en évidence un phénomène de magnétorésistance à

basse température pour MnPc.

10.1 Mesure à l'aide de nano-gap ($\simeq 10\text{-}50$ nm)

Les premiers échantillons mesurés ont été des films minces de CoPc à l'aide d'électrodes d'Or ayant des espacements de l'ordre de 10 nm à 50 nm [Fig. 10.1(a)], et constituent une géométrie simple et intuitive. Ce type d'échantillon, présente des caractéristiques $I(V)$ telles que dans la figure 10.1(b) (deux mesures successives). De tels échantillons sont difficiles à mesurer en raison de leur caractère très résistif (~ 10 G Ω). Les courbes noires et rouges correspondent à deux mesures successives sur le même échantillon ce qui illustre la non reproductibilité de la mesure. Ce type de mesure ne permet pas d'obtenir beaucoup d'information sur notre échantillon.

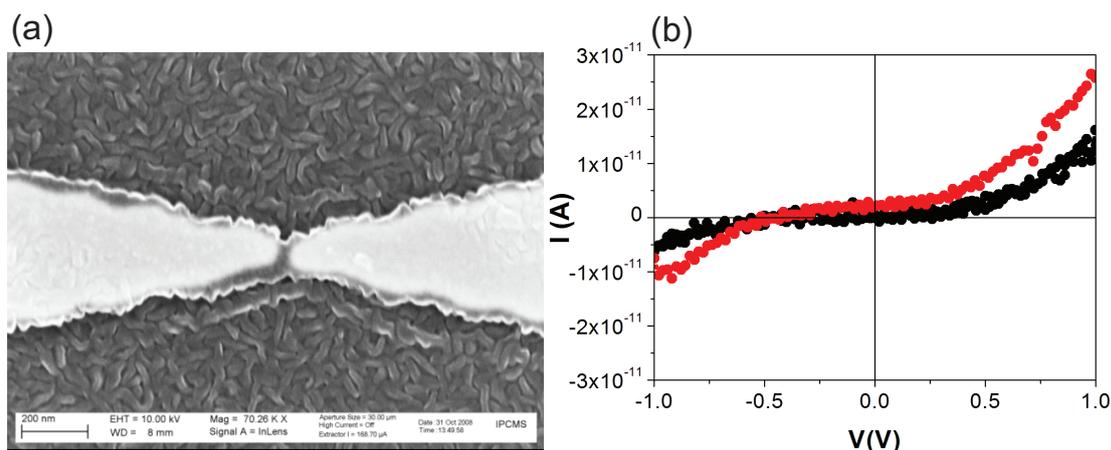


FIGURE 10.1 – (a) Électrodes d'Or espacé de 50 nm recouvert de CoPc (b) Courbes $I(V)$

La raison la plus probable pour de telles résistances, repose sur l'importante résistance de contact entre les électrodes et le matériau organique qui est typiquement de l'ordre de 10 k Ω .cm - 10 M Ω .cm [126]. Pour palier à ce problème il s'agit donc, soit d'augmenter le rapport d'aspect afin d'obtenir un signal plus aisément mesurable (partie 10.2, 10.3), soit de diminuer la taille du gap de façon à obtenir un régime tunnel (partie 12). On pourrait aussi faire de l'ingénierie d'interface, afin de trouver un métal ou une fonctionnalisation de surface permettant de réduire cette résistance d'interface (par exemple 100 Ω .cm entre NiOx et rubrene [127]).

10.2 Réalisation d'OFETs à base de molécules de phthalocyanine

Afin de déterminer les paramètres importants de nos films minces organiques tels que la mobilité, nous avons réalisé des transistors organiques à effet de champ à l'aide d'électrodes métalliques interdigitées. Le rôle d'électrode de grille est joué par le Si (fortement dopé) du substrat, ou bien par une électrode métallique recouverte d'un diélectrique tel que le HSQ [partie 6.2.1]. La longueur du canal est $L = 1.5 \mu m$ et la largeur est de $W = 200 \mu m$ répété 39 fois.

10.2.1 OFETs de CoPc

Dans cette partie, l'échantillon utilisé est tel que dans la figure 10.2. L'électrode de grille est formé par le substrat de Si, isolé par 500 nm de SiO_2 impliquant une capacité par unité de surface de $C_{SiO_2} = 6.9 \cdot 10^{-9} nF/cm^2$. On dépose 80 nm de CoPc à tempé-

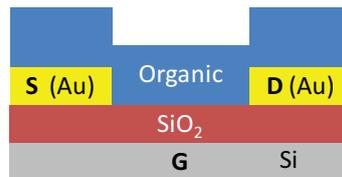


FIGURE 10.2 – Géométrie utilisée pour les OFETs de CoPc : L'électrode de grille est jouée par le Si du substrat

rature ambiante sur les électrodes interdigitées [voir partie 6.2.1]. Les figures 10.3(a) et (b) présentent les courbes de sortie et de transfert du dispositif mesurées à température ambiante, sous vide ($P = 10^{-6}$ mbar) et dans le noir. Les courbes de sortie [Fig. 10.3(a)] indiquent que la saturation n'est pas encore atteinte. On est ainsi dans le régime linéaire. A partir de la courbe de transfert $I_{SD}(V_g)$ [Fig. 10.3(b)] dans le régime linéaire, on peut, grâce à l'équation 1.5 déterminer la valeur de la mobilité. On obtient une mobilité de $\mu_{CoPc} = 2.89 \cdot 10^{-5} cm^2/V.s$ comparable à celle observée dans le cas de NiPc et FePc par Bao et al [96].

On peut noter que ces échantillons sont très sensibles à la lumière [Fig. 10.4]. Ainsi lorsque l'on éclaire l'échantillon à la lumière blanche pendant un temps relativement long (5 mn) on note une augmentation progressive du courant dans les $I(V)$. Lorsque l'échantillon est placé à nouveau dans le noir : on note une diminution progressive de l'intensité du courant dans les courbes $I(V)$. Ce type d'effet est fréquemment rencontré dans

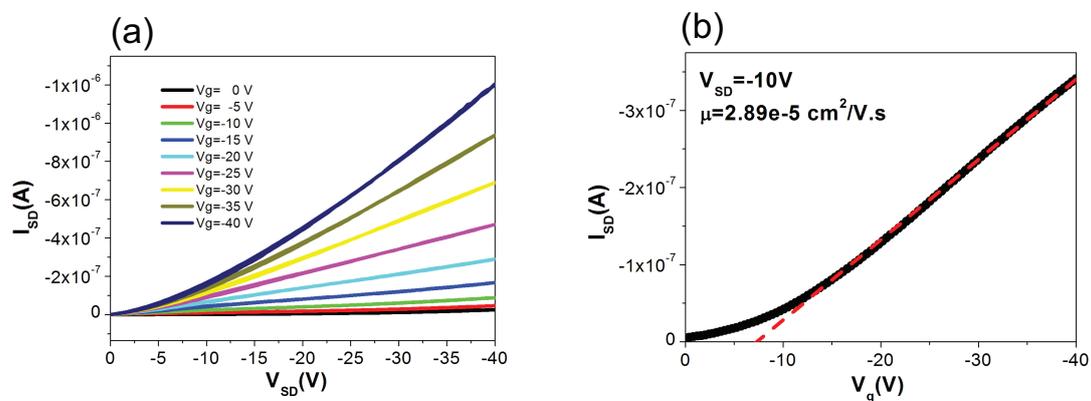


FIGURE 10.3 – (a) Courbe de sortie de l'OFET : $I_{SD}(V_{SD})$ pour différentes valeurs de V_g . (b) Courbe de transfert en régime linéaire : $I_{SD}(V_g)$ pour $V_{SD} = -10$ V. On en déduit une mobilité de $\mu = 2.89 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$

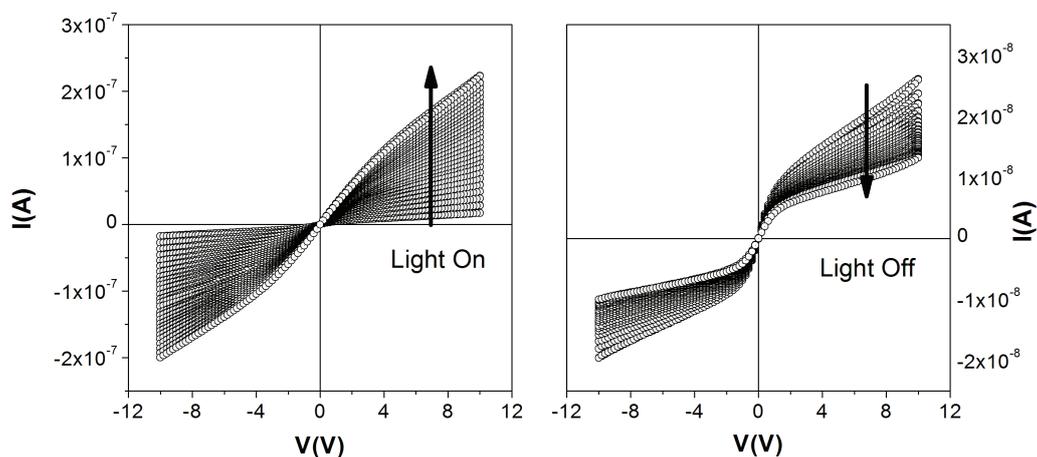


FIGURE 10.4 – Effet de l'éclairage à la lumière blanche sur un OFET de CoPc. (a) L'intensité du courant augmente lorsque l'échantillon est éclairé. (b) L'intensité du courant diminue lorsque l'échantillon est placé dans le noir.

les OFETs. Différents modèles ont été développés pour l'expliquer en prenant en compte les porteurs photo-induits [128].

10.2.2 OFETs de H₂PC

Dans cette partie, l'échantillon utilisé est tel que dans la figure 10.5(a). L'électrode de grille est une piste en Al isolée par 200 nm de HSQ, impliquant une capacité par unité de surface de $C_{HSQ} = 12.8 \cdot 10^{-9} \text{ nF/cm}^2$. On dépose 80 nm de H₂Pc à température ambiante sur les électrodes interdigitées [voir partie 6.2.1]. Les figures 10.3(b), (c) et (d) présentent les courbes de sortie et de transfert (régime linéaire et saturé) du dispositif mesurées à température ambiante, sous vide ($P = 10^{-6}$ mbar) et dans le noir. Par rapport aux

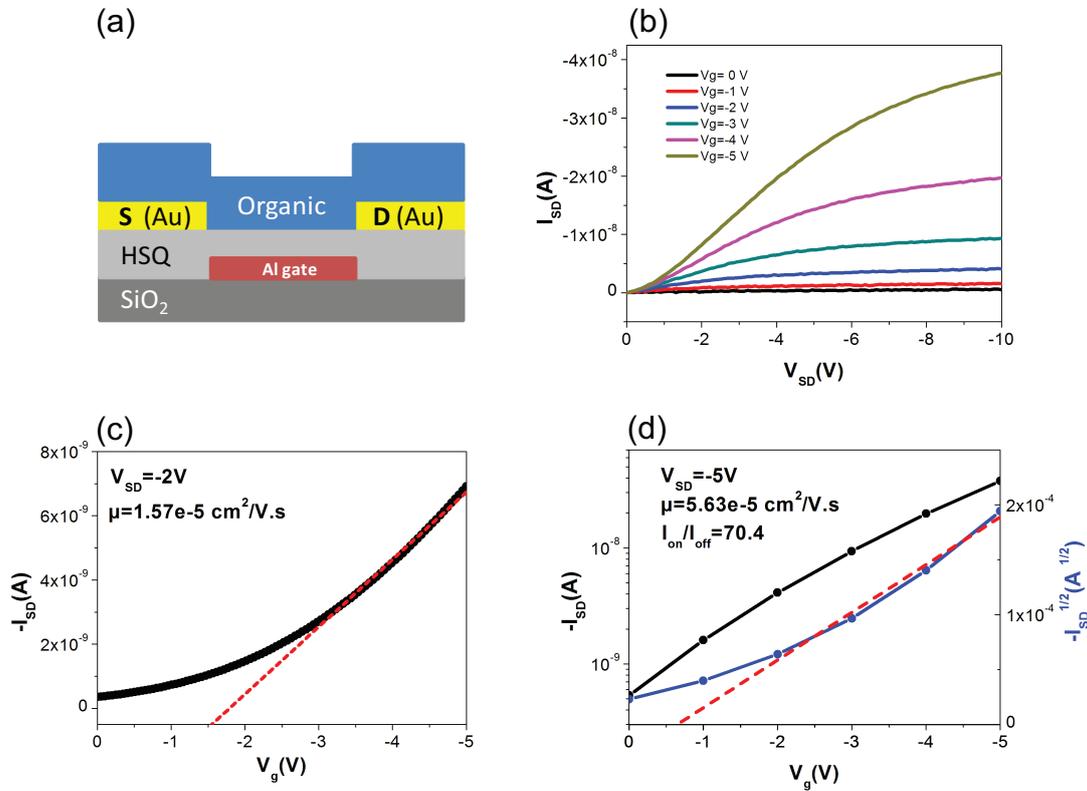


FIGURE 10.5 – (a) Géométrie du système. (b) Courbe de sortie de l'OFET : $I_{SD}(V_{SD})$ pour différentes valeurs de V_g . (c) Courbe de transfert en régime linéaire : $I_{SD}(V_g)$ pour $V_{SD} = -2 \text{ V}$. On en déduit un mobilité de $\mu_{H_2Pc}^{lin} = 1.57 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$ (d) Courbe de transfert en régime (pseudo) saturé : $-I_{SD}(V_g)$ et $-I_{SD}^{1/2}(V_g)$ pour $V_{SD} = -5 \text{ V}$. On en déduit un mobilité de $\mu_{H_2Pc}^{sat} = 5.63 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$

OFET de CoPc on observe un régime de fonctionnement à beaucoup plus basse tension. De plus, on observe un début de saturation. La cause peut être en partie expliquée par le meilleur couplage capacitif entre grille et électrode $C_{HSQ} = 12.8 \cdot 10^{-9} \text{ nF/cm}^2$ tandis

que $C_{SiO_2} = 6.9 \cdot 10^{-9} \text{ nF/cm}^2$. La courbe de transfert [Fig. 10.5(c)] en régime linéaire ($V_{SD} = -2 \text{ V}$) permet d'obtenir une mobilité de $\mu_{H_2Pc}^{lin} = 1.57 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. La racine carrée de la courbe de transfert [Fig. 10.3(d)] en régime quasiment saturé permet aussi d'évaluer la mobilité, grâce à l'équation 1.7. On obtient $\mu_{H_2Pc}^{sat} = 5.63 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V.s}$. La différence entre $\mu_{H_2Pc}^{sat}$ et $\mu_{H_2Pc}^{lin}$ s'explique en accord avec le fait que la mobilité calculée dans le régime saturé est toujours supérieure de 10 % à 30 % à la valeur calculée dans le régime linéaire [28]. L'écart étant plus grand, on peut noter que $\mu_{H_2Pc}^{sat}$ n'est pas calculée pour une vraie saturation (l'écart entre $\mu_{H_2Pc}^{sat}$ et $\mu_{H_2Pc}^{lin}$ reste néanmoins raisonnable). On obtient donc une mobilité du même ordre de grandeur que celle mesurée pour CoPc, beaucoup plus basse que celle mesurée par Bao et al [96] ($1.3 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V.s}$). Ces mobilités sont néanmoins très faibles devant celles mesurées par Boer et al. [129] sur des microcristaux de CuPc et FePc, mobilité atteignant les $0.3 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

La courbe de transfert $-I_{SD}(V_g)$ en régime saturé permet aussi d'obtenir le rapport I_{On}/I_{Off} . On obtient $I_{On}/I_{Off} = 70.4$, que l'on peut comparer à 10^6 , rapport I_{On}/I_{Off} que l'on trouve communément dans les transistors commerciaux.

10.3 Transport dans une géométrie de type nano-tranchée à grand rapport d'aspect

Afin de réaliser des études de transport en fonction de la température, et de sonder des effets plus fondamentaux, on utilise la géométrie nano-tranchée à grand rapport d'aspect [section 6.2.2] ($L=80 \text{ nm}$, $W=10 \text{ }\mu\text{m}$), garantissant un courant mesurable supérieur.

10.3.1 Étude du transport dans un film de H_2Pc

Dans cette partie on étudie le transport en fonction de la température d'un film de 80 nm d'épaisseur de H_2Pc déposé à température ambiante dans une nano-tranchée à grand rapport d'aspect.

La figure 10.6(a) montre l'évolution de la résistance en fonction de la température pour une tension de 5 V . On observe une augmentation rapide de résistance lorsque la température diminue, jusqu'à une température de 150 K . En dessous de cette valeur de température, la résistance sature autour d'une valeur de $1 \cdot 10^8 \text{ }\Omega$. Ainsi, on a deux régions, l'une activée thermiquement, l'autre indépendante de la température. Si l'on trace la conductance en fonction de $1/T$ [Fig. 10.6(b)], on distingue encore mieux ces deux ré-

gions. En écrivant la dépendance en température telle que $G = G_0 \exp(\Delta E/kT)$ [130], on peut déterminer une énergie d'activation thermique $\Delta E = 0.23 \text{ eV}$, pour la région située entre 150 K et 300 K [encart Fig. 10.6(b)]. Le fait que $\Delta E < E_g$ (en général $E_g \sim 2\text{eV}$ pour

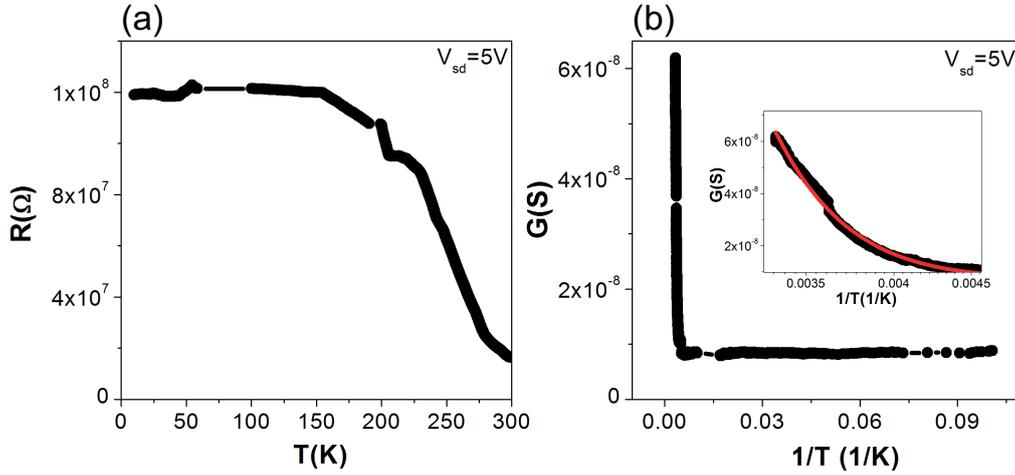


FIGURE 10.6 – H_2Pc déposée à température ambiante dans une nano-tranchée à grand rapport d'aspect [section 6.2.2] (a) Résistance en fonction de la température (b) Conductance en fonction de $1/T$. En insert la partie de la courbe ajustée à l'aide d'une loi d'Arrhenius.

les Pc) implique la présence d'états dans le gap semi-conducteur. Boukari et al [130] observent un comportement assez similaire pour un système de type sandwich Co/ H_2Pc /Py : la conductivité en fonction de la température révèle deux régions correspondant à deux énergies d'activation différentes, attribuées aux régimes de conduction intrinsèque et du semi-conducteur organique. Ainsi, on observe clairement deux régimes de conduction que l'on peut attribuer au régime intrinsèque pour T entre 150 K et 300 K et extrinsèque pour T entre 4.6 K à 150 K. Le fait que l'on observe une variation en $\exp(\Delta E/kT)$ et non en $\exp(-T_0/T)^{1/n+1}$ ($n=1, 2$, ou 3) [voir section 1.2], implique un transport par bande (comme pour un semi-conducteur inorganique ordonné) et non de type "Hopping". Ainsi, on peut dire qu'à l'échelle de notre échantillon on a un bon ordre cristallographique, ceci étant en bon accord avec les images MEB montrant des grains de l'ordre de 100nm et la mesure RX donnant une longueur de cohérence de 40 nm mesurée par [131].

La figure 10.7(a) présente des courbes I(V) pour des températures comprises entre 4.6 K et 300 K. On peut noter que les courbes sont confondues pour les températures de 4.6 K à 150 K. Entre 150 K et 300 K, l'amplitude en courant augmente régulièrement avec la température. Les courbes I(V) sont fortement non-linéaires. Ainsi, pour toutes

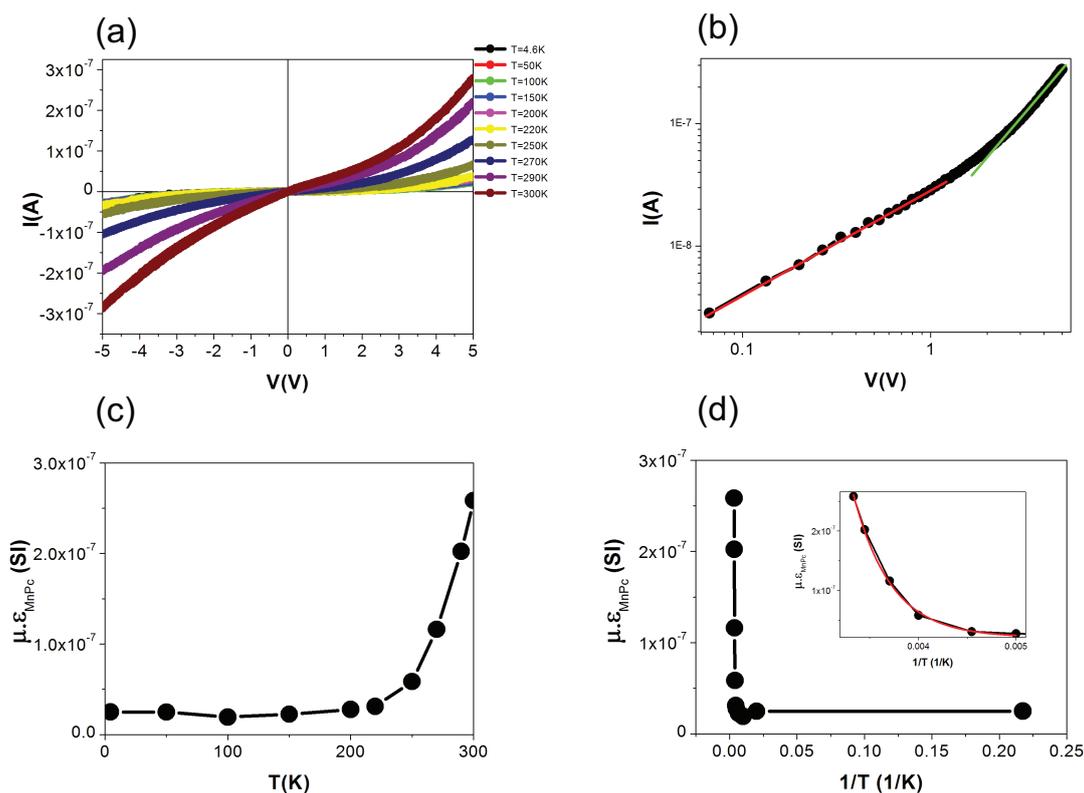


FIGURE 10.7 – H_2Pc déposée à température ambiante dans une nano-tranchée à grand rapport d'aspect. (a) $I(V)$ pour différentes températures. (b) $I(V)$ à 300 K. Pour $V < 1$ V, on observe un comportement ohmique ($I \propto V$), pour $V > 1$ V on observe un comportement quadratique ($I \propto V^2$), signature d'un régime SCLC. (c) $\mu \cdot \epsilon_{MnPC}$ en fonction de la température déterminé à l'aide de la partie SCLC des courbes $I(V)$ de la figure (a). $\mu \cdot \epsilon_{MnPC}$ en fonction de $1/T$. La partie correspondant aux températures comprises entre 200 et 300 K suit une loi d'Arrhenius (en insert)

ces courbes, on observe un comportement linéaire pour $V < 1$ V et quadratique pour $V > 1$ V indiquant un régime de type SCLC (space charge limited current) [Fig.10.7(b)]. En utilisant la formule

$$J = \frac{9}{8} \mu \varepsilon_{MnPc} \varepsilon_0 \frac{V^2}{L^3} \quad (10.1)$$

On peut tracer le produit $\mu \cdot \varepsilon_{MnPc}$ (on ne connaît pas la constante diélectrique ε_{MnPc}) en fonction de la température [Fig.10.7(c)]. La mobilité diminue rapidement avec la température jusqu'à 200 K puis est constante entre 200 K et 4.6 K. Si, l'on trace $\mu \cdot \varepsilon_{MnPc}$ en fonction de $1/T$ [Fig.10.7(d)], la forme de la courbe rappelle celle de la conductance [Fig. 10.6(b)]. L'énergie d'activation déterminée à l'aide de la loi d'Arrhenius [Insert Fig.10.7(d)] correspond à $\Delta E = 0.22$ eV comparable à celle calculée pour la conductance. Ceci montre que l'on est en présence d'un seul type de porteur, en l'occurrence des trous et l'on a $\sigma = p\mu$ (p correspondant à la densité de trous). La décroissance de μ à basse température est fréquemment observée dans les semi-conducteurs organiques en présence de pièges [132].

10.3.2 Étude du transport dans un film de MnPc

Cette partie présente une ébauche d'étude de transport à basse température d'un film de 80 nm d'épaisseur de MnPc déposé à température ambiante dans une nano-tranchée à grand rapport d'aspect. La figure 10.8 présente des courbes $I(V)$ réalisées à différentes températures. On observe que le courant est bloqué jusqu'à 5 V pour ensuite augmenter rapidement. On n'observe pas de régime type SCLC. Les courbes ne se superposent pas comme dans le de H₂Pc [Fig. 10.7(a)]. Ainsi, le régime de conduction de MnPc semble très différent du cas H₂Pc.

Les mesures de magnétoconductance à basse température (avec H parallèle à la jonction)[Fig. 10.9] montrent un comportement Lorentzien. On obtient jusqu'à 15% de MC à fort champ (7T). Ce comportement est non sans rappeler la OMAR [partie 2.4]. Généralement, la OMAR apparaît pour de faibles champs de l'ordre de 100 mT, correspondant à l'ordre de grandeur du champ hyperfin pour beaucoup de systèmes organiques [133]. Des mesures Mössbauer ont montré l'existence de champs hyperfins colossaux pour FePc [134] et FeOETAP [135], systèmes qui sont assez proches de MnPc, laissant penser que le même type de comportement est possible pour notre molécule. Ainsi, le champ hyperfin

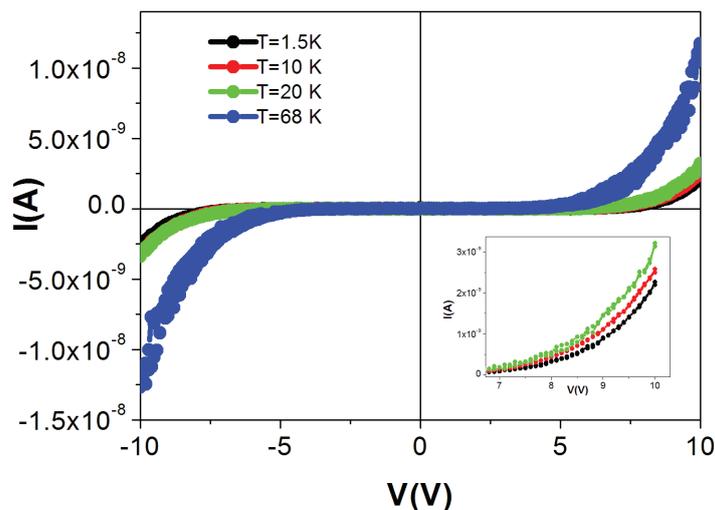


FIGURE 10.8 – $I(V)$ pour différentes T : $MnPc$ déposée à température ambiante dans une nano-tranchée à grand rapport d'aspect [partie 6.2.2]

porté par Mn, pourrait être responsable l'effet de MC à fort champ, via les mécanisme de l'OMAR. Une autre hypothèse est que dans le cadre d'un modèle similaire à la OMAR, le rôle du champ hyperfin est remplacé par le champs d'échange du Mn [136].

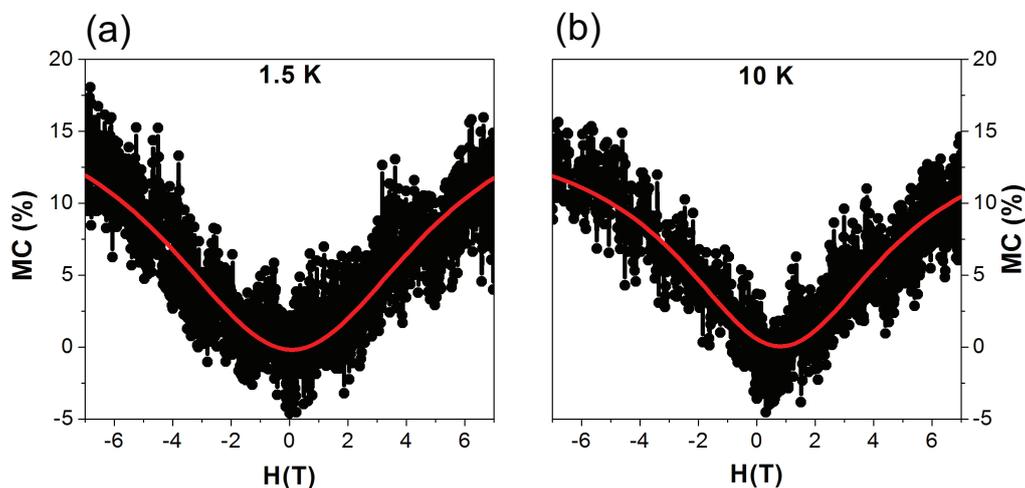


FIGURE 10.9 – $MC(H)$ (a) à $T=1.5K$ (b) à $10K$: $MnPc$ déposée à température ambiante dans une nano-tranchée à grand rapport d'aspect [partie 6.2.2], les courbes sont ajustées avec une fonction Lorentziene

Une autre possibilité vient du fait que $MnPc$ se comporte comme un ferromagnétique à basse température [137, 138], on peut supposer que la MC mesurée soit un effet de

magnétorésistance anisotrope, le bruit de la mesure ne permettant pas d'avoir accès à l'ouverture d'un cycle hystérétique.

Des expériences complémentaires, notamment de la spectrométrie Mössbauer, des mesures SQUID ainsi que des mesures de transport en fonction du champ magnétique couvrant la gamme 1-300 K, permettraient de clarifier la validité de ces hypothèses.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a mis en évidence que la mesure électrique de couches minces organiques n'était pas une démarche triviale. La réalisation d'OFET a permis de mesurer, et de comparer à la littérature, la mobilité de trous pour H₂Pc et CoPc. L'utilisation de nano-tranchées à grand rapport d'aspect a permis de déterminer le mode de transport au sein de H₂Pc, grâce à une étude en fonction de la température. Le même type de mesure sur MnPc a permis de mettre en évidence un effet de magnétorésistance à fort champ, et d'émettre plusieurs hypothèses quant aux causes physiques de ce phénomène. Pour aller plus loin, afin de mesurer le transport à l'échelle moléculaire et ainsi de sonder des effets mésoscopiques, il est nécessaire de réduire dramatiquement la taille des électrodes.

Chapitre 11

Transport dans des nano-contacts métalliques

Afin d'étudier les propriétés de transport dans des dispositifs à molécule unique (ou à quelques molécules) il est nécessaire de bien caractériser le système. Dans un premier temps, on présente une étude d'une jonction Au à basse température. Dans un second temps, on s'intéresse aux jonctions ferromagnétiques.

11.1 Étude de jonction Au à basse température

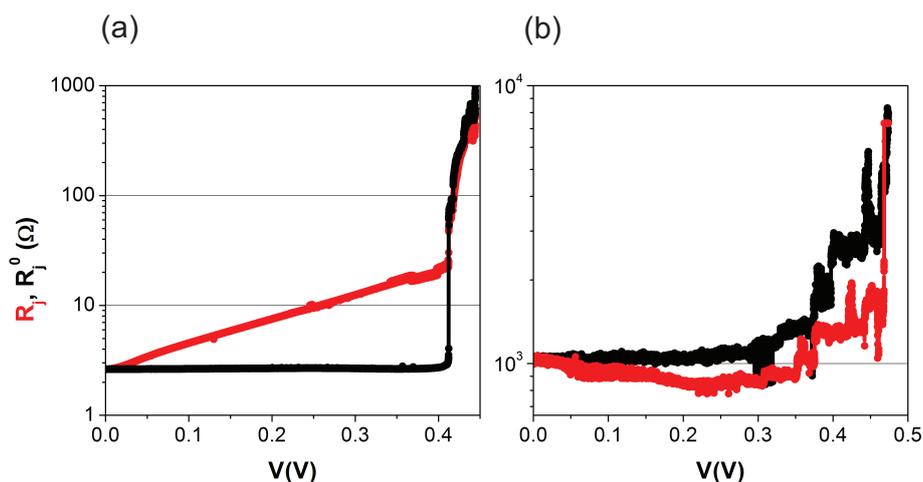


FIGURE 11.1 – Diagrammes d'électromigration à 4.2 K en fonction V (a) de 2.6 Ω à 1000 Ω (b) de 1000 Ω à 10000 Ω : $R_j > R_j^0$ dans la partie correspondant au régime diffusif, ce qui a été identifié comme étant du chauffage, $R_j < R_j^0$ dans la partie correspondant au régime quasi balistique.

Afin de gagner en stabilité et en fiabilité, la procédure d'électromigration ainsi que les mesures peuvent être réalisées à basse température. La figure 11.1 présente le diagramme d'électromigration de la jonction Au à 4.2 K. Celle-ci présente globalement des caractéristiques similaires aux diagrammes d'électromigration à température ambiante [Fig. 11.1(a)]. Si l'on regarde de plus près le régime balistique [Fig. 11.1(b)], on observe une inversion entre R_j et R_j^0 par rapport au régime diffusif. Ainsi $R_j < R_j^0$ dans la partie quasi-balistique tandis que $R_j > R_j^0$ dans la partie diffusif. Si dans le régime diffusif le fait que $R_j > R_j^0$ est imputable au chauffage Joule, dans le cas balistique le phénomène s'inverse $R_j < R_j^0$ semble être énergétiquement activé.

Ce phénomène peut être compris, si les caractéristiques $I(V)$ de l'échantillon deviennent non-linéaires. On s'attend à cela lorsque l'on a création de canaux "tunnel" en parallèle avec les canaux balistiques, et/ou lorsque l'on est en présence d'états localisés impliquant des phénomènes d'effet de résonance.

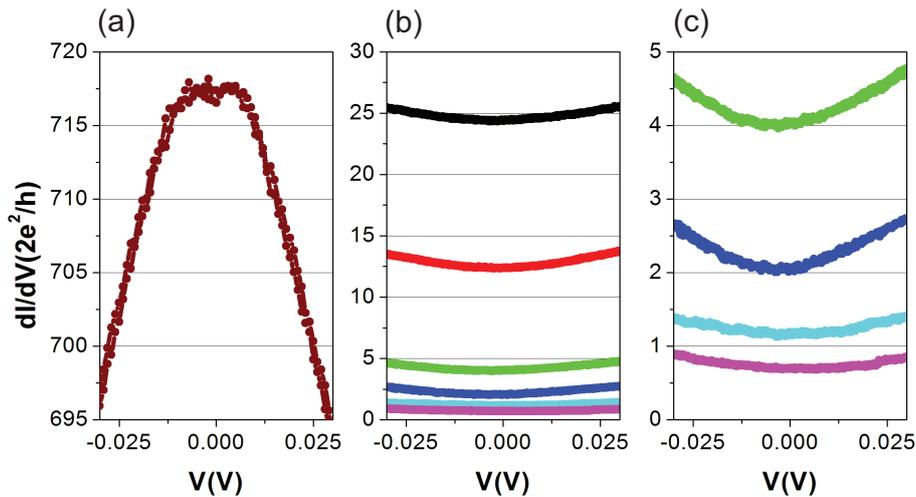


FIGURE 11.2 – dI/dV réalisée à différentes étapes de l'électromigration à 4.2 K pour une jonction Au. (a) Régime diffusif, la conductance (résistance) diminue (augmente) avec la tension : signature de chauffage. (b) Régime quasi-balistique de $25 G_0$ à $0.5 G_0$ (c) Zoom entre $5 G_0$ et $0.5 G_0$.

La figure 11.2 présente des courbes dI/dV réalisées à différentes étapes du processus d'électromigration, dans le régime diffusif [Fig. 11.2(a)] ainsi que dans le régime quasi-balistique [Fig. 11.2(b) et (c)]. Dès l'instant où l'échantillon se trouve dans le régime quasi-balistique les dI/dV montrent des non-linéarités. La figure 11.3(a) présente la conductance normalisée par rapport à $G(0V)$ ($100 \cdot (G - G(0V))/G(0V)$) en fonction de V pour chaque

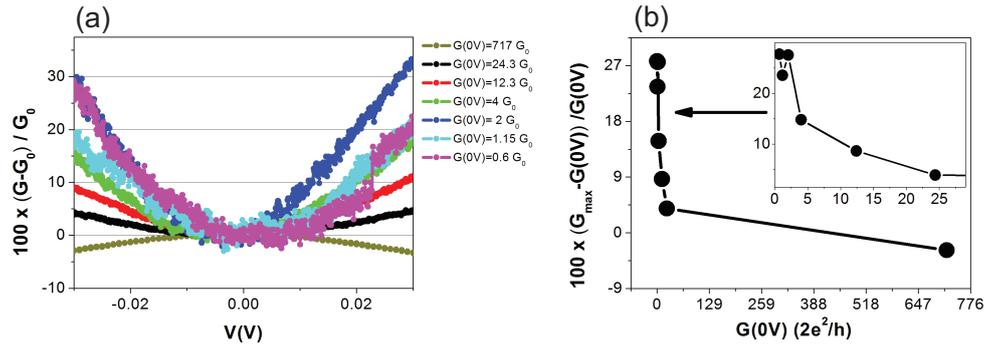


FIGURE 11.3 – $100 \cdot (G - G(0V)) / G(0V)$ (a) en fonction de la tension pour différents $G(0V)$, (b) en fonction de $G(0V)$

courbe de la figure [Fig. 11.2], la figure 11.3(b) représente $(100 \cdot (G_{max} - G(0V)) / G(0V))$ en fonction de $G(0V)$. On observe que, plus la conductance à tension nulle diminue (c'est-à-dire, plus la jonction s'affine) plus l'écart avec un comportement métallique augmente. Ceci va dans le sens de l'ouverture progressive de canaux tunnels, avec la diminution de la section de la jonction.

La figure 11.4, correspondant à un échantillon différent, peut illustrer la présence d'états localisés au sein de la jonction. En effet les non-linéarité [courbe noire figure 11.4], ainsi que les décalages de part et d'autre de zéro des minima des courbes dI/dV , peuvent rappeler le comportement d'une diode tunnel résonante. Ainsi, plus la jonction s'affine plus le transport devient sensible au détail atomique, et une impureté ou une irrégularité dans le réseaux cristallin jouera le rôle de cet état résonant.

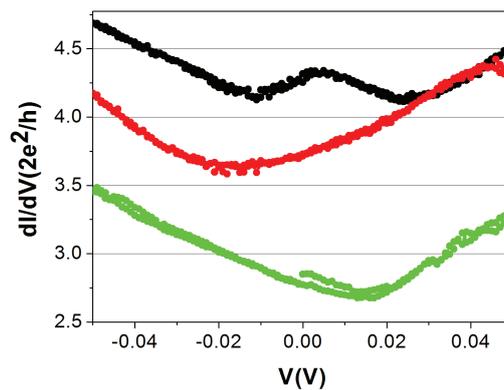


FIGURE 11.4 – dI/dV réalisée à différentes étapes de l'électromigration, proche de G_0 , à 4.2 K pour une jonction Au illustrant la présence d'états résonants

11.2 Étude de jonctions ferromagnétiques

11.2.1 Électromigration à basse température

Dans le cas des métaux ferromagnétiques comme le Co ou le Ni, l'électromigration est plus difficile à réaliser. En effet, le libre parcours moyen des électrons dans ces métaux étant plus petit que dans l'Au, le chauffage Joule est beaucoup plus important lors de la procédure d'électromigration, impliquant une explosion de la jonction [Fig. 11.5] dans la plupart des cas lorsque l'on réalise la procédure d'EM utilisée pour l'Au, avec une constric-

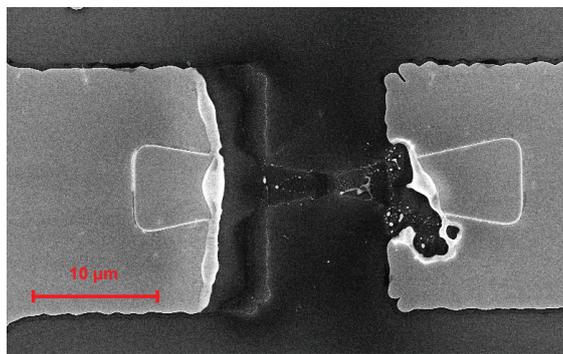


FIGURE 11.5 – *Jonction explosée par chauffage Joule*

tion de 100 nm comme point de départ. Afin d'obtenir des résultats plus satisfaisants il s'agit de partir d'une constriction plus fine. Ainsi, une constriction de 20 Ω explosera à coup sûr, tandis qu'une jonction présentant une résistance de départ supérieure à 100 Ω pourra être électromigrée suivant notre procédure standard [Fig. 11.7]. La grande difficulté est d'obtenir une jonction de l'ordre de 100 Ω . Ceci est quasiment impossible par lithographie électronique, les tailles à atteindre étant de l'ordre de la résolution ultime de l'appareil. Afin d'obtenir la résistance voulue, on réalise des cycles répétés d'électromigration (plutôt migration induite par chauffage dans ce cas) de très petite valeur de résistance ΔR déterminée empiriquement [Fig. 11.6] suivant la gamme de résistance (e.g. de 20 Ω à 30 Ω $\Delta R = 0.5 \Omega$, de 30 Ω à 50 Ω $\Delta R = 1 \Omega$, de 50 Ω à 50 Ω $\Delta R = 5 \Omega$ etc...), en réduisant les pulses de tension à 5 ms afin de minimiser le chauffage. Pour ce faire un programme labWindows a été implémenté en intégrant ces paramètres afin d'automatiser la procédure jusqu'à la résistance souhaitée. La jonction pouvant aussi se refermer la procédure peut prendre jusqu'à quelques heures. Une fois la résistance de la jonction supérieure à 100 Ω la procédure d'électromigration définie dans la partie 7.3 peut être appliquée [Fig. 11.7(a)]. On obtient un comportement relativement similaire au cas de l'Au, mise à part

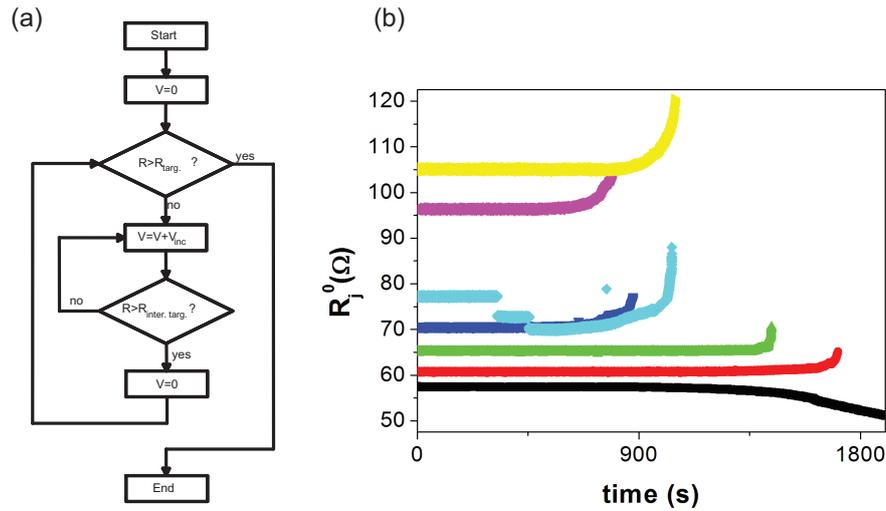


FIGURE 11.6 – Cycles d'électromigration sur une jonction de Ni à 4.2 K, pour atteindre $R_j^0 > 100\Omega$. (a) Algorithme implémenté : $R_{targ.}$ correspondant à la résistance cible à atteindre, $R_{inter.targ.}$ correspondant à des résistances correspondant à une valeur de résistance intermédiaire pour laquelle, l'algorithme est réinitialisé. $R_{inter.targ.}$ est déterminé empiriquement en fonction de R . (b) $R_j^0(t)$ illustrant l'algorithme.

une petite diminution de résistance avant la migration (comportement général avec des jonctions ferromagnétiques) que l'on peut expliquer par un réarrangement atomique local dû au chauffage. La figure 11.7(b) montre le résultats d'une jonction de Ni ouverte par électromigration à 4.2 K.

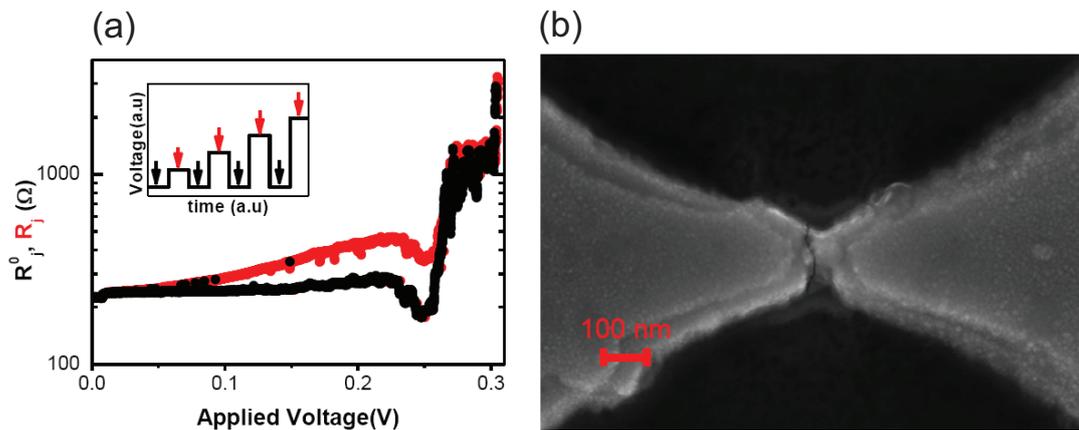


FIGURE 11.7 – (a) Diagramme d'électromigration à 4.2K : $R_j R_j^0$ en fonction de V . (b) Image MEB de la constriction de Ni ouverte par électromigration.

Comme pour le cas de l'or on observe des paliers de conductance [Fig. 11.8], lorsque l'on mesure la conductance à 0 V à l'approche du quantum de conductance (origine du bruit : idem que pour Au), signe que le transport devient quantique.

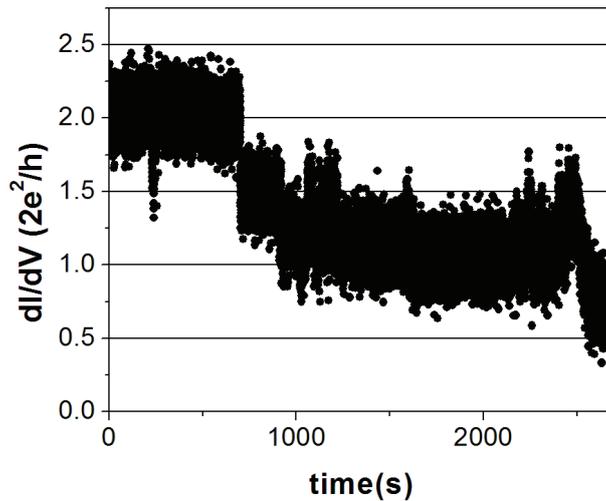


FIGURE 11.8 – Exemple de conductance quantique pour une jonction de Co à basse température

11.2.2 Transport dans des nano-contacts de Nickel

Lorsqu'un échantillon présente une conductance stable à l'échelle de plusieurs dizaines de minutes, on peut réaliser des mesures de transport en fonction de la tension, du champ H et de son angle. Cette condition n'est pas toujours réalisée, impliquant un faible taux d'échantillons effectivement mesurés après la procédure d'électromigration.

11.2.2.1 Transport hors équilibre pour une jonction de $G = 7e^2/h$

La figure 11.9 présente des courbes $dI(V)/dV$ typiques réalisées sur des nanocontacts de Ni ($G(0V) \sim 7e^2/h$) pour différents champs magnétiques [Fig. 11.9(a)] ainsi que pour différents angles d'aimantation de champs magnétiques fixes [Fig. 11.9(b)]. On observe un comportement significativement non-linéaire, avec une forte dépendance à la tension appliquée, non reproductible d'un échantillon à l'autre. Ces courbes rappellent les résultats obtenus par le groupe de D.C. Ralph [68, 139] où les variations en champ magnétique et en angle sont interprétées en terme d'interférence quantique, issue d'un modèle de transport diffusif. Des résonance de type Kondo-Fano [140, 91] peuvent aussi être évoquées pour expliquer les résultats expérimentaux. La grande variabilité dans les données expérimentales publiées, ainsi que mesurées au laboratoire, souligne le fait que les propriétés de transport polarisé en spin sont extrêmement sensibles à l'environnement local de la jonction, et ainsi suggère la présence d'états localisés résonants, dans la constriction. Néanmoins, $7e^2/h$ cor-

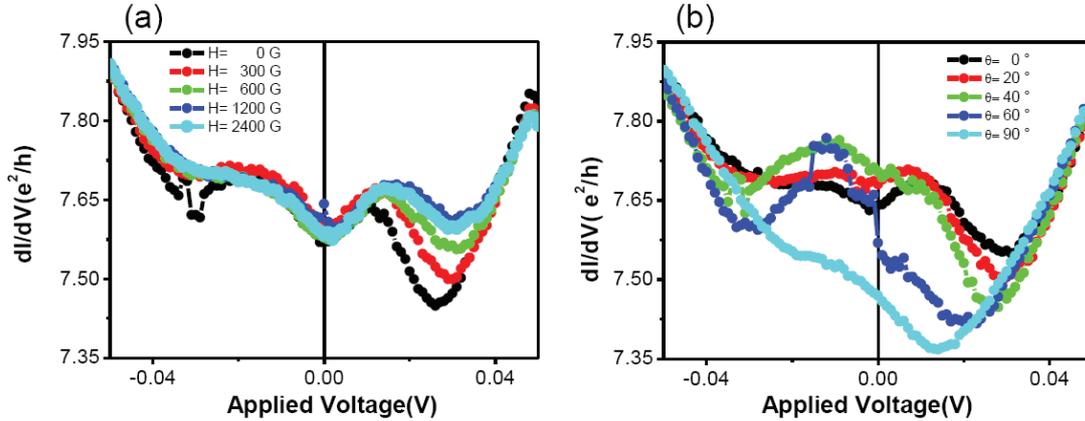


FIGURE 11.9 – (a) dI/dV en fonction de V pour différents champs magnétiques. (b) $dI(V)/dV$ en fonction de V pour différents angles avec un champ magnétique de 1 T.

respond à plusieurs canaux de conduction et donc à une superposition de plusieurs effets, rendant l'interprétation difficile. Il est donc nécessaire de réduire les tailles au maximum afin d'observer un effet plus simple.

11.2.2.2 Signature d'un état résonant dans la magnétorésistance pour un nano-contact de Ni de $G = 1e^2/h$

Afin de mieux comprendre les phénomènes en jeu dans les jonctions ferromagnétiques, on essaie de se placer dans un régime avec un nombre de canaux de conduction minimal, dans l'espoir d'observer un phénomène physique et non pas une superposition de plusieurs phénomènes physiques. Le processus d'électromigration a été réalisé jusqu'à obtenir une conductance de $1G = e^2/h$. Une fois cette valeur atteinte, la conductance est suffisamment stable pour faire varier à la fois le champ magnétique H et la tension DC appliquée V , nous permettant de sonder la possible existence d'états résonants. La figure 11.10 montre les différentes courbes de MR obtenues pour différentes tensions appliquées. La valeur absolue de MR ne dépasse pas 4.5 %, en accord avec l'absence d'effet de magnétostriction [141] et confirme la stabilité mécanique de la jonction. La non-uniformité dans la forme ainsi que le bruit du signal magnétorésistif sont attendus et consistent avec de telles constriction de taille atomique [68, 22, 21]. On observe que le signe de la MR dépend de la tension appliquée.

On observe une dépendance du signe de la magnétorésistance en fonction de la tension appliquée. Ainsi pour 0 V, +10 mV, +50 mV on a un signe négatif, tandis que pour

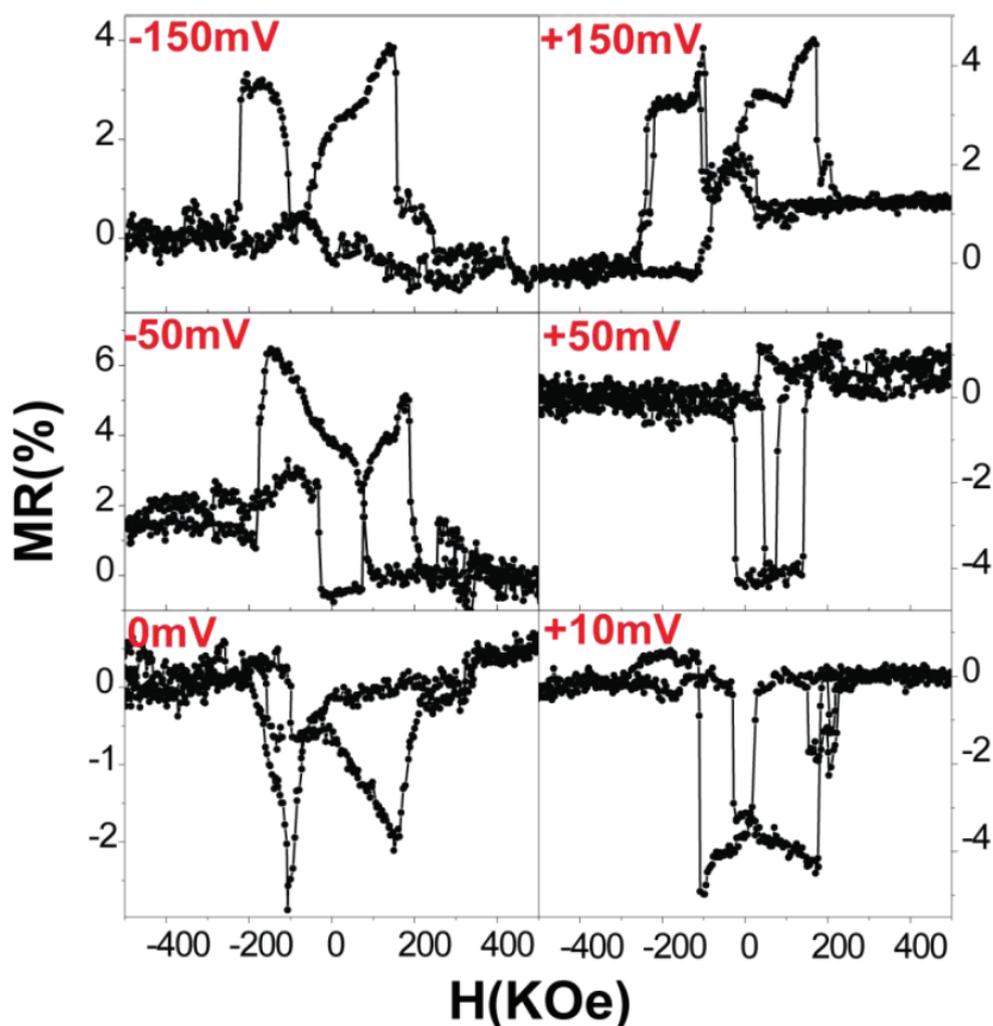


FIGURE 11.10 – Courbes de MR réalisées pour différents voltages DC appliqués.

+150 mV, -50 mV, -150 mV la magnétorésistance est positive.

Un tel comportement a déjà été observé précédemment dans des systèmes de type jonction tunnel électrodeposée Ni/NiO/Co [142], où le passage de courant a été estimé à des filaments de quelques nanomètres. Le mécanisme proposé est que le changement de signe de la polarisation de spin des électrons de conduction est dû à un effet tunnel résonant via des états localisés [34]. On se propose d'analyser nos résultats dans ce cadre-ci, en considérant que dans de tels systèmes de taille atomique, un défaut, une impureté de surface, les centres diffusifs, ou quelques atomes d'oxyde peuvent être la source de ces états résonants [21].

L'inversion de magnétorésistance observée dans nos mesures peut être qualitativement

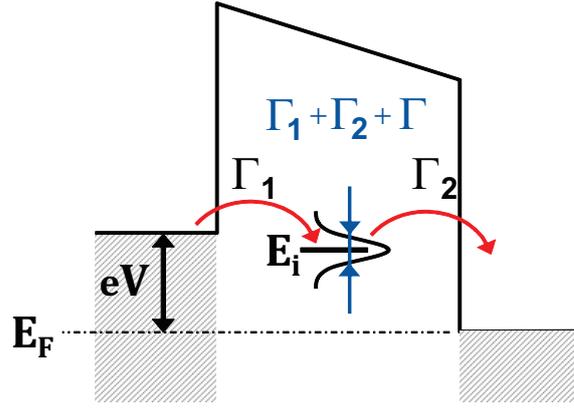


FIGURE 11.11 – Schéma de Principe d'effet tunnel 1D à travers un état résonant.

comprise à l'aide d'un modèle simple unidimensionnel d'effet tunnel résonant via un état d'impureté, en ajoutant de la diffusion inélastique [34]. Dans ce modèle [Fig. 11.11] la conductance différentielle par canal de spin est donnée pour une énergie E par :

$$G = \frac{4e^2}{h} \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(E - E_i)^2 + (\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma)^2} \quad (11.1)$$

où E_i est l'énergie de l'état résonant. L'élargissement total de l'état résonant $\Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma$ se décompose comme la somme des taux de fuites Γ_1/h et Γ_2/h d'un électron de l'état résonant vers l'électrode de gauche et de droite. On rajoute le terme Γ/h indépendant du spin, correspondant aux diffusions inélastiques causées par le couplage de cet état résonant avec un autre degré de liberté du système tel que les interactions électrons-électrons ou électrons-phonons. On suppose pour des raisons de simplicité que $\Gamma_1 \propto \rho_1 \cdot \exp(-2\kappa x)$ et $\Gamma_2 \propto \rho_2 \cdot \exp(-2\kappa(d-x))$, avec ρ_1 et ρ_2 respectivement les densités d'état des électrodes de droite et de gauche, κ la constante d'atténuation et x la position de l'impureté dans la barrière énergétique d'épaisseur d . La dépendance en spin du système est introduite grâce à la polarisation de spin : $P_{1,2} = (\rho_{1,2}^\uparrow - \rho_{1,2}^\downarrow) / (\rho_{1,2}^\uparrow + \rho_{1,2}^\downarrow)$, où les indices 1 et 2 se réfèrent aux électrodes de gauche et de droite, et les flèches au spin des électrons.

Comme le transport se fait entre deux contacts ferromagnétiques, on peut définir la magnétorésistance tunnel :

$$TMR = \frac{G_{AP} - G_P}{G_{AP} + G_P} \quad (11.2)$$

où G_{AP} et G_P sont respectivement les conductances pour une configuration anti-parallèle et parallèle. Après intégration de l'équation (11.1) telle que $G(V) = \int_{E_F}^{E_F+eV} G(E) dE$, on peut déduire la TMR en utilisant l'équation (11.2).

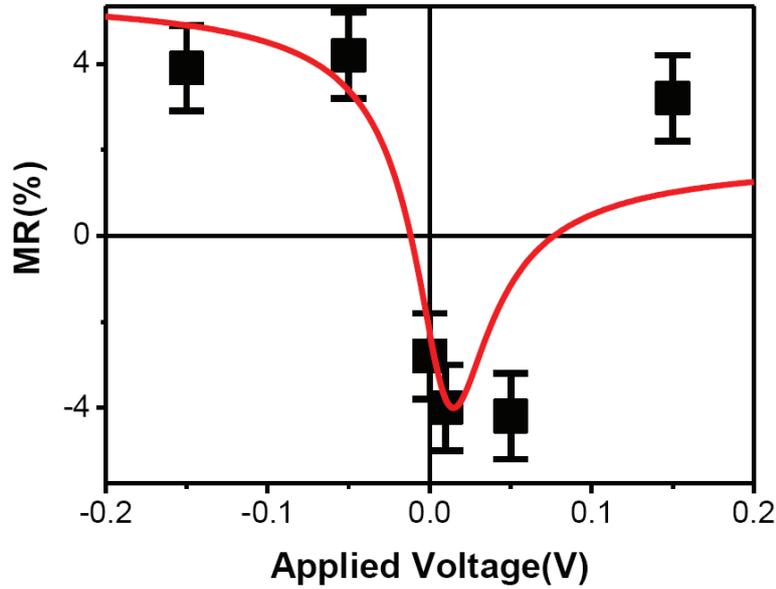


FIGURE 11.12 – *MR en fonction du voltage appliqué. Les carré noir représente les valeurs expérimentales avec les bars d'erreurs. La ligne rouge est le résultats du modèle théorique 1D avec les paramètres : $E_i=10$ meV, $\Gamma=7$ meV, $\Gamma_1^\uparrow=3.32$ meV, $\Gamma_1^\downarrow=1.67$ meV, $\Gamma_2^\uparrow=0.33$ meV, $\Gamma_2^\downarrow=0.16$ meV, $P_1=P_2=33\%$*

La figure 11.12 montre la comparaison entre expérience et théorie de la variation de magnétorésistance en fonction de la tension DC. Le modèle 1D rend compte à la fois de la tendance générale ainsi que du changement de signe.

Nos résultats renforcent le concept d'effets de résonance dans les jonctions atomiques. L'analogie frappante entre les données de la figure 11.12 et des mesures effectuées sur des nanofils de Ni/NiO/Co [34] suggère que, dans de tels systèmes de taille atomique, des impuretés de surface, des dopants, des structures désordonnées, ou encore des état de pointes [143, 143] sont des candidats possibles à l'origine des états résonants. Nous pouvons aussi imaginer qu'un tel modèle de résonance peut être étendu à des contacts plus conducteurs [Fig. 11.9], en gardant à l'esprit qu'un tel modèle présenté peut aussi être appliqué à la diffusion cohérente dans le transport balistique à travers une constriction atomique.

En résumé, nos résultats soutiennent le modèle de TMR via un état résonant fournissant le chemin de conduction. Comme illustré dans [144], l'effet tunnel résonant peut entraîner une dispersion statistique significative du comportement magnétorésistif observé [62, 63, 21, 22], et peut expliquer les résultats très différents obtenus sur les nano-contacts magnétiques. Minimiser ces effets devrait être pris en compte pour la réalisation de dis-

positifs de spintronique ultra miniaturisées.

Conclusion du Chapitre

Ce chapitre a permis de mettre en évidence les propriétés de transport de nano-contacts métalliques réalisés par électromigration. Les mesures dI/dV effectuées sur des jonctions en Au, montrent des non linéarités correspondant à la création de canaux tunnels en parallèle avec les canaux balistiques, et/ou à la présence d'états localisés. Les mesures de magnéto-résistance ont permis de mettre en évidence l'existence d'états résonants au sein de la constriction, pouvant expliquer la grande variété des comportements magnéto-résistifs observés sur les nano-contacts magnétiques. Il est primordial de garder à l'esprit ce type de propriétés lors de la réalisation de dispositifs à molécule unique.

Chapitre 12

Transport à travers une molécule unique de CoPc

Cette partie correspond à la réalisation concrète d'un dispositif d'électronique moléculaire. Le système consiste en des électrodes [partie 6.2] d'Au recouvertes de molécules de CoPc déposées sous UHV [partie 8]. L'échantillon est ensuite inséré dans un cryostat à circulation d'He, maintenu à 6K. On réalise l'électromigration jusqu'à obtenir un échantillon présentant une conductance très stable de l'ordre de $0.2 G_0$. Cette valeur de conductance correspond à l'ordre de grandeur de la conductance mesuré sur une molécule unique de phthalocyanine déposé sur un substrat métallique par Takács et al. [100] à l'aide d'un contact réalisé par une pointe STM. Ainsi, à partir de là, on peut raisonnablement penser que nos mesures de transport sont réalisés à travers une molécule unique de CoPc.

12.1 Régime de blocage de Coulomb

Les formes de la courbe $I(V)$ ainsi que de sa dérivée $dI(V)/dV$ à 6K [Fig. 12.1] suggèrent fortement un régime de blocage de Coulomb [partie 3.3.1], avec une énergie de charge correspondante de l'ordre de $E_c = 0.050 eV$. Les sous-structures dans les $dI(V)/dV$ correspondent au fait que l'on soit dans un régime cohérent où les événements de type co-tunneling sont autorisés dans l'échelle de temps donnée par l'incertitude d'Heisenberg. Ce régime de blocage de Coulomb est confirmé par l'étude en température où l'on observe une augmentation de la conductance et un lissage des structures à faible tension appliquée lorsque l'on augmente la température [Fig. 12.2], signe que l'énergie thermique surpasse l'énergie de répulsion coulombienne.

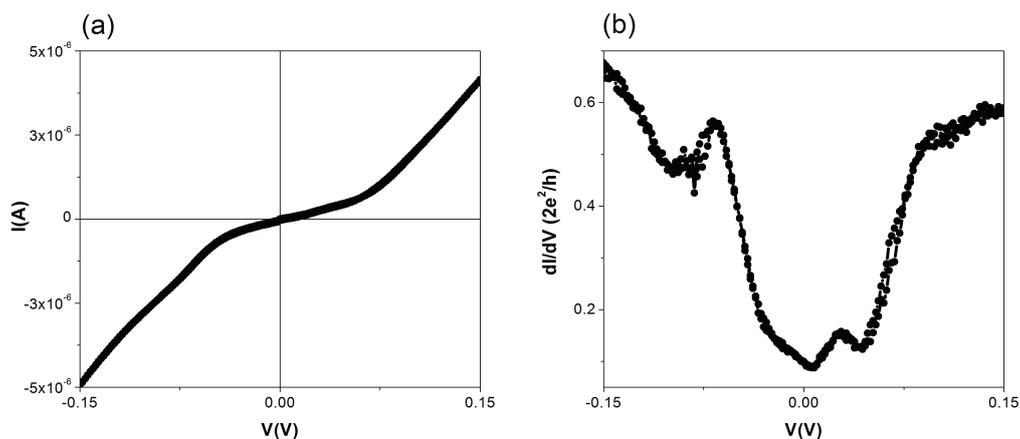


FIGURE 12.1 – (a) $I(V)$ (b) $dI(V)/dV$ d'une molécule unique de CoPc, ces deux courbes suggèrent un régime de blocage de Coulomb.

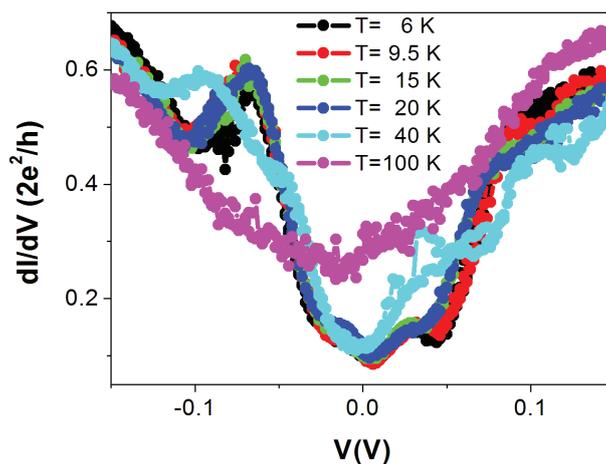


FIGURE 12.2 – Dépendance en Température de $dI(V)/dV$: lissage des structures à faible tension appliquée lorsque l'on augmente la température.

12.2 Régime Kondo

Après un réchauffage jusqu'à température ambiante, le même échantillon que dans la partie précédente [partie 12.1] est à nouveau refroidi à 6K. On observe cette fois-ci une résonance à tension nulle dans les courbes de conductance différentielle. La figure 12.3 présente l'étude en fonction de la température de cet échantillon. L'amplitude de la résonance diminue lorsque que température augmente, ce qui rappelle fortement une résonance Kondo [voir partie 3.3.2]. La figure 12.4 présente un ajustement de nos

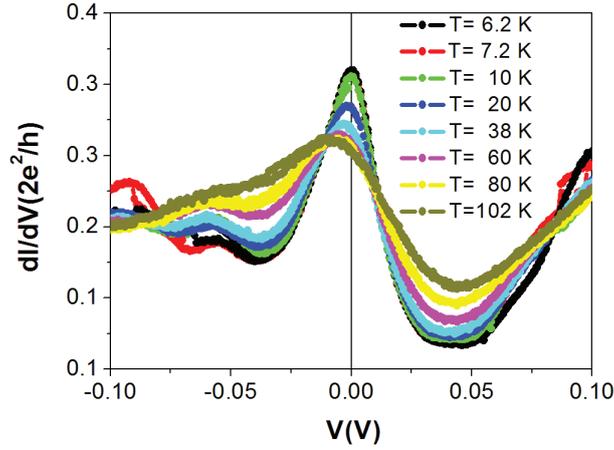


FIGURE 12.3 – $dI(V)/dV$ en fonction de V à travers une molécule de CoPc. On observe une résonance à tension nulle qui décroît lorsque la température augmente en se décalant légèrement sur la gauche du spectre, signature d'une résonance Kondo.

valeurs expérimentales de conductance à 0V en fonction de la température avec la formule empirique de Goldhaber-Gordon [88] [partie 3.3.2] :

$$G(T) = \frac{G_0}{(1 + (2^{1/s} - 1)(T/T_K)^2)^s} + G_c \quad (12.1)$$

Nos données présentent un bon accord avec cette formule. La décroissance logarithmique est fidèlement reproduite, il manque néanmoins les points expérimentaux décrivant le régime de liquide de Fermi, températures inaccessibles à notre cryostat. Ainsi, grâce à cet ajustement on obtient une température Kondo pour notre système de $T_K = 126 K$. Si l'on se concentre sur le transport hors équilibre sur la figure 12.3, on observe une asymétrie assez prononcée dans la résonance. Ceci peut être dû à des interférences quantiques entre le processus Kondo et le processus non Kondo (par exemple du tunneling direct) pouvant modifier la résonance observée dans les spectres $dI(V)/dV$. Il en résulte des résonances de type Fano (interférence entre continuum et états localisés) [voir annexe D] [90, 89] [91] :

$$\frac{dI}{dV} \propto \frac{(\varepsilon' + q)^2}{1 + \varepsilon'^2}, \quad \varepsilon' = \frac{eV - \varepsilon_r}{\Gamma/2} \quad (12.2)$$

q est un paramètre de forme phénoménologique, ε_r est l'énergie de la résonance, Γ est la largeur de la résonance (FWHM). La figure 12.5 montre l'ajustement des courbes de la figure 12.3 pour chaque température avec le modèle de résonance Fano. On observe un très

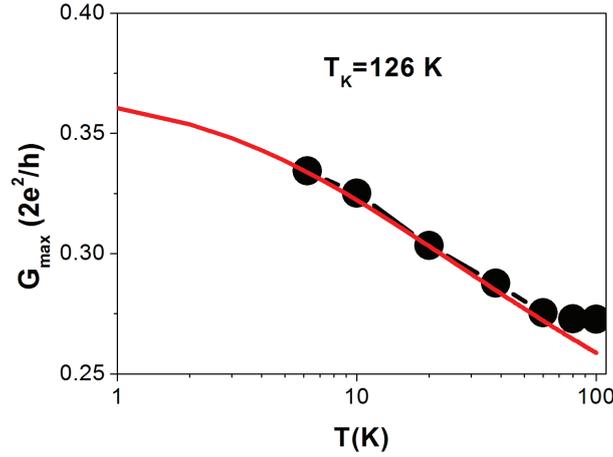


FIGURE 12.4 – Conductance à 0V en fonction de la température. En noir : points expérimentaux, en rouge : ajustement à l'aide de la formule de Goldhaber-Gordon [88]. On obtient une température Kondo de $T=126$ K.

bon accord avec les courbes expérimentales. A partir de ces ajustements on peut extraire le paramètre Γ , qui correspond à la largeur à mi-hauteur (FWHM) des pics. On peut relier la température de Kondo T_K grâce à la relation suivante [89].

$$FWHM = 2\sqrt{(\pi k_B T)^2 + 2(k_B T_K)^2} \quad (12.3)$$

La figure 12.6 présente la FWHM issue des résonances Fano en fonction de la température ainsi que son ajustement à l'aide de l'équation 12.3. A partir de celui-ci on obtient une température Kondo de $T_K = 130$ K, ce qui est en bon accord avec la température obtenue avec la formule de Goldhaber-Gordon, sachant que cette méthode a tendance à surestimer la valeur de T_K [145].

L'étude d'un tel échantillon en fonction du champ magnétique afin d'observer le doublement du pic de résonance c'est à dire l'effet Zeeman n'est pas possible. Ainsi le champ critique nécessaire pour l'observation de la séparation de la résonance Kondo est $B_c \sim 0.5T_K$ [92] [voir partie 3.3.2], ce qui impliquerait un champ magnétique minimum (avec $T_K = 126$ K) de 63 T. Ce type de champ est totalement inaccessible avec le type d'équipement dont dispose le laboratoire (champ maximum 9 T).

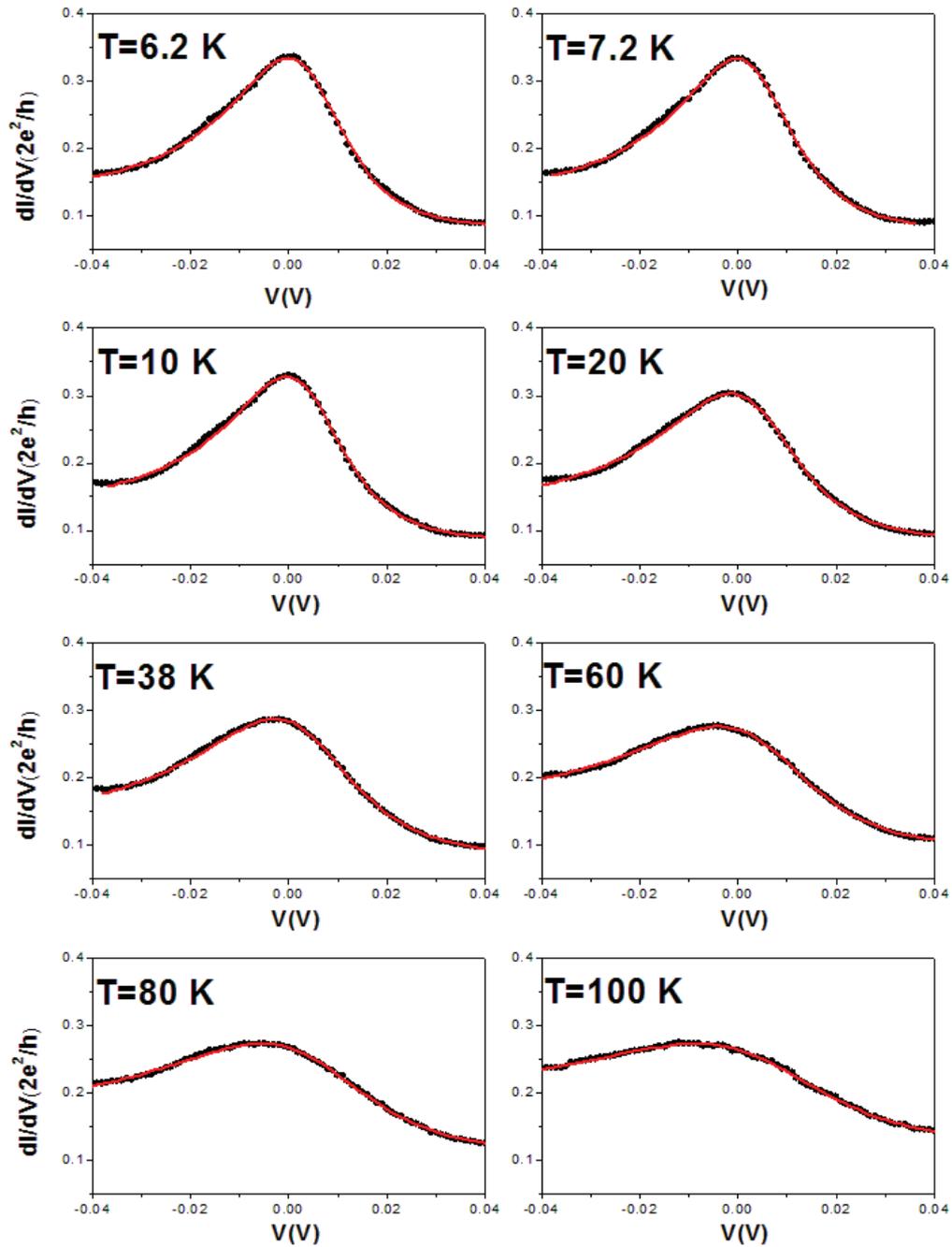


FIGURE 12.5 – Ajustement des courbes de la figure 12.3 avec un modèle de résonance Fano. On observe des interférences quantiques entre effet Kondo et effet tunnel direct.

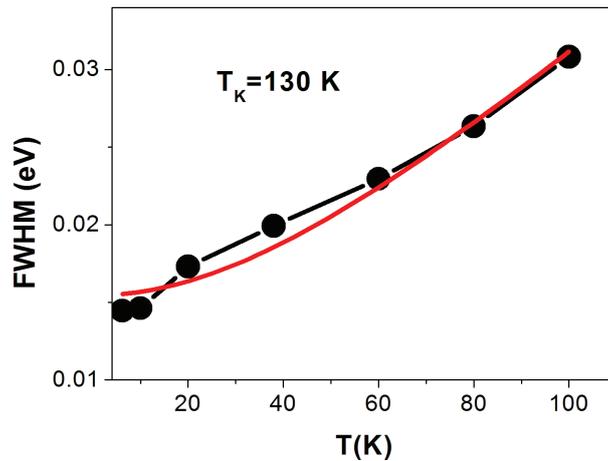


FIGURE 12.6 – *FWHM issue des résonances Fano en fonction de la température, en noir : points expérimentaux, en rouge : l'ajustement avec l'équation 12.3*

12.3 Discussion

Si l'on considère notre système comme étant une boîte quantique (ici jouée par une molécule de CoPc, la charge est délocalisée sur toute la molécule), on peut émettre l'hypothèse que la différence entre les mesures des figures 12.2 et 12.3 correspond à l'ajout d'un électron dans la boîte quantique. En effet, on a vu dans la partie 3.3.2 qu'une des conditions pour observer l'effet Kondo est une impureté de spin $1/2$. Il suffit donc qu'un nombre impair d'électrons soit dans la boîte pour satisfaire cette condition. L'ajout d'une grille [Fig. 3.13] [82] permet d'ajouter un par un des électrons dans une boîte quantique et ainsi d'observer l'alternance blocage de coulomb ($S=0$, nombre pair d'électrons) et effet Kondo ($S=1/2$, nombre impair d'électrons). Malheureusement, l'équipement nécessaire à l'élaboration d'une grille de qualité (évaporateur d'Aluminium à 77 K), compatible avec l'électronique moléculaire, n'étant pas disponible, on ne dispose pas d'étude en fonction de la tension de grille. Il est néanmoins raisonnable de penser que la figure 12.2 correspond à un nombre pair d'électrons impliquant un blocage de Coulomb, tandis la figure 12.3 correspond à un nombre impair impliquant de l'effet Kondo (dans un régime où le cotunneling de conduction est possible).

Une autre explication possible est que l'effet Kondo ait pour origine le spin $1/2$ porté par l'atome de Co. Dans ce cas, intuitivement la position de la molécule entre les électrodes joue un rôle primordial. Ainsi, la figure 12.7 représente quelques positions idéalisées de molécules entre deux électrodes. On peut raisonnablement penser que l'observation d'un

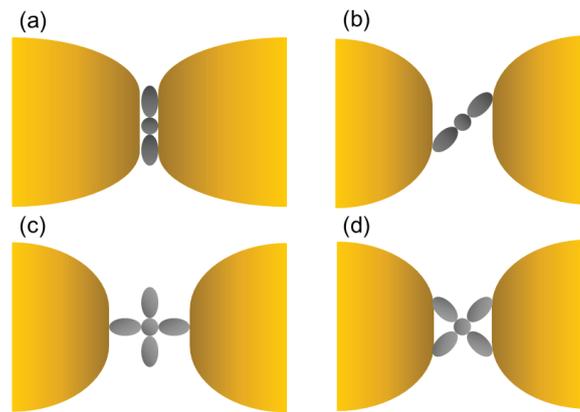


FIGURE 12.7 – Schéma de quelques positions possible de la molécules de CoPc entre les deux électrodes d’Au

effet Kondo sera réalisée dans une géométrie telle que dans la figure 12.7(a) afin de sonder l’atome de Co. Ainsi, les observations de résonance Kondo effectuées par Zhao et al. [14] à l’aide d’une pointe STM sur des molécules uniques de CoPc déshydrogénées déposées sur des terrasses d’Au monocristalin, ainsi que des molécules uniques de CoPc partiellement déshydrogénées déposées sur des marches atomiques d’Au [105] vont dans ce sens. La déshydrogénation correspond à la suppression des atomes d’hydrogène au niveau des lobes de la molécule (d-CoPc), ce qui a pour effet de la distordre. Si l’on compare le système

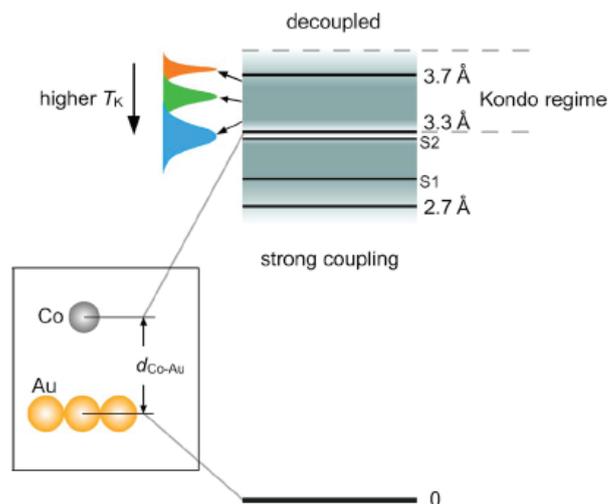


FIGURE 12.8 – Distance Co/Au pour lequel le régime Kondo apparaît pour d-CoPc [105]

d-CoPc sur Au avec le système CoPc sur Au on voit l’apparition d’un pic dans la DOS à E_F pour la d-CoPc corrélé à un changement de distance entre Co/Au [14] relié au couplage

d'échange entre l'état magnétique localisé et les électrons de conduction (3 \AA pour CoPc et 3.8 \AA pour d-CoPc). L'effet de la marche monoatomique [105] revient aussi à distordre la molécule, et permet aussi un changement de distance entre Co/Au, rendant possible l'identification de la plage d'espacement Co/Au pour laquelle on observe effectivement de l'effet Kondo [Fig. 12.8] et la variation de T_K de 150 à 550K. Le fait d'avoir une molécule distordue correspond vraisemblablement à notre situation où l'on n'a aucun contrôle sur la morphologie des électrodes. De plus, dans le cas du STM, la densité d'état Kondo reste accrochée au niveau de Fermi de la surface métallique alors que la pointe STM agit uniquement comme une sonde. Dans notre cas on doit plutôt considérer la résonance comme la convolution des effets dus à chacune des électrodes. Ainsi, le couplage entre la molécule et chacune des électrodes rend la situation beaucoup plus complexe que dans le cas du STM.

Conclusion du chapitre

Ce chapitre a permis d'observer les phénomènes de blocages de Coulomb et effet Kondo lors de l'étude du transport à travers une molécule unique de CoPc. L'effet Kondo observé peut correspondre à deux causes. La première cause possible correspond à une molécule jouant le rôle de boîte quantique en ayant une charge délocalisée sur toute la molécule, où l'on peut rajouter un électron l'un après l'autre en surpassant l'énergie de charge. Si l'on a un régime de transport où le co-tunneling est possible, il suffit d'un nombre impair d'électrons dans la boîte pour observer de l'effet Kondo. Ainsi l'on peut passer aisément d'un régime de blocage de Coulomb à un régime Kondo en rajoutant un électron dans le système. La deuxième cause possible correspond au spin $1/2$ porté par l'atome central de Co, qui en fonction de sa distance avec une surface d'Au montre de l'effet Kondo ou non. Ce phénomène correspond plutôt à un effet de type mécanique pour passer du régime de blocage de Coulomb au régime Kondo. Afin de déterminer la véritable cause de l'effet Kondo dans nos échantillons, une électrode de grille est indispensable. La réalisation du même type d'échantillon comprenant des électrodes ferromagnétiques, constitue l'étape suivante pour la réalisation d'une vanne de spin moléculaire.

Conclusion et perspectives

Dans le cadre de recherches concernant la spintronique organique, cette thèse a consisté en des études préliminaires à l'intégration de couches minces ou molécules uniques de phthalocyanine dans des dispositifs d'électronique de spin.

L'étude de la morphologie de couches minces de phthalocyanine en fonction de différents paramètres de croissance a permis de choisir une géométrie de mesure de transport adaptée. Ainsi, nous avons choisi une géométrie de mesure latérale où les électrodes sont définies avant de déposer les molécules.

A travers des mesures de spectroscopie d'absorption des rayons X et Dichroïsme Magnétique Circulaire des rayons X, on a étudié *in-situ* l'interface entre un substrat métallique (Cu(001), Co(001)) et les premières monocouches de phthalocyanine de Manganèse (MnPc). On a montré que pour le cas MnPc/Co on obtient une interface magnétiquement active due au couplage entre molécules et substrats, et on a discuté l'impact sur le transport polarisé en spin. Finalement, la compréhension de l'interface ferromagnétique/molécules organiques offre un énorme potentiel pour contrôler le signe de la polarisation de spin de cette interface, permettant d'injecter efficacement un courant polarisé dans la couche organique. Outre l'utilisation de techniques locales [11, 102], le transport à travers les défauts dans les films moléculaires [130] domine, faisant disparaître tout effet lié à l'interface. Afin de réaliser des dispositifs de spintronique fiables à l'aide de moyens simples de lithographie, il est nécessaire de réaliser des couches moléculaires homogènes, libres de tout défaut, sur des distances supérieures à la dizaine de nm. Un effort important est à fournir quant à la croissance de ce type de matériaux.

La réalisation de transistors à effet de champ ainsi que les mesures à l'aide de nano-tranchées à grand rapport d'aspect, ont permis d'observer/vérifier les caractéristiques de transport pour H₂Pc, CoPc et MnPc, dans un régime de transport diffusif. On a observé un effet de magnétorésistance à fort champ pour un film de MnPc, pouvant être expli-

qué par la possible interaction entre le spin des porteurs et un champ local (hyperfine ou d'échange). Une étude complète à basse température de magnétorésistance, couplée à une étude SQUID, de MnPc entre des électrodes d'Au est souhaitable, afin de tester si nos hypothèses sont valides.

Afin d'aller plus loin, et sonder localement une (ou quelques) molécules, un gros effort a été réalisé pour la mise au point d'un système permettant l'électromigration. L'électronique de contrôle consiste principalement en une boucle rapide de rétroaction à quatre terminaux, permettant de contrôler le voltage à travers la jonction. Cette technique est fiable et permet une observation directe des changements de régime de conduction (diffusif, balistique, tunnel) lors du processus d'électromigration. En prenant comme référence des contacts d'Au, on a étudié le magnéto-transport dans des constriction de Ni dans un régime quasi-balistique. Nos résultats suggèrent la présence d'états résonants dans le canal balistique pouvant inverser le signe de la magnétorésistance. L'effet tunnel résonant peut entraîner une dispersion statistique significative du comportement magnétorésistif observé, et peut expliquer les résultats très différents obtenus sur les nano-contacts magnétiques. Minimiser ces effets devrait être pris en compte pour la réalisation de dispositifs de spintronique ultra miniaturisés, tels qu'une vanne de spin à une molécule.

L'étude d'un système moléculaire (Au-CoPc-Au) a pu être réalisée, mettant en évidence à basse température des effets quantiques de type blocage de Coulomb et effet Kondo. Cet effet Kondo peut avoir deux causes. La première cause possible correspond au fait que dans un régime où le co-tunneling est possible (fort couplage entre les électrodes), la molécule joue le rôle de boîte quantique dans laquelle l'ajout d'un électron fait passer d'un état Kondo pour un nombre d'électrons impair à un état de blocage de coulomb pour un nombre d'électrons pair. La deuxième possibilité correspond à l'écrantage par les électrons de conduction du spin 1/2 porté par l'atome central de Co au centre de la molécule de CoPc. La présence d'une électrode de grille permettrait de trancher rapidement. En effet dans le cas où la molécule se comporte comme une boîte quantique, l'ajout d'une grille nous permettrait d'observer des oscillations dans les courbes $dI/dV(V_g)$ entre crête Kondo et vallée de blocage de Coulomb. Ainsi, l'élaboration d'une grille d'Al [145] est fondamentale pour la réalisation de dispositifs d'électronique moléculaire, afin d'être définitif sur le régime de transport. On peut envisager la réalisation de dispositifs à molécule unique de type ferromagnétique/CoPc/ferromagnétique. Néanmoins, au regard des expériences réalisées, l'importance des phénomènes de résonance liés à la présence d'états localisés

tant sur les électrodes de Ni que sur le système Au-CoPc-Au, montre que dans ce type de géométrie l'analyse des résultats sera difficile si l'on veut démêler la contribution des électrodes et de la molécule.

Annexes

Annexe A

Conductance d'un fil unidimensionnel

Afin de comprendre cela, considérons le cas simple d'un fil unidimensionnel connecté à deux réservoirs. On cherche à décrire la transmission d'un réservoir à l'autre à travers l'objet quantique. Le courant de probabilité [146] associé à un état Ψ est donné par

$$j_p = \frac{1}{m} \text{Re}(\Psi^* \frac{\hbar}{i} \nabla \Psi) \quad (\text{A.1})$$

le courant de charge est $j = -ej_p$. Dans notre géométrie on injecte une onde plane de vecteur d'onde k depuis le réservoir de gauche. Cette onde est en partie transmise et en partie réfléchiée par la barrière de potentiel. La fonction d'onde à gauche de la barrière est de la forme :

$$\Psi(x) = \frac{1}{\sqrt{L}}(e^{ikx} + re^{-ikx}) \quad (\text{A.2})$$

où r est le coefficient de réflexion. On injecte (A.2) dans (A.1), on obtient le courant électrique à gauche de la barrière :

$$j = -e \frac{\hbar k}{mL} (1 - |r|^2) \quad (\text{A.3})$$

La fonction d'onde à droite de la barrière s'écrit en fonction du coefficient de transmission t :

$$\Psi(x) = -e \frac{t}{\sqrt{L}} e^{ikx} \quad (\text{A.4})$$

et le courant à droite s'écrit :

$$j = -e \frac{\hbar k}{mL} |t|^2 \quad (\text{A.5})$$

On note $T = |t|^2$ et $R = |r|^2$, les coefficients de transmission et de réflexion en intensité. La conservation du courant implique $R + T = 1$.

Ainsi le courant porté par un état k est

$$j = -\frac{ev_k}{L} T \quad (\text{A.6})$$

où $v_k = \hbar k/m$ est la vitesse de l'état k .

On considère le dispositif de la figure (fig) où le réservoir de gauche est porté au potentiel V_1 , donc au potentiel chimique $\mu_1 = E_F - eV_1$ et le réservoir de droite est porté au potentiel V_2 , donc au potentiel chimique $\mu_2 = E_F - eV_2$. Le réservoir de gauche injecte un courant d'électron I_{\rightarrow} vers la droite, électrons dont la distribution en énergie est la distribution de Fermi décalée de $-eV_1$. En sommant le courant associé à tout les états k :

$$I_{\rightarrow} = -2e \sum_{k>0} \frac{v_k}{L} T(\epsilon_k) f(\epsilon_k + eV_1) = -2e \sum_{k>0} \frac{v_k}{L} T(\epsilon_k) \theta(\mu_1 - \epsilon_k) \quad (\text{A.7})$$

avec la distribution de Fermi :

$$f(\epsilon) = \frac{1}{e^{\beta(\epsilon - \epsilon_F)} + 1} \quad (\text{A.8})$$

que l'on peut remplacer à température nulle par $\theta(\epsilon)$ la fonction de Heaviside ($\theta(x) = 0$ si $x < 0$, $\theta(x) = 1$ si $x \geq 0$).

De même le réservoir de droite injecte des électrons de droite à gauche :

$$I_{\leftarrow} = -2e \sum_{k<0} \frac{v_k}{L} T(\epsilon_k) f(\epsilon_k + eV_2) = -2e \sum_{k<0} \frac{v_k}{L} T(\epsilon_k) \theta(\mu_2 - \epsilon_k) \quad (\text{A.9})$$

Le courant total est donc :

$$I = I_{\rightarrow} + I_{\leftarrow} = -2e \sum_{k>0} \frac{v_k}{L} T(\epsilon_k) [f(\epsilon_k + eV_1) - f(\epsilon_k + eV_2)] \quad (\text{A.10})$$

et à température nulle

$$I = I_{\rightarrow} + I_{\leftarrow} = -2e \sum_{k>0} \frac{v_k}{L} T(\epsilon_k) [\theta(\mu_2 - \epsilon_k) - \theta(\mu_1 - \epsilon_k)] \quad (\text{A.11})$$

Les états qui participent au courant appartiennent à une tranche d'énergie $\mu_2 - \mu_1 = e(V_1 - V_2)$. On peut remplacer la somme sur les vecteurs d'onde par une somme sur les énergies. Sachant que $\frac{2}{L} \sum_k \dots = \int \rho(\epsilon) d\epsilon \dots$ avec $\rho(\epsilon)$ la densité d'état en énergie, $\rho(\epsilon) = 2/\pi\hbar v(\epsilon)$.

Ainsi :

$$\sum_{k>0} \dots = \frac{L}{2\pi} \int_{k>0} dk \dots = \frac{L}{2\pi} \int_{k>0} \frac{dk}{d\epsilon} d\epsilon \dots = \frac{L}{2\pi} \int_{k>0} \frac{d\epsilon}{v(\epsilon)} \dots \quad (\text{A.12})$$

La vitesse disparaît entre (A.10) et (A.12). On peut récrire le courant sous la forme :

$$I = \frac{-2e}{h} \int_0^{+\infty} T(\epsilon_k) [f(\epsilon_k + eV_1) - f(\epsilon_k + eV_2)] d\epsilon \quad (\text{A.13})$$

A température nulle, on a :

$$I = \frac{-2e}{h} \int_{\mu_1}^{\mu_2} T(\epsilon) d\epsilon \quad (\text{A.14})$$

Pour une faible tension appliquée, on obtient la conductance $G = I/(V_1 - V_2)$ sous la forme :

$$G = \frac{-2e^2}{h} \int_0^{+\infty} T(\epsilon) \frac{df}{d\epsilon} d\epsilon \quad (\text{A.15})$$

et à température nulle :

$$G = \frac{2e^2}{h} T(\epsilon_F) \quad (\text{A.16})$$

(A.16) est la **formule de Landauer**. Cette formule donne une interprétation simple de la conductance, comme un coefficient de transmission à travers une barrière de potentiel, dans le cas d'un fil unidimensionnel. Pour une transmission parfaite ($T = 1$) la conductance est une quantité universelle, s'exprimant comme le rapport de deux constantes universelles, appelée quantum de conductance : $G_0 = 2e^2/h$.

A.0.0.3 Cas multi-canal

Afin d'aller au-delà de la représentation unidimensionnelle, considérons un conducteur désordonné de longueur L et de section S . Celui-ci est relié aux réservoirs par des fils balistiques parfaits, pouvant être considérés comme des guides d'onde et propager les ondes planes réfléchies et transmises par le conducteur. Dans cette géométrie les M canaux transverses sont quantifiés. On définit alors le coefficient de transmission T_i d'un canal a entrant vers un canal b sortant.

Dans un tel système la conductance est donnée par :

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_{ab} T_{ab} \quad (\text{A.17})$$

(A.17) est la formule de Landauer "multi-canal". Dans le cas le plus simple où il n'y a pas de région désordonnée. On a un guide d'onde qui propage sans distorsion les modes propres injectés dans le fil, donc $T_{ab} = \delta_{ab}$. La conductance est donc proportionnelle au nombre M de modes transmis par le guide d'onde :

$$G = \frac{2e^2}{h} M \quad (\text{A.18})$$

Le nombre M de canaux s'écrit [49] : en 2D $M = \text{Int}(\frac{k_F W}{\pi})$ et en 3D $M = \text{Int}(\frac{k_F^2 S}{4\pi})$. W correspond à la largeur du fil 2D, S à la section du fil en 3D. $\text{Int}(x)$ représente la partie entière de x .

Avec (A.17) on a une conductance quantifiée par palier de $G_0 = 2e^2/h$, tel que dans [43].

Annexe B

Transport tunnel : Modèle de Simmons

Lorsque deux électrodes sont séparées par un film isolant (ou par un petit gap), et lorsque celui-ci est suffisamment fin, on peut observer un flux d'électrons entre les deux électrodes grâce à l'effet tunnel. En 1963 J.G. Simmons [147] propose une description théorique compacte d'un courant traversant une barrière tunnel quelconque.

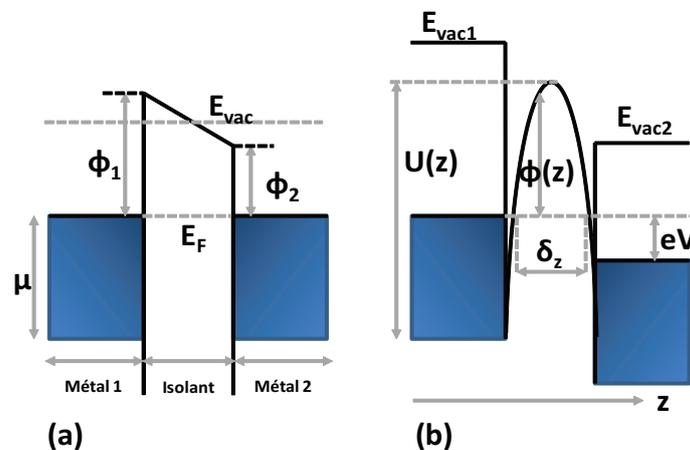


FIGURE B.1 – Diagrammes énergétiques de systèmes metal/isolant/metal (a) à l'équilibre, ϕ_1 et ϕ_2 travaux de sortie des métaux 1 et 2. (b) Un potentiel positif est appliqué à l'électrode de droite. Barrière de potentiel quelconque

En mécanique quantique, une particule peut traverser par effet tunnel une barrière de potentiel supérieure à son énergie cinétique avec une probabilité non nulle. Considérons deux électrodes métalliques séparées par un isolant d'épaisseur L , si les deux électrodes sont au même potentiel, le système est à l'équilibre thermodynamique et les niveaux de Fermi des électrodes coïncident(Fig. B.1(a)). Si les deux électrodes ne sont pas au même

potentiel, il y a création d'un courant. La figure B.1(b) montre le diagramme énergétique des électrodes pour une énergie appliquée de eV , l'épaisseur de la barrière de potentiel effective est δ_z . On considère que tout le courant passe par effet tunnel. La probabilité $D(E_z)$ qu'un électron pénètre une barrière de potentiel de hauteur $U(z)$ et d'épaisseur effective δ_z est donné par l'approximation WKB [148] :

$$D(E_z) = \exp\left\{-\frac{4\pi}{h} \int_0^{\Delta_s} [2m(\phi(z) - E_z)]^{\frac{1}{2}} dz\right\} \quad (\text{B.1})$$

Pour le nombre N_1 d'électrons passant par effet tunnel de l'électrode 1 à l'électrode 2 on peut écrire :

$$N_1 = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{p_z}{4\pi^3 \hbar^3 m} f_1(E)(1 - f_2(E + eV))D(E_z) dp_x dp_y dp_z \quad (\text{B.2})$$

$$= \int_0^{E_m} D(E_z) n(p_z) dE_z \quad (\text{B.3})$$

ou

$$n(p_z) = \frac{1}{4\pi^3 \hbar^3} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f_1(E)(1 - f_2(E + eV)) dp_x dp_y \quad (\text{B.4})$$

et E_m l'énergie maximum des électrons.

L'intégration de l'équation B.4 peut être réalisé en coordonnées polaires. Ainsi $p_r^2 = p_x^2 + p_y^2$, $E_r = \frac{p_r^2}{2m}$ et l'énergie totale est $E = E_z + E_r$. En changeant les variables $p_x = p_r \cos(\theta)$, $p_y = p_r \sin(\theta)$ on obtient :

$$n(p_z) = \frac{1}{4\pi^3 \hbar^3} \int_0^{2\pi} \int_0^{+\infty} f_1(E)(1 - f_2(E + eV)) p_r dp_r d\theta \quad (\text{B.5})$$

$$= \frac{m}{4\pi^3 \hbar^3} \int_0^{+\infty} f_1(E)(1 - f_2(E + eV)) dE_r \quad (\text{B.6})$$

En substituant (B.6) dans (B.3), on obtient :

$$N_1 = \frac{m}{2\pi^3 \hbar^3} \int_0^{E_m} D(E_z) dE_z \int_0^{+\infty} f_1(E_z + E_r)(1 - f_2(E_z + E_r + eV)) dE_r \quad (\text{B.7})$$

Le nombre d'électrons N_2 voyageant de l'électrode 2 à l'électrode 1 est calculé de la

même façon :

$$N_2 = \frac{m}{2\pi^3\hbar^3} \int_0^{E_m} D(E_z) dE_z \int_0^{+\infty} f_2(E_z + E_r + eV)(1 - f_1(E_z + E_r)) dE_r \quad (\text{B.8})$$

Le flux net d'électrons traversant la barrière tunnel est $N = N_1 - N_2$. La densité de courant est donnée par $J = e(N_1 - N_2)$.

Si on pose

$$\xi_1(E_z) = \frac{me}{2\pi^3\hbar^3} \int_0^{+\infty} f_1(E)(1 - f_2(E + eV)) dE_r \quad (\text{B.9})$$

$$\xi_2(E_z) = \frac{me}{2\pi^3\hbar^3} \int_0^{+\infty} f_2(E + eV)(1 - f_1(E)) dE_r \quad (\text{B.10})$$

$$\xi(E_z, eV) = \xi_1 - \xi_2 = \int_0^{+\infty} [f_1(E) - f_2(E + eV)] dE_r \quad (\text{B.11})$$

La densité de courant s'écrit alors :

$$J = \int_0^{E_m} D(E_z) \xi(E_z, eV) dE_z \quad (\text{B.12})$$

D'après la Fig. $\phi(Z)$ peut être écrit sous la forme $\phi(z) = \mu + \varphi(z)$, et sachant que pour une fonction arbitraire f , on a $\int_{z_1}^{z_2} \sqrt{f(z)} dz = \beta \sqrt{f}(z_2 - z_1)$ on peut écrire :

$$D(E_z) = \exp\{-A\delta_z \sqrt{\mu + \overline{\varphi(z)} - E_z}\} \quad (\text{B.13})$$

où $\overline{\varphi z}$ est la hauteur de barrière moyenne relative au niveau de Fermi de l'électrode négative. $\overline{\varphi(z)} = \int_{z_1}^{z_2} \overline{\varphi(z)} dz$, $A = 2\beta \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}}$, $\beta = 1 - \frac{1}{8\overline{\varphi^2}\delta_z} \int_{z_1}^{z_2} [\varphi(z) - \overline{\varphi}]^2 dz$.

A température nulle :

$$\xi(E_z) = \frac{me}{2\pi^3\hbar^3} \begin{cases} eV, & E_z \in [0; \mu - eV]; \\ \mu - E_z, & E_z \in]\mu - eV; \mu]; \\ 0, & E_z > \mu. \end{cases}$$

En introduisant ce dernier résultat et (B.13) dans (B.12) on obtient :

$$J = \frac{me}{2\pi^3\hbar^3} \left\{ eV \int_0^{\mu - eV} \exp[-A\delta_z \sqrt{\mu + \overline{\varphi} - E_z}] dE_z + \int_{\mu - eV}^{\mu} \exp[-A\delta_z \sqrt{\mu + \overline{\varphi} - E_z}] dE_z \right\} \quad (\text{B.14})$$

En intégrant(B.14) on obtient :

$$J = \frac{\alpha}{\delta_z^2} \{ \bar{\varphi} \exp(-A\delta_z\sqrt{\bar{\varphi}}) - (\bar{\varphi} + eV) \exp(-A\delta_z\sqrt{\bar{\varphi} + eV}) \} \quad (\text{B.15})$$

avec $\alpha = e/4\pi^2\beta^2\hbar$

L'expression (B.15) approxime le courant tunnel dans un système metal\isolant\métal pour une barrière de forme arbitraire.

Annexe C

Effet Tunnel Résonant

L'effet tunnel résonant [49, 76] correspond à un effet tunnel pour lequel le coefficient de transmission présente un pic pour une certaine énergie, et ainsi des courbes $I(V)$ telles que la figure C.1. De telles effets apparaissent typiquement dans une structure de type double barrière tunnel. Ainsi, la région entre les deux barrières agit comme une boîte quantique qui emprisonne les électrons. Or, en mécanique quantique une particule dans une boîte quantique possède des niveaux discrets d'énergie, de plus en plus espacés lorsque la taille de la boîte diminue. On suppose que la boîte est suffisamment petite pour ne permettre l'existence que d'un seul niveau d'énergie E_r . Ainsi, la structure agit comme un filtre autorisant uniquement les électrons avec une énergie E_r . Lorsque l'on applique une tension DC au système, ceci a pour effet de diminuer E_r par rapport à l'énergie de l'électrode émettrice. Lorsque E_r s'aligne avec l'énergie de l'électrode émettrice ($V = V_T$) on observe une brusque augmentation du courant : on a une résonance. Pour $V > V_T$ l'énergie de l'électrode émettrice dépasse E_r et le courant à travers la structure [Fig. C.1]. La propriété remarquable dans la courbe $I(V)$ [Fig. C.1(d)], et qu'après la résonance ($V = V_T$) la courbe devient négative.

La fonction de transmission d'un tel système peut s'écrire [49] pour une énergie E :

$$T(E) = \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(E - E_r)^2 + (\frac{\Gamma_1 + \Gamma_2}{2})^2} \quad (\text{C.1})$$

E_r représente l'énergie de résonance, Γ_1/\hbar et Γ_2/\hbar représente le taux avec lequel un électron, placé entre les deux barrières, va passer respectivement dans l'électrode 1 ou 2.

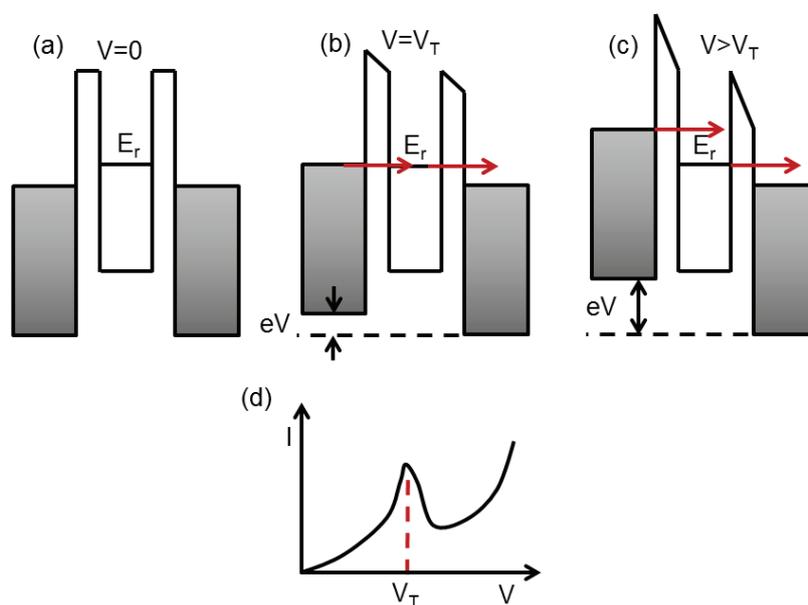


FIGURE C.1 – Diagramme de bande pour une diode tunnel résonante avec (a) $V = 0$ (b) $V = V_T$ et (c) $V > V_T$. (d) $I(V)$ correspondante, on observe une résistance différentielle négative.

Annexe D

Effet Fano

L'effet Fano, ou résonance Fano [90], correspond à un effet de résonance donnant lieu à des profils asymétriques. Cette asymétrie provient de la coexistence de transmission/reflexion résonante, et peut être réduite à l'interaction entre un état localisé avec un continuum des modes de propagations. L'effet Fano, doit son nom à Ugo Fano qui a donné la première explication théorique [149, 150, 151] des spectres d'absorption asymétriques de gaz nobles par Beutler [152]. Fano utilise une approche perturbative afin d'expliquer les asymétries dans les résonances [150]. Ainsi, Fano obtient pour la forme du profil de

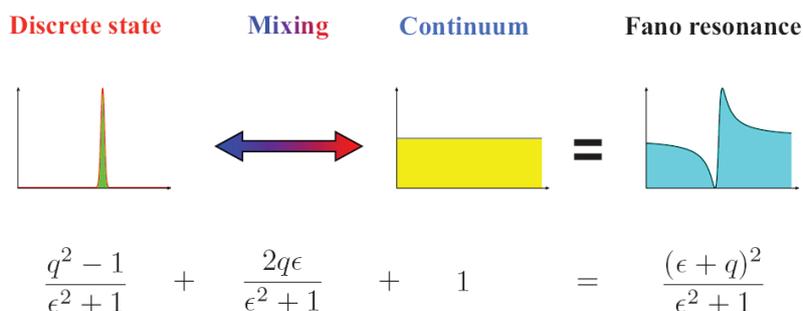


FIGURE D.1 – *Illustration de la formule D.1 de Fano comme la superposition d'un niveau discret ayant un profil Lorentzien et d'un fond continu [90]*

résonance la forme suivante :

$$\sigma = \frac{(\epsilon + q)^2}{\epsilon^2 + 1} \quad (\text{D.1})$$

Utilisant le paramètre phénoménologique q et l'énergie réduite $\epsilon = 2(E - E_F)/\Gamma$. E_F est l'énergie de résonance et Γ est la largeur de la résonance. D'après D.1 on a un minimum $\sigma_{min} = 0$ pour $\epsilon = -q$ et un maximum $\sigma_{max} = 1 + q^2$ pour $\epsilon = 1/q$. Le paramètre

d'asymétrie q est introduit comme le rapport des probabilité de transition vers l'état mélangé et vers le continuum [Fig. D.1]. Dans la limite ou $q \rightarrow \infty$, la transition vers

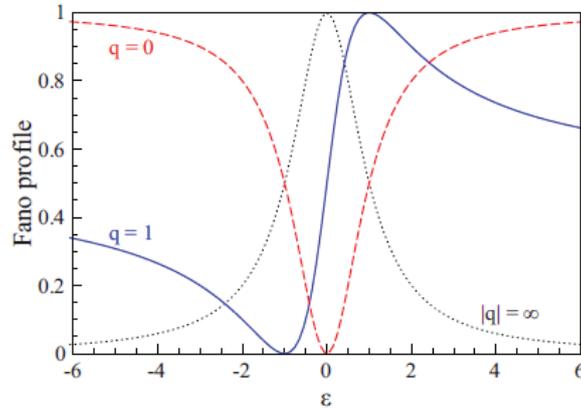


FIGURE D.2 – Profil Fano pour différentes valeurs de q [90]

le continuum est très faible, et la forme de la résonance est entièrement déterminée par la transition à travers l'état discret avec un profil de type Lorentzien. Lorsque q est de l'ordre de l'unité, l'état discret ainsi que le continuum contribuent de façon équivalente, impliquant des profils asymétriques, avec la valeur maximale à $E_{max} = E_F + \Gamma/(2q)$ et minimale $E_{min} = E_F + \Gamma q/2$. Lorsque $q = 0$, on obtient une antirésonance. L'énergie de résonance du niveau discret réside quelque part entre le minimum et le maximum du profil asymétrique, et le paramètre q définit la déviation relative. Dans la situation $q \rightarrow \infty$, l'énergie de résonance coïncide avec le maximum de la courbe, dans le cas $q = 0$ l'énergie de résonance coïncide avec le minimum de la courbe. Pour $q = 1$ l'énergie de résonance est localisée à égale distance entre le maximum et le minimum [Fig. D.2].

Bibliographie

- [1] C.D. Dimitrakopoulos and P.R.L. Malenfant. Organic thin film transistors for large area electronics. *Advanced Materials*, 14(2) :99–117, 2002.
- [2] M. Kitamura, T. Imada, and Y. Arakawa. Organic light-emitting diodes driven by pentacene-based thin-film transistors. *Applied Physics Letters*, 83(16) :3410–3412, 2003.
- [3] Michael D. McGehee and Mark A. Topinka. Solar cells : Pictures from the blended zone. *Nat Mater*, 5(9) :675–676, September 2006.
- [4] Marcel Bouvet, Gérard Guillaud, Arnaud Leroy, André Maillard, Serge Spirkovitch, and François-Genès Tournilhac. Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor. *Sensors and Actuators B : Chemical*, 73(1) :63 – 70, 2001.
- [5] B. K. Crone, A. Dodabalapur, R. Sarpeshkar, A. Gelperin, H. E. Katz, and Z. Bao. Organic oscillator and adaptive amplifier circuits for chemical vapor sensing. *Journal of Applied Physics*, 91(12) :10140–10146, 2002.
- [6] Alejandro L. Briseno, Stefan C. B. Mannsfeld, Mang M. Ling, Shuhong Liu, Ricky J. Tseng, Colin Reese, Mark E. Roberts, Yang Yang, Fred Wudl, and Zhenan Bao. Patterning organic single-crystal transistor arrays. *Nature*, 444(7121) :913–917, December 2006.
- [7] Paul Heremans. Semiconductor electronics : Organic crystals at large. *Nature*, 444(7121) :828–831, December 2006.
- [8] S. A. Wolf, D. D. Awschalom, R. A. Buhrman, J. M. Daughton, S. von MolnÄr, M. L. Roukes, A. Y. Chtchelkanova, and D. M. Treger. Spintronics : A spin-based electronics vision for the future. *Science*, 294(5546) :1488–1495, 2001.

- [9] V. Alek Dediu, Luis E. Hueso, Ilaria Bergenti, and Carlo Taliani. Spin routes in organic semiconductors. *Nat Mater*, 8(9) :707–716, September 2009.
- [10] W J M Naber, S Faez, and W G van der Wiel. Organic spintronics. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(12) :R205, 2007.
- [11] Clement Barraud, Pierre Seneor, Richard Mattana, Stephane Fusil, Karim Bouzehouane, Cyrile Deranlot, Patrizio Graziosi, Luis Hueso, Ilaria Bergenti, Valentin Dediu, Frederic Petroff, and Albert Fert. Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors. *Nat Phys*, 6(8) :615–620, August 2010.
- [12] Stefano Sanvito. Molecular spintronics : The rise of spinterface science. *Nat Phys*, 6(8) :562–564, August 2010.
- [13] A. Aviram and M.R. Ratner. Molecular rectifier. *Chemical Physics Letters*, 29 :277, 1974.
- [14] Aidi Zhao, Qunxiang Li, Lan Chen, Hongjun Xiang, Weihua Wang, Shuan Pan, Bing Wang, Xudong Xiao, Jinlong Yang, J. G. Hou, and Qingshi Zhu. Controlling the kondo effect of an adsorbed magnetic ion through its chemical bonding. *Science*, 309(5740) :1542–1544, 2005.
- [15] Petru Lunca Popa. *In situ studies of spin electronics properties of magnetic nanocontacts fabricated using a lab-on-chip approach*. PhD thesis, Uiversité de Strasbourg, 2010.
- [16] Guillaume Dalmas. *Nouvelles molécules pour l'électronique moléculaire et leurs applications en électronique de spin*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2010.
- [17] C. J. Muller, J. M. van Ruitenbeek, and L. J. de Jongh. Conductance and supercurrent discontinuities in atomic-scale metallic constrictions of variable width. *Phys. Rev. Lett.*, 69(1) :140–143, Jul 1992.
- [18] Jiwoong Park, Abhay N. Pasupathy, Jonas I. Goldsmith, Connie Chang, Yuval Yaish, Jason R. Petta, Marie Rinkoski, James P. Sethna, Hector D. Abruna, Paul L. McEuen, and Daniel C. Ralph. Coulomb blockade and the kondo effect in single-atom transistors. *Nature*, 417(6890) :722–725, June 2002.

-
- [19] Hongkun Park, Andrew K. L. Lim, A. Paul Alivisatos, Jiwoong Park, and Paul L. McEuen. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Applied Physics Letters*, 75(2) :301–303, 1999.
- [20] Zheng Ming Wu, M. Steinacher, R. Huber, M. Calame, S. J. van der Molen, and C. Schönenberger. Feedback controlled electromigration in four-terminal nanojunctions. *Applied Physics Letters*, 91(5) :053118, 2007.
- [21] Z. K. Keane, L. H. Yu, and D. Natelson. Magnetoresistance of atomic-scale electromigrated nickel nanocontacts. *Applied Physics Letters*, 88(6) :062514, 2006.
- [22] Kirill I. Bolotin, F. Kuemmeth, Abhay N. Pasupathy, and D. C. Ralph. From ballistic transport to tunneling in electromigrated ferromagnetic breakjunctions. *Nano Letters*, 6(1) :123–127, 2006.
- [23] Neil W. Ashcroft et N. David Mermin. *Physique des solides*.
- [24] Mott N. F. *Phil. Mag.*, 19 :835, 1969.
- [25] H. C. Wolf M. Schwoerer. *Organic Molecular Solids*. 2007.
- [26] Christos D. Dimitrakopoulos and Patrick R. L. Malenfant. Organic thin film transistors for large area electronics. *Advanced Materials*, 14 :99, 2002.
- [27] S.M. Sze. *Physics of semiconductors devices*. 1981.
- [28] Vikram C. Sundar, Jana Zaumseil, Vitaly Podzorov, Etienne Menard, Robert L. Willett, Takao Someya, Michael E. Gershenson, and John A. Rogers. Elastomeric Transistor Stamps : Reversible Probing of Charge Transport in Organic Crystals. *Science*, 303(5664) :1644–1646, 2004.
- [29] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61(21) :2472–2475, Nov 1988.
- [30] T. Valet and A. Fert. Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers. *Phys. Rev. B*, 48(10) :7099–7113, Sep 1993.
- [31] Igor Žutić, Jaroslav Fabian, and S. Das Sarma. Spintronics : Fundamentals and applications. *Rev. Mod. Phys.*, 76(2) :323–410, Apr 2004.

- [32] N. F. Mott. The resistance and thermoelectric properties of the transition metals. *Proceedings of the royal society*, 156 :368–382, 1936.
- [33] M. Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Phys. Lett.*, 54 :225, 1975.
- [34] E. Y. Tsymbal, A. Sokolov, I. F. Sabirianov, and B. Doudin. Resonant inversion of tunneling magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.*, 90(18) :186602, May 2003.
- [35] Ö. Mermer, M. Wohlgenannt, G. Veeraraghavan, and T. L. Francis. Weak localization and antilocalization in semiconducting polymer sandwich devices. 2003.
- [36] T L Francis et al. Large magnetoresistance at room temperature in semiconducting polymer sandwich devices. *New Journal of Physics*, 6(1) :185, 2004.
- [37] Ö. Mermer, G. Veeraraghavan, T. L. Francis, Y. Sheng, D. T. Nguyen, M. Wohlgenannt, A. Köhler, M. K. Al-Suti, and M. S. Khan. Large magnetoresistance in nonmagnetic π -conjugated semiconductor thin film devices. *Phys. Rev. B*, 72(20) :205202, Nov 2005.
- [38] Wiebe Wagemans. *Plastic Spintronics : Spin transport and intrinsic magnetoresistance in organic semiconductors*. PhD thesis, Eindhoven University, 2010.
- [39] Bin Hu and Yue Wu. Tuning magnetoresistance between positive and negative values in organic semiconductors. *Nat Mater*, 6(12) :985–991, December 2007.
- [40] P. A. Bobbert, T. D. Nguyen, F. W. A. van Oost, B. Koopmans, and M. Wohlgenannt. Bipolaron mechanism for organic magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.*, 99(21) :216801, Nov 2007.
- [41] S. A. Bagnich, U. Niedermeier, C. Melzer, W. Sarfert, and H. von Seggern. Electron-hole pair mechanism for the magnetic field effect in organic light emitting diodes based on poly(paraphenylene vinylene). *Journal of Applied Physics*, 106(11) :113702, 2009.
- [42] P. Desai, P. Shakya, T. Kreouzis, and W. P. Gillin. Magnetoresistance in organic light-emitting diode structures under illumination. *Phys. Rev. B*, 76(23) :235202, Dec 2007.
- [43] B. J. van Wees, L. P. Kouwenhoven, E. M. M. Willems, C. J. P. M. Harmans, J. E. Mooij, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, and C. T. Foxon.

- Quantum ballistic and adiabatic electron transport studied with quantum point contacts. *Phys. Rev. B*, 43(15) :12431–12453, May 1991.
- [44] Gianaurelio Cuniberti, Giorgos Fagas, and Klaus Richter. Introducing molecular electronics : A brief overview. In Gianaurelio Cuniberti, Klaus Richter, and Giorgos Fagas, editors, *Introducing Molecular Electronics*, volume 680 of *Lecture Notes in Physics*, pages 1–10. Springer Berlin / Heidelberg, 2005.
- [45] J. M. Krans and J. M. van Ruitenbeek. Subquantum conductance steps in atom-sized contacts of the semimetal sb. *Phys. Rev. B*, 50(23) :17659–17661, Dec 1994.
- [46] Nicolás Agraït, Alfredo Levy Yeyati, and Jan M. van Ruitenbeek. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Physics Reports*, 377(2-3) :81–279, April 2003.
- [47] Laetitia Bernard. *Expanding the Horizon of Molecular Electronics via Nanoparticle Assemblies*. PhD thesis, Basel University, 2006.
- [48] Y. Aharonov and D. Bohm. Significance of electromagnetic potentials in the quantum theory. *Phys. Rev.*, 115(3) :485–491, Aug 1959.
- [49] Supriyo Datta. *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. 1995.
- [50] John Moreland and J. W. Ekin. Electron tunneling experiments using nb-sn “break” junctions. *Journal of Applied Physics*, 58(10) :3888–3895, 1985.
- [51] C. Zhou, C. J. Muller, M. R. Deshpande, J. W. Sleight, and M. A. Reed. Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon. *Applied Physics Letters*, 67(8) :1160–1162, 1995.
- [52] A. F. Morpurgo, C. M. Marcus, and D. B. Robinson. Controlled fabrication of metallic electrodes with atomic separation. *Applied Physics Letters*, 74(14) :2084–2086, 1999.
- [53] M. Brandbyge, J. Schio/tz, M. R. So/rensen, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, J. K. No/rskov, L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, and F. Besenbacher. Quantized conductance in atom-sized wires between two metals. *Phys. Rev. B*, 52(11) :8499–8514, Sep 1995.

- [54] Hideaki Ohnishi, Yukihiro Kondo, and Kunio Takayanagi. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. *Nature*, 395(6704) :780–783, October 1998.
- [55] Varlei Rodrigues, Jefferson Bettini, Paulo C. Silva, and Daniel Ugarte. Evidence for spontaneous spin-polarized transport in magnetic nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 91(9) :096801, Aug 2003.
- [56] Teruo Ono, Yutaka Ooka, Hideki Miyajima, and Yoshichika Otani. $2e^2/h$ to e^2/h switching of quantum conductance associated with a change in nanoscale ferromagnetic domain structure. *Applied Physics Letters*, 75(11) :1622–1624, 1999.
- [57] F. Elhoussine, S. Mátéfi-Tempfli, A. Encinas, and L. Piraux. Conductance quantization in magnetic nanowires electrodeposited in nanopores. *Applied Physics Letters*, 81(9) :1681–1683, 2002.
- [58] Fumio Komori and Kan Nakatsuji. Quantized conductance through iron point contacts. *Materials Science and Engineering B*, 84(1-2) :102 – 106, 2001.
- [59] C. Untiedt, D. M. T. Dekker, D. Djukic, and J. M. van Ruitenbeek. Absence of magnetically induced fractional quantization in atomic contacts. *Phys. Rev. B*, 69(8) :081401, Feb 2004.
- [60] Alexander Smogunov, Andrea Dal Corso, and Erio Tosatti. Ballistic conductance of magnetic co and ni nanowires with ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 70(4) :045417, Jul 2004.
- [61] B Doudin and M Viret. Ballistic magnetoresistance? *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(8) :083201, 2008.
- [62] M. Viret, S. Berger, M. Gabureac, F. Ott, D. Olligs, I. Petej, J. F. Gregg, C. Fermon, G. Francinet, and G. Le Goff. Magnetoresistance through a single nickel atom. *Phys. Rev. B*, 66(22) :220401, Dec 2002.
- [63] C.-S. Yang, C. Zhang, J. Redepenning, and B. Doudin. In situ magnetoresistance of ni nanocontacts. *Applied Physics Letters*, 84(15) :2865–2867, 2004.
- [64] W. Thomson. On the electro-dynamic qualities of metals : Effects of magnetization on the electric conductivity of nickel and of iron. *Proceedings of the Royal Society of London*, 8 :546, 1857.

-
- [65] T. McGuire and R. Potter. Anisotropic magnetoresistance in ferromagnetic 3d alloys. *Magnetics, IEEE Transactions on*, 11(4) :1018 – 1038, jul 1975.
- [66] M. Viret, M. Gabureac, F. Ott, C. Fermon, C. Barreteau, G. Autes, and R. Guirado-Lopez. Giant anisotropic magneto-resistance in ferromagnetic atomic contacts. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 51 :1–4, 2006. 10.1140/epjb/e2006-00201-3.
- [67] Andrei Sokolov, Chunjuan Zhang, Evgeny Y. Tsymbal, Jody Redepenning, and Bernard Doudin. Quantized magnetoresistance in atomic-size contacts. *Nat Nano*, 2(3) :171–175, March 2007.
- [68] Kirill I. Bolotin, Ferdinand Kuemmeth, and D. C. Ralph. Anisotropic magnetoresistance and anisotropic tunneling magnetoresistance due to quantum interference in ferromagnetic metal break junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 97(12) :127202, Sep 2006.
- [69] R. A. Guirado-López, J. Dorantes-Dávila, and G. M. Pastor. Orbital magnetism in transition-metal clusters : From hund’s rules to bulk quenching. *Phys. Rev. Lett.*, 90(22) :226402, Jun 2003.
- [70] P. Gambardella, A. Dallmeyer, K. Maiti, M. C. Malagoli, W. Eberhardt, K. Kern, and C. Carbone. Ferromagnetism in one-dimensional monatomic metal chains. *Nature*, 416(6878) :301–304, March 2002.
- [71] J. Velez, R. F. Sabirianov, S. S. Jaswal, and E. Y. Tsymbal. Ballistic anisotropic magnetoresistance. *Phys. Rev. Lett.*, 94(12) :127203, Mar 2005.
- [72] S.-F. Shi and D. C. Ralph. Atomic motion in ferromagnetic break junctions. *Nat Nano*, 2(9) :522–522, September 2007.
- [73] Wenjie Liang, Matthew P. Shores, Marc Bockrath, Jeffrey R. Long, and Hongkun Park. Kondo resonance in a single-molecule transistor. *Nature*, 417(6890) :725–729, June 2002.
- [74] Hongkun Park, Jiwoong Park, Andrew K. L. Lim, Erik H. Anderson, A. Paul Alivisatos, and Paul L. McEuen. Nanomechanical oscillations in a single-c60 transistor. *Nature*, 407(6800) :57–60, September 2000.

- [75] Stephanie M. Reimann and Matti Manninen. Electronic structure of quantum dots. *Rev. Mod. Phys.*, 74(4) :1283–1342, Nov 2002.
- [76] F Agullo-Rueda J.M. Martinez-Duart, R.J. Martin-Palma. *Nanotechnology for microelectronics and optoelectronics*. 2006.
- [77] Yigal Meir, Ned S. Wingreen, and Patrick A. Lee. Transport through a strongly interacting electron system : Theory of periodic conductance oscillations. *Phys. Rev. Lett.*, 66(23) :3048–3051, Jun 1991.
- [78] J. D. Boer W. J. D. Haas and G. J. V. D. Berg. The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures. *Physica*, 1 :1115–1124, 1934.
- [79] M. P. Sarachik, E. Corenzwit, and L. D. Longinotti. Resistivity of mo-nb and mo-re alloys containing 1 *Phys. Rev.*, 135(4A) :A1041–A1045, Aug 1964.
- [80] Jun Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics*, 32(1) :37–49, 1964.
- [81] Gavin David Scott and Douglas Natelson. Kondo resonances in molecular devices. *ACS Nano*, 4(7) :3560–3579, 2010.
- [82] T. Fujisawa J. M. Elzerman S. Tarucha W. G. van der Wiel, S. D. Franceschi and L. P. Kouwenhoven. The kondo effect in the unitary limit. *Science*, 289 :2105, 2000.
- [83] P. W. Anderson. Localized magnetic states in metals. *Phys. Rev.*, 124(1) :41–53, Oct 1961.
- [84] F. D. M. Haldane. Scaling theory of the asymmetric anderson model. *Phys. Rev. Lett.*, 40(6) :416–419, Feb 1978.
- [85] R. M. Potok D. Goldhaber-Gordon M. Grobis, I. G. Rau. Kondo effect in mesoscopic quantum dots. *Handbook of Magnetism and Magnetic Materials H. Kronmuller and S. Parkin, wiley*, 2007.
- [86] T A Costi, A C Hewson, and V Zlatic. Transport coefficients of the anderson model via the numerical renormalization group. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 6(13) :2519, 1994.

-
- [87] J. J. Parks, A. R. Champagne, G. R. Hutchison, S. Flores-Torres, H. D. Abruña, and D. C. Ralph. Tuning the kondo effect with a mechanically controllable break junction. *Phys. Rev. Lett.*, 99(2) :026601, Jul 2007.
- [88] D. Goldhaber-Gordon, J. Göres, M. A. Kastner, Hadas Shtrikman, D. Mahalu, and U. Meirav. From the kondo regime to the mixed-valence regime in a single-electron transistor. *Phys. Rev. Lett.*, 81(23) :5225–5228, Dec 1998.
- [89] K. Nagaoka, T. Jamneala, M. Grobis, and M. F. Crommie. Temperature dependence of a single kondo impurity. *Phys. Rev. Lett.*, 88(7) :077205, Feb 2002.
- [90] Andrey E. Miroschnichenko, Sergej Flach, and Yuri S. Kivshar. Fano resonances in nanoscale structures. *Rev. Mod. Phys.*, 82(3) :2257–2298, Aug 2010.
- [91] M. Reyes Calvo, Joaquin Fernandez-Rossier, Juan Jose Palacios, David Jacob, Douglas Natelson, and Carlos Untiedt. The kondo effect in ferromagnetic atomic contacts. *Nature*, 458(7242) :1150–1153, April 2009.
- [92] T. A. Costi. Kondo effect in a magnetic field and the magnetoresistivity of kondo alloys. *Phys. Rev. Lett.*, 85(7) :1504–1507, Aug 2000.
- [93] Fumio Iwatsu. Size effects on the .alpha.-.beta. transformation of phthalocyanine crystals. *The Journal of Physical Chemistry*, 92(6) :1678–1681, 1988.
- [94] S. Heutz S. Yim and T. S. Jones. Model for the a₁ phase transition in phthalocyanine thin films. *Journal of Applied Physics*, 91(6), 2001.
- [95] Meng-Sheng Liao and Steve Scheiner. Electronic structure and bonding in metal phthalocyanines, metal=fe, co, ni, cu, zn, mg. *The Journal of Chemical Physics*, 114(22) :9780–9791, 2001.
- [96] Zhenan Bao, Andrew J. Lovinger, and Ananth Dodabalapur. Highly ordered vacuum-deposited thin films of metallophthalocyanines and their applications in field-effect transistors. *Advanced Materials*, 9(1) :42–44, 1997.
- [97] Zhenan Bao, Andrew J. Lovinger, and Ananth Dodabalapur. Organic field-effect transistors with high mobility based on copper phthalocyanine. *Applied Physics Letters*, 69(20) :3066–3068, 1996.

- [98] D. Hohnholz, S. Steinbrecher, and M. Hanack. Applications of phthalocyanines in organic light emitting devices. *Journal of Molecular Structure*, 521(1-3) :231 – 237, 2000.
- [99] Alexander B. Rudine Michael G. Walter and Carl C. Wamser. Porphyrins and phthalocyanines in solar photovoltaic cells. *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*, 14 :759, 2010.
- [100] A. F. Takács, F. Witt, S. Schmaus, T. Balashov, M. Bowen, E. Beaupaire, and W. Wulfhekel. Electron transport through single phthalocyanine molecules studied using scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. B*, 78(23) :233404, Dec 2008.
- [101] C. Iacovita, M. V. Rastei, B. W. Heinrich, T. Brumme, J. Kortus, L. Limot, and J. P. Bucher. Visualizing the spin of individual cobalt-phthalocyanine molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 101(11) :116602, Sep 2008.
- [102] Stefan Schmaus, Alexei Bagrets, Yasmine Nahas, Toyo K. Yamada, Annika Bork, Martin Bowen, Eric Beaupaire, Ferdinand Evers, and Wulf Wulfhekel. Giant magnetoresistance through a single molecule. *Nat Nano*, 6(3) :185–189, March 2011.
- [103] L. Gao, W. Ji, Y. B. Hu, Z. H. Cheng, Z. T. Deng, Q. Liu, N. Jiang, X. Lin, W. Guo, S. X. Du, W. A. Hofer, X. C. Xie, and H.-J. Gao. Site-specific kondo effect at ambient temperatures in iron-based molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 99(10) :106402, Sep 2007.
- [104] Ji Shuai-Hua. Kondo effect in self-assembled manganese phthalocyanine monolayer on pb islands. *Chinese Physics Letters*, 27(8) :087202–, 2010.
- [105] Aidi Zhao, Zhenpeng Hu, Bing Wang, Xudong Xiao, Jinlong Yang, and J. G. Hou. Kondo effect in single cobalt phthalocyanine molecules adsorbed on au(111) monoatomic steps. *The Journal of Chemical Physics*, 128(23) :234705, 2008.
- [106] Cheng-Kuo Hsia Hans J.Wagner, Rafik O.Loutfy. Purification and characterisation of phthalocyanine. *Journal of materials science*, 17 :2781, 1982.
- [107] <http://www3.dowcorning.com/DataFiles/090007c880002427.pdf>.
- [108] Frédérique Fruleux-Cornu, Julien Penaud, Emmanuel Dubois, Marc François, and Michel Muller. Optimisation of hsq e-beam lithography for the patterning of finfet

- transistors. *Microelectronic Engineering*, 83(4-9) :776 – 779, 2006. Micro- and Nano-Engineering MNE 2005.
- [109] J-F Dayen, V Faramarzi, M Pauly, N T Kemp, M Barbero, B P Pichon, H Majjad, S Begin-Colin, and B Doudin. Nanotrench for nano and microparticle electrical interconnects. *Nanotechnology*, 21(33) :335303, 2010.
- [110] Cher Ming Tan and Arijit Roy. Electromigration in ulsi interconnects. *Materials Science and Engineering : R : Reports*, 58(1-2) :1 – 75, 2007.
- [111] I. A. Blech. Electromigration in thin aluminum films on titanium nitride. *Journal of Applied Physics*, 47(4) :1203–1208, 1976.
- [112] J.R. Black. Electromigration failure modes in aluminium metallization for semiconductor devices. *Proceedings of the IEEE*, 57 :1587, 1969.
- [113] M. L. Trouwborst, S. J. van der Molen, and B. J. van Wees. The role of joule heating in the formation of nanogaps by electromigration. *Journal of Applied Physics*, 99(11) :114316, 2006.
- [114] Zheng Ming Wu Hawellek. *Formation mechanism and resistance fluctuations of atomic sized junctions*. PhD thesis, Basel University, 2008.
- [115] R. de Picciotto, H. L. Stormer, L. N. Pfeiffer, K. W. Baldwin, and K. W. West. Four-terminal resistance of a ballistic quantum wire. *Nature*, 411(6833) :51–54, May 2001.
- [116] S. A. G. Vrouwe, E. van der Giessen, S. J. van der Molen, D. Dulic, M. L. Trouwborst, and B. J. van Wees. Mechanics of lithographically defined break junctions. *Phys. Rev. B*, 71(3) :035313, Jan 2005.
- [117] Casey W. Miller, A. Sharoni, G. Liu, C. N. Colesniuc, B. Fruhberger, and Ivan K. Schuller. Quantitative structural analysis of organic thin films : An x-ray diffraction study. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 72(10) :104113, 2005.
- [118] Qingxin Tang, Lang Jiang, Yanhong Tong, Hongxiang Li, Yaling Liu, Zhaohui Wang, Wenping Hu, Yunqi Liu, and Daoben Zhu. Micrometer- and nanometer-sized organic single-crystalline transistors. *Advanced Materials*, 20(15) :2947–2951, 2008.

- [119] B. T. Thole, P. Carra, F. Sette, and G. van der Laan. X-ray circular dichroism as a probe of orbital magnetization. *Phys. Rev. Lett.*, 68(12) :1943–1946, Mar 1992.
- [120] Paolo Carra, B. T. Thole, Massimo Altarelli, and Xindong Wang. X-ray circular dichroism and local magnetic fields. *Phys. Rev. Lett.*, 70(5) :694–697, Feb 1993.
- [121] S. Javaid, M. Bowen, S. Boukari, L. Joly, J.-B. Beaufrand, Xi Chen, Y. J. Dappe, F. Scheurer, J.-P. Kappler, J. Arabski, W. Wulfhekel, M. Alouani, and E. Beaupaire. Impact on interface spin polarization of molecular bonding to metallic surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 105(7) :077201, Aug 2010.
- [122] Indro Biswas, Heiko Peisert, Mathias Nagel, Maria Benedetta Casu, Stefan Schuppler, Peter Nagel, Eric Pellegrin, and Thomas Chassé. Buried interfacial layer of highly oriented molecules in copper phthalocyanine thin films on polycrystalline gold. *The Journal of Chemical Physics*, 126(17) :174704, 2007.
- [123] A. Scheybal, T. Ramsvik, R. Bertschinger, M. Putero, F. Nolting, and T.A. Jung. Induced magnetic ordering in a molecular monolayer. *Chemical Physics Letters*, 411(1-3) :214 – 220, 2005.
- [124] H. Wende, M. Bernien, J. Luo, C. Sorg, N. Ponpandian, J. Kurde, J. Miguel, M. Piantek, X. Xu, Ph. Eckhold, W. Kuch, K. Baberschke, P. M. Panchmatia, B. Sanyal, P. M. Oppeneer, and O. Eriksson. Substrate-induced magnetic ordering and switching of iron porphyrin molecules. *Nat Mater*, 6(7) :516–520, July 2007.
- [125] Evgeny Y Tsymbal, Oleg N Mryasov, and Patrick R LeClair. Spin-dependent tunnelling in magnetic tunnel junctions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15(4) :R109, 2003.
- [126] E. J. Meijer, G. H. Gelinck, E. van Veenendaal, B.-H. Huisman, D. M. de Leeuw, and T. M. Klapwijk. Scaling behavior and parasitic series resistance in disordered organic field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 82(25) :4576–4578, 2003.
- [127] Iulian N. Hulea, Saverio Russo, Anna Molinari, and Alberto F. Morpurgo. Reproducible low contact resistance in rubrene single-crystal field-effect transistors with nickel electrodes. *Applied Physics Letters*, 88(11) :113512, 2006.

-
- [128] Kamol Wasapinyokul, W. I. Milne, and D. P. Chu. Origin of the threshold voltage shift of organic thin-film transistors under light illumination. *Journal of Applied Physics*, 109(8) :084510, 2011.
- [129] R. W. I. de Boer, A. F. Stassen, M. F. Craciun, C. L. Mulder, A. Molinari, S. Rogge, and A. F. Morpurgo. Ambipolar cu- and fe-phthalocyanine single-crystal field-effect transistors. *Applied Physics Letters*, 86(26) :262109, 2005.
- [130] S. Boukari, A. Ghaddar, Y. Henry, J. Arabski, V. Da Costa, M. Bowen, J. Le Moigne, and E. Beaupaire. Electrical transport across a structurally ordered phthalocyanine film : Role of defect states. *Phys. Rev. B*, 76(3) :033302, Jul 2007.
- [131] A Gadala. *Laser applications to the characterization of semiconductor nanostructures : coherent control and spin dynamics of elementary electronic excitations*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2010.
- [132] H. Xie, H. Alves, and A. F. Morpurgo. Quantitative analysis of density-dependent transport in tetramethyltetraselenafulvalene single-crystal transistors : Intrinsic properties and trapping. *Phys. Rev. B*, 80(24) :245305, Dec 2009.
- [133] P. A. Bobbert, W. Wagemans, F. W. A. van Oost, B. Koopmans, and M. Wohlgenannt. Theory for spin diffusion in disordered organic semiconductors. *Phys. Rev. Lett.*, 102(15) :156604, Apr 2009.
- [134] G. Filoti, M. D. Kuz'min, and J. Bartolomé. Mössbauer study of the hyperfine interactions and spin dynamics in α -iron(ii) phthalocyanine. *Phys. Rev. B*, 74(13) :134420, Oct 2006.
- [135] Gordon T ; Brenda J. Korte ; Scott P. Sellers ; William M. Reiff ; Christoph M. Frommen. An internal hyperfine field of 62.4 t in ferromagnetically ordered alpha-iron(ii) octaethyl-tetraazaporphyrin. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 335 :23, 1999.
- [136] A. S. Alexandrov and A. M. Bratkovsky. Carrier density collapse and colossal magnetoresistance in doped manganites. *Phys. Rev. Lett.*, 82(1) :141–144, Jan 1999.
- [137] C. G. Barraclough, R. L. Martin, S. Mitra, and R. C. Sherwood. Paramagnetic anisotropy, electronic structure, and ferromagnetism in spin $s = (3/2)$ manganese(ii) phthalocyanine. *The Journal of Chemical Physics*, 53(5) :1638–1642, 1970.

- [138] Samaresh Mitra, A. K. Gregson, William E. Hatfield, and Robert R. Weller. Single-crystal magnetic study on ferromagnetic manganese(ii) phthalocyaninate. *Inorganic Chemistry*, 22(12) :1729–1732, 1983.
- [139] S.-F. Shi, K. I. Bolotin, F. Kuemmeth, and D. C. Ralph. Temperature dependence of anisotropic magnetoresistance and atomic rearrangements in ferromagnetic metal break junctions. *Phys. Rev. B*, 76(18) :184438, Nov 2007.
- [140] N. Néel, J. Kröger, L. Limot, K. Palotas, W. A. Hofer, and R. Berndt. Conductance and kondo effect in a controlled single-atom contact. *Phys. Rev. Lett.*, 98(1) :016801, Jan 2007.
- [141] D. R. Strachan, D. E. Smith, D. E. Johnston, T.-H. Park, Michael J. Therien, D. A. Bonnell, and A. T. Johnson. Controlled fabrication of nanogaps in ambient environment for molecular electronics. *Applied Physics Letters*, 86(4) :043109, 2005.
- [142] B. Doudin, G. Redmond, S. E. Gilbert, and J.-Ph. Ansermet. Magnetoresistance governed by fluctuations in ultrasmall ni/nio/co junctions. *Phys. Rev. Lett.*, 79(5) :933–936, Aug 1997.
- [143] A. L. Vázquez de Parga, O. S. Hernán, R. Miranda, A. Levy Yeyati, N. Mingo, A. Martín-Rodero, and F. Flores. Electron resonances in sharp tips and their role in tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 80(2) :357–360, Jan 1998.
- [144] Sangeeta Sahoo, Takis Kontos, Jurg Furer, Christian Hoffmann, Matthias Graber, Audrey Cottet, and Christian Schonenberger. Electric field control of spin transport. *Nat Phys*, 1(2) :99–102, November 2005.
- [145] Nicolas ROCH. *Transistors à molécule unique : des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire*. PhD thesis, Université Joseph Fourier- Grenoble 1, 2009.
- [146] Franck Laloë Claude Cohen-Tannoudji, Bernard Diu. *Mécanique quantique I*. 1973.
- [147] John G. Simmons. Generalized formula for the electric tunnel effect between similar electrodes separated by a thin insulating film. *Journal of Applied Physics*, 34(6) :1793–1803, 1963.
- [148] David Bohm. *Quantum theory*. preface-Hall, Inc., 1951.

- [149] U Fano. Sullo spettro di assorbimento dei gas nobili presso il limite dello spettro d'arco. *Nuovo Cimento*, 12 :154, 1935.
- [150] U. Fano. Effects of configuration interaction on intensities and phase shifts. *Phys. Rev.*, 124(6) :1866–1878, Dec 1961.
- [151] U. Fano. Interaction between configurations with several open shells. *Phys. Rev.*, 140(1A) :A67–A75, Oct 1965.
- [152] H Beutler. Über absorptionsserien von argon, krypton und xenon zu termen zwischen den beiden ionisierungsgrenzen $2p^3\ 2/0$ und $2p^1\ 2/0$. *Z. Phys. A*, 93 :177–196., 1935.