

IREPA LASER
INSTITUT CARNOT MICA



Utilisation de semi-conducteurs organiques comme barrière tunnel pour l'électronique de spin.

THÈSE DE DOCTORAT

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Strasbourg
Discipline/S spécialité : Physique

Université de Strasbourg
École Doctorale de Physique et Chimie-Physique
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg

présentée par

URBAIN Étienne

soutenue le : 6 décembre 2017

Membres du jury:

Directeur de thèse

Dr. BOUKARI Samy

IPCMS - Université de Strasbourg

Rapporteurs

Pr. HRICOVINI Karol

LPMS - Université de Cergy-Pontoise

SRF. RODE Karsten

TCD - Université de Dublin

Examineur

Dr. BOWEN Martin

IPCMS - Université de Strasbourg

Remerciements

Mes remerciements vont tout d'abord, naturellement, à mon directeur de thèse Samy Boukari et à Martin Bowen pour m'avoir accueilli et suivi tout au long de ces trois années. Vos conseils, suggestions et pistes de travail m'ont permis de mener à bien ma mission de thésard. Grâce à vous, j'ai pu me plonger dans La Science, avoir accès à de nombreux équipements et techniques qui, j'en suis intimement persuadé, me seront très utiles pour la bonne suite de ma carrière.

Je tiens ensuite à exprimer ma reconnaissance à l'entreprise IREPA Laser et plus particulièrement à Armel Baouka, sans qui, cette thèse n'aurait pu débiter.

Je remercie par avance les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer mon travail ainsi que pour leur lecture attentive de ce manuscrit et pour leur écoute lors de ma présentation finale.

Un grand merci à Jacek Arabski pour avoir maintenu en vie l'hybride et la chambre de gravure pendant toute la durée de ma thèse, sans quoi il eût été difficile de fabriquer nos échantillons.

Je vous remercie vivement, Eric Beaupaire et Wolfgang Weber pour les nombreuses heures passées au Synchrotron en votre compagnie et pour les remarques et conseils toujours pertinents que vous avez su me donner.

Je me dois de remercier toute l'équipe de la plateforme de nanofabrication STnano, à savoir, vous, Hicham Majjad, Sabine Siegwald et Romain Bernard pour les diverses formations que vous m'avez dispensées et surtout pour les bons moments passés ensemble (je regrette toutefois d'avoir manqué de mort aux rats pour ton mannele, Romain. :)

Merci, Guy Schmerber, pour ta disponibilité et pour toutes les mesures de réflectométrie que tu as réalisées pour moi.

Merci, Silviu Colis, pour tous les dépôts d'isolants que tu as faits à l'ECPM, lesquels nous ont plusieurs fois tiré une épine du pied.

Merci, Manuel Acosta, pour tous les dépôts de SiO_2 et de Si_3N_4 , sans oublier ce débat atypique sur l'électronique et l'eau que nous avons eu.

Merci, Dris Ihiawakrim, pour avoir pris le temps de me former à l'utilisation de la scie à fil ainsi que pour toutes les blagues, pas toujours de très bon goût, faites ensemble.

Merci, Christophe Kieber, pour m'avoir épargné de nombreuses heures de travail rébarbatives en automatisant le four pour nos échantillons.

Je n'oublie pas Nicolas Beyer, Benoît Leconte et Emmanuel Sternitzky qui nous ont fourni, troué et soudé les différents types de chips nécessaires aux mesures de nos échantillons.

Merci à Mathilde Menard et Francis Perton qui, en leur qualité de chimistes, ont pu me procurer les précieuses nanosphères de silice, lesquelles se sont révélées essentielles à la mise au point du "procédé billes". Je remercie aussi Guillaume Chaumy, grand maître du microscope électronique, avec qui j'ai pu contrôler les différentes étapes dudit procédé.

Je pense également à mes chers collègues de bureau qui m'ont appris le polonais mondain, Filip Schleicher (Let's do this !), Michal Studniarek (Mouaaaaah !?) et Beata Taudul (Hauteur ?). J'ajoute à cette liste, les autres doctorants et pour certains, maintenant déjà docteurs, qui sont devenus mes amis au cours de ces trois années : Ufuk Halisdemir (Mamanoooo !), Andra Craciun (Timisoreana <3), Anant Dixit (Queen E5 checkmate !), Ziyad Chaker et Jérôme Hurst (Dommage pour cette voiture volante), Mathias Dolci (Silver III), Elodie Martin (Je fais une petite), Manuel Gruber (Super discussions scientifiques) , Hashim Jabbar (Très bon repas pré-défense), Lalit-Mohan Kandpal (Dé-marrage de l'Auger) et enfin Kosta Katchko (Double kebab man). Je souhaite remercier aussi les stagiaires avec lesquels j'ai travaillé, pour l'aide qu'ils ont pu m'apporter et les parties de cartes à la pause de midi.

Merci à Véronique Wernher, merveilleuse secrétaire, qui en dépit de ses problèmes de santé, trouve toujours le moyen le plus rapide et efficace pour répondre à nos problèmes administratifs et parfois même scientifiques.

Pour finir, merci à ma famille, en particulier mes parents et mon frère qui m'ont activement soutenu tout au long de ce périple de trois ans ainsi que pour la correction des erreurs de français qui auraient pu se glisser dans ce manuscrit.

Encore une fois, merci à tous !

Table des matières

Introduction Générale	i
I État de l'art et théorie	1
1 Contexte industriel	3
1.1 Contexte économique	3
1.2 Électronique organique	3
1.3 MRAM	4
1.4 Molécules de phthalocyanine	6
1.4.1 Croissance des molécules de MPc	6
1.4.2 Propriétés électroniques des MPc	8
1.4.3 Propriétés magnétiques des MPc	10
1.5 Conclusions	12
2 Spintronique et semi-conducteurs inorganiques / organiques	13
2.1 Introduction aux semi-conducteurs	13
2.2 Semi-conducteurs inorganiques	14
2.2.1 Bandes d'énergie et semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques	14
2.2.2 Transport de charges	18
2.2.2.1 Mobilité électronique	18
2.2.2.2 Densité des porteurs de charges	18
2.2.2.3 Diffusion des porteurs de charges	20
2.2.2.4 Influence de la température	21
2.3 Semi-conducteurs organiques	22
2.3.1 Niveaux d'énergie des semi-conducteurs organiques	22
2.3.2 Transport de charges dans les semi-conducteurs organiques	23
2.3.2.1 Transport par "hopping"	23
2.3.2.2 Densité des porteurs de charges dans les organiques	25
2.3.2.3 Diffusion des porteurs de charges dans les organiques	25
2.4 Conclusions	25
3 Jonctions tunnel magnétiques	27
3.1 Introduction	27
3.2 Description d'une jonction	27
3.2.1 Effet tunnel	28
3.2.2 Principe de fonctionnement d'une MTJ	30

3.3	Modélisations théoriques d'une MTJ	32
3.3.1	Modèle de Jullière	32
3.3.2	Modèle de Slonczewski	33
3.4	Conclusions	34
4	Techniques synchrotron	35
4.1	Mécanismes d'absorption du rayonnement	35
4.2	Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)	38
4.3	Techniques de détection (absorption des rayons X)	41
4.4	Spectroscopie de photoémission résolue en spin (SR-PES)	41
4.5	Techniques de détection (photo-émission)	42
II	Dispositifs expérimentaux et procédés de fabrication	45
5	Dispositifs expérimentaux	47
5.1	Le système Hybride	47
5.1.1	Description des chambres	48
5.2	Le Banc Multifonctionnel (BMF)	50
5.3	Le synchrotron	52
5.3.1	Caractéristiques de la ligne DEIMOS	54
5.3.2	Caractéristiques de la ligne CASSIOPEE	55
6	Procédés de fabrication	59
6.1	Lithographie optique	59
6.1.1	Fabrication des jonctions en quatre étapes par lithographie	62
6.1.1.1	Étape une : définition des piliers	62
6.1.1.2	Étape deux : définition de l'électrode inférieure	63
6.1.1.3	Étape trois : définition de la couche de l'isolant technologique	63
6.1.1.4	Étape quatre : définition des contacts supérieurs	64
6.2	Masques d'ombrages	66
6.3	Procédé "billes"	68
6.3.1	Fabrication des jonctions en quatre étapes par lithographie "billes"	68
6.3.1.1	Étape une : croissance des électrodes	68
6.3.1.2	Étape deux : définition des piliers	70
6.3.1.3	Étape trois : isolant technologique et élimination des billes	73
6.3.1.4	Étape quatre : définition des contacts supérieurs	73
6.3.2	Résumé des avantages et inconvénients des procédés	74
6.4	Conclusions	77

III Résultats et discussions	79
7 Jonctions à interfaces carbonées	81
7.1 Introduction	81
7.2 Résultats attendus	82
7.3 Composition des échantillons	82
7.4 Résultats des mesures	83
7.5 Cas de la jonction A5	92
7.6 Conclusions	93
8 Jonctions réalisées par procédé billes	95
8.1 Introduction	95
8.2 Fabrication de jonctions organiques	95
8.3 Jonctions organiques	97
8.4 Magnétorésistance dans le système Co/ZnPc/Co	101
8.5 Conclusions	107
9 Expériences synchrotron	109
9.1 Introduction	109
9.2 Expériences sur la ligne DEIMOS	109
9.2.1 Sonder les atomes actifs d'un dispositif spintronique	109
9.2.1.1 DEIMOS dispositif expérimental	109
9.2.1.2 Alignement de la MTJ avec les rayons X	111
9.2.1.3 Gestion du bruit	112
9.2.1.4 Synchronisation des mesures de transports	112
9.2.1.5 Mesures XAS et magnéto-transport conjuguées	114
9.3 Conclusions	119
9.4 Expériences sur la ligne CASSIOPÉE	121
9.4.1 Interfaces hybrides métal/organique	121
9.5 État de puits quantique (QWS)	122
9.5.1 Définition d'un état de puits quantique	123
9.5.2 Perturbations des QWS	123
9.5.3 État de l'art des QWS	123
9.6 Polarisation en spin du système Cu//Co/Cu/MnPc	124
9.6.1 Interface Cu/MnPc	126
9.7 Conclusions	131
10 Conclusions et perspectives	133
Bibliographie	137

Introduction Générale

La spintronique, méconnue du grand public, est pourtant partout présente. Nous l'utilisons quotidiennement, sans même nous en rendre compte. Nous en trouvons de multiples applications dans une large gamme d'équipements de tous les jours, de nos ordinateurs¹ et smartphones² jusqu'à nos voitures³.

Pourtant, même si la spintronique est un champ bien plus jeune que l'électronique, sous sa forme actuelle, elle commence déjà à atteindre ses limites. En effet, si l'on en croit les grands fabricants de dispositifs électroniques, la course à la miniaturisation s'essouffle. Une preuve : la célèbre "loi" de Moore⁴ énoncée par le co-fondateur d'Intel, qui prévoyait depuis 1965, le doublement tous les deux ans des transistors logés dans un microprocesseur, n'est plus vérifiée aujourd'hui. Serait-ce le signe de la mort programmée de l'électronique moderne ? Certainement pas ! Beaucoup d'innovations restent encore à faire, même si nous nous approchons des barrières que nous impose la nature. Par exemple, les nœuds des derniers processeurs en date sont gravés en 14 nm et les constructeurs prévoient de descendre dans un futur proche, plus bas encore, à 10 nm. Il est certain que l'électronique continuera à aller de l'avant. Faudra-t-il abandonner l'industrie silicium actuelle et remettre à plat les efforts investis dans cette technologie ? A terme, probablement. Toutefois, cette transition ne se fera pas du jour au lendemain ; il faudra sans doute d'abord passer par des technologies hybrides et interdisciplinaires mêlant entre autres, physique des matériaux, chimie moléculaire, neurosciences...

Pour revenir à la spintronique, cette discipline répond en partie au problème, puisqu'elle utilise le spin de l'électron et non plus seulement sa charge électrique. L'introduction de ce degré de liberté supplémentaire couplée avec l'émergence de l'électronique organique moléculaire ouvre la voie à la conception de composants, voire même de dispositifs complets aux fonctionnalités nouvelles.

Aujourd'hui, le principal effet physique utilisé, notamment dans les disques durs des ordinateurs, repose sur l'effet de magnéto-résistance à effet tunnel (TMR). Cet effet, initialement découvert en 1975 par Michel Jullière⁵, n'a suscité que peu d'intérêt sur le moment. L'effet mesuré était, certes, relativement important ($\Delta G/G=14\%$) pour l'époque, mais les effets disparaissaient rapidement avec l'élévation de la température. Les mesures devaient se faire à la température de l'hélium liquide. Ce problème interdisait toute application industrielle à grande échelle, aussi ces mesures sont-elles restées dans l'ombre.

En 1988, Albert Fert et Peter Grünberg découvrent, indépendamment, la magnéto-résistance géante^{6,7} (GMR) et sont tous deux récompensés en 2007 du prix Nobel de physique. Cette fois, l'effet est mesurable à température ambiante. Grâce à cette avancée majeure, très rapidement, des applications sont apparues dans le domaine industriel, puisqu'en 1997, IBM lance le premier disque dur reposant sur la GMR et écrase la concurrence avec sa capacité de stockage près de dix fois supérieure aux meilleures de ce temps-là. Depuis, les têtes de lecture magnéto-résistives n'ont cessé d'être améliorées et les densités de sto-

ckage accrues. Chose intéressante, depuis quelques années, grâce aux nouvelles avancées en science des matériaux, dans les techniques de fabrication et compréhension des phénomènes physiques, l'on se tourne à nouveau vers la TMR dont les effets s'avèrent être plus importants que la GMR et ce, y compris à température ambiante. Toutefois, en raison de la diminution de la taille des composants, les résistances de ceux-ci deviennent inadaptées. Reviendra-t-on vers la GMR avec des jonctions fabriquées à base d'alliages d'Heusler ?

Jusqu'à présent, si on omet quelques exceptions, comme le développement de certaines cellules photovoltaïques⁸ ou encore de diodes électroluminescentes⁹, notre électronique s'est concentrée intégralement sur les matériaux inorganiques. On comprend aisément pourquoi. Tout circuit électrique doit bien évidemment, pour fonctionner, être parcouru par un courant ; pour ce faire, l'on se tourne naturellement vers les métaux. Si, au contraire, on a besoin de bloquer le courant, un matériau comme le verre sera privilégié. En attendant les transistors organiques fabriqués par voie humide, les matériaux inorganiques sont mieux à même d'être manipulés dans un environnement ultravide : avantage considérable lorsque l'on veut fabriquer un dispositif aux dimensions nanométriques.

Désirant aller plus loin, on se prend à rêver à de nouveaux équipements aux allures de science-fiction, comme du papier électronique que l'on peut plier et ranger dans sa poche, des ordinateurs toujours plus rapides avec, pourquoi pas, une unité de calcul reposant sur le fonctionnement des synapses du cerveau ou encore des lentilles de contact permettant non pas seulement d'améliorer la vision, mais aussi d'afficher à son porteur des informations sur son environnement ou encore d'apporter la vision nocturne. Bien-entendu, toutes ces innovations devront être accessibles au plus grand nombre et à prix raisonnable. À l'heure actuelle, de tels défis semblent hors de portée. Le sont-ils réellement ?

À son échelle, cette thèse propose de faire un pas en avant en misant sur l'électronique organique comme une composante de l'électronique de demain. Dans cette optique, ce manuscrit se focalise sur un dispositif spintronique typique que sont les jonctions tunnel magnétiques (souvent désignées par l'acronyme anglais de Magnetic Tunnel Junction : MTJ). Une MTJ est composée d'une tri-couche : une barrière isolante (I) prise en sandwich entre deux électrodes ferromagnétiques (FM). Le système résultant FM/I/FM est très intéressant. Si l'on parvient à "bloquer magnétiquement" une des électrodes FM tout en gardant la seconde libre, c'est-à-dire orientable à l'aide d'un champ magnétique externe, le courant traversant la jonction par effet tunnel sera dépendant de l'orientation respective des aimantations des électrodes. Nous venons alors de créer une vanne de spin. Plus la différence de courant relative est importante, plus l'effet mesuré (TMR) le sera également. Le cas idéal serait de totalement bloquer le courant dans une configuration des électrodes et de le laisser passer dans l'autre.

Pourquoi cet effet est-il si crucial ? Parce que grâce à lui, l'on est capable de lire des bits d'information encodés par des plots magnétiques toujours plus fins sur un support et ainsi, d'augmenter encore les capacités de stockage.

Des mesures récentes réalisées par notre groupe¹⁰ montrent que la molécule de phthalocyanine (Pc) possède des propriétés intéressantes, notamment en ce qui concerne son hybridation avec le cobalt donnant lieu à des polarisations d'interfaces importantes. Plus généralement, nous nous sommes intéressés aux interactions à l'interface entre du carbone amorphe et du cobalt qui montrent des propriétés surprenantes^{11,12}. En raison des effets

bénéfiques potentiels que pourraient avoir ces hybridations sur la TMR, le principal objectif de ma thèse a été de fabriquer et d'étudier des jonctions possédant des interfaces carbonées (que ce soit du carbone amorphe ou des molécules). Dans un premier temps, il a fallu vaincre les problèmes inhérents à la fabrication d'échantillons "organiques". En raison de leur fragilité face aux solvants, la lithographie, procédé traditionnel de la fabrication de jonctions, n'est pas adaptée. En conséquence, nous avons dû mettre au point un nouveau procédé de fabrication qui a le grand avantage de ne pas avoir recours à ces solvants tout en conservant le caractère industrialisable de la lithographie optique. Ensuite, des mesures électriques ont été réalisées sur ces échantillons.

Cette thèse s'articule autour de trois axes principaux. La première partie dresse un état de l'art de l'électronique de spin organique et expose quelques rappels théoriques en ce qui concerne les MTJ. La deuxième présente les dispositifs expérimentaux et les différents procédés de fabrication de jonctions. La troisième commente les résultats expérimentaux obtenus ainsi que quelques caractérisations réalisées au Synchrotron sur des empilements de couches minces et des MTJ en fonctionnement.

Première partie
État de l'art et théorie

Contexte industriel

1.1 Contexte économique

La course à l'innovation, spécialement dans le domaine de la microélectronique, ou plutôt devrions-nous dire nanoélectronique, ne cesse de s'intensifier. Ces efforts motivés par une industrie compétitive, captent ou créent de nouveaux marchés. La demande d'équipements aux fonctionnalités multiples se fait sentir. Si depuis quelques années, de gros progrès ont été faits, notamment avec l'apparition du smartphone qui a su combiner en un seul appareil, téléphone, lecteur mp3, caméra/appareil photo et accès internet partout dans le monde, les concepts, l'architecture générale et la composition des composants électroniques n'ont que peu évolué.

Trop peu de recherches sont entreprises vers une refonte des principes régissant nos acquis. Ce désintéressement de la communauté scientifique et surtout des grandes entreprises privées à l'égard d'un nécessaire renouveau de l'électronique peut s'expliquer par deux raisons :

Premièrement, l'enthousiasme initial concernant certains projets, comme les ordinateurs quantiques ou certains matériaux prometteurs, comme le graphène, s'est estompé après plusieurs années de recherches sans résultat majeur pour l'industrie. Si des recherches sont encore actuellement menées dans ces directions, les industriels se montrent de plus en plus frileux avant de s'engager sur des terrains à l'avenir incertain.

Secondement, lorsque que l'on connaît le coût économique exorbitant que représente la mise au point d'une nouvelle ligne de production en microélectronique, il n'est pas étonnant que les industriels soient réticents à prendre des risques et préfèrent se contenter d'améliorer les modèles déjà existants et éprouvés, ceci d'autant que le parc de machineries déjà existantes devrait alors être intégralement changé.

Pourtant, avec un marché mondial en expansion et représentant déjà des milliers de milliards de dollars, il est certain que les grands noms de l'industrie électronique, en dépit des risques, devraient allouer un budget de recherche et développement beaucoup plus important pour une électronique nouvelle.

1.2 Électronique organique

L'électronique organique offre des solutions séduisantes. Le faible coût des matériaux par rapport à leurs homologues inorganiques, les possibilités de modularité presque infinies permettent, du moins en théorie, d'obtenir tout type de propriétés, voire même d'avantages.

Une des grandes attentes de l'électronique organique est la possibilité de fabriquer des dispositifs flexibles, comme, par exemple, l'écran présenté dans la Figure 1.1.



FIGURE 1.1 : Illustration d'un flexible. Démonstration de l'utilisation de matériaux organiques dans la conception d'écrans flexibles. Photos issues de la réf. 13.

L'électronique organique s'est historiquement orientée vers les applications ayant un rapport plus ou moins direct avec l'optique. On pense évidemment aux écrans OLED, aux cellules solaires organiques, mais un peu moins à la gravure de CD-R grand public qui est peut être la première application de l'électronique organique à avoir été utilisée massivement.

Si cette dernière application montre qu'il est possible d'attribuer aux matériaux organiques des propriétés de stockage d'informations, peu, pour ne pas dire pas, d'applications utilisent des molécules organiques comme éléments actifs, que ce soit dans les unités de calcul de nos machines ou, encore une fois, dans le stockage d'informations dans les disques durs ou dans de nouveaux types de mémoires par exemple.

1.3 MRAM

Une des grandes attentes de l'électronique organique touche à ce qui sera peut-être la nouvelle génération de mémoires pour nos équipements électroniques. Cette mémoire est appelée "Magnetic Random Access Memory" ou MRAM. La MRAM est un type de mémoire non volatile qui est capable de stocker de l'information grâce à l'utilisation d'un matériau magnétique.

Une mémoire MRAM est fabriquée à partir d'une grille composée de jonctions tunnel magnétiques dont la structure et le principe de fonctionnement sont décrits dans le Chapitre 3 de cette thèse.

Pour qu'un type de mémoire soit compétitif, il doit répondre à trois critères principaux :

- Densité : avoir une haute densité de composants permet de diminuer les coûts de production et d'augmenter les capacités de stockage. Un domaine dans lequel les DRAM sont particulièrement efficaces. C'est notamment pour cela qu'on les retrouve dans la plupart des ordinateurs. Si les MRAM ne peuvent encore rivaliser

avec les DRAM sur ce point, depuis quelques années, elles s'en rapprochent fortement.

- **Consommation électrique** : la consommation d'un composant électronique est très importante. Bien entendu, plus celle-ci est faible, moins le dispositif consommera d'électricité et sera susceptible de chauffer. Ceci devient très intéressant lorsque l'on souhaite épargner la batterie d'un téléphone ou d'un ordinateur portable. Sur ce point, les mémoires flash et MRAM tirent leurs épingles du jeu, puisqu'elles ne nécessitent pas d'être rafraîchies, contrairement aux DRAM. Mais pour réécrire une mémoire flash, il faut appliquer un fort pulse de voltage et un pulse plus faible pour la lecture qui, à la fois, consomme beaucoup d'énergie et dégrade les cellules avec le temps. Les MRAM, elles, ne nécessitent pas de pulses particuliers de courant tant pour l'écriture que pour la lecture des cellules.
- **Performance** : lorsque l'on pense à la mémoire, l'on pense immédiatement à la capacité. Certes, il s'agit d'une caractéristique importante, mais les performances, c'est-à-dire les temps d'écriture et de lecture, le sont tout autant. Ici, les MRAM sont très performantes. Seul, un autre type de mémoire est capable de les concurrencer, ce sont les SRAM. Les SRAM sont des mémoires volatiles, très rapides et très chères ; c'est pourquoi on les retrouve typiquement dans la cache des microprocesseurs uniquement.

En résumé, les MRAM ont des densités comparables aux DRAM, mais ont une consommation bien moindre, car il s'agit d'une mémoire non volatile. Elles ne se dégradent pas avec le temps, comme c'est le cas des mémoires flash, et surtout, elles sont bien plus rapides que ces dernières. En termes de performances, elles sont pratiquement capables d'égaliser les mémoires SRAM utilisées uniquement dans la cache des processeurs en raison de leur coût élevé¹⁴.

D'après ces considérations, il semble que les MRAM soient une sorte de mémoire universelle permettant un stockage de masse et pouvant être utilisée de manière plus spécifique, comme dans la cache des processeurs, sans la nécessité de la rafraîchir. Si ce type de mémoire ne s'est pas répandu dans notre électronique, cela provient, encore une fois, de la volonté des industriels qui préfèrent se tourner vers des solutions déjà bien éprouvées ne présentant pas de risques économiques majeurs.

Depuis un an, cependant, quelques grandes entreprises, comme Samsung, IBM ou Toshiba semblent tout de même avoir fait des progrès importants dans le domaine et annoncent une technologie qui sera "bientôt disponible"¹⁵.

Pour revenir plus près de notre sujet, nous pensons que fabriquer des jonctions à partir de matériaux organiques qui pourront, à terme, être utilisés dans les mémoires MRAM est une solution élégante et surtout efficace pour répondre aux problèmes des industriels.

Dans les sections suivantes, vous trouverez des justifications de l'utilisation de molécules organiques pour la fabrication de jonctions. Vous trouverez également les propriétés physiques associées à ces molécules, notamment en ce qui concerne leurs hybridations d'interface avec les métaux ferromagnétiques constituant les électrodes des jonctions.

1.4 Molécules de phthalocyanine

Pour les expériences faisant intervenir des molécules organiques décrites dans ce manuscrit, nous nous sommes principalement tourné vers la molécule de phthalocyanine (souvent abrégée Pc ou MPc) lorsqu'un atome métallique se trouve au centre de la molécule.

Cette molécule, introduite vers la fin des années 30 dans la fabrication d'encre et de pigments synthétiques, est aujourd'hui reconnue dans la communauté scientifique pour ses propriétés potentielles en spintronique^{10,16,17}. Cette molécule est devenue populaire, car il s'agit d'une des seules molécules organiques capables de résister sans se dégrader à une évaporation sous vide. On peut donc déposer facilement cette molécule avec une cellule de Knudsen standard. De plus, cette molécule est relativement plane, ce qui permet, dans l'absolu, d'obtenir des films ultraminces avec des interfaces modèles dont les rugosités sont plus faibles qu'avec la plupart des autres molécules (l' Alq_3 par exemple). N'oublions pas non plus que le remplacement des deux atomes d'hydrogène centraux de la molécule de H_2Pc présentée dans la Figure 1.2 peut être réalisé avec une certaine aisance par une multitude d'autres atomes (Mn, Co, Cu...) donnant lieu à des propriétés de la molécule différentes.

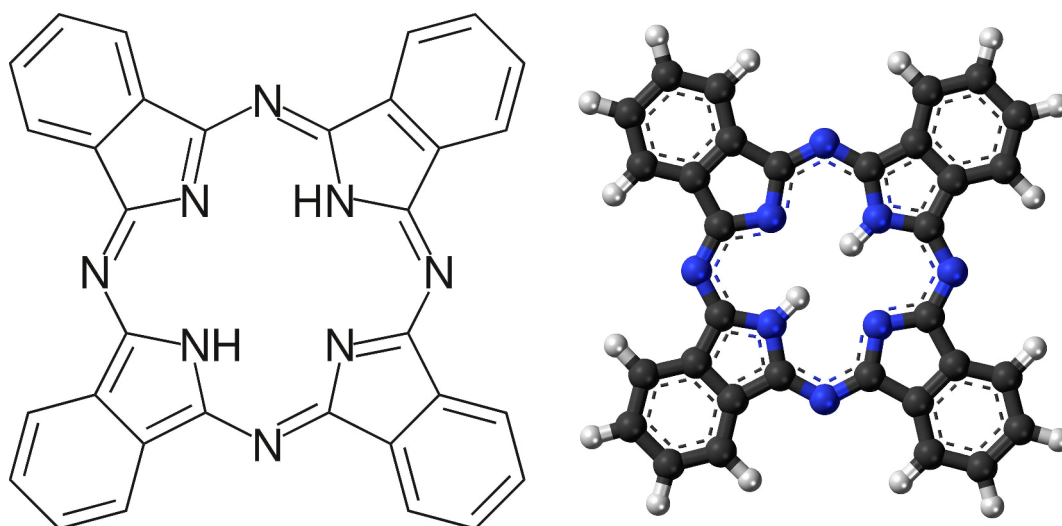


FIGURE 1.2 : Illustration de la molécule de phthalocyanine. À gauche, représentation de la molécule de H_2Pc ; à droite, représentation de la même molécule par un modèle moléculaire. Code couleur de l'image de droite : noir = carbone, bleu = azote et blanc = hydrogène. Les traits en pointillés décrivent les zones de la molécule dans lesquelles les électrons sont délocalisés. Images issues de la réf. 18.

1.4.1 Croissance des molécules de MPc

La molécule de phthalocyanine est une molécule plate (cf. Figure 1.2), mais qui cristallise, au moins pour les premières couches, selon deux différentes phases α et β ^{19,20}. Un

schéma des phases α et β est présenté dans la Figure 1.3.

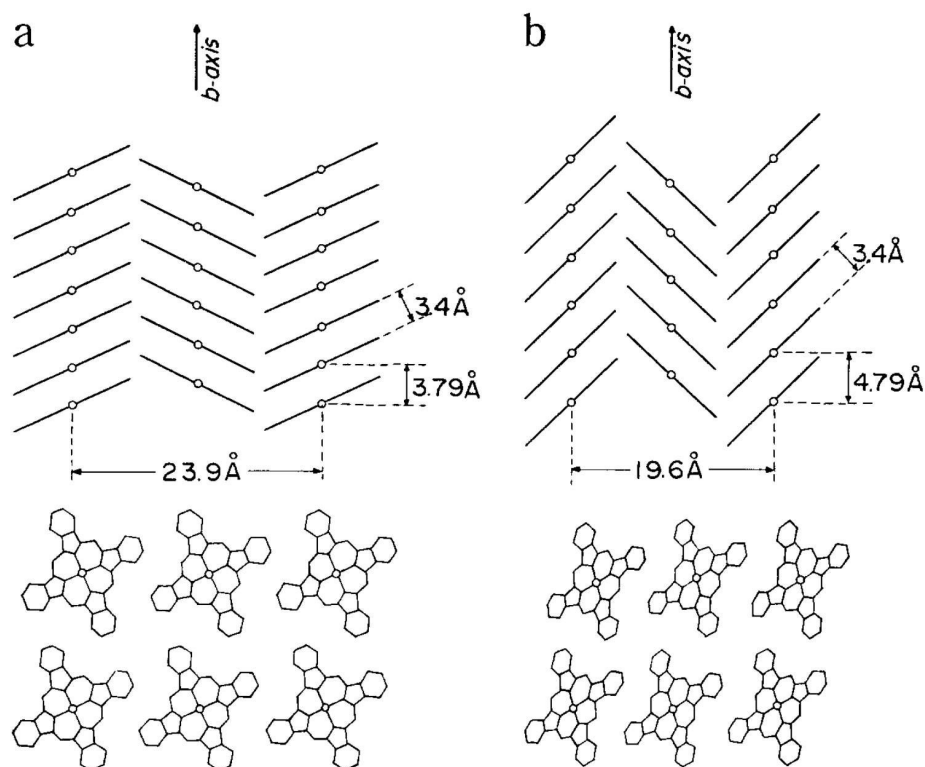


FIGURE 1.3 : Cristallisation de molécules de CuPc. Arrangement de molécules de CuPc selon la phase (a) α et selon la phase (b) β . Schéma tiré de la réf. 19.

Les deux phases définissent l'angle selon lequel les molécules s'empilent. Cet angle est de 26° pour la phase α et de 45° pour la phase β par rapport à l'axe b (cf. Figure 1.3). Usuellement, les films de Pc déposés sont polycristallins avec une dominante de phase α , lorsque le substrat est maintenu à température ambiante ou bien une dominante de phase β , lorsque le substrat est chauffé¹⁸⁻²³. Cependant, lorsque l'on dépose des épaisseurs plus importantes que quelques mono-couches, les molécules ont tendance à se redresser en phase β . À partir d'une certaine épaisseur, la disposition des molécules peut être considérée comme amorphe.

La Figure 1.4 présente des images AFM d'une couche de Co simulant l'électrode inférieure d'un échantillon typique et d'une couche de 30 nm de MnPc déposée à la surface de cette même couche de Co.

Si la rugosité de l'électrode métallique inférieure est somme toute faible, ici, une moyenne sur l'ensemble de l'image (a) de la Figure 1.4 donne une rugosité RMS de 0.46 nm. On s'attend à ce que la rugosité de la couche organique soit nettement plus importante. En effet, pour l'image (b) de la même figure, on trouve une rugosité RMS de 2.12 nm. Cette valeur de rugosité correspond environ à la valeur maximale acceptable pour le bon fonctionnement de nos dispositifs.

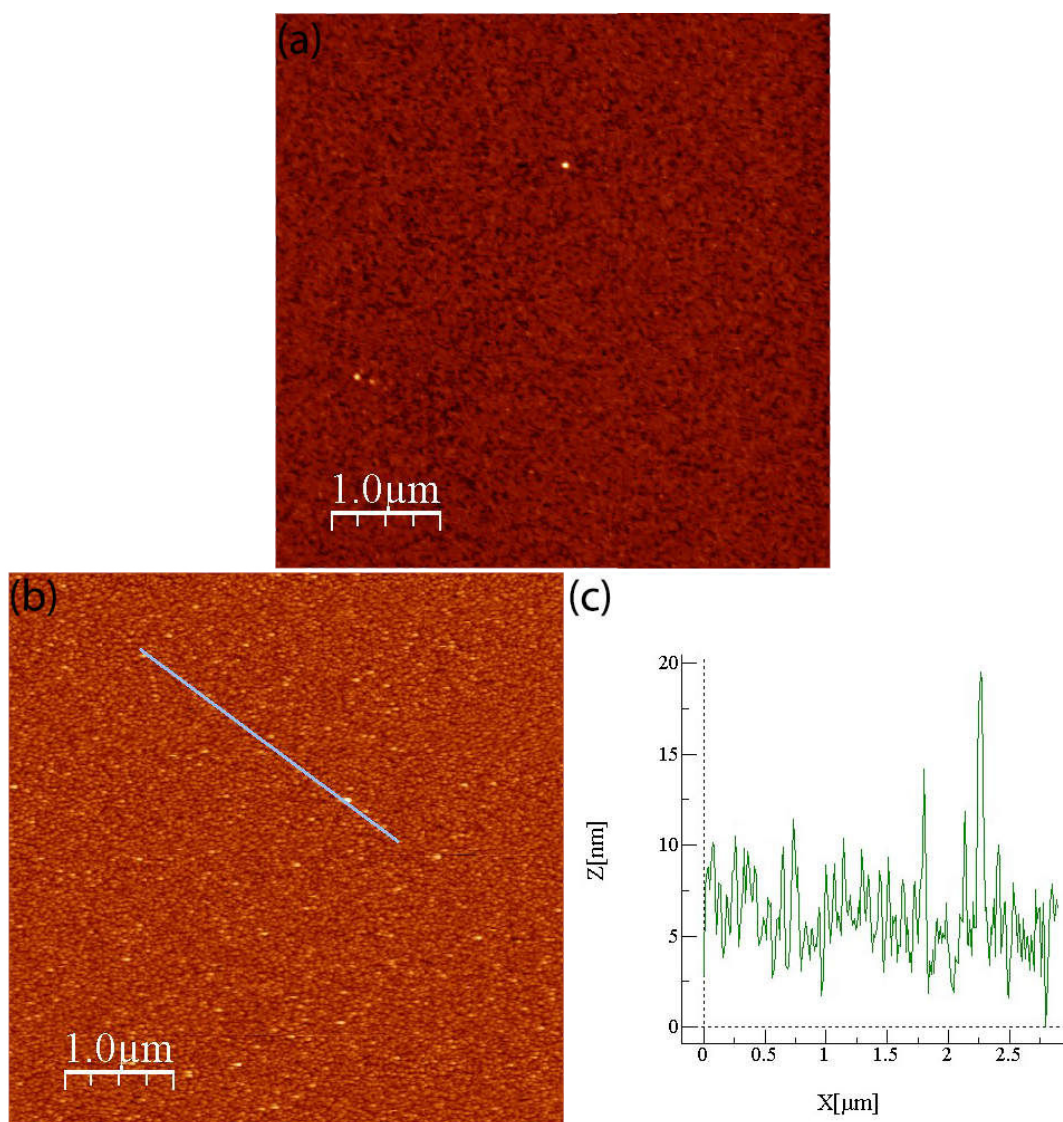


FIGURE 1.4 : Images AFM. (a) Image AFM de la surface d'une électrode de Co typique. (b) Image d'un dépôt de 30 nm de MnPc à la surface de l'électrode (a). (c) Profil correspondant à la ligne de l'image (b).

Une donnée importante que l'on peut retirer de la Figure 1.4 (c) est que le film de Pc comporte des "trous" de l'ordre de 5 nm de profondeur. En partant de cette observation, on en conclut qu'avec ces paramètres de dépôts, il n'est pas possible d'obtenir un film de molécules uniforme couvrant la totalité de l'électrode de moins de 5 nm d'épaisseur.

1.4.2 Propriétés électroniques des MPc

La disposition des molécules ainsi que les symétries des orbitales moléculaires jouent un rôle de première importance dans les propriétés électroniques et magnétiques des films. La

Figure 1.5 présente les calculs DFT pour diverses molécules de MPc des niveaux d'énergies des orbitales moléculaires²⁴.

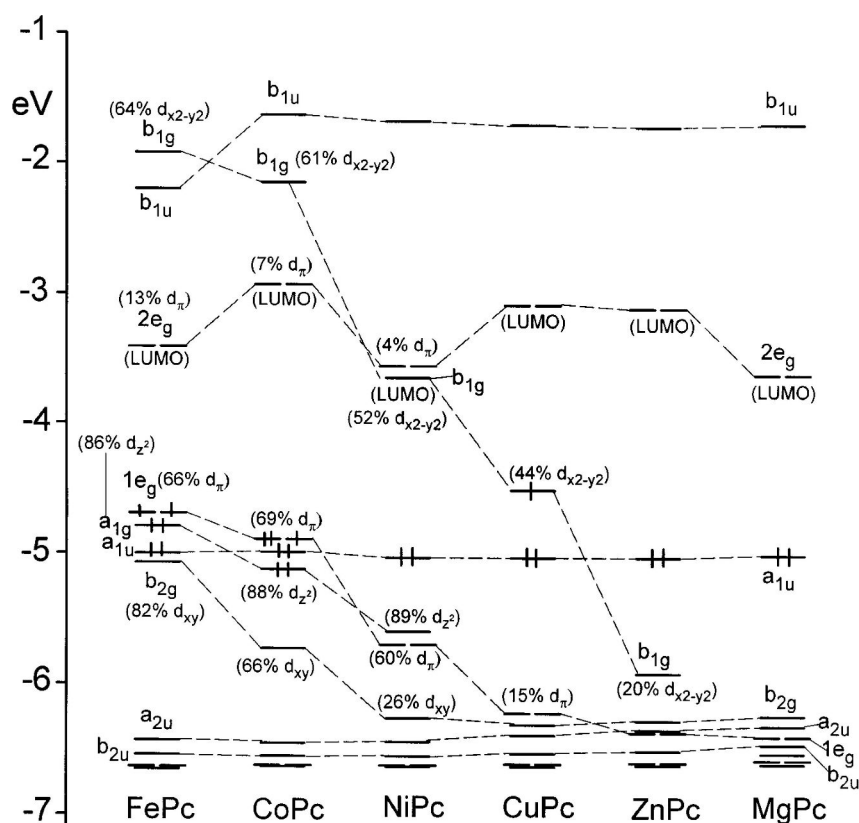


FIGURE 1.5 : Niveaux d'énergies de différents MPc. Résultats de calculs DFT correspondant aux niveaux d'énergies des orbitales de plusieurs MPc. Figure extraite de la réf. 24.

Les molécules de MPc ont une symétrie D_{4h} et l'atome central métallique est soumis à un fort champ des ligands donnant lieu à une levée de dégénérescence des bandes $3d$ de cet atome. Les orbitales moléculaires correspondantes sont notées $a_{1g}(d_{z^2})$, $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$, $e_g(d_{zx}, d_{yz})$ et $b_{2g}(d_{xy})$ ²⁴.

La Figure 1.5 montre aussi clairement que l'atome central des molécules de MPc influence grandement la nature et la position des niveaux LUMO et HOMO (cf. Section 2.3.1). Par exemple, pour le FePc et le CoPc, la HOMO se constitue d'orbitales (d_{π}) de symétrie e_g . La LUMO, elle, a une symétrie $2e_g$ semblable au pourtour de la molécule de Pc. Quand le numéro atomique Z du métal central de la molécule augmente, cette fois, c'est la HOMO qui est déterminée par le pourtour de la molécule (symétrie a_{1u}). Ceci parce que les orbitales $3d$ sont poussées vers un niveau énergétique plus bas par rapport à a_{1u} en raison de l'augmentation du nombre d'électrons.

1.4.3 Propriétés magnétiques des MPc

La Figure 1.6 présente les densités d'états de trois molécules de Pc métalliques différentes, à savoir MnPc, FePc et CuPc, après adsorption sur une surface de Fe(100).

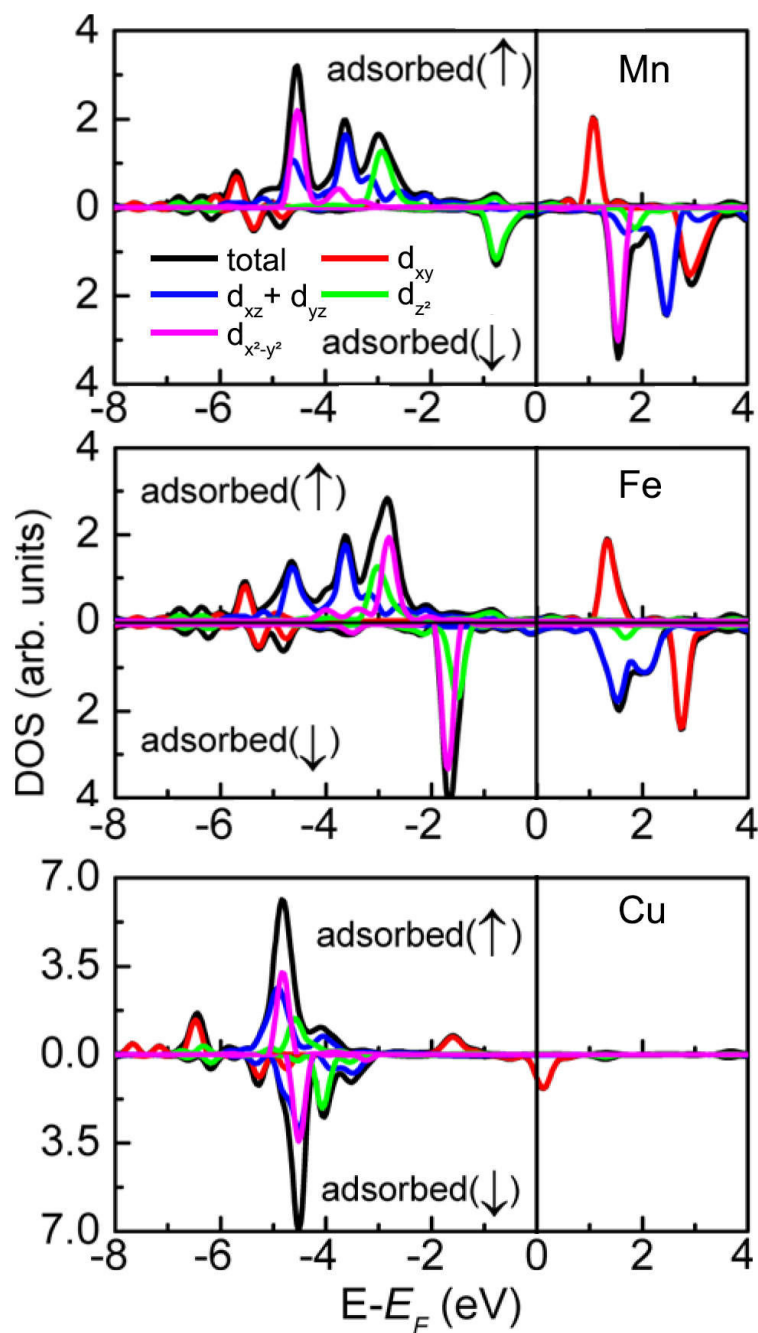


FIGURE 1.6 : Densité d'états de trois molécules différentes de MPc. Densité d'états résolue en spin calculée pour les molécules de MnPc (haut), FePc (milieu) et CuPc (bas) lorsque qu'elles sont adsorbées sur une surface de Fe(100). Figure extraite de la réf. 25.

Dans ces résultats, bien que les molécules soient similaires (seul, l'atome central métallique de la molécule de Pc est remplacé par un autre), les calculs montrent des résultats très différents. Si l'on compare les densités d'états des trois molécules libres (données non présentées ici mais décrites dans la réf. ²⁵), l'on constate que la densité d'états obtenue après adsorption sur une surface de Fe(100) de la molécule de CuPc, varie peu, alors que les densités d'états des molécules de MnPc et FePc sont fortement impactées. Cette différence est expliquée par l'interaction relativement forte des atomes de Fe et Mn centraux des molécules avec le substrat ferromagnétique de Fe, alors que le Cu, lui, est connu pour être un élément assez stable (orbitales $4s$ à moitié remplies et orbitales $3d$ totalement pleines). Pour conclure sur la Figure 1.6, on remarquera que la polarisation en spin du MnPc et du FePc adsorbé sur du Fe(100) est globalement fortement positive de -6 à -2 eV, alors que celle du Cu est plus neutre sur cette gamme d'énergie. Si on se rapproche du niveau de Fermi, on observe une polarisation négative du MnPc et du FePc respectivement à environ -1 et -1.8 eV. Le CuPc, lui, est faiblement polarisé négativement au niveau de Fermi.

Comme la polarisation en spin dépend fortement de la molécule déposée mais aussi du substrat, voici à titre de nouvel exemple, la Figure 1.7 qui présente des résultats obtenus par notre groupe sur la formation de l'interface polarisée en spin du système Co(001)/MnPc.

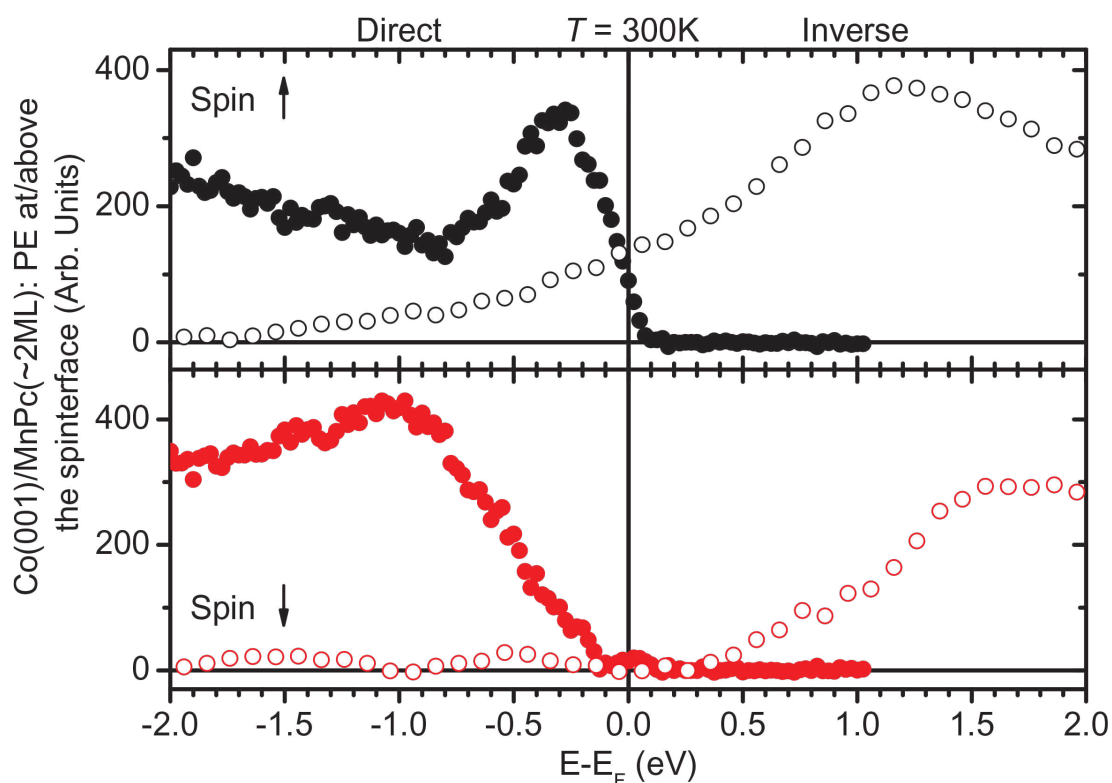


FIGURE 1.7 : Spectres de photoémission directe et inverse. Expérience de photoémission résolue en spin directe (symboles pleins) et inverse (symboles vides). Figure extraite de la réf. [10](#).

Ces résultats obtenus par des expériences de photoémissions directes et inverses révèlent une intensité mesurée conséquente au niveau de Fermi pour les électrons et trous de spin \uparrow et quasi nulle pour les électrons et trous de spin \downarrow et sont confirmés par des calculs DFT²⁶. Cette différence correspond à une polarisation en spin de l'interface Co/MnPc de signe opposé au Co et atteignant 80 % à plus ou moins 10 % et ce, à température ambiante.

Tous ces résultats nous font penser que la molécule de phthalocyanine pourrait être utilisée comme barrière tunnel dans la conception de jonctions organiques, ce que nous avons tenté et réalisé avec succès au cours de ce doctorat^{10,17,27}.

1.5 Conclusions

En conclusion de ce chapitre, si les industriels se sont contentés jusqu'à présent de continuer à améliorer les technologies actuelles en se reposant sur les acquis déjà bien éprouvés et cela notamment pour des raisons économiques, il est fort à parier que ceci va changer dans les prochaines années. En effet, le marché mondial de l'électronique a pris des proportions telles qu'il va falloir tôt ou tard, pour continuer à progresser, se pencher vers des solutions nouvelles.

Les matériaux organiques font certainement partie de ces solutions, grâce à leur modularité, à leur faible coût ou encore à la possibilité de faire de l'électronique par voie humide. Ils peinent encore, cependant, à se faire une place dans l'électronique de tous les jours, notamment en ce qui concerne les unités de calcul ou les mémoires de nos ordinateurs.

En électronique, à l'heure actuelle, il existe une multitude de types de mémoires. Leurs utilisations dans les composants électroniques dépendent de plusieurs facteurs, comme par exemple, leurs coûts ou leurs performances technologiques. Parmi toutes ces mémoires types, une, les MRAM qui sont fabriquées à partir de jonctions magnétiques, pourrait devenir la mémoire du futur, car elle combine la majeure partie des avantages des autres mémoires.

Les résultats présentés dans ce chapitre révèlent qu'une molécule organique, la molécule de phthalocyanine, est un excellent candidat pour la conception de dispositifs spintroniques. En effet, sa stabilité et sa capacité à conserver une forte polarisation en spin à température ambiante en raison de la forte hybridation de ses orbitales moléculaires avec les métaux (notamment le Co) font qu'on la retrouvera peut-être dans la composition de futures jonctions, voire jusque dans la prochaine génération des MRAM.

Spintronique et semi-conducteurs inorganiques / organiques

Ce chapitre propose une description des semi-conducteurs inorganiques et organiques en s'intéressant à leurs propriétés, notamment en ce qui concerne leurs propriétés électroniques et de transport électronique.

2.1 Introduction aux semi-conducteurs

En 1833, Michael Faraday constate que la conduction du sulfure d'argent (Ag_2S) augmente avec l'élévation de la température²⁸, par opposition aux métaux qui habituellement voient leurs conductances diminuer avec l'augmentation de la température. Ceci a été en quelque sorte la première observation du pouvoir des semi-conducteurs. Dans les années qui suivent, d'autres observations sont faites avec la découverte de l'effet photovoltaïque²⁹ et de l'effet Hall³⁰. Cependant, il faut attendre 1947 avant que l'effet transistor³¹ ne soit découvert par John Bardeen, William Shockley et Walter Brattain et 1954 pour la fabrication des premiers transistors en silicium qui entraînera la révolution de la microélectronique et de l'informatique que l'on connaît aujourd'hui.

Le terme "semi-conducteurs" désigne les matériaux possédant des caractéristiques électriques se situant entre les isolants (résistivité de $10^{+12} \Omega\cdot\text{m}$ et plus) et les métaux (résistivité de $10^{-7} \Omega\cdot\text{m}$ et moins). Le semi-conducteur typique possède une résistivité de l'ordre de 10^{-5} à $10^{-7} \Omega\cdot\text{m}$. Une illustration de la structure de bandes des métaux, des semi-conducteurs et des isolants est donnée dans la Figure 2.1. Cette structure de bandes permet d'expliquer le caractère conducteur ou non des matériaux. En effet, chaque type de matériaux (c'est-à-dire métaux, semi-conducteurs et isolants) possède une structure de bandes bien particulière. Dans la Figure 2.1, on remarque trois cas distincts. Premièrement, la bande de conduction et la bande de valence des métaux se chevauchent, autorisant les électrons à se déplacer quasi librement entre celles-ci. Dans le cas des isolants, la bande de conduction est séparée de la bande de valence par une autre bande dite "bande interdite". Cette bande correspond à un gap d'énergie important de l'ordre de 10 eV ou plus. Lorsque ce gap est réduit à des énergies de quelques eV, les électrons peuvent passer de la bande de valence à la bande de conduction, à condition qu'on leur apporte l'énergie suffisante par chauffage ou par excitation optique, par exemple. On a alors affaire à un semi-conducteur. Un semi-conducteur est donc un matériau se comportant comme un isolant à "basse" température et comme un métal, lorsqu'on augmente celle-ci.

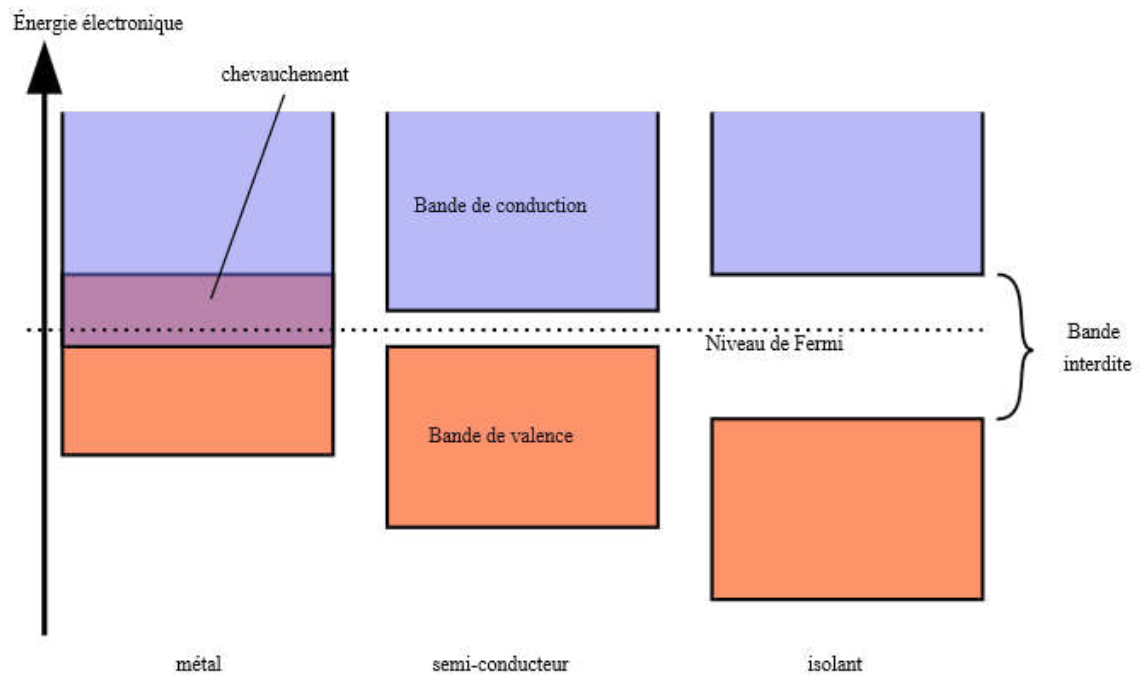


FIGURE 2.1 : Représentation conventionnelle de la structure de bandes des métaux, des semi-conducteurs et des isolants. La structure de bandes explique les propriétés de conduction des différents matériaux. Figure reproduite de la réf. 32.

Beaucoup de matériaux possèdent des propriétés semi-conductrices, par exemple, le diamant (C gap : 5.48 eV^{33}), le germanium (Ge gap : 0.66 eV^{33}) et bien sûr, le plus connu, le silicium (Si gap : 1.12 eV^{33}). Il existe aussi un grand nombre de composés semi-conducteurs, comme l'arséniure de gallium (GaAs gap : 1.42 eV^{33}), l'oxyde de zinc (ZnO gap : 3.4 eV^{33}) ou encore le titanate de barium (BaTiO_3 gap : 3.2 eV^{34}). On trouve également des semi-conducteurs organiques, comme le tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III) (Alq_3 gap : 2.86 eV^{35}) ou la phthalocyanine (Pc gap : $1.4 \text{ à } 2 \text{ eV}^{24}$).

2.2 Semi-conducteurs inorganiques

2.2.1 Bandes d'énergie et semi-conducteurs intrinsèques et extrinsèques

En électronique, un semi-conducteur chimiquement pur, c'est-à-dire ne contenant pas d'atomes étrangers dans sa maille cristalline (semi-conducteur dit intrinsèque), n'est en général, pas d'un grand intérêt.

Prenons l'exemple du silicium dont les liaisons sont tétravalentes. Si le silicium est pur (intrinsèque), tous les électrons participent aux liaisons covalentes Si-Si. Pour ioniser ces

électrons et les faire passer dans la bande de conduction, il faudra apporter une quantité conséquente d'énergie. En revanche, il est possible d'introduire volontairement des atomes étrangers dans la maille cristalline qui joueront le rôle d'impuretés. Dans le cas du silicium, on peut, par exemple, introduire des éléments pentavalents comme le phosphore ou l'arsenic qui vont rompre l'équilibre électronique global en apportant des électrons supplémentaires. Ces électrons sont bien plus facilement ionisables et correspondent aux électrons (N_D) issus d'un nouveau niveau d'énergie (niveau donneur) qui est situé dans le gap et qui est proche de la bande de conduction. Le même raisonnement peut être appliqué en remplaçant les éléments pentavalents par des atomes trivalents, comme le bore ou l'aluminium qui, cette fois, vont apporter un déficit d'électrons dans le réseau cristallin (niveau accepteur N_A). On parle de semi-conducteurs dopés n, lorsque le semi-conducteur possède un "excès" d'électrons et de semi-conducteurs de type p, lorsqu'ils possèdent un "déficit" d'électrons (ou trous).

La Figure 2.2 présente la structure de bande d'un semi-conducteur intrinsèque ainsi que la densité d'états électroniques associée. Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est égal au nombre de trous dans la bande de valence " $n = p$ " (cf. Figure 2.2 (a) et (c)).

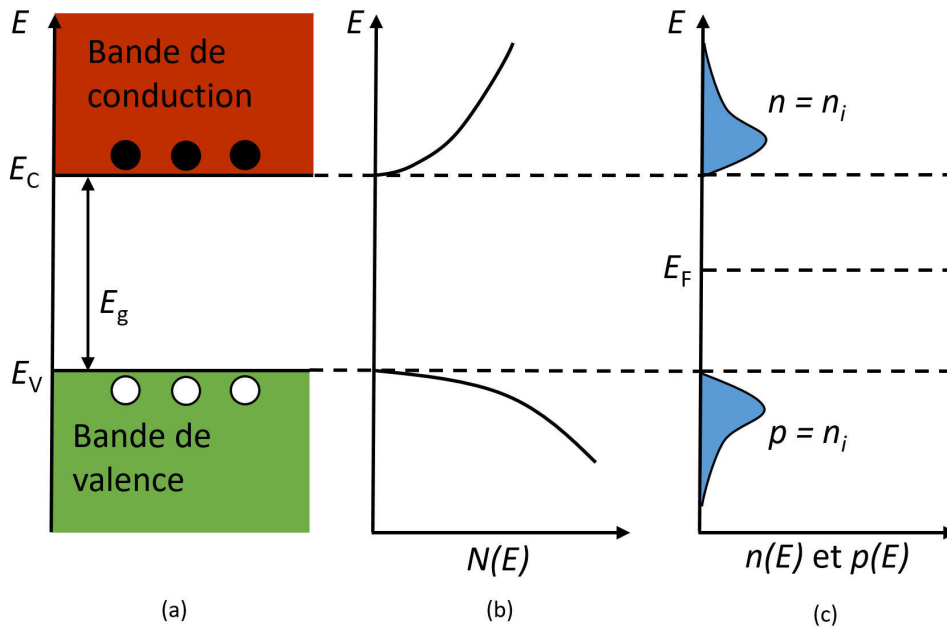


FIGURE 2.2 : Semi-conducteur intrinsèque. Structure de bandes (a), densité d'états (b), densité d'états avec population d'électrons et de trous (c).

La Figure 2.3 présente la structure de bandes d'un semi-conducteur extrinsèque avec sa densité d'états électroniques associée. Le nombre d'électrons dans la bande de conduction est, cette fois, supérieur au nombre de trous dans la bande de valence " $n > p$ " (cf. Figure 2.3 (a) et (c)). L'introduction d'atomes dopants " n " permet l'apparition d'un nouveau niveau d'énergie dans le gap du semi-conducteur proche de la bande de conduction " N_D ". Ce niveau d'énergie supplémentaire permet de réduire le gap, d'autant que celui-

ci est proche de la bande de conduction. La Figure 2.4 montre l'évolution des niveaux donneurs N_D et accepteurs N_A pour diverses concentrations de dopants en fonction de la température.

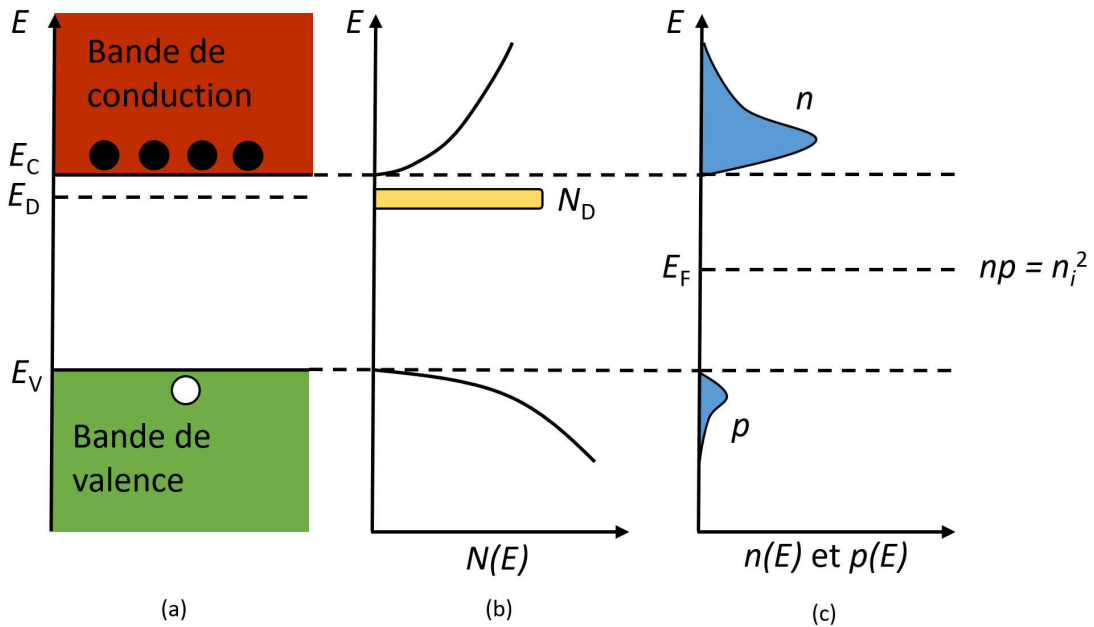


FIGURE 2.3 : Semi-conducteur extrinsèque de type n. Structure de bandes (a), densité d'états (b). Notez l'apparition d'un niveau donneur près de la bande de conduction, densité d'états avec population d'électrons et de trous (c).

À l'équilibre thermodynamique, un semi-conducteur dopé n par N_D atomes donneurs suit les deux lois fondamentales d'action de masse (2.1) et de neutralité électrique (2.2) :

$$np = n_i^2 \quad (2.1)$$

$$-qn + qp + qN_D = 0 \quad (2.2)$$

où n est la densité d'électrons, n_i la concentration intrinsèque, p la densité de trous et N_D la densité d'atomes donneurs. Les densités n et p peuvent être déterminées par les équations (2.4) et (2.5) de la Section 2.2.2.2.

La Figure 2.5 montre l'évolution du nombre d'électrons envoyés dans la bande de conduction d'un semi-conducteur dopé n. À très basse température, la bande de conduction est vide et le semi-conducteur se comporte comme un isolant. Lorsque la température augmente un peu, les électrons liés aux impuretés commencent à s'ioniser et à se délocaliser dans la bande de conduction (région d'ionisation). À partir d'une certaine température, tous ces électrons sont ionisés et participent à la conduction électrique du semi-conducteur. On arrive dans la région dite extrinsèque du semi-conducteur qui est la zone d'intérêt. Si on augmente encore la température, les électrons qui participent aux liaisons covalentes de la maille cristalline du semi-conducteur vont être, à leur tour, ionisés (région intrinsèque).

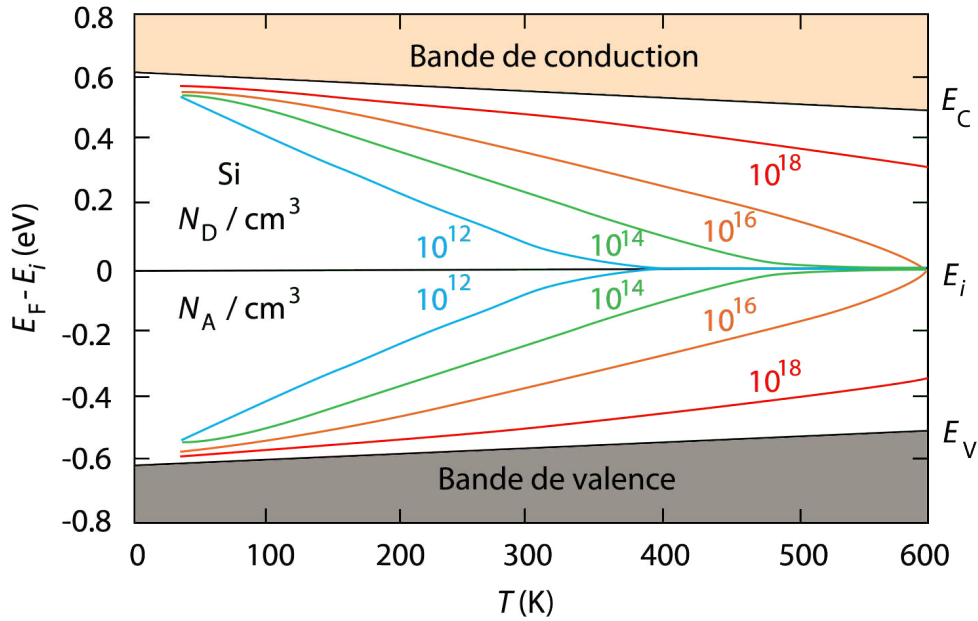


FIGURE 2.4 : Niveaux d'énergies donneurs et accepteurs dans du Si. Évolution des niveaux d'énergie donneurs et accepteurs avec la température pour diverses concentrations de porteurs de charges. Données théoriques issues de la réf. 36.

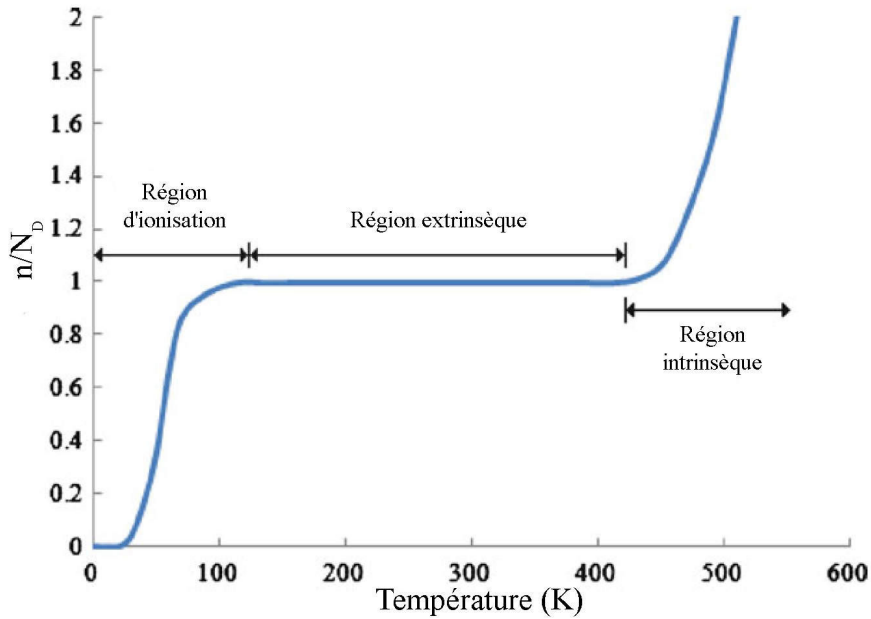


FIGURE 2.5 : Évolution de la population d'électrons (n) dans la bande de conduction en fonction de la température. Les trois régions correspondant à l'ionisation des dopants et des liaisons covalentes d'un semi-conducteur sont montrées. Figure extraite et adaptée de la réf. 37.

2.2.2 Transport de charges

2.2.2.1 Mobilité électronique

La mobilité électronique définit la capacité des porteurs de charges à se mouvoir dans un matériau. Il s'agit d'une notion importante pour comprendre les interactions avec la matière de notre principal outil, les électrons.

La mobilité totale des électrons est calculée par la loi de Matthiessen (cf. (2.3)) où μ_e représente la mobilité actuelle des électrons et μ_i la mobilité qu'on obtiendrait pour chaque source de diffusion seule.

$$\frac{1}{\mu_e} = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (2.3)$$

Comme la mobilité dépend aussi d'un grand nombre de facteurs qui seront décrits plus avant dans cette section, comme la température ou la concentration en porteurs de charges, on peut modifier les valeurs de μ_i dans la loi de Matthiessen pour qu'elles reflètent au mieux la vraie valeur de la mobilité.

2.2.2.2 Densité des porteurs de charges

Avec en tête la structure de bandes des différents matériaux (Figure 2.1), on imagine facilement que la densité des porteurs de charge (électrons ou trous d'électrons) est bien moins importante dans les semi-conducteurs que dans les métaux. Aussi, dans une première approximation, les électrons dans la bande de conduction d'un semi-conducteur peuvent être vus comme une sorte de gaz électronique très dilué où les électrons n'interagissent pas entre eux et où ils ne sont pas soumis au principe d'exclusion de Pauli. Toutefois, en réalité, leur concentration a une influence sur leurs interactions avec les différents types de phonons ainsi qu'avec les impuretés chargées du semi-conducteur. Ces variations sont calculées et présentées dans la Figure 2.6 pour un échantillon de ZnSe.

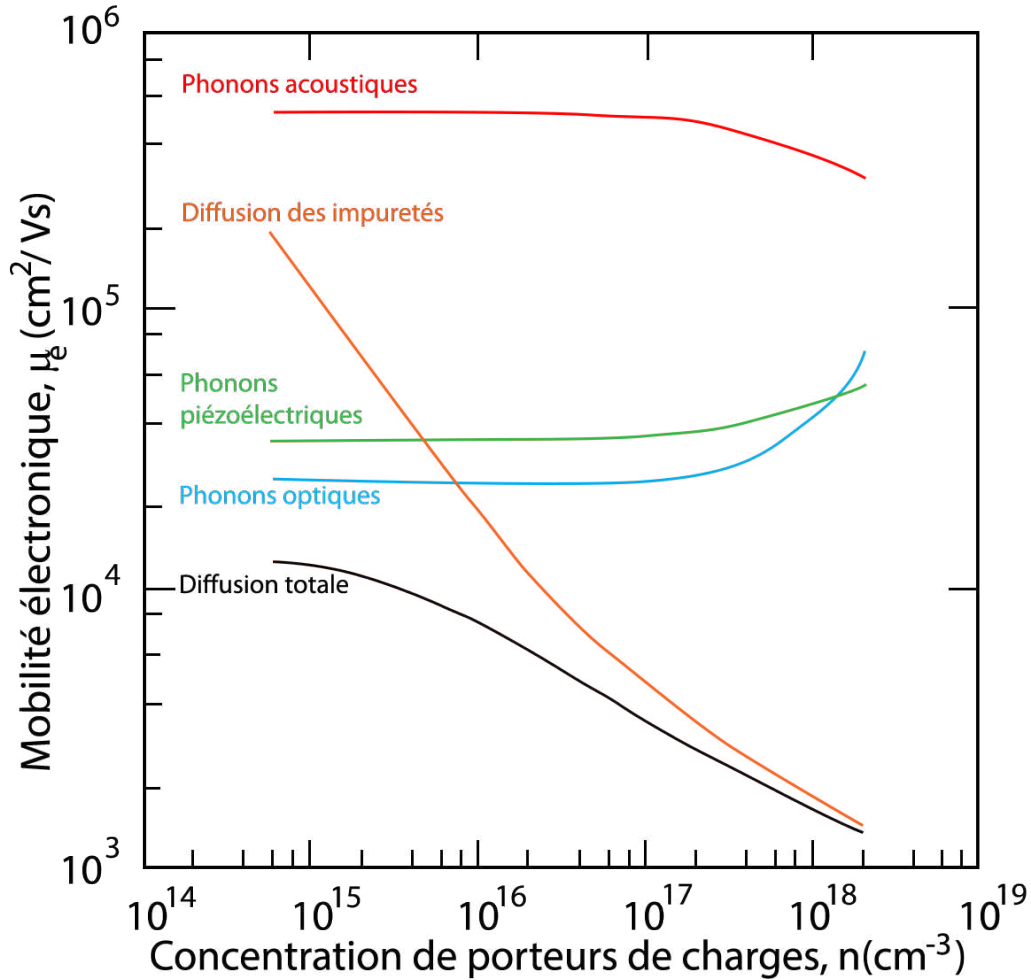


FIGURE 2.6 : Mobilité électronique en fonction du nombre de porteurs de charges dans du ZnSe et à 77 K. La diffusion des électrons est dominée par les phonons et les impuretés chargées du semi-conducteur. Figure redessinée de la réf. 38.

La densité des électrons (n) et des trous (p) dans le semi-conducteur est donnée par les formules (2.4) et (2.5) où N_C est la densité d'état de la bande de conduction, E_C le niveau d'énergie de la bande de conduction, E_F l'énergie de Fermi, N_V la densité d'état de la bande de valence, E_V le niveau d'énergie de la bande de valence, k la constante de Boltzmann et T la température.

$$n = N_C e^{-\frac{E_C - E_F}{kT}} \quad (2.4)$$

$$p = N_V e^{-\frac{E_F - E_V}{kT}} \quad (2.5)$$

2.2.2.3 Diffusion des porteurs de charges

En partant de l'approximation précédente, pour avoir une idée des interactions de diffusion des électrons dans le semi-conducteur, on pourrait utiliser le modèle de Drude qui considère que le mouvement d'ensemble des électrons est freiné par les atomes du réseau cristallin. Si ce modèle donne, encore une fois, une bonne approximation de ce qui se passe, ce modèle est faux en soi, car les électrons sont principalement diffusés par les phonons et par les impuretés chargées qui sont présentes dans le semi-conducteur. La Figure 2.7 (a) représente la trajectoire d'un électron soumis uniquement à un processus de diffusion thermique simple sans champ extérieur, (b) la trajectoire d'un électron soumis uniquement à un champ électrique sans diffusion (notez que les électrons se déplacent en sens opposé au champ électrique) et (c) la combinaison d'un champ électrique et du processus de diffusion thermique.

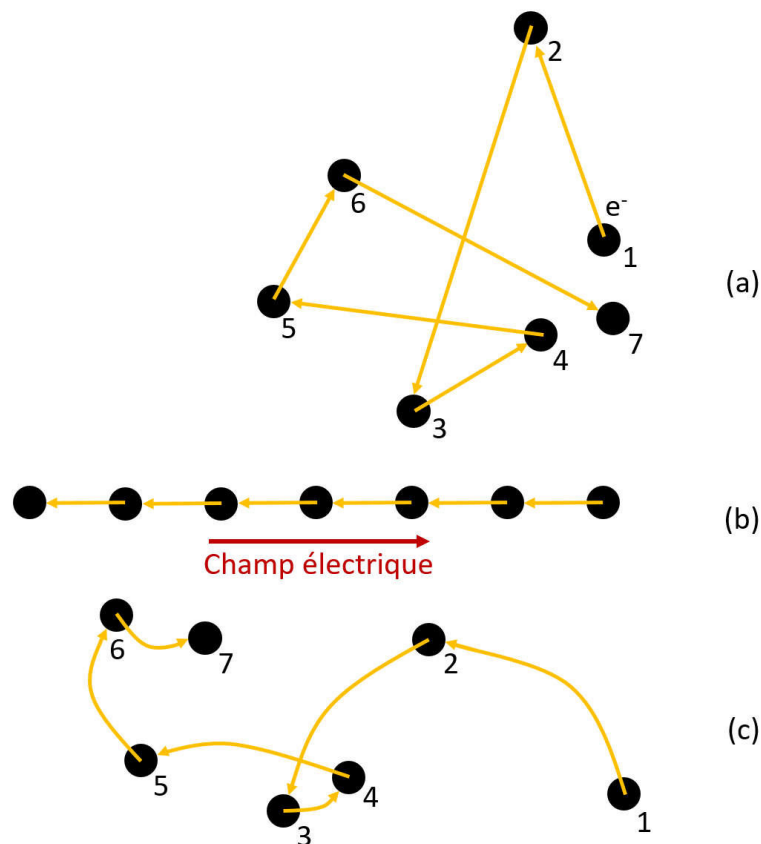


FIGURE 2.7 : Dérive électronique. (a) Trajectoire d'un électron soumis à l'agitation thermique et diffusé par les impuretés dans le semi-conducteur. (b) Trajectoire d'un électron soumis uniquement à un champ électrique. (c) Trajectoires d'un électron soumis, à la fois, à l'agitation thermique et à un champ électrique.

Si l'on considère un semi-conducteur de type n avec une concentration uniforme de donneurs, l'énergie cinétique d'un électron libre (cas (a) de la Figure 2.7) peut être dérivée du théorème d'équipartition de l'énergie " $1/2k_B T$ " et vaut :

$$\frac{1}{2}m_n v_{th}^2 = \frac{3}{2}k_B T \quad (2.6)$$

où m_n représente la masse effective d'un électron et v_{th} est la vitesse thermique moyenne, k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Il en résulte qu'un électron soumis uniquement à l'agitation thermique se déplace rapidement dans toutes les directions et que son déplacement moyen est nul.

Lorsqu'on applique un champ électrique \mathbf{E} , les électrons sont soumis à une force $-q\mathbf{E}$ le long du champ électrique et se déplacent avec une vitesse moyenne de dérive v_n . Si on prend en compte le libre parcours moyen de l'électron au sein du semi-conducteur τ_c , on obtient des trajectoires ressemblant à celles présentées dans la Figure 2.7 (c) avec une dérive moyenne non nulle. Le moment appliqué à l'électron vaut alors $-q\mathbf{E}\tau_c$ et le moment gagné vaut $m_n v_n$; dès lors, on obtient l'équation :

$$-q\mathbf{E}\tau_c = m_n v_n \quad (2.7)$$

2.2.2.4 Influence de la température

La température est également un paramètre très important à prendre en compte dans la mobilité des électrons. La Figure 2.8 montre l'évolution de la mobilité électronique en fonction de la température pour différentes concentrations de dopants. Il est intéressant de remarquer que la mobilité a tendance, dans un premier temps, à augmenter avant d'atteindre un maximum puis à diminuer avec l'élévation de la température. Ceci peut s'expliquer par la compétition de deux effets. À plus basse température, ce sont surtout les chocs entre les électrons et les impuretés chargées qui dominent. À ce moment-là, une élévation de la température augmentera la vitesse thermique des charges significativement par rapport à leur libre parcours moyen entre deux diffusions par les impuretés. Il en résulte une augmentation globale de la mobilité. Avec l'élévation de la température, la concentration de phonons augmente. À partir d'une certaine température, ce seront donc les chocs entre ces phonons et les électrons qui prédomineront et réduiront d'autant la mobilité des électrons. Théoriquement, l'augmentation de mobilité suit une loi $\propto T^{3/2}$ et la diminution de mobilité, une loi $\propto T^{-3/2}$ (cf. encadré de la Figure 2.8). En pratique, on trouve des valeurs différentes^{39,40} pour chaque type de matériaux mais qui restent, tout de même, proches de la valeur théorique.

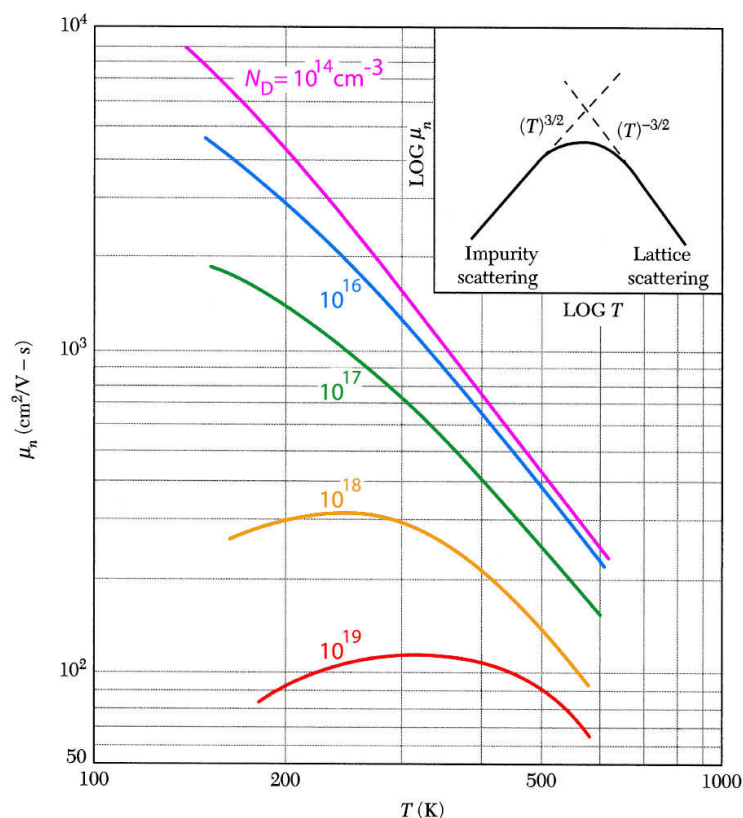


FIGURE 2.8 : Mobilité électronique en fonction de la température dans du Si. Évolution de la mobilité électronique avec la température pour différentes concentrations de dopants. L'encadré montre l'évolution théorique de la mobilité avec la température (échelle logarithmique). Figure extraite et adaptée de la réf. 39.

2.3 Semi-conducteurs organiques

Par analogie avec les semi-conducteurs inorganiques, les semi-conducteurs organiques englobent les molécules à base de carbone ayant des propriétés semi-conductrices. Ces molécules suscitent l'intérêt des communautés scientifiques et industrielles dans le cadre du développement d'une électronique modulable et à bas coût.

2.3.1 Niveaux d'énergie des semi-conducteurs organiques

Lorsque l'on considère une molécule isolée, celle-ci possède des niveaux d'énergie discrets. Ces niveaux d'énergie dépendent des orbitales électroniques de la molécule. Lorsque la proximité de deux molécules est suffisante, les orbitales peuvent se lier ou, au moins, être influencées par la présence des autres. Si on ajoute encore des molécules, chaque interaction créera une hybridation à laquelle on associe un sous-niveau vibrationnel correspondant à un nouveau niveau d'énergie. Si le nombre de molécules est important, le

nombre de niveaux d'énergies est tel qu'il n'est plus possible de percevoir le caractère discret de ces derniers et l'on observe la création d'un continuum de niveaux d'énergies.

Deux types d'hybridations sont possibles. Soit les électrons des orbitales moléculaires sont fortement localisés sur une liaison ou un groupement de la molécule, soit ils sont délocalisés et libres de se mouvoir de sites atomiques en sites atomiques voisins. Par exemple, le recouvrement d'orbitales s donne une liaison forte simple de type σ , alors que le recouvrement d'orbitales p peut former une liaison de type π double. La Figure 2.9 illustre ces deux types d'orbitales avec les exemples de la molécule de méthane et de celle d'éthylène. Il faut comprendre qu'une liaison σ est localisée alors qu'une liaison de type π peut être délocalisée. En conséquence, le continuum de niveaux d'énergies correspondant à chaque type d'hybridation constituera la bande de valence ou bien la bande de conduction de notre semi-conducteur organique. Par convention, la bande de valence d'un semi-conducteur organique est désignée par l'acronyme HOMO pour "Highest Occupied Molecular Orbital" et la bande de conduction par l'acronyme LUMO pour "Lowest Unoccupied Molecular Orbital". Comme pour le cas d'un semi-conducteur inorganique, la bande interdite constituant le gap est déterminée par la différence d'énergie entre la LUMO et la HOMO.

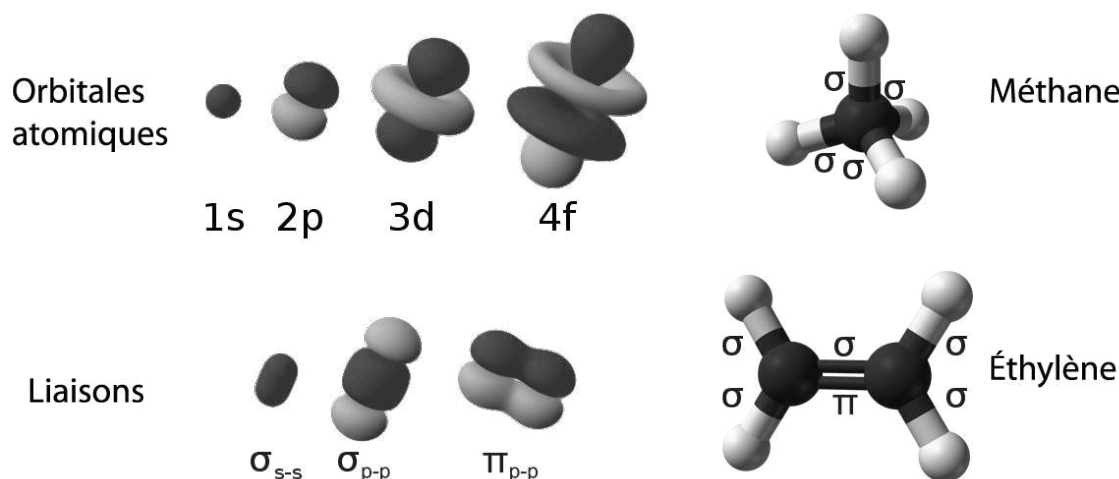


FIGURE 2.9 : Formation de liaisons. À gauche, illustration d'orbitales atomiques et formation des liaisons σ et π . À droite, exemple de molécules possédant des liaisons σ et π . Figures adaptées de la réf. 41.

2.3.2 Transport de charges dans les semi-conducteurs organiques

2.3.2.1 Transport par "hopping"

Bien que la conductivité des semi-conducteurs organiques augmente avec la température, les modèles que nous utilisons pour les semi-conducteurs inorganiques sont difficilement applicables, principalement parce que le degré de cristallinité des organiques est

faible. Pour modéliser le transport de charges dans les semi-conducteurs organiques, il faut donc faire appel à d'autres modèles. Dans le cas de molécules organiques déposées à la surface d'un échantillon, le recouvrement des orbitales intermoléculaires est souvent faible, voire très faible, ce qui favorise une conduction électronique par "hopping" ou en d'autres termes, par saut de molécule en molécule^{42,43}. Ce mode de transport est d'autant plus favorisé que l'ordre cristallographique au sein du film est faible. Dans ce cas-là, la conductivité σ est décrite par la loi de Mott dont l'équation (2.8) est donnée ci-dessous :

$$\sigma = \sigma_0 e^{-(T_0/T)^{1/d+1}} \quad (2.8)$$

où σ_0 représente une constante, T_0 la température de Mott et d la dimensionnalité du système. Pour un espace de dimension 3, l'expression de la température de Mott est décrite par l'expression (2.9) :

$$T_0 = \frac{18}{k_B \xi^3 N(E_F)} \quad (2.9)$$

avec ξ la longueur de localisation et $N(E_F)$ la densité d'états localisés au niveau de Fermi.

La Figure 2.10 suivante illustre la différence entre une conduction par transport de bandes et par conduction par sauts entre états localisés dont la distribution est usuellement admise comme gaussienne.

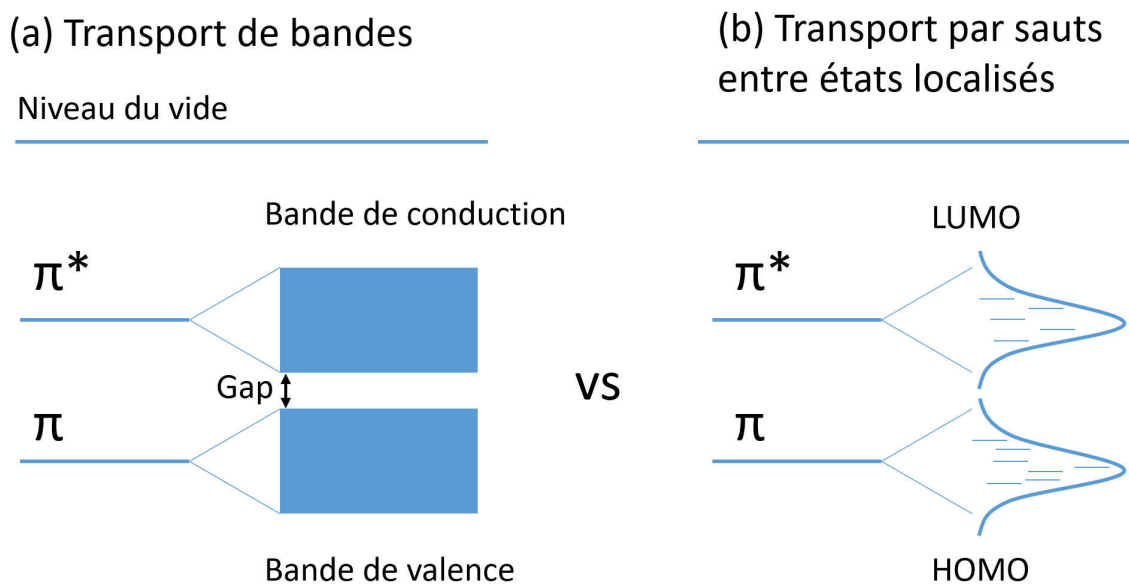


FIGURE 2.10 : Illustration de la densité d'états correspondant aux deux modes de transports. (a) Transport de bandes. Dans un matériau organique, un tel transport est possible si les molécules possèdent un recouvrement de leurs orbitales suffisamment important. (b) Transport par "hopping" entre états localisés. Les symboles π et π^* désignent respectivement les orbitales liantes et antiliantes dont le recouvrement conduit à la formation d'états délocalisés.

2.3.2.2 Densité des porteurs de charges dans les organiques

Dans les matériaux organiques, la densité des porteurs de charge est très souvent bien inférieure à celle rencontrée dans les métaux. De plus, la plupart des techniques de dopage utilisées dans les semi-conducteurs inorganiques, comme l'implantation ionique, ne sont pas applicables dans le cas de molécules organiques, car ces techniques sont trop agressives et détruisent les molécules. Pour doper un organique, la co-sublimation⁴⁴ est un procédé très intéressant qui a l'avantage d'offrir un certain contrôle de la quantité de dopants introduits, tout en préservant les molécules. Sans être du dopage au premier sens du terme, l'utilisation de molécules similaires dont la composition diffère légèrement, comme H₂Pc, CoPc ou encore MnPc, se rapproche d'une forme de dopage, puisque dans ce cas-ci, on introduit des atomes métalliques au sein de chaque molécule.

2.3.2.3 Diffusion des porteurs de charges dans les organiques

La diffusion des porteurs de charges dans les organiques est similaire à celle que l'on rencontre dans les matériaux inorganiques, à la différence près que le libre parcours moyen des électrons est nettement plus important⁴⁵. On peut donc rapprocher cette diffusion et le modèle décrit dans la Section 2.2.2.3.

2.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons décrit les caractéristiques des semi-conducteurs organiques et inorganiques en mettant l'accent sur les propriétés de transport dans ceux-ci. En comparant les deux types de matériaux, il en ressort que leurs propriétés possèdent des caractéristiques communes, par exemple, un comportement isolant à basse température et à l'inverse des métaux, une augmentation de la conductivité avec l'élévation de la température. Voilà pourquoi on peut parler de semi-conducteurs dans les deux cas.

Toutefois, au niveau microscopique, leurs propriétés de transport sont fondamentalement différentes. Les atomes des matériaux inorganiques sont liés par des liaisons fortes covalentes et s'organisent généralement de façon cristalline, contrairement aux molécules organiques, lesquelles sont reliées par des liaisons faibles de type van der Waals et se trouvent dans un état bien moins cristallin, voire amorphe. Ces différences font que les porteurs de charges se déplacent différemment ; dans le cas des inorganiques, les porteurs de charges se déplacent dans des continuum d'états d'énergies, autrement dit, dans la bande de conduction du semi-conducteur, alors que dans les organiques, les porteurs de charges sautent d'un site atomique ou moléculaire à un autre. Ces caractéristiques expliquent en partie pourquoi les organiques sont des matériaux à grand gap et dont la conductivité est, somme toute, réduite, en comparaison avec leurs homologues inorganiques. Aussi, comme il n'y pas d'états délocalisés dans les organiques, le transfert de charge aux interfaces se fait entièrement au niveau du premier plan moléculaire donnant lieu à des "spinterfaces" (interfaces fortement polarisées en spin) radicalement différentes du cas «tout inorganique». Ajoutons que les matériaux organiques possèdent des temps de relaxation de spin pouvant être très importants, si on les compare à leurs homologues inorganiques, notamment en

raison d'une faible interaction spin orbite. Cette propriété permet potentiellement un transport de spin sur des distances très importantes pouvant aller jusqu'au micromètre. Cette propriété impressionnante fait des organiques des candidats de choix pour la conception de dispositifs spintroniques.

Jonctions tunnel magnétiques

3.1 Introduction

Maintenant que nous avons clarifié les mécanismes relatifs au transport électronique au niveau microscopique dans les isolants et les matériaux organiques, nous allons étudier un dispositif spintronique (jonction tunnel magnétique) faisant intervenir ces concepts. Toutefois, pour avoir l'idée la plus juste du principe de fonctionnement d'une jonction tunnel, il convient d'introduire le concept d'effet tunnel qui est également un mécanisme de transport important, notamment lorsque les épaisseurs d'isolants ou d'organiques sont faibles.

En conséquence, vous trouverez dans ce chapitre, la description et le principe de fonctionnement des jonctions tunnel magnétiques, des rappels concernant l'effet tunnel et surtout, des explications sur les modes de transports électroniques polarisés en spin dans les jonctions. Pour finir, les modèles théoriques historiques que sont les modèles de Jullière et de Slonczewski seront décrits. Ces modèles, malgré leurs défauts, permettent de se donner une idée relativement globale des phénomènes ayant lieu au sein des jonctions tunnel magnétiques et le cas échéant, des paramètres à modifier pour maximiser l'effet de TMR.

3.2 Description d'une jonction

Une jonction tunnel magnétique ou "magnetic tunnel junction" (MTJ) se constitue d'un assemblage de couches minces (cf. Figure 3.1). Traditionnellement, les couches sont empilées verticalement et la reprise de contact est assurée par une construction astucieuse de la jonction. Dans ce manuscrit, c'est précisément ce type de géométrie qui a été choisi. Une MTJ se compose d'une superposition de couches. Par exemple, une première couche d'accroche est déposée directement sur un substrat isolant. On dépose ensuite dessus, une autre couche mince dite de blocage de l'électrode ou "pinning layer". Au-dessus de la couche de blocage, se trouve une première électrode (électrode inférieure) communément composée d'un métal ou d'un alliage ferromagnétique (FM). Ensuite, vient la barrière (I). Dans le cas de la conception d'une MTJ, celle-ci doit être composée d'un matériau isolant ou au moins semi-conducteur. La seconde électrode ou électrode supérieure, également ferromagnétique, se trouve au-dessus de la barrière. Elle peut être de composition identique à l'électrode inférieure dans le cas d'une jonction dite symétrique ou bien différente que ce soit en épaisseur ou en composition, pour la création d'une jonction asymétrique. Enfin, on protège l'échantillon des agressions extérieures et surtout de l'oxydation, par le

dépôt d'une couche de "capping", idéalement constituée d'un métal noble, comme de l'or.

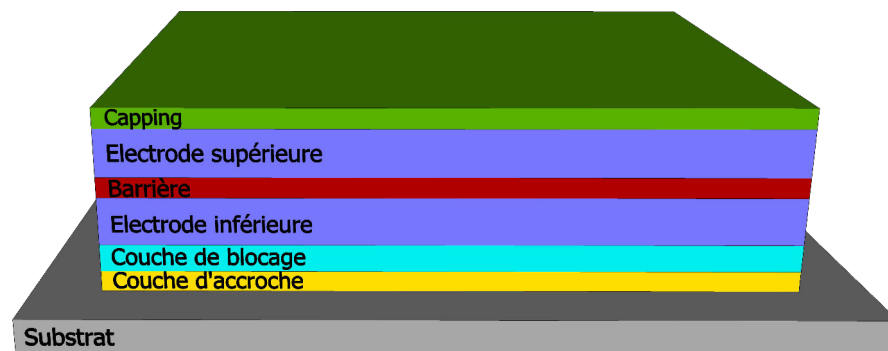


FIGURE 3.1 : Composition d'une jonction. Empilement de couches minces destinées à la formation d'une MTJ typique.

3.2.1 Effet tunnel

Si la mécanique classique nous empêche de traverser un mur simplement en marchant vers lui, pour une particule, à l'échelle quantique, c'est possible. Ce mécanisme physique est appelé "effet tunnel" et c'est lui qui permet aux électrons de traverser la barrière isolante de notre système M/I/M. Aussi, pour comprendre les changements de résistance électrique de la MTJ avec l'orientation des électrodes, il faut tout d'abord rappeler les bases d'un électron traversant une barrière de potentiel par effet tunnel. La Figure 3.2 schématise le cas le plus simple d'un électron libre représenté par sa fonction d'onde ψ traversant un système Métal/Isolant/Métal (M/I/M).

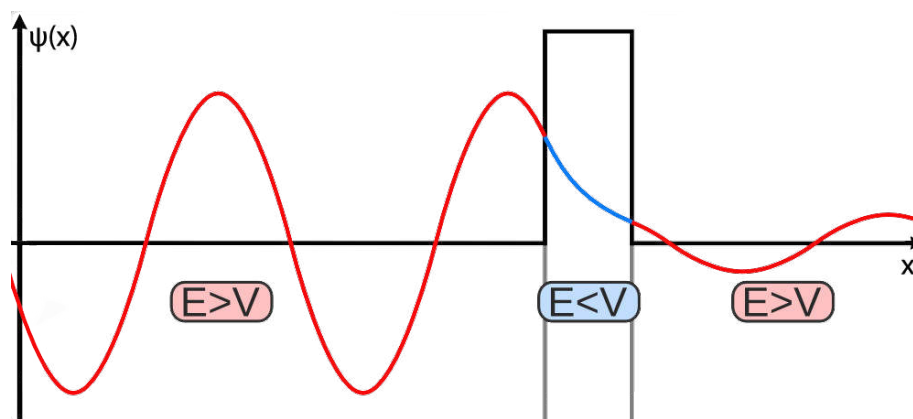


FIGURE 3.2 : Effet tunnel. Fonction d'onde d'un électron traversant une barrière de potentiel rectangulaire dans un système M/I/M. Figure adaptée de 46.

Lorsqu'aucune tension n'est appliquée au système, le niveau de Fermi des deux électrodes est aligné de sorte que le courant total reste nul. En revanche, lorsqu'une tension V est appliquée, le niveau de Fermi des électrodes se trouve décalé l'un par rapport à l'autre

(cf. Figure 3.3). Ainsi, on observe un courant net d'électrons traversant le système. Notez que l'énergie des électrons est identique avant et après avoir "tunnellé", mais que l'amplitude de leur fonction d'onde ψ est réduite de façon exponentielle, proportionnellement à l'épaisseur et à la hauteur de la barrière.

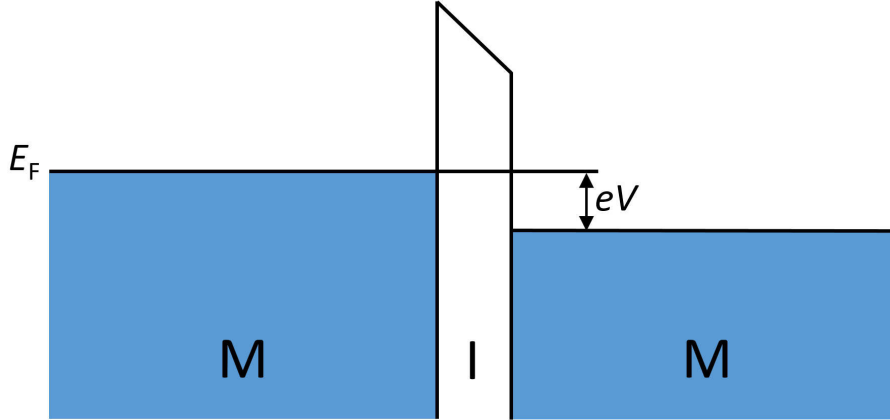


FIGURE 3.3 : Modèle M/I/M sous tension. Décalage des niveaux de Fermi des électrodes de la quantité eV .

D'un point de vue plus théorique, le courant tunnel traversant un tel système a été initialement calculé par Bardeen⁴⁷ d'une façon astucieuse. Plutôt que résoudre l'équation de Schrödinger pour le système en entier, en faisant l'assomption que le couplage entre les électrodes est inexistant, il a séparé en deux le problème dont les solutions et les hamiltoniens étaient déjà connus. Ce faisant, on obtient l'équation (3.1) du courant traversant le système de l'électrode de gauche vers l'électrode de droite :

$$I(V) = \int_{-\infty}^{+\infty} \rho_g(E) \rho_d(E + eV) |M(E, V)|^2 f(E) [1 - f(E + eV)] dE \quad (3.1)$$

où $\rho_{g,d}(E)$ est la densité d'états des électrodes, $f(E)$ la distribution de Fermi-Dirac et $|M(E, V)|$ la matrice de probabilités de transmission des électrons à travers la barrière.

D'autres modèles théoriques existent. On peut penser notamment aux travaux de Simmons⁴⁸, Brinkman⁴⁹ et Stratton⁵⁰ qui utilisent tous trois l'approximation dite WKB (Initiales des scientifiques qui ont mis au point cette méthode : Wentzel⁵¹, Kramers⁵² et Brillouin⁵³). Notamment, Brinkman a utilisé cette méthode pour calculer numériquement la probabilité de transmission des électrons dans le cas d'une barrière trapézoïdale⁴⁹. De plus, le premier terme de l'approximation WKB qui décrit la conductance du système est de la forme $G = AV^2 + BV + C$. Ainsi, en faisant une mesure de conductance, l'on est capable de remonter aux paramètres de la barrière en ajustant au mieux les paramètres A, B et C. Toutefois, cette approche a ses limites, puisque, par exemple, elle néglige les caractéristiques de dépendance en transport de la densité d'états des électrodes ou encore la masse effective des porteurs de charges.

3.2.2 Principe de fonctionnement d'une MTJ

Lorsqu'un système semblable à celui de la Figure 3.1 est plongé dans un champ magnétique, l'aimantation des électrodes va être influencée par celui-ci. Simplifions le système en ne considérant que les électrodes et la barrière de façon à n'observer que le système FM/I/FM tout en gardant à l'esprit qu'une des électrodes est bloquée. Lorsque l'on applique un champ magnétique, la jonction peut se trouver dans quatre états distincts présentés dans la Figure 3.4, états qui peuvent être regroupés en deux sous-états plus généraux c'est-à-dire les états parallèles (P) et antiparallèles (AP).

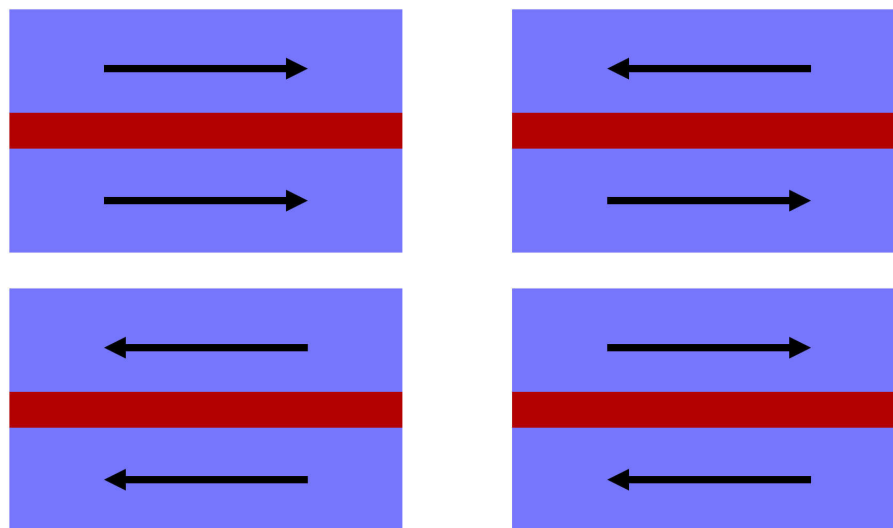


FIGURE 3.4 : Les quatre états possibles d'une jonction. À gauche, configuration parallèle des électrodes et à droite, configuration antiparallèle. Les flèches indiquent l'orientation d'aimantation respective de chaque électrode.

La Figure 3.5 présente le cycle d'aimantation a) ainsi que la résistance b) associée d'une jonction typique idéale. Si l'on suit les flèches bleues numérotées de 1 à 6 de la figure, on voit qu'à haut champ positif (flèche 1), les électrodes sont toutes les deux orientées dans le sens du champ, c'est-à-dire vers la droite et se trouvent, en conséquence, en configuration P.

En réduisant le champ magnétique \mathbf{H} jusqu'à $-\mathbf{H}_{C1}$ qui correspond au champ coercitif de la première électrode, l'aimantation \mathbf{M} de l'échantillon chute brutalement et la résistance augmente de la même façon (flèche 2, situation AP). Cette région correspond au retournement de l'électrode non bloquée de l'échantillon, alors que l'autre électrode reste dans son orientation initiale.

Lorsque l'on réduit encore le champ (flèche 3) jusqu'à $-\mathbf{H}_{C2}$ (champ coercitif de la deuxième électrode), l'aimantation diminue une nouvelle fois (augmentation en valeur absolue), mais, cette fois, la résistance retourne à sa valeur première (situation P), car le blocage de l'électrode n'est plus suffisant pour empêcher le retournement de celle-ci.

Pour l'obtention du cycle de retour, on augmente le champ \mathbf{H} en sens inverse (flèches

4, 5 et 6) et l'on obtient un cycle de retour avec un comportement similaire à celui précédemment observé, mais, cette fois, décalé vers les champs coercitifs H_{C1} et H_{C2} .

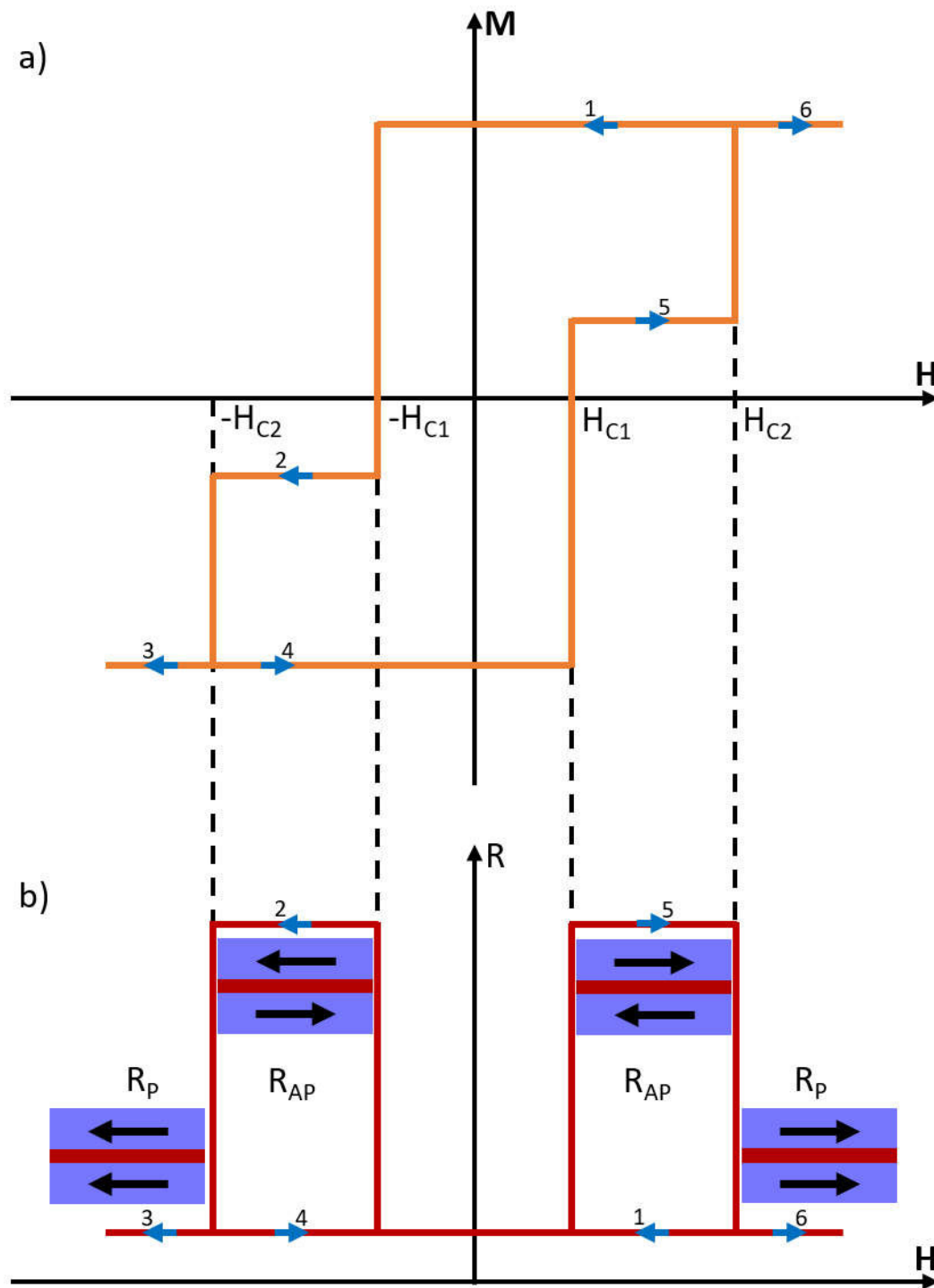


FIGURE 3.5 : Cycle d'aimantation et résistance d'une jonction idéale. a) Cycle d'aimantation, b) Résistance électrique d'une jonction.

3.3 Modélisations théoriques d'une MTJ

Pour aller plus loin et finalement expliquer les différences de courant entre les états P et AP des MTJ, il faut prendre en compte le spin de l'électron dans l'effet tunnel. Cet effet est appelé effet de magnétorésistance tunnel ou "tunnel magnetoresistance effect" (TMR). Si le modèle théorique décrivant, de manière parfaite, une MTJ n'existe pas aujourd'hui, les premiers calculs prévoient des effets TMR très importants pouvant atteindre jusqu'à 10 000 %^{54,55} dans les cas les plus optimistes. Ces prédictions semblent pour le moins irréalistes, puisque le record de TMR obtenu par Ikeda et al.⁵⁶ dans le système CoFeB/MgO/CoFeB atteint 604 % de TMR à température ambiante et 1144 % à 5 K. Si les modèles actuels ne reflètent pas les mesures réelles, ils permettent, toutefois, de se donner une idée qualitative des phénomènes ayant lieu au sein des jonctions.

3.3.1 Modèle de Jullière

Le modèle développé par le physicien français Michel Jullière à qui on doit les premières mesures de magnétorésistance⁵ est aujourd'hui le modèle le plus populaire pour expliquer l'effet de magnétorésistance tunnel. Cette popularité s'explique par la pertinence et la relative simplicité de ce modèle.

Il repose sur deux assumptions fondamentales. La première stipule que le spin de l'électron est conservé pendant que celui-ci "tunnelle" à travers la barrière. La seconde stipule que la conductance pour chaque orientation de spin est proportionnelle au produit de la densité d'états polarisée en spin effective des deux électrodes.

En partant de ces hypothèses, il vient que le courant tunnel issu des électrons de spin \uparrow et de spin \downarrow suit deux processus de transport indépendants. En conséquence, la conductance de la jonction est régie par deux canaux de conduction distincts. Les électrons orientés dans un état de spin provenant de la première électrode ferromagnétique seront acceptés par les états vides de même spin de la seconde électrode. En d'autres termes, si les deux films ferromagnétiques sont aimantés parallèlement, alors les électrons originaires de l'électrode donneuse pourront être acceptés par l'électrode receveuse, puisqu'elles se trouvent dans le même état magnétique. En revanche, si l'on se trouve dans le cas antiparallèle, il n'y a plus d'états vides disponibles dans l'électrode receveuse pour accueillir les électrons ; ceux-ci vont alors être réfléchis à l'interface entre la barrière et l'électrode et diminuer d'autant l'intensité du courant traversant le dispositif.

Les considérations exposées au-dessus sont résumées dans l'expression de la TMR (équations (3.2), (3.3)) et dans la Figure 3.6 présentée ci-après :

$$TMR \equiv \frac{G_{AP} - G_P}{G_{AP}} = \frac{2P_g P_d}{1 - P_g P_d} \quad (3.2)$$

avec

$$P_d = \frac{n_d^\uparrow - n_d^\downarrow}{n_d^\uparrow + n_d^\downarrow} \text{ et } P_g = \frac{n_g^\uparrow - n_g^\downarrow}{n_g^\uparrow + n_g^\downarrow} \quad (3.3)$$

où $G_{P,AP}$ est la conductance de la jonction dans les états parallèles ou antiparallèles, $P_{g,d}$ la polarisation de l'électrode de gauche ou de droite et $n_{g,d}^{\uparrow,\downarrow}$ la densité d'états électronique de spin \uparrow ou \downarrow de l'électrode de gauche ou de droite.

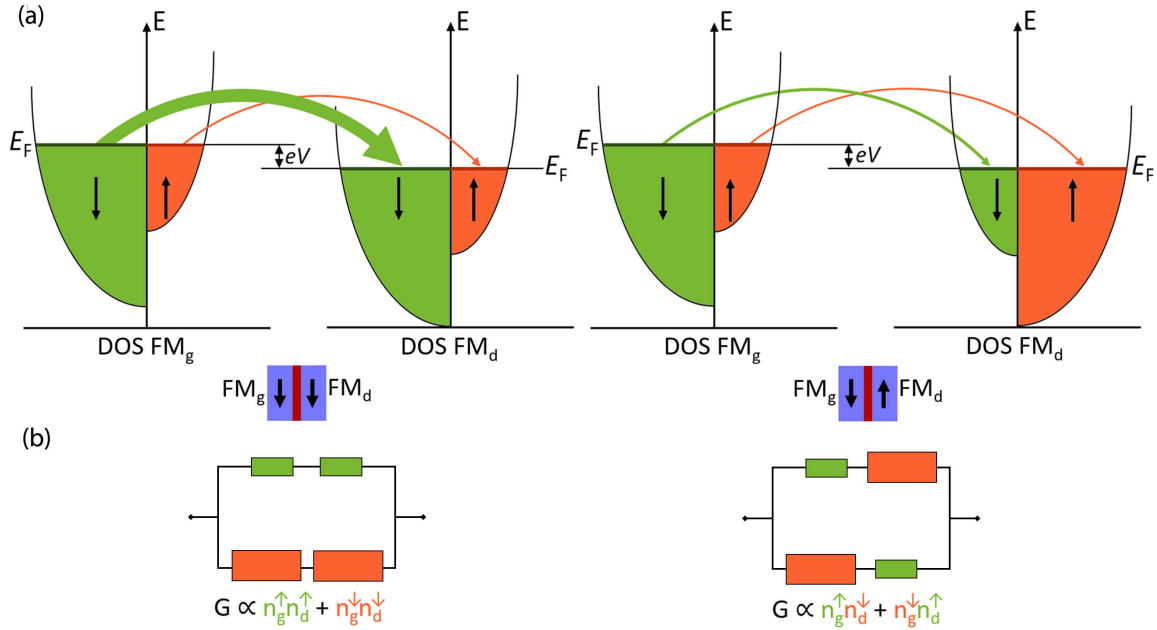


FIGURE 3.6 : Modèle de Jullière. (a) Représentation des électrons traversant une barrière tunnel lorsqu'ils sont soumis à une différence de potentiel V en fonction de l'orientation des électrodes. L'épaisseur des flèches illustre le nombre d'électrons passant de la première électrode à la seconde. (b) Schéma électrique de double canaux de conduction associés à la conductance de la jonction.

3.3.2 Modèle de Slonczewski

Un autre modèle populaire pour décrire les jonctions tunnel magnétiques est celui proposé par Slonczewski en 1989⁵⁷. Plus complet que le modèle de Jullière, il tente de traiter le système quantique dans sa globalité et ne prend plus en compte uniquement la polarisation des électrodes, mais aussi la hauteur de barrière. L'expression (3.4) de la polarisation en spin P proposée par Slonczewski s'écrit :

$$P = \frac{k^{\uparrow} - k^{\downarrow} \kappa^2 - k^{\uparrow} k^{\downarrow}}{k^{\uparrow} + k^{\downarrow} \kappa^2 + k^{\uparrow} k^{\downarrow}} \quad (3.4)$$

où $\kappa = \sqrt{(2m/\hbar)\Phi_B}$ avec Φ_B la hauteur de la barrière.

Si on identifie les deux termes de l'équation, on trouve que le premier terme correspond à la polarisation en spin des électrodes définie selon Stearns⁵⁸ et que le second prend en compte la hauteur de barrière.

Si l'on considère les cas extrêmes, une barrière haute en énergie permet de retrouver l'expression de Jullière. Au contraire, si la barrière est basse en énergie, la TMR diminue

et peut même aller jusqu'à s'inverser en signe. Pour répondre au principal manquement du modèle de Slonczewski, une mise à jour de ce modèle a été effectuée par Bratkovsky⁵⁹ en ajoutant les effets de structures de bandes sur la TMR grâce à la prise en compte de la masse effective des porteurs de charges dans les électrodes et la barrière.

3.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons décrit la composition physique d'une jonction tunnel magnétique typique puis nous nous sommes intéressés aux principes de fonctionnement de celle-ci. Nous avons vu que la théorie actuelle peine à expliquer les résultats expérimentaux de manière satisfaisante, mais que ces modèles sont tout de même d'une importance cruciale pour la compréhension des phénomènes physiques survenant au sein des jonctions. Le changement, même minime, d'un des paramètres de la jonction peut avoir des conséquences drastiques, aussi n'est-il pas tellement étonnant de voir des écarts importants entre théorie et expérience.

Les modèles théoriques historiques de Jullière et de Slonczewski ont été présentés, car même si d'autres théories plus récentes existent dans la littérature⁶⁰, aucune n'est suffisamment robuste pour être appliquée dans un cas général. Une telle théorie demanderait une description totale du système sans approximation et prenant en compte de nombreux paramètres. On pense tout d'abord aux paramètres propres des jonctions comme la polarisation des électrodes, la hauteur de barrière ainsi que sa forme, les hybridations d'interfaces etc. mais aussi à toutes les propriétés qui sortent des cas idéaux, comme le degré de cristallinité, les défauts structurels, l'inclusion et la diffusion d'atomes étrangers, la rugosité des interfaces... On imagine aisément que la mise au point d'un tel modèle est extrêmement compliquée, peut-être même impossible.

Techniques synchrotron

Ce chapitre présente les notions et techniques nécessaires à la bonne compréhension des mesures réalisées au Synchrotron Soleil exposées dans le Chapitre 9 de ce manuscrit.

4.1 Mécanismes d'absorption du rayonnement

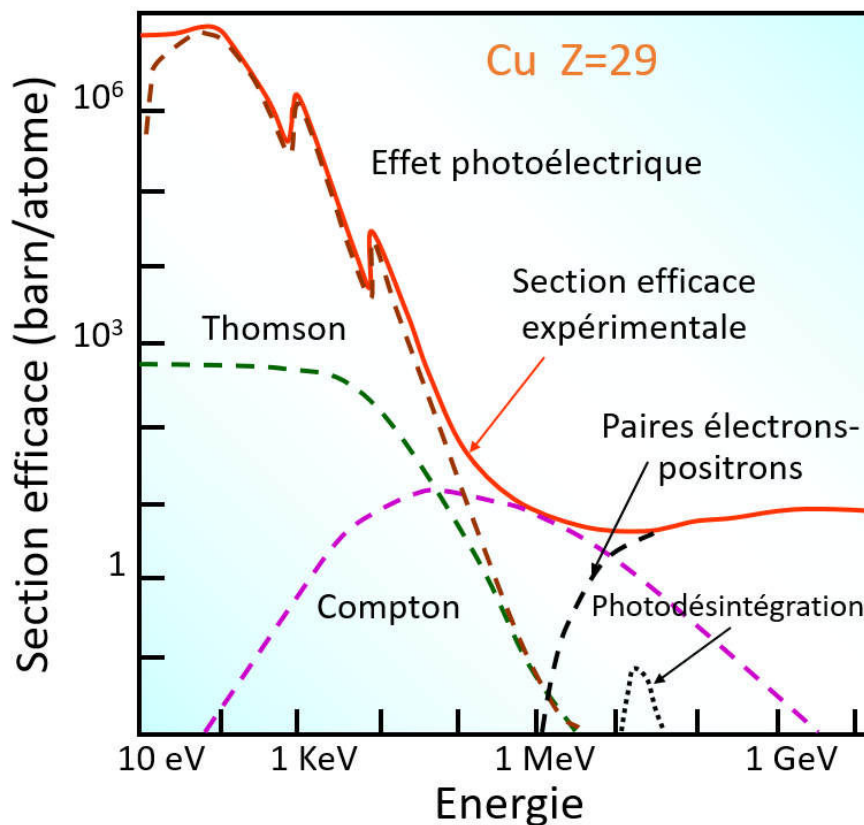


FIGURE 4.1 : Section efficace en fonction de l'énergie. La ligne rouge continue correspond aux données expérimentales observées pour un échantillon de cuivre. Les lignes en pointillés brune, verte, violette et noire correspondent respectivement à l'effet photoélectrique, à la diffusion Thomson, à la diffusion Compton et à la création de paires électrons-positrons. Figure extraite et adaptée de la réf. 61.

Lorsqu'un photon possède une énergie suffisante, il peut interagir de différentes façons et avec différentes probabilités selon la section efficace des atomes rencontrés. La Figure 4.1 présente la section efficace d'un échantillon de cuivre en fonction de l'énergie des photons reçue ainsi que les différents mécanismes d'interaction associés.

Pour les photons de basse énergie, c'est-à-dire $E_p < 10 \text{ keV}$, l'effet photoélectrique est très largement le mécanisme d'absorption le plus efficace. Lorsque l'énergie augmente, le rayonnement est également soumis à la diffusion Thomson et Compton. Pour les énergies encore plus importantes, la création de paires électrons-positrons sera prépondérante. Notons la composante d'absorption nucléaire vers 450 MeV indiquée dans la Figure 4.1.

L'effet photoélectrique se produit lorsque des photons (dans notre cas, des photons X) sont absorbés par de la matière. Cette absorption se traduit par l'éjection d'électrons (appelés photoélectrons) hors du matériau. Les atomes ainsi ionisés retournent à leurs états fondamentaux en émettant un électron Auger ou un rayonnement X caractéristique des atomes irradiés. Dans cette étude, c'est cet effet qui sera largement prépondérant, puisque l'on se limitera à une gamme d'énergie de photons relativement faible de l'ordre de quelques centaines d'électronvolts. Mathématiquement, on peut décrire l'effet photoélectrique par l'équation (4.1) où K_{max} représente l'énergie cinétique maximum des photoélectrons, h la constante de Planck, f la fréquence du photon incident et f_0 la fréquence seuil du matériau.

$$K_{\text{max}} = h(f - f_0) \quad (4.1)$$

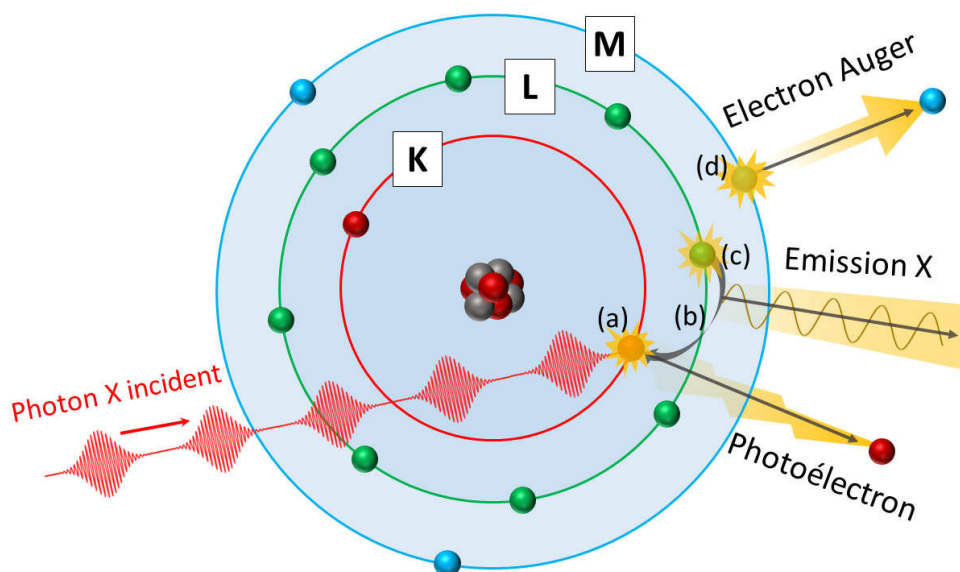


FIGURE 4.2 : Effet photoélectrique. Représentation de l'effet photoélectrique induit par un photon X. Après collision du photon avec un électron de cœur (couche K), l'électron est éjecté de l'atome (a). Pour relaxer, l'atome comble la lacune laissée par l'électron en faisant sauter un électron de la couche L vers la couche K (b). Ce processus est accompagné par l'émission d'une radiation X (c) ou d'un électron Auger (d).

La diffusion Thomson fait référence à la diffusion d'un photon de faible énergie par une particule chargée (généralement, un électron libre). Le rayonnement est, dans un premier temps, absorbé puis réémis par l'électron. Lors de cette interaction, on considère que la perte d'énergie du photon est minimale, ce qui correspond à une diffusion élastique. Seule, la direction de propagation de l'onde électromagnétique change, voir Figure 4.3.

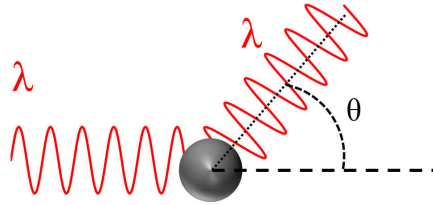


FIGURE 4.3 : Effet Thomson. Photon X de longueur d'onde λ diffusé par un électron (boule noire). Après collision, le photon conserve son énergie et est simplement dévié d'un angle θ .

L'effet Compton ou diffusion Compton correspond également à la diffusion d'un photon par un électron, mais cette fois-ci, le processus n'est plus élastique. L'électron gagne de l'énergie et est éjecté de sa position orbitale, le photon est défléchi et sa longueur d'onde augmente. Phénomène illustré par la Figure 4.4 et l'équation (4.2) où λ est la longueur d'onde initiale des photons, λ' la longueur d'onde après diffusion, m_e la masse de l'électron au repos, c la célérité de la lumière et θ l'angle de diffusion.

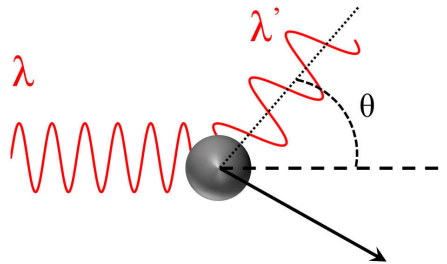


FIGURE 4.4 : Effet Compton. Photon X de longueur d'onde λ diffusé par un électron (boule noire). Après collision, une partie de l'énergie du photon est transmise et convertie en énergie cinétique à l'électron qui est éjecté. Le photon X est dévié de sa trajectoire initiale d'un angle θ et sa longueur d'onde augmente (λ').

$$\lambda' - \lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos \theta) \quad (4.2)$$

La création de paires électrons-positrons survient lorsque l'énergie des photons est grande ($E_p > 1 \text{ MeV}$) et que ces photons se trouvent près d'un noyau atomique. Les photons s'annihilent. Leur énergie est convertie en masse suivant l'équation d'Einstein $E = mc^2$ donnant lieu à la création de paires électrons-positrons.

La **photodésintégration** correspond à l'absorption d'un photon de très haute énergie par le noyau d'un atome. Le noyau atomique pour relaxer se désintègre en émettant une particule subatomique, comme une particule alpha, un proton ou un neutron.

4.2 Spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS)

La spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) utilise les rayons X pour sonder les atomes d'un échantillon afin de retirer de l'information sur sa structure électronique et magnétique. Comme précisé dans la Section 9.1, cette technique est très sélective quant aux espèces atomiques sondées et nécessite souvent l'utilisation d'un synchrotron en raison de son rayonnement intense et des grandes possibilités de modulation en énergie de la source de rayons X. Pour obtenir un spectre XAS, on sélectionne l'énergie des photons reçue à l'aide d'un monochromateur et l'on utilise une des techniques de détection qui seront présentées dans la Section 4.3 pour en mesurer l'absorption.

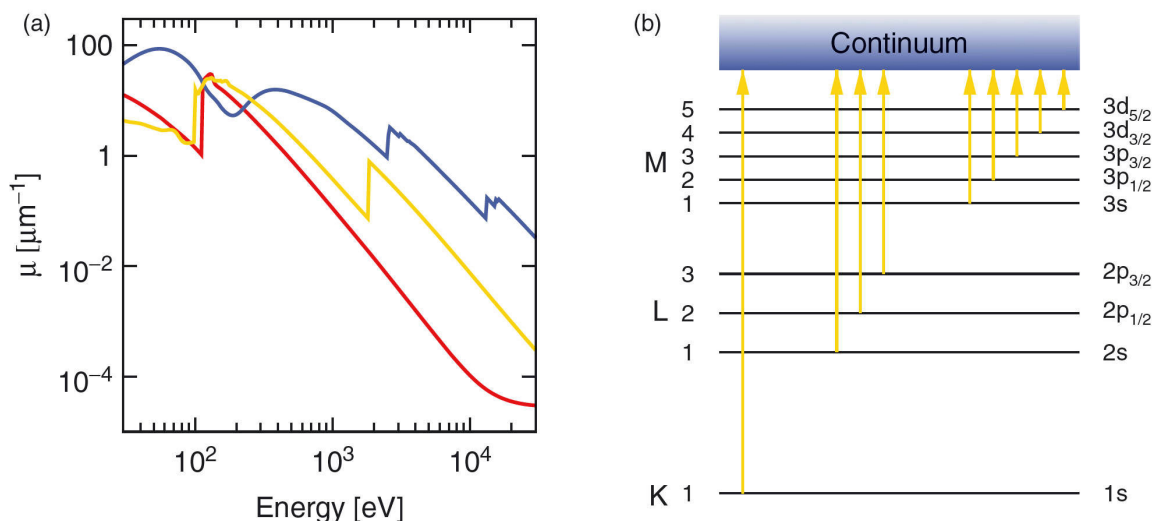


FIGURE 4.5 : Absorption photo-électrique des rayons X. (a) Coefficient d'absorption μ pour le béryllium (courbe rouge), le Silicium (jaune) et pour le plomb (bleue) en fonction de l'énergie des photons. (b) Les augmentations abruptes d'absorption surviennent quand l'énergie des photons est juste suffisante pour éjecter un électron de l'orbital électronique vers le continuum d'états non liés. Figures extraites de la réf. 62.

Un spectre d'absorption, comme ceux présentés dans la Figure 4.5 ou dans la Figure 4.6, présente des caractéristiques typiques. Les augmentations brutales d'absorption sont dues à la résonance de l'énergie des photons avec l'énergie d'ionisation de chaque couche atomique. À chaque nombre quantique principal correspond un seuil. Par exemple, le nombre quantique $n = 1$ correspond au seuil K , $n = 2$ au seuil L etc. Il est intéressant de noter, si l'on excepte le cas du seuil K , que chaque seuil possède au moins trois "sous-seuils" très rapprochés en énergie et de moindre ampleur. Ceci est lié aux différentes possibilités

quantifiées de couplage spin-orbite des électrons. La raison pour laquelle le seuil K ne présente pas de "sous-seuil" est que dans ce cas-là, le moment angulaire orbital est nul (car $l = 0$); il ne peut y avoir de couplage. L'exemple du zirconium est montré sur la Figure 4.6 où les seuils d'absorption K et L sont clairement visibles.

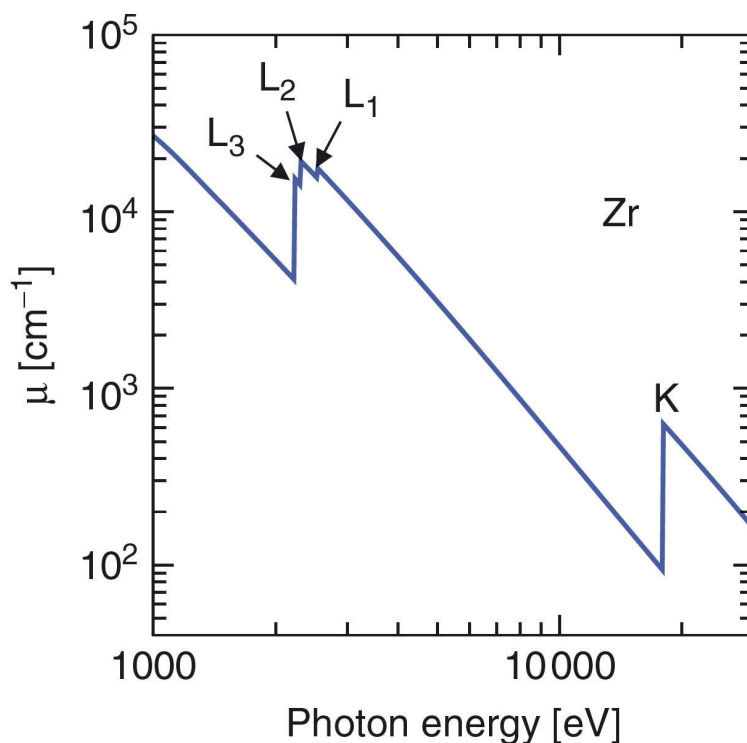


FIGURE 4.6 : Spectre d'absorption du Zr. Les seuils d'absorption K et L du Zr sont présentés. Notons que le seuil d'absorption L possède trois composantes L_1 , L_2 et L_3 qui correspondent respectivement à l'ionisation des niveaux $2s$, $2p_{1/2}$ et $2p_{3/2}$. Figure extraite de la réf. 62.

Considérons maintenant la Figure 4.7 qui présente le spectre XAS au seuil K du nickel. On dégage de ce graphique trois régions majeures distinctes : le pré-seuil, le front d'absorption (seuil) et la partie du spectre située après le pic maximum d'absorption. Ces trois régions correspondent à des interactions physiques différentes et apportent des informations sur les atomes absorbants.

Deux méthodes d'analyses complémentaires de spectroscopie s'intéressent aux différentes régions. La spectroscopie XANES pour "X-ray Absorption Near Edge Structure" s'intéresse particulièrement au pré-seuil et à la partie du spectre directement après le seuil. A la spectroscopie "Extended X-Ray Absorption Fine Structure"(EXAFS), correspond l'étude de la partie du spectre après le seuil.

Le pré-seuil correspond à des transitions électroniques des électrons de cœur vers les premiers niveaux inoccupés. Ces transitions sont induites quand l'énergie des photons est suffisante pour exciter les électrons, tout en restant inférieure à l'énergie d'ionisation E_0 . Le pré-seuil donne principalement de l'information sur la structure électronique des

atomes absorbeurs. Le seuil correspond à l'augmentation rapide du coefficient d'absorption. Il survient lorsqu'on augmente un peu plus l'énergie des photons, toujours sans dépasser E_0 . Après le seuil, l'énergie des photons dépasse E_0 et est suffisante pour éjecter les électrons vers les états du continuum. Jusqu'à environ de 50 eV à 100 eV après le seuil, les électrons possèdent une énergie cinétique faible et de ce fait, suivent un libre parcours moyen relativement important. Avant de sortir de l'échantillon, ces électrons entrent en collision avec les atomes environnants et sont soumis à des processus de diffusion multiples. L'analyse de cette partie du spectre contient, en conséquence, de l'information sur l'ordre local autour de l'atome absorbeur. Au-delà de 100 eV, le libre parcours moyen des électrons diminue drastiquement. Les électrons éjectés hors de la matière sont, cette fois, soumis essentiellement à de la diffusion simple. Cette interaction permet de caractériser la nature des voisins de chaque espèce atomique, les distances absorbeur-voisins ainsi que le désordre au sein d'un matériau.

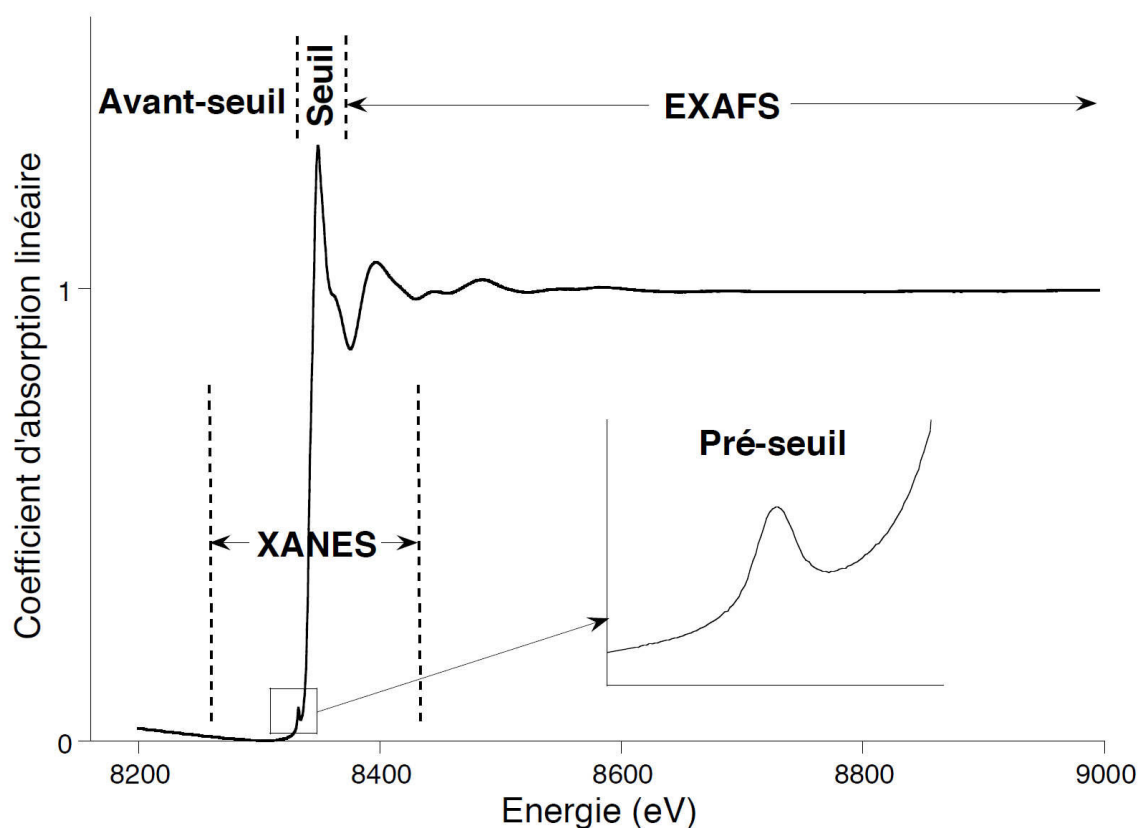


FIGURE 4.7 : Spectre d'absorption XAS au seuil K du Ni. Les différentes régions d'un spectre d'absorption XAS sont indiquées avec leurs méthodes de caractérisation spectroscopique associées XANES et EXAFS. Figure extraite de la réf. 63.

4.3 Techniques de détection (absorption des rayons X)

Trois techniques de détection majeures existent. Chacune possède avantages et inconvénients. Nous distinguons une technique de détection directe qui consiste à mesurer l'atténuation d'intensité du rayonnement traversant un échantillon et deux techniques indirectes, l'une mesurant le rayonnement X réémis, l'autre les électrons Auger éjectés de l'échantillon.

Technique de transmission ou absorption directe. Elle requiert l'utilisation d'échantillons au moins en partie transparents aux rayons X et d'épaisseur réduite en raison de l'atténuation exponentielle de l'intensité du rayonnement avec l'épaisseur. Cette technique donne, en général, de bons résultats et sonde les atomes sur toute l'épaisseur de l'échantillon. Cependant, nous ne pourrions pas l'utiliser à cause des limitations ci-dessus mentionnées.

Technique de "rendement total de fluorescence" (TFY). Cette technique repose sur la mesure du rayonnement X réémis par les atomes de l'échantillon (cf. paragraphe sur l'effet photoélectrique dans la Section 4.1). Ce rayonnement est caractéristique des atomes excités et peut apporter des informations sur la nature des éléments présents, leur environnement chimique ou encore leur état magnétique. Le rayonnement est mesuré à l'aide d'une photodiode qui se trouve à proximité de l'échantillon rendant la technique utilisable pour tout type d'échantillon. La technique est surtout limitée par le libre parcours moyen des rayons X dans la matière. Ceci fait de la TFY une technique d'étude de surface ou, du moins, des atomes se trouvant à une profondeur raisonnable de la surface (quelques dizaines de nanomètres maximum).

Technique de "rendement total d'électrons" (TEY). Très similaire à la TFY, cette technique se fonde non plus sur le rayonnement électromagnétique émis lors de la désexcitation des atomes, mais sur les électrons Auger éjectés de l'échantillon. Encore une fois, il s'agit d'une technique réservée à l'étude de surface, puisque le libre parcours moyen des électrons est bien plus petit que celui des rayons X. Toutefois, la TEY possède un avantage par rapport à son homologue TFY : on peut mesurer les électrons émis de deux manières différentes. De façon équivalente à la TFY, on peut installer un détecteur d'électrons à proximité de l'échantillon. Dans ce cas-ci, seuls, les électrons entrant dans le détecteur pourront être comptabilisés (rendement d'électrons non total). En quittant l'échantillon, les électrons chargent électriquement celui-ci. Pour mesurer ces électrons, l'autre solution consiste à mettre l'échantillon à la terre et à mesurer avec un ampèremètre très précis, le courant nécessaire à sa neutralisation. Cette méthode permet de compter la totalité des électrons éjectés de l'échantillon.

4.4 Spectroscopie de photoémission résolue en spin (SR-PES)

La spectroscopie de photoémission résolue en spin ou "spin-resolved photoemission spectroscopy" (SR-PES) est une technique similaire à la spectroscopie photoélectronique X

(XPS) ou à la spectrométrie photoélectronique UV (UPS). Ces techniques consistent à envoyer des photons à la surface d'un échantillon et à mesurer l'énergie cinétique des photoélectrons émis (Section 4.1). Comme les énergies de cœur/valence de chaque atome sont uniques, on est capable d'identifier la nature des espèces atomiques, l'environnement de ces espèces et leur quantité relative⁶⁴. L'énergie des photons incidents $h\nu$ étant connue, on mesure les énergies de liaisons E_1 des atomes à l'aide de l'équation suivante⁶⁵ :

$$E_1 = h\nu - E_c - \Phi \quad (4.3)$$

où E_c représente l'énergie cinétique du photoélectron et Φ le travail de sortie de ce même photoélectron. Comme l'XAS, ces techniques permettent surtout de caractériser la surface d'un échantillon, car même si la lumière reçue est capable de pénétrer la matière sur une distance relativement importante ($\sim 1 \mu\text{m}$), la profondeur d'analyse est limitée par le libre parcours moyen des électrons dans la matière qui, lui, est beaucoup plus faible ($\sim 10 \text{ nm}$). Ajoutons à cela que la SR-PES, comme son nom l'indique, permet de discriminer les spin des photoélectrons émis permettant d'accéder ainsi à la densité d'état électronique de la surface de l'échantillon. Ainsi, pour retrouver un spectre UPS "classique", il suffit d'additionner les intensités mesurées pour les deux directions de spin. Cette propriété fait de la SR-PES une technique de choix pour l'étude de la "spinterface" de nos échantillons et c'est sur cette technique que nous allons nous concentrer.

4.5 Techniques de détection (photo-émission)

Les photons arrivent à la surface de l'échantillon avec une incidence de 45° par rapport au plan de la surface. Une partie des photoélectrons éjectés est collectée par un analyseur d'électrons. L'analyseur sélectionne l'énergie des électrons en les faisant passer entre deux électrodes hémisphériques. Seuls, les électrons possédant une énergie cinétique comprise entre la différence de potentiel des électrodes pourront atteindre la sortie de l'analyseur. En sortie de l'analyseur, les électrons dont l'énergie cinétique est maintenant connue sont envoyés grâce à différentes optiques sur un photomultiplicateur (channeltron) ou sur un détecteur de Mott.

L'UPS/XPS "standard" utilise un channeltron qui sert à amplifier le faible signal issu de l'analyseur. Pour amplifier le signal à l'entrée du channeltron, les photoélectrons issus de l'échantillon entrent en collision avec une photocathode. Cette collision génère une cascade d'électrons secondaires qui, une fois introduits dans le channeltron, sont accélérés par un champ électrique et entrent en collision, une nouvelle fois, avec les parois du channeltron générant encore davantage d'électrons secondaires⁶⁶. Ainsi, est-on capable de générer un courant plus aisément mesurable et proportionnel au faible nombre d'électrons de départ. Au bout du channeltron, il est possible d'installer un écran pour visualiser avec une caméra CCD les électrons impactant l'écran.

La SR-PES utilise un détecteur de Mott pour discriminer les électrons de spin "up" ou de spin "down". Le détecteur de Mott repose sur l'interaction spin orbite entre les photoélectrons issus de l'échantillon et les noyaux atomiques d'une feuille d'or cible. Lorsque des électrons s'approchent à grande vitesse d'un noyau lourd, comme, par exemple, des

atomes d'or ($Z = 79$), ils sont diffusés dans différentes directions en fonction de leur spin (diffusion de Mott)⁶⁵. Pour remonter à la polarisation initiale des photoélectrons, il suffit de compter les électrons reçus par les différentes channelplates du détecteur de Mott placées sur les trajectoires de diffusions de spin \uparrow et \downarrow .

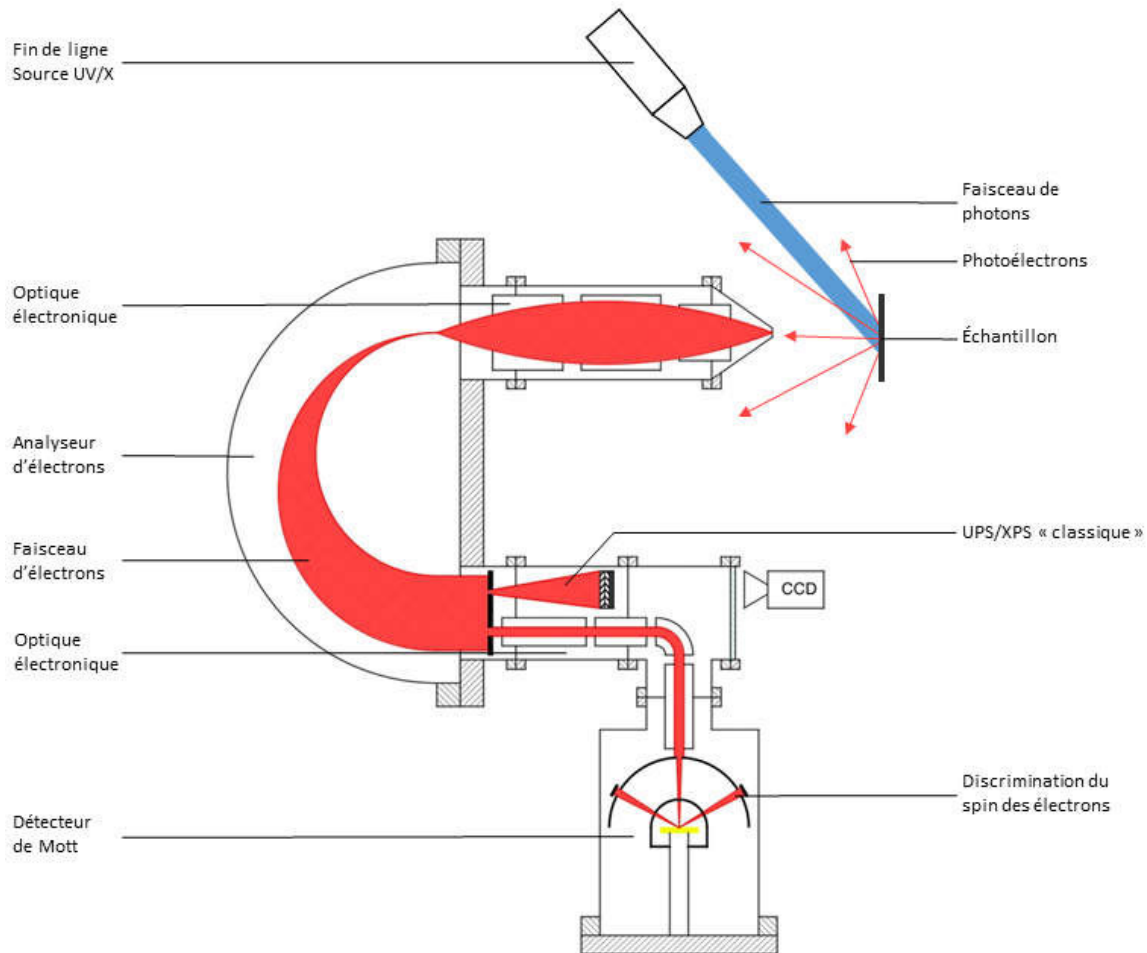


FIGURE 4.8 : Schéma des expériences de photoémission. Vue de dessus en coupe de l'expérience. Les photons arrivent à 45° sur la surface de l'échantillon. Les photoélectrons éjectés entrent en partie dans l'analyseur hémisphérique d'électrons qui les trie en fonction de leur énergie. Enfin, les électrons peuvent être soit comptabilisés dans une expérience XPS/UPS "classique", soit envoyés dans un détecteur de Mott pour des mesures SR-PES. Image adaptée de la réf. 67.

Deuxième partie

Dispositifs expérimentaux et procédés de fabrication

Dispositifs expérimentaux

Ce chapitre présente les différents dispositifs expérimentaux utilisés au cours de ce doctorat. Dans un premier temps, nous décrirons le dispositif ultravide appelé "Hybride" dont nous disposons à l'IPCMS et qui est destiné à la croissance des échantillons organiques. Nous verrons ensuite le "Banc Multifonctionnel" (BMF) servant aux mesures de transport électronique. Puis les lignes de lumière DEIMOS et CASSIOPÉE du Synchrotron Soleil ayant servi à une partie des mesures, seront introduites. Enfin, un dernier dispositif utilisé pour des mesures de réflexion d'électrons polarisés en spin sera décrit.

5.1 Le système Hybride

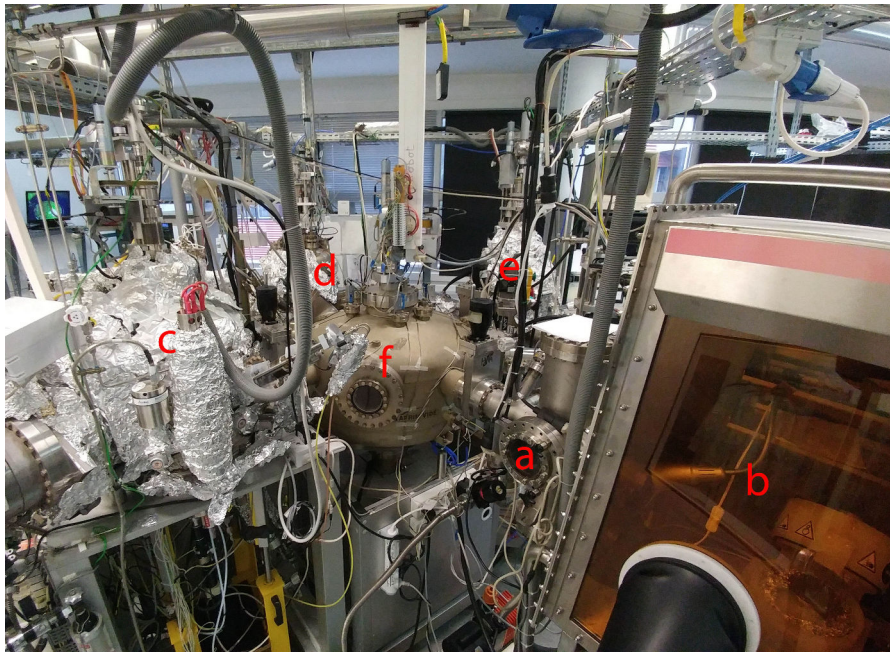


FIGURE 5.1 : Photographie générale de l'Hybride. (a) Sas d'introduction. (b) Boîte à gants. (c) Sputtering. (d) Evap. (e) OMBE. (f) Robot.

La croissance d'échantillons composés de différentes couches minces (quelques dizaines de nanomètres maximum) requiert un environnement ultra-vide (UHV)^{68,69}. Cet environnement nous est pourvu par un dispositif appelé Hybride, composé de différentes

chambres. Une vue générale de l'Hybride est présentée dans la Figure 5.1. Les chambres sont maintenues sous un vide poussé avec des pressions de 9 à 10^{-10} mbar par différentes pompes⁷⁰.

Les échantillons, une fois introduits dans l'Hybride, peuvent être transférés d'une chambre à l'autre à l'aide d'une main robotisée contrôlée depuis l'extérieur.

5.1.1 Description des chambres

Le sas d'introduction permet d'introduire ou de retirer les échantillons de l'Hybride en conservant les autres chambres sous vide. Le sas peut contenir jusqu'à cinq plaques sur lesquelles sont fixés les échantillons.

Le robot est situé au centre de l'Hybride. Avec sa main robotisée, il est possible de transférer les échantillons dans toutes les autres chambres UHV du dispositif sans casser le vide.

Le Sputtering est une chambre de l'Hybride destinée aux dépôts de métaux et d'isolants par pulvérisation cathodique^{71,72}. Cette chambre est équipée de trois magnétrons de 2 pouces - dont un à compensation de charge - qui sont situés à environ 15 cm de l'échantillon. Deux magnétrons peuvent être utilisés simultanément pour le dépôt d'alliages, le $\text{Co}_{82}\text{Cr}_{18}$ par exemple. Pour calibrer et suivre en temps réel les dépôts, la chambre dispose d'une microbalance à quartz⁷³. Dans cette chambre, il est possible de recuire les échantillons à l'aide d'un four et de visualiser la température donnée par un thermocouple placé à proximité de celui-ci. Enfin, une main sur laquelle sont fixés trois masques d'ombrages permet de faire des dépôts à travers ceux-ci. L'alignement avec l'échantillon peut être contrôlé par une caméra située en-dessous de la chambre et pointée vers l'échantillon.

L'Evap est une chambre réservée aux dépôts de métaux par évaporation thermique⁷². Elle possède trois cellules. Cette chambre est également équipée d'un four pour un éventuel recuit de l'échantillon, mais son atout majeur réside dans son système de refroidissement par azote liquide autorisant le dépôt d'échantillons à froid (~ 100 K). Si l'on compare cette technique aux dépôts effectués par pulvérisation cathodique, elle permet, en général, d'obtenir des couches moins granuleuses. Cependant, les temps de mise en œuvre sont beaucoup plus longs, surtout s'il est nécessaire de refroidir l'échantillon. Ceci peut poser problème, car même dans un environnement UHV, si l'on souhaite déposer successivement plusieurs couches, le temps nécessaire aux dépôts pourrait entraîner une contamination, notamment par l'oxygène dont on imagine qu'elle pourrait modifier de façon drastique le magnétisme des couches ferromagnétiques. Aussi, les dépôts réalisés au cours de cette thèse ont majoritairement été faits dans le Sputtering. À cet effet, l'Evap dispose d'un système de dépôt par masques d'ombrages similaire à celui du Sputtering.

L'OMBE est la chambre utilisée pour les dépôts de molécules organiques ou de molécules intégralement composées de carbone, le C_{60} par exemple. Pour ce faire, elle dispose de quatre cellules de Knudsen indépendantes⁷⁴. Les épaisseurs de dépôts peuvent être contrôlées par une microbalance à quartz. Une caractérisation de surface peut être faite par diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED)⁷⁵.

Le four est une chambre spécialement prévue pour le recuit des échantillons. Cependant, étant donné que les autres chambres sont aussi équipées de fours, cette chambre est plutôt utilisée à des fins de stockage supplémentaire.

La boîte à gants est dédiée à la manipulation des échantillons sous atmosphère d'azote avec environ 1 ppm d'oxygène résiduel. Elle dispose d'un "spin coating" et d'une plaque chauffante.

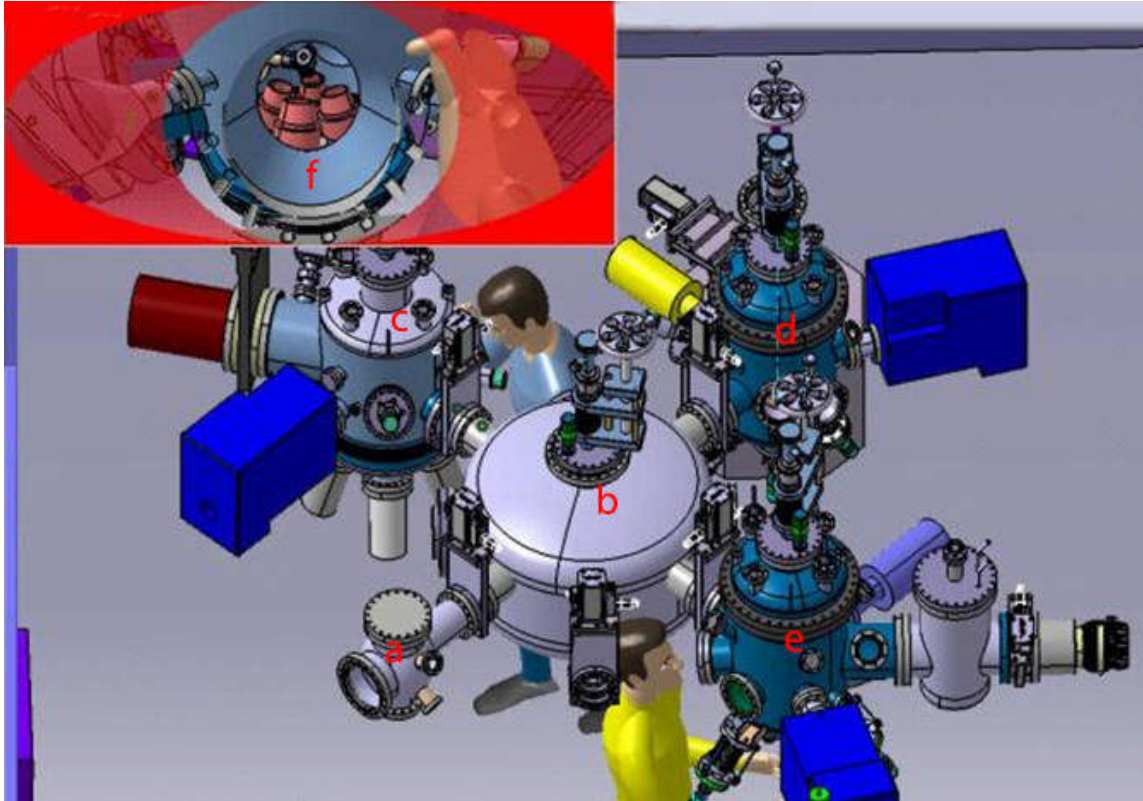


FIGURE 5.2 : Schéma des chambres importantes de l'Hybride. (a) Sas d'introduction. (b) Robot. (c) Sputtering. (d) Evap. (e) OMBE. (f) Magnétrons à l'intérieur du sputtering. Figure issue du logiciel Catia et reproduite de 76.

La calibration des sources et des magnétrons doit être effectuée régulièrement et après chaque remplacement de matériaux. Usuellement, nous utilisons la réflectivité des rayons X (XRR⁷⁷) pour déterminer les épaisseurs et avoir une idée de la rugosité des couches. Une fois le calibrage correctement réalisé, il est possible de suivre l'avancement des dépôts grâce aux balances à quartz dont est équipée chaque chambre.

5.2 Le Banc Multifonctionnel (BMF)

Le Banc Multifonctionnel, abrégé BMF (Figure 5.3), sert aux mesures de transport électronique. Il se constitue d'un bâti motorisé sur lequel est fixé un cryostat de Gifford-McMahon pneumatique à deux étages⁷⁸ (Figure 5.4).

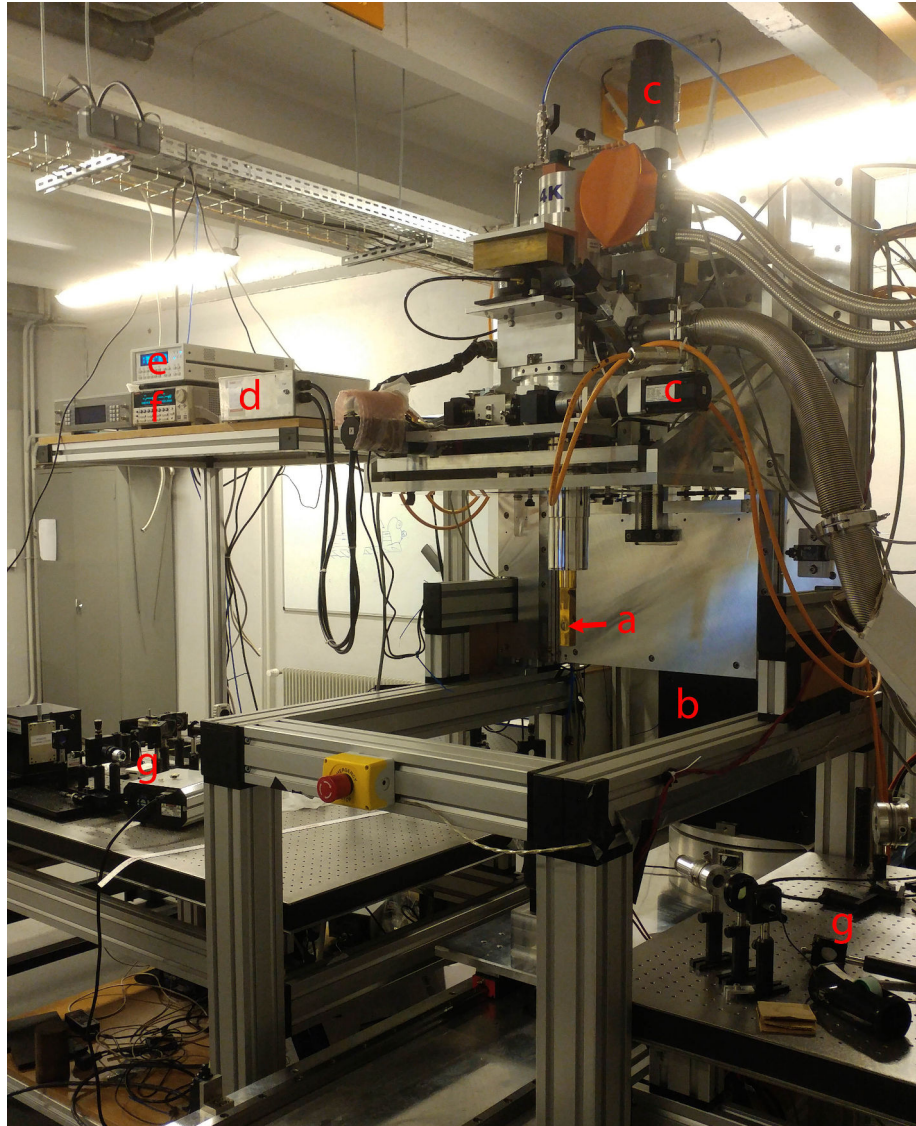


FIGURE 5.3 : Photographie du BMF. (a) Cryostat (b) Aimant en position reculée (c) Moteurs (d) Multiplexeur (e) Régulateur PID de température (f) Keithley SourceMeter (g) Banc d'optique.

Le BMF est contrôlé dans son ensemble par un programme LabVIEW. Grâce à cela, il est possible de positionner précisément les échantillons au centre d'un aimant refroidi par eau pouvant atteindre jusqu'à 2 T. La température est contrôlée par un thermocouple placé à proximité de l'échantillon et peut atteindre jusqu'à environ 15 K. Le cryostat peut

être tourné dans l'aimant permettant ainsi de faire des mesures de magnéto-transport en fonction de l'angle. Le BMF dispose également d'un banc d'optique se composant de divers éléments d'optique avec notamment des lasers de différentes longueurs d'ondes et une caméra ultrasensible. Les ouvertures dans la jupe et la couverture 77 K séparant le doigt froid sur lequel sont fixés les échantillons de l'environnement extérieur, permettent d'éclairer et d'exciter les jonctions. Ainsi, les photons réémis peuvent être captés et analysés par la caméra. Cependant, dans cette thèse, nous nous contenterons de mesures de magnéto-transport standard sans faire appel à une excitation optique extérieure.

Les échantillons sont collés et connectés par micro-câblage à un chip spécialement conçu pour être utilisé sur le BMF à basse température (trou à l'arrière du chip). Le chip est alors directement clipsé sur le porte-échantillon du doigt froid et l'échantillon est prêt à être mesuré.

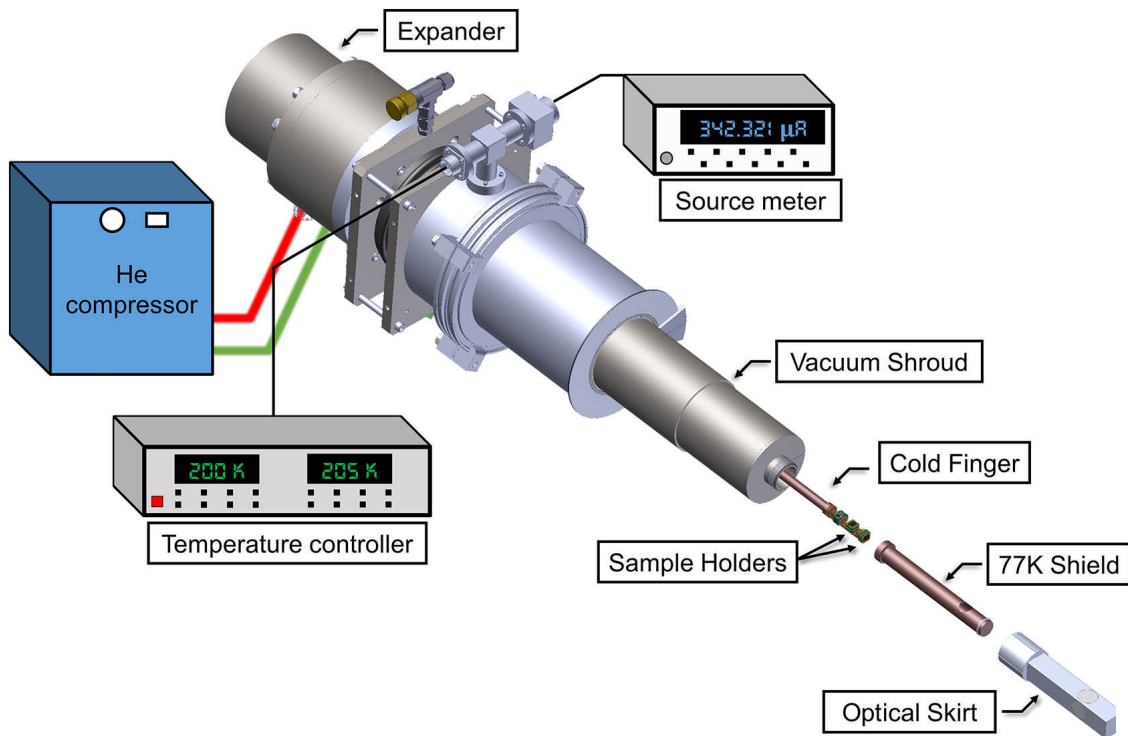


FIGURE 5.4 : Vue d'ensemble du cryostat du BMF. Le cryostat utilisé pour les mesures de magnéto-transport permet la fixation de deux échantillons simultanément. Notez les ouvertures dans la jupe optique et sur la couverture 77 K permettant de faire des mesures optiques sur l'échantillon monté sur la partie supérieure du porte échantillon. Figure tirée de 79.

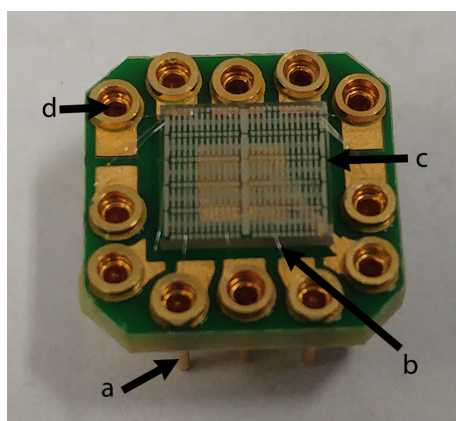


FIGURE 5.5 : Échantillon monté sur un chip BMF. (a) Pin du chip (b) Microcâble (c) Échantillon (d) Connecteur/clips.

Le programme LabVIEW combiné au multiplexeur permet l'automatisation des mesures de magnéto-transport usuelles ($I(V)$, $R(T)$, $R(H)$...) et d'effectuer également des mesures plus complexes (d'optique, par exemple) en parallèle.

5.3 Le synchrotron

Cette section propose une introduction sur le mode de fonctionnement d'un synchrotron et sur l'intérêt d'y recourir pour l'étude de la spinterface de nos échantillons.

Un synchrotron est un type particulier d'accélérateur de particules. Il fonctionne sur le principe qu'une particule chargée (comme un électron) mise en mouvement le long d'une trajectoire circulaire, émet une onde électromagnétique.

L'idée est de récupérer cette radiation et de l'utiliser à des fins scientifiques. Le Synchrotron Soleil, situé sur le plateau de Saclay à Saint-Aubin près de Paris, fonctionne sur ce principe. Dans un premier temps, un canon à électrons injecte des électrons dans un accélérateur linéaire de 16 m de long où les électrons accélèrent jusqu'à atteindre une énergie de 110 MeV, soit une vitesse proche de celle de la lumière. Ensuite, les électrons sont introduits dans un petit anneau (157 m) appelé booster où ils acquièrent leur énergie de "croisière" soit 2.75 GeV. Enfin, les électrons sont stockés dans l'anneau principal de 354 m de circonférence où leur énergie de 2.75 GeV est entretenue. Pour obtenir une trajectoire circulaire, les électrons sont défléchis par des aimants de courbure disposés tout au long de l'anneau et la forme du faisceau est maintenue par des aimants de focalisation/défocalisation, lesquels jouent un rôle de lentilles électroniques. À chaque virage, les électrons perdent de l'énergie et émettent la lumière tant recherchée qui est récupérée par les différentes lignes de lumière du synchrotron où elle peut enfin être utilisée.

Cette lumière est de qualité exceptionnelle. Elle couvre une large gamme de longueurs d'ondes de l'infrarouge jusqu'aux rayons X, elle possède une brillance c'est-à-dire une taille et une intensité hors du commun, une forte cohérence spatiale et temporelle, sans oublier sa forte stabilité. Il est impossible de recréer de telles propriétés en laboratoire. C'est

pourquoi les synchrotrons sont des instruments de choix pour les chercheurs de presque tous les domaines et de toutes spécialités scientifiques.

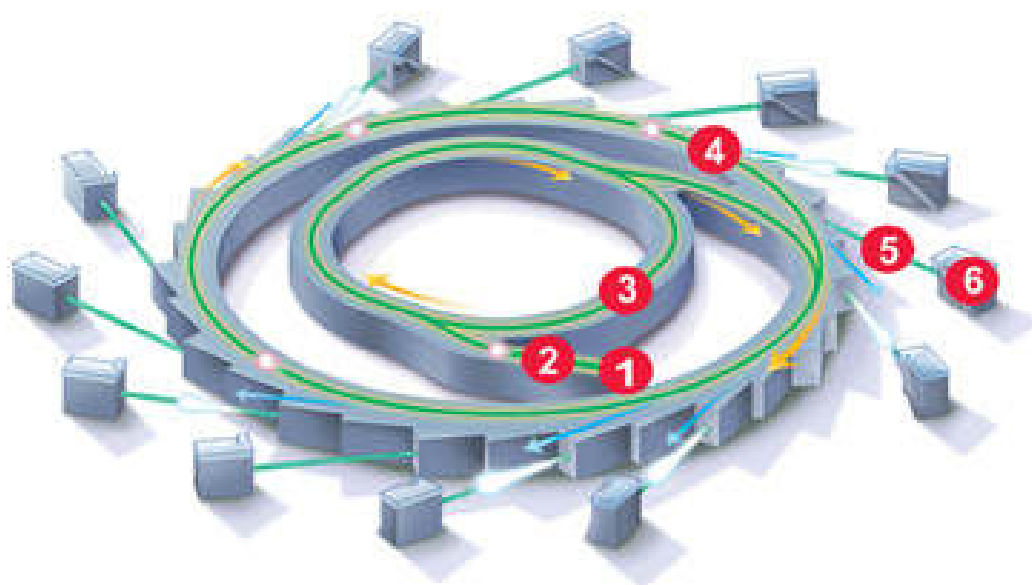


FIGURE 5.6 : Schéma explicatif d'un synchrotron. (1) Canon à électrons (2) Accélérateur linéaire (3) Booster (4) Anneau de stockage (5) Ligne de lumière (6) Fin de ligne. Schéma extrait et adapté de la réf. 80.

Pour mes expériences, j'ai eu accès à deux différentes lignes de lumière du Synchrotron Soleil, à savoir les lignes DEIMOS et CASSIOPÉE.

La ligne de lumière DEIMOS est dédiée à l'étude des propriétés magnétiques et électroniques de la matière. Équipée d'une source de rayons X mous polarisée, elle permet l'étude d'échantillons par spectroscopie d'absorption X et de dichroïsme circulaire magnétique (XAS / XMCD). Le principal avantage de ces techniques par rapport aux autres réside dans sa sélectivité orbitale et chimique. En choisissant judicieusement l'énergie des photons reçue, on est capable sonder le moment magnétique d'un atome spécifique d'un composé dans lequel l'atome absorbeur n'est pas le composant principal. Ceci permet d'avoir accès aux espèces atomiques minoritaires d'un échantillon. Nous utiliserons cette propriété pour sonder un échantillon de qualité industrielle *in operando* sous rayonnement synchrotron, ce qui nous permettra d'étudier uniquement les atomes responsables de son bon fonctionnement.

La ligne de lumière CASSIOPÉE est dédiée aux expériences de photoémission. Également équipée d'une source de rayons X mous et UV, la ligne se divise en deux parties distinctes. Il est possible de focaliser les photons X sur une station de photoémission résolue en angle à haute résolution en énergie ou bien sur une seconde station de photoémission résolue en spin. Ces deux chambres sont connectées à une autre chambre d'épitaxie par jets moléculaires (MBE) qui autorise la croissance d'échantillons *in situ*. Dans cette étude,

on s'intéresse à la structure électronique polarisée en spin de l'interface Cu/MnPc dans le système Cu(100)//Co/Cu/MnPc. De ce fait, nous utiliserons uniquement la seconde station pour réaliser des mesures de photoémission résolue en spin (SR-PES) ainsi que la chambre MBE. La station de photoémission résolue en angle ne sera pas décrite plus en détail.

5.3.1 Caractéristiques de la ligne DEIMOS

La ligne DEIMOS du Synchrotron Soleil est désignée pour offrir aux utilisateurs un flux stable de photons X. Ses performances permettent d'obtenir des spectres XAS/XMCD de grande sensibilité et hautement reproductibles.

La gamme d'énergie de rayons X mous couverte par la ligne est de 350 à 2500 eV avec une résolution de $E/\Delta E$ comprise entre 6000-10000 sur toute la gamme d'énergie.

L'ondulateur EMPU65 de la ligne permet de changer rapidement la polarisation circulaire des photons (10 Hz). La taille du faisceau reçu par l'échantillon est de $80 \times 80 \mu\text{m}$ ou $800 \times 800 \mu\text{m}$, ces deux tailles peuvent être changées par la gestion d'un miroir intégré au système.

Le flux de photons envoyés sur l'échantillon a été admis à 6×10^{12} photons/s/0.1%BW pour une énergie de 750 eV.

La ligne DEIMOS possède deux chambres distinctes de fin de ligne. La chambre appelée "Cryomagnet" permet de contrôler la température de l'échantillon de 1,5 à 350 K grâce à un refroidissement par hélium liquide. L'environnement magnétique de l'échantillon peut être simultanément contrôlé par l'intermédiaire d'électroaimants supraconducteurs atteignant jusqu'à ± 7 T parallèlement à la direction de propagation des rayons X et ± 2 T perpendiculairement.

La seconde chambre "MK2T" est équipée d'électroaimants refroidis par eau atteignant ± 2 T. Dans cette chambre, il est possible de faire varier la température de 30 jusqu'à 1000 K. Les deux chambres ont dû être séparées en raison de la proximité des liquides nécessaires au refroidissement des aimants dans la chambre Cryomagnet ainsi qu'en raison de la température élevée qu'atteint l'échantillon lorsqu'on le chauffe. Les stations de fin de ligne possèdent toutes deux l'équipement nécessaire pour faire des mesures TFY et TEY (cf. Section 4.3).

La nécessité de concevoir des expériences *in operando*⁸¹, c'est-à-dire des expériences qui ne se contentent pas d'étudier les caractéristiques inhérentes d'un dispositif, mais plutôt d'en étudier le comportement en fonctionnement, a motivé le développement d'un nouvel insert pour la ligne de lumière DEIMOS. Cet insert appelé Insert Polyvalent à Température Variable ou "Versatile Variable Temperature Insert" (V²TI)⁸² est le fruit d'une coopération réussie entre l'IPCMS et la ligne DEIMOS. Une vue de l'insert est présentée sur la Figure 5.7

Le V²TI est un véritable atout pour la ligne DEIMOS. Sa conception permet aux utilisateurs d'être aussi efficaces que possible. Elle autorise le transfert d'échantillons sous condition ultravide, permet de faire simplement et rapidement des mesures à basse température, d'incliner la surface de l'échantillon par rapport aux photons incidents, de connecter facilement jusqu'à 12 fils par micro-câblage un échantillon, enfin d'isoler électriquement l'échantillon pour les mesures TEY.

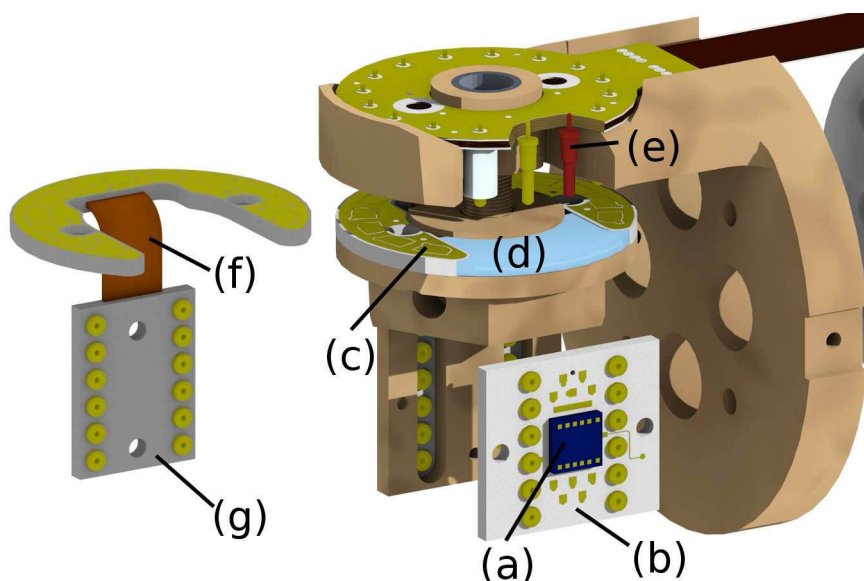


FIGURE 5.7 : Vue du V²TI et de l'environnement direct de l'échantillon. (a) Échantillon, (b) Microplaquette "chip DEIMOS", (c) Contacts électriques, (d) Partie en téflon, (e) Contact à ressort, (f) Flex en kapton, (g) Porte échantillon. Figure prise de la réf. 82.

Nous suggérons au lecteur désireux d'en apprendre plus sur la ligne de lumière DEIMOS ou sur le V²TI de se référer à la thèse de Michał Studniarek⁶⁷. Pour connaître les dernières possibilités et caractéristiques de la ligne, vous pouvez également vous référer au site web du Synchrotron Soleil (www.synchrotron-soleil.fr) régulièrement mis à jour.

5.3.2 Caractéristiques de la ligne CASSIOPÉE

La ligne CASSIOPÉE du Synchrotron Soleil permet la réalisation d'expériences de photoémissions de premier choix (Figure 5.8).

La gamme d'énergie couverte par les photons de la ligne va de 8 à 1500 eV avec une résolution énergétique $E/\Delta E$ comprise de 20000 à 70000 suivant l'énergie des photons. La source de photons est équipée de deux onduleurs ; l'onduleur électromagnétique HU256 est capable de gérer les photons d'énergie allant de 8 à 155 eV et l'onduleur Apple II HU60 de gérer les photons allant de 100 à 1500 eV. La polarisation des photons est variable en ce sens qu'il est possible de les polariser circulairement ou bien linéairement que ce soit verticalement ou horizontalement. La taille du faisceau reçu par l'échantillon est aussi réglable de $250 \times 200 \mu\text{m}$ jusqu'à $720 \times 350 \mu\text{m}$ suivant l'énergie des photons. Le flux de photons reçu par l'échantillon est, quant à lui, de 2×10^{13} photons/s/0.1%BW.

La ligne CASSIOPÉE possède trois chambres, deux de mesures et une de préparation. Une chambre de photoémission résolue en spin (igcassiopee (a)) équipée d'un analyseur d'électrons modèle Scienta SES 2002 spécialement modifié pour permettre l'installation du détecteur de Mott nécessaire à la résolution en spin. Une chambre de photoémission

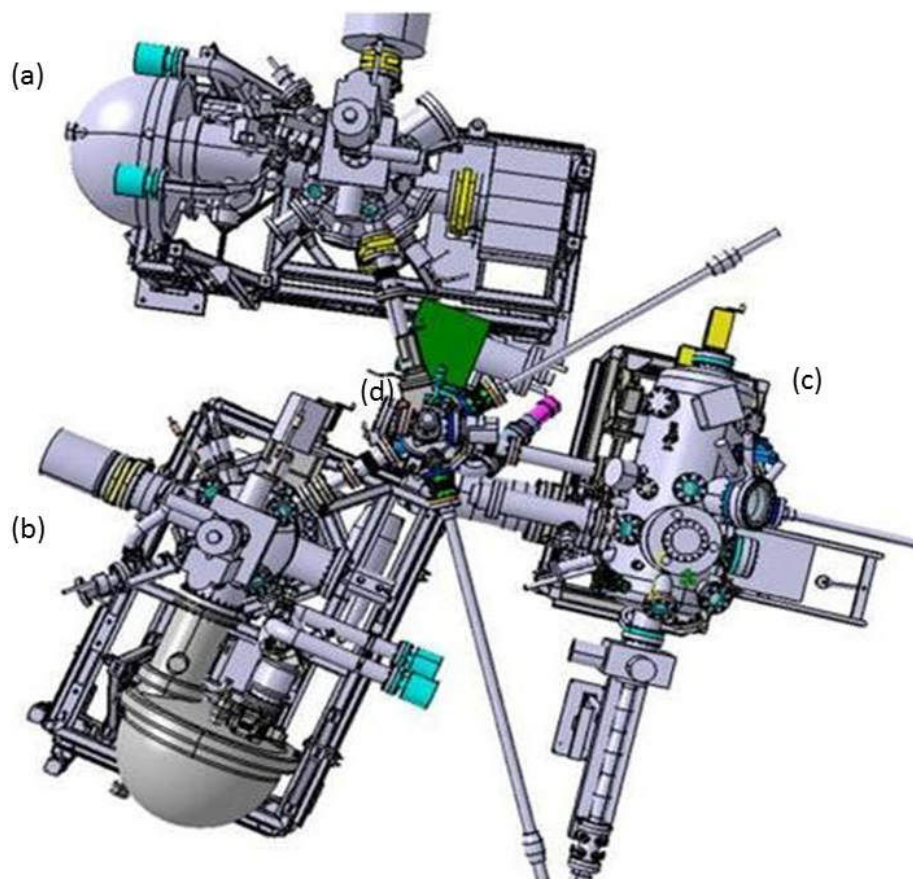


FIGURE 5.8 : Vue de haut de la ligne CASSIOPEE. (a) Station de photoémission résolue en spin. (b) Station de photoémission résolue en angle. (c) Chambre d'épithaxie moléculaire (MBE). (d) Carrefour avec carrousel.

résolue en angle (b) et une chambre de préparation ou chambre MBE (c) équipée et qui permet aussi un apport extérieur de diverses sources autorisant, dans notre cas, le dépôt de Cu, Co et MnPc. La chambre est encore équipée d'un canon à ions de 3 keV (OCI IPS3-D) pour le nettoyage et le décapage des échantillons. Enfin, pour s'assurer de la bonne croissance des échantillons, la chambre MBE est pourvue d'une panoplie d'instruments de caractérisations, à savoir un LEED⁸³, un RHEED⁷⁵ et un AES⁸⁴. Il est aussi possible de contrôler l'épaisseur des dépôts à l'aide de diverses balances à quartz disposées un peu partout dans la chambre.

La géométrie des expériences faites sur la ligne est schématisée dans la Figure 5.9 ci-dessous. Le faisceau UV est polarisé parallèlement ou antiparallèlement par rapport à l'aimantation de l'échantillon **M** et arrive avec une incidence de 45° sur la surface de l'échantillon. L'intensité des photoélectrons émis est ensuite mesurée par un détecteur dont la grille de retardement a une résolution en énergie de 130 meV.

Pour s'affranchir d'éventuelles asymétries expérimentales, les spectres de photoémission ont été acquis en interchangeant la polarisation de la source avec la direction de l'ai-

mantation **M** de l'échantillon.

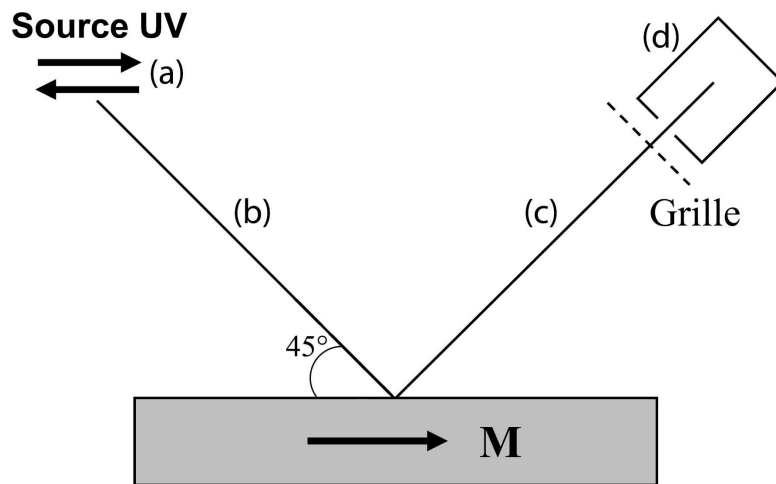


FIGURE 5.9 : Géométrie de l'expérience. (a) Source UV. (b) Faisceau UV polarisés incident. (c) Photoélectrons. (d) Détecteur de Mott.

Procédés de fabrication

Dans ce chapitre, vous trouverez une description détaillée des différents procédés de fabrication d'échantillons avec leurs avantages et leurs inconvénients associés. Le premier procédé décrit sera la lithographie optique, procédé standard actuel de fabrication. Ensuite, nous nous intéresserons aux échantillons fabriqués par masques d'ombrages. Enfin, un nouveau procédé de fabrication que nous avons nommé "procédé billes", mis au point au cours de ce doctorat, sera détaillé.

6.1 Lithographie optique

La lithographie optique⁸⁵ est depuis de nombreuses années, le procédé de fabrication de micro-composants par excellence que ce soit dans les laboratoires ou dans l'industrie. Ce procédé qui ressemble en partie à ceux utilisés en photographie argentique, a le grand avantage de permettre une définition de motifs de taille micrométrique avec une grande précision et de façon reproductible. Concernant ses désavantages, la lithographie requiert un environnement extrêmement propre (salle blanche) pour éviter une éventuelle contamination par la poussière ambiante. Ce procédé, relativement lent, nécessite une grande précision dans les alignements de masques successifs. Mais son inconvénient majeur est surtout que la lithographie fait appel à différents solvants pour dissoudre la résine servant au masquage des échantillons⁸⁶. Ce dernier point interdit l'utilisation de la lithographie pour la production d'échantillons possédant une ou plusieurs couches organiques, car ces dernières sont immédiatement attaquées et/ou détruites par ces solvants. On peut se demander pourquoi ne pas faire appel à la lithographie électronique⁸⁷ qui offre une précision et une finesse de motifs sans égales à ce jour. La réponse est simple, la lithographie électronique est un procédé extrêmement délicat et lent, bien plus lent que la lithographie optique qui ne nécessite qu'une exposition aux UV de quelques secondes. Pour cette raison, il n'est pas envisageable d'utiliser la lithographie électronique de manière industrielle à l'heure actuelle. C'est pourquoi, nous écarterons cette possibilité. De plus, comme la lithographie optique, la lithographie électronique fait aussi appel à des résines et donc à des solvants la rendant également incompatible avec les échantillons organiques.

La lithographie est un procédé de fabrication dit descendant ou "top-down" c'est-à-dire que les différentes couches composant l'échantillon sont déposées en premier puis retravaillées pour obtenir les jonctions. Pour ce faire, on dispose de masques optiques se composant d'une plaque en verre sur laquelle une fine couche de métal a été déposée reproduisant les motifs désirés (cf. Figure 6.1). Ensuite, pour réaliser une étape de litho-

graphie, l'échantillon est couvert de résine par "spin coating"⁸⁸. Cette technique permet d'obtenir des couches de résine uniformes de l'ordre de quelques centaines de nanomètres d'épaisseur.

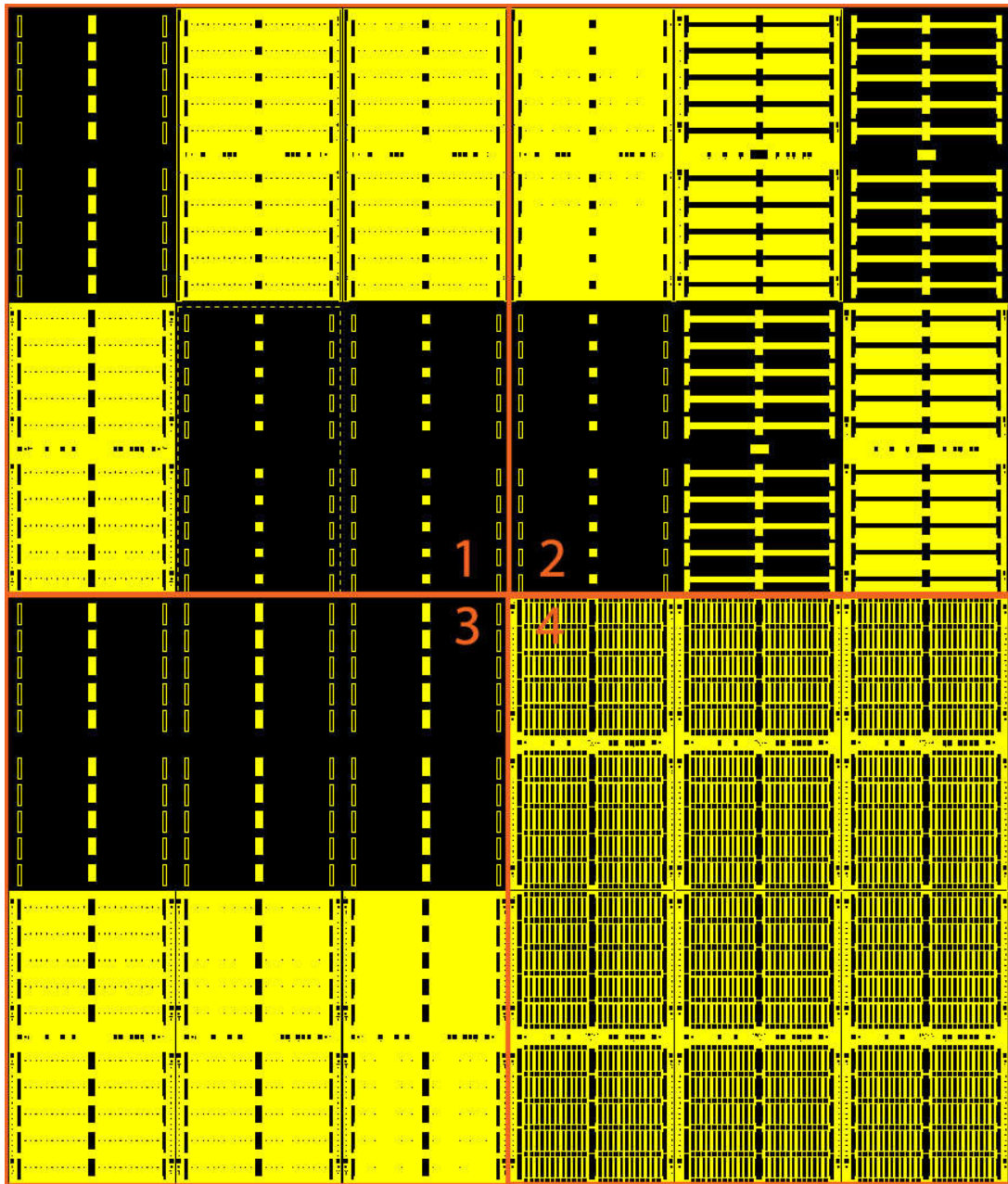


FIGURE 6.1 : Vue d'ensemble du masque de lithographie. Les masquages correspondant aux quatre étapes de lithographie sont visibles. Les carrés supérieurs 1 et 2 du masque correspondent respectivement aux étapes 1 et 2 et les carrés inférieurs 3 et 4 aux étapes 3 et 4. Les parties jaunes correspondent aux parties du masque laissant passer la lumière UV et les parties noires aux parties couvertes de métal, opaques aux UV. Vue extraite du logiciel Cadence.

Une fois cette étape faite, on chauffe l'échantillon pour durcir la résine puis le masque optique est mis en contact avec l'échantillon. On insole ensuite la résine à travers le masque avec une lampe UV. Cette action permet de modifier les propriétés de la résine pour la rendre soluble ou non en fonction de son exposition. Enfin, l'échantillon est plongé dans un développeur pour éliminer la résine restée soluble. Ainsi, l'échantillon est prêt pour un dépôt supplémentaire ou une étape de gravure⁸⁹. La résine restante est totalement éliminée en replongeant l'échantillon dans un bain ultrasons d'acétone et d'éthanol.

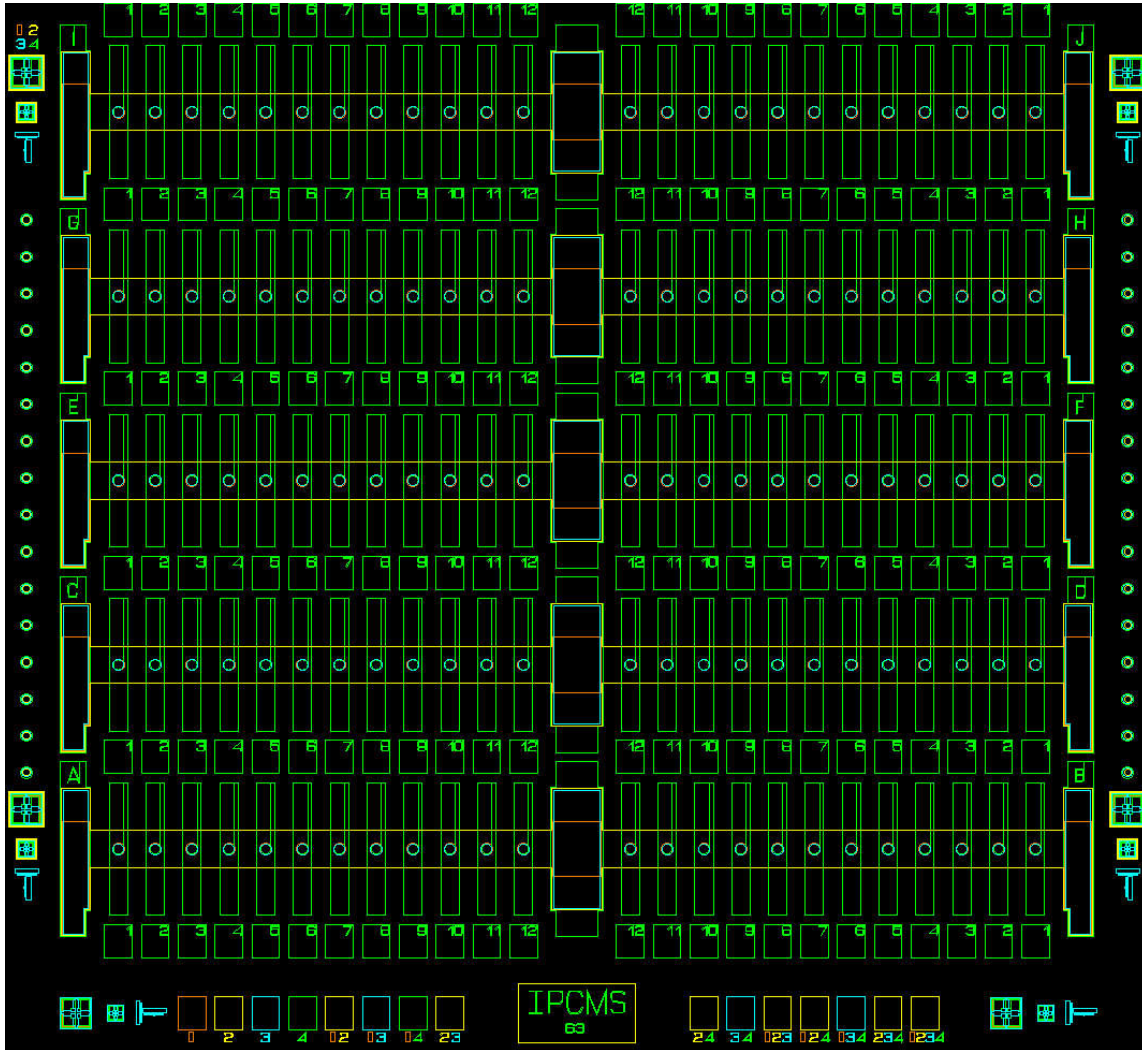


FIGURE 6.2 : Zoom sur une partie du masque. Superposition des quatre étapes de lithographie. Couleurs respectives des étapes 1 à 4 : orange, jaune, bleu et vert. Les motifs d'alignements et de contrôles sont visibles sur les côtés de la figure. Les "pads" sont notés de A à J et les jonctions associées numérotées de 1 à 12. Dessins extraits du logiciel Cadence.

6.1.1 Fabrication des jonctions en quatre étapes par lithographie

Avant de commencer les étapes de lithographie, les échantillons sont nettoyés en les plongeant dans un bain à ultrasons d'acétone puis d'éthanol pendant 10 min afin d'éliminer d'éventuels résidus ou traces de résine de protection nécessaire à la découpe des échantillons. Notez que dans les figures suivantes, les échelles ne sont pas respectées pour des raisons de représentation et de clarté. Les motifs (jonctions) sont de l'ordre de la dizaine de micromètres alors que les couches sont de l'ordre du nanomètre.

6.1.1.1 Étape une : définition des piliers

L'étape une consiste à définir l'emplacement des jonctions en gravant les échantillons jusqu'à environ la moitié de la barrière tunnel. Pour ce faire, on enduit tout d'abord l'échantillon de résine positive (S1805) par spin coating (4000 tr/min pendant 30 sec) cf. Figure 6.3. L'échantillon est ensuite chauffé (115 °C pendant 2 min) à l'aide d'une plaque chauffante puis insolé (2 sec) à travers le masque correspondant à l'étape une. Enfin, l'échantillon est plongé dans le développeur (MF319 40 sec) et rincé à l'eau (40 sec également).

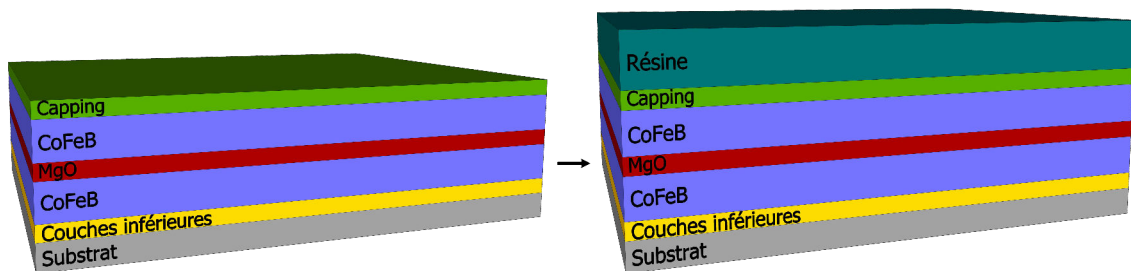


FIGURE 6.3 : Préparation de l'échantillon pour la première étape de lithographie. Enduction de l'échantillon de résine par spin coating. Notez que l'épaisseur de résine sur le schéma est, en réalité, beaucoup plus importante.

Après ceci, nous obtenons une structure semblable à celle présentée dans la Figure 6.4 de gauche. Pour obtenir les piliers des jonctions, l'échantillon est soumis à un processus de gravure sèche où les ions Ar neutralisés utilisés pour la gravure, arrivent avec une incidence de 45° par rapport à la surface afin d'éviter d'éventuels re-dépôts de métaux sur les flancs des piliers. Pour éviter de dépasser la barrière et de sur-graver l'échantillon, l'avancement de la gravure est contrôlé régulièrement par spectroscopie Auger⁸⁴. Enfin, la résine est éliminée en plongeant l'échantillon, encore une fois, dans un bain ultrasons d'acétone et d'éthanol.

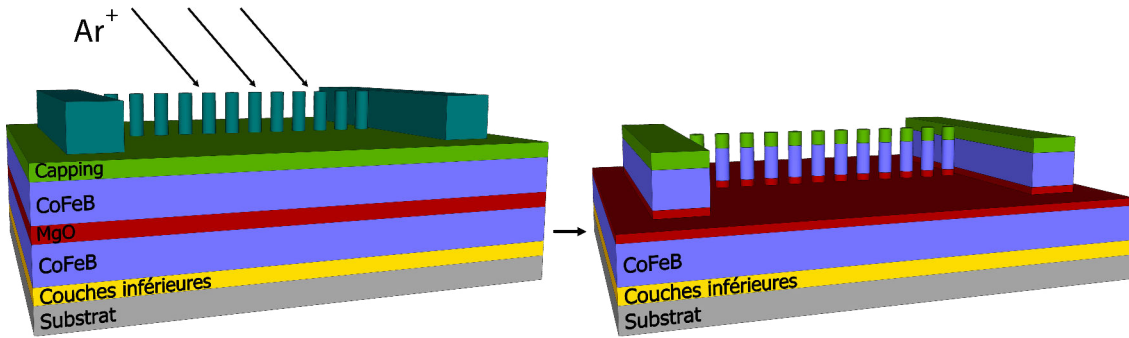


FIGURE 6.4 : Définition des piliers. Gravure plasma (Ions Ar) à 45° par rapport à la surface de l'échantillon puis élimination de la résine.

6.1.1.2 Étape deux : définition de l'électrode inférieure

L'étape deux permet de définir l'électrode inférieure du dispositif. Pour cela, on suit à nouveau la procédure précédemment décrite, à la différence que l'on utilise le masquage de l'étape deux et non plus celui de l'étape une. L'échantillon est ensuite gravé jusqu'au substrat et la résine éliminée pour obtenir une structure de la forme présentée dans la Figure 6.5.

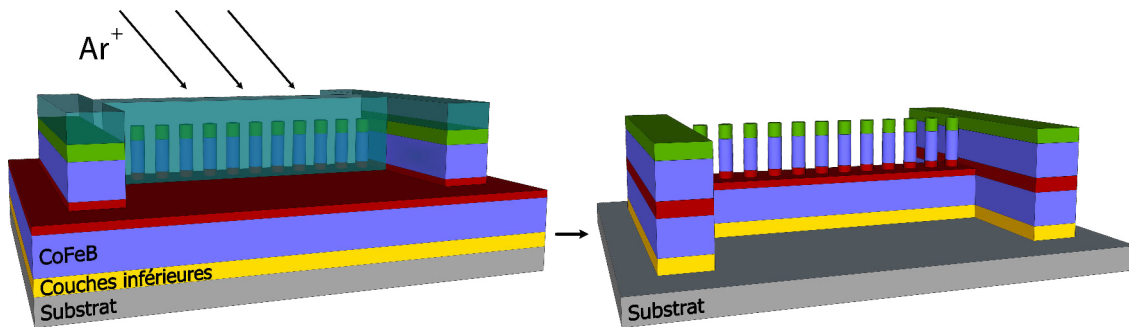


FIGURE 6.5 : Définition de l'électrode inférieure. Gravure jusqu'au substrat. Cette fois, la résine a été représentée transparente pour permettre de voir les jonctions à travers celle-ci.

6.1.1.3 Étape trois : définition de la couche de l'isolant technologique

Pour isoler l'électrode inférieure de l'électrode supérieure ainsi que pour protéger le flanc des jonctions, le dépôt d'un isolant technologique est nécessaire. Ce dépôt est réalisé au cours de l'étape trois, en déposant, cette fois, de la résine négative (AZ5214) à la surface de l'échantillon également par spin coating et avec les mêmes paramètres que pour les étapes une et deux. Après cela, l'échantillon est chauffé à 120°C pendant 2 min et est aligné avec les étapes précédentes puis est insolé 2 sec à travers le masquage de l'étape

trois et enfin, chauffé une nouvelle fois à 120 °C pendant 1 min30 sec. Ensuite, le masque (étape trois) est retiré et la totalité de l'échantillon est exposée aux UV pour 40 sec. Pour finir l'étape de lithographie, on développe la résine (AZ726), on rince l'échantillon (30 sec) (cf. Figure 6.5 de gauche) et l'on termine l'étape trois par le dépôt de 150 nm de SiO₂ et l'élimination de la résine.

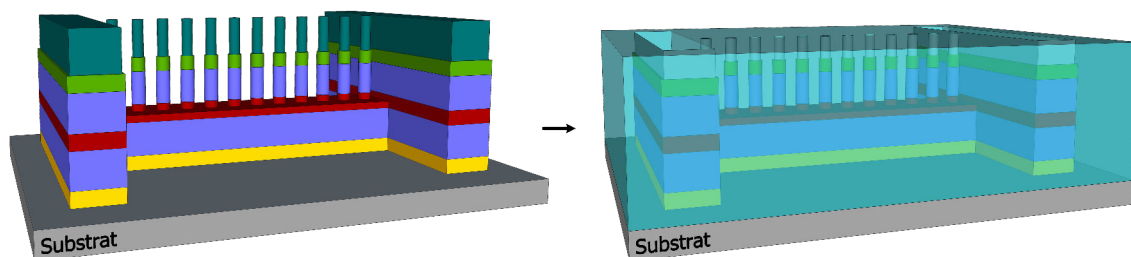


FIGURE 6.6 : Dépôt de l'isolant technologique. L'isolant technologique (SiO₂) est déposé par sputtering (représenté en bleu clair transparent).

6.1.1.4 Étape quatre : définition des contacts supérieurs

La quatrième et dernière étape consiste en un dépôt du contact supérieur permettant ainsi l'accès électrique aux jonctions. Pour cela, on utilise la procédure décrite dans l'étape trois (résine AZ5214) et on utilise bien évidemment le masque de l'étape quatre. On dépose de l'aluminium (110 nm) et de l'or (35 nm) pour terminer le contact puis on élimine la résine restante.

L'utilisation de la résine AZ5214 est un peu plus longue par rapport à son homologue S1805. L'avantage est que cette résine (AZ5214) est éliminée plus facilement, notamment lorsqu'on en vient aux petits motifs (jonctions, motifs d'alignements...) qui peuvent parfois rester couverts, même après nettoyage.

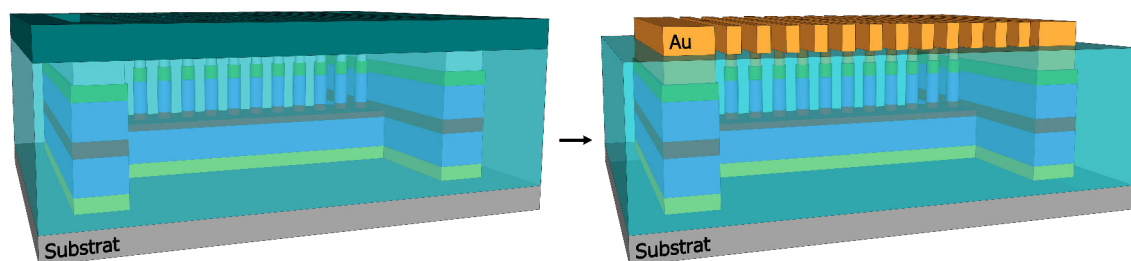


FIGURE 6.7 : Dépôt du contact supérieur. Pour terminer l'échantillon, on dépose aux jonctions un accès électrique constitué d'aluminium et d'or.

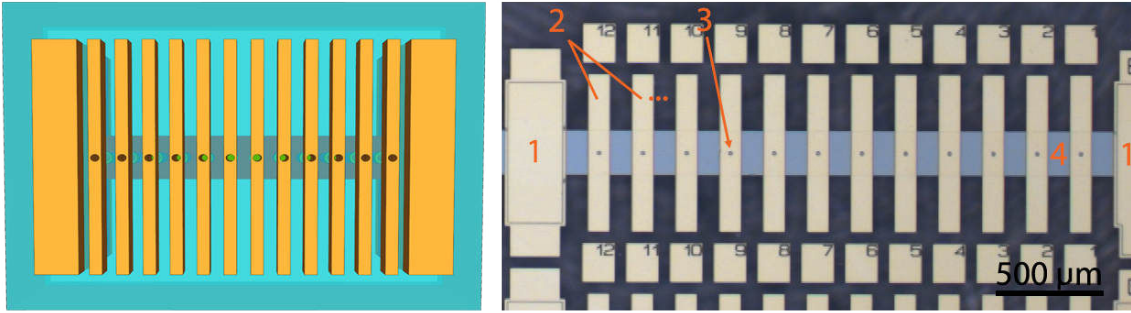


FIGURE 6.8 : Vues du dessus d'un "pad". À gauche, sketchup d'un "pad". À droite, vue prise au microscope d'un "pad" issu d'un échantillon MgO lithographié. Les numéros 1, 2, 3 et 4 correspondent respectivement : à la reprise de contacts de l'électrode inférieure, à la reprise de contacts supérieurs, à l'ouverture optique d'une jonction et à l'électrode inférieure.

Les quatre étapes sont alignées entre elles en utilisant un aligneur de masque de type MJB4⁹⁰ autorisant une précision d'alignements de l'ordre du micromètre. Un exemple de jonction parfaitement alignée est donné sur la Figure 6.9. Cette photographie utilise le mode "Circular polarized light–differential interference contrast" ou mode dit "C-DIC"⁹¹ du microscope. Ce mode permet de mieux apprécier les différences de marche entre les couches. Dans l'exemple, on distingue clairement le trou dans le SiO₂ dont les bords sont couverts par le contact supérieur d'or.

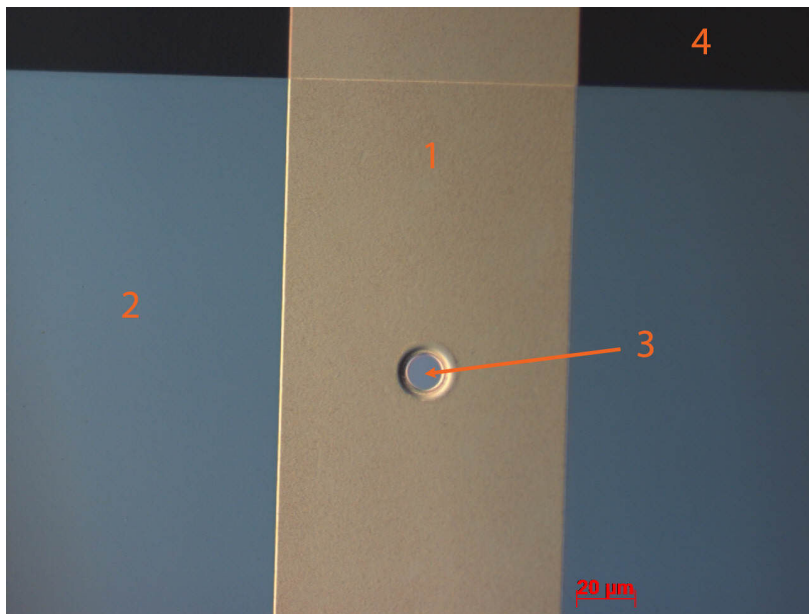


FIGURE 6.9 : Zoom sur une ouverture optique. Photographie prise au microscope en mode "C-DIC" d'une jonction et de son ouverture optique. Les numéros 1, 2, 3 et 4 indiquent respectivement le contact supérieur, l'électrode inférieure, l'ouverture optique et le substrat.

6.2 Masques d'ombrages

Une autre solution pour la fabrication de jonctions est d'utiliser un procédé reposant sur des masques d'ombrages. Contrairement aux motifs de lithographie qui sont imprimés sur une plaque de verre servant de masque, un masque d'ombrage est une fine lamelle de matière, généralement métallique, de quelques centaines de micromètres maximum, dans laquelle l'on a découpé en négatif les motifs désirés.

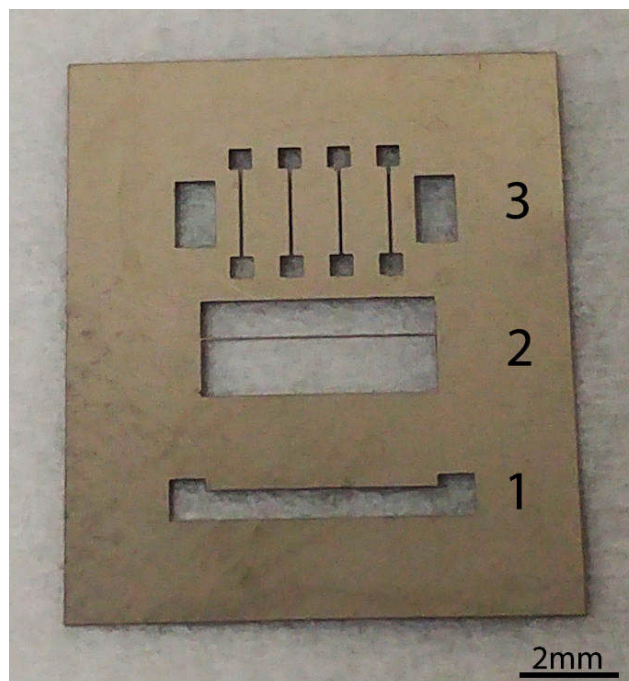


FIGURE 6.10 : Photographie d'un masque d'ombrage. Les trois motifs indiqués 1, 2 et 3 correspondent aux motifs respectivement de l'électrode inférieure, du dépôt d'un éventuel isolant technologique et du contact supérieur.

Les motifs sont découpés dans la lamelle par laser. Cette technique délicate est réalisée par des entreprises extérieures (comme l'entreprise IREPA Laser) et ne permet pas, dans l'absolu, la définition de motifs aussi fins que ceux fabriqués par lithographie. De plus, si les motifs découpés sont trop fins, en se déposant sur les bords du masque, les dépôts successifs de matière vont réduire la taille des ouvertures pouvant, dans le pire des cas, aller jusqu'à refermer totalement celles-ci.

Pour "imprimer" un motif sur un échantillon, le masque est directement mis en contact avec celui-ci et les dépôts réalisés à travers les ouvertures à la manière d'un micropochoir.

Si, à première vue, cette technique semble plus simple que la lithographie optique, en pratique, ce n'est pas forcément le cas. En effet, lorsqu'il est nécessaire d'aligner précisément un motif, les masques d'ombrages montrent rapidement leurs limites, car les alignements doivent être faits sous vide sans accès direct aux échantillons ni aux masques. En conséquence, les alignements sont réalisés à l'aide d'une caméra située à l'extérieur du bâti et pointée (à travers un hublot) en direction des échantillons. Ensuite, on déplace avec

une vis micrométrique une main sur laquelle sont fixés trois masques d'ombrages tout en contrôlant l'alignement avec la caméra. Lorsque les motifs semblent alignés, on descend l'échantillon jusqu'à la mise en contact avec le masque puis on dépose la couche désirée.

Lors des transferts entre les chambres pour effectuer les différents dépôts, il se peut que la plaque sur laquelle sont fixés les échantillons bouge légèrement rendant ainsi les alignements encore plus délicats, voire impossibles dans certaines situations. Ajoutons qu'en raison du contact direct du métal du masque avec l'échantillon, il est aisé d'endommager celui-ci, dommages pouvant notamment court-circuiter les jonctions si la barrière isolante se trouve percée. On ne rencontre pas ce problème avec la lithographie, car la résine photosensible isole le masque de l'échantillon.

Cette technique possède toutefois un avantage considérable par rapport à la lithographie, elle ne fait appel, à aucun moment, à un quelconque solvant, ce qui la rend compatible avec les molécules organiques. Aussi, le dispositif est mesurable immédiatement après les dépôts, accélérant ainsi considérablement les temps de mise en œuvre.

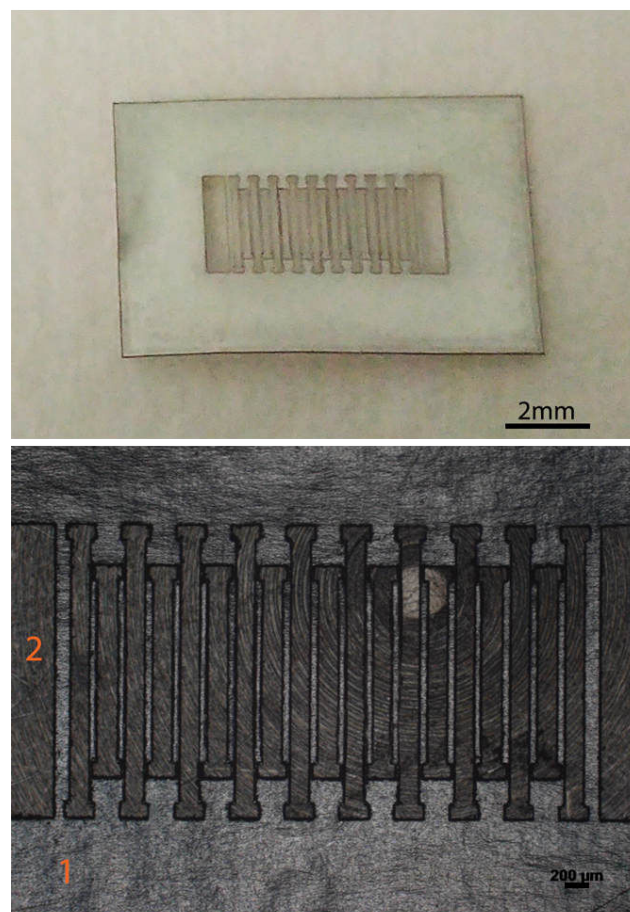


FIGURE 6.11 : Exemples de masques d'ombrages IREPA Laser. En haut, photographie d'un masque fabriqué dans une feuille d'aluminium. En bas, zoom sur le masque. Le numéro 1 désigne la feuille d'aluminium et le numéro 2, les ouvertures dans celle-ci.

6.3 Procédé "billes"

Pour répondre aux inconvénients et afin de combiner les avantages des masques d'ombrages et de la lithographie optique, une partie de ce doctorat a été dédiée à la conception et à la mise au point d'un nouveau procédé de fabrication. Ce procédé s'inspire du travail de Wang et al.⁹² où des jonctions sont réalisées par l'intermédiaire de nanosphères de polystyrène. La différence fondamentale qui réside entre les travaux de la référence⁹² et ceux présentés dans la suite de ce chapitre est la non utilisation de solvants rendant le procédé compatible avec les molécules organiques. Contrainte inexistante pour les auteurs de la référence⁹² étant donné que les jonctions dans ces travaux sont des jonctions inorganiques de MgO.

6.3.1 Fabrication des jonctions en quatre étapes par lithographie "billes"

Les substrats sur lesquels sont déposées les couches nous sont fournis par la plateforme STnano. Il s'agit de substrats de Si(100) avec, à leur surface, une couche de 500 nm de SiO₂ obtenue par oxydation thermique. Les substrats sont prédécoupés aux dimensions 6.5 × 5 mm pour éviter d'endommager les couches lors de la découpe et surtout après le dépôt de couches organiques, pour ne pas avoir à utiliser de la résine de protection, laquelle nécessite l'usage de solvants pour être retirée. Afin d'éliminer les éventuelles impuretés demeurées en surface avant les dépôts, les substrats sont nettoyés de façon similaire au procédé utilisé pour la lithographie optique. Les substrats sont, dans un premier temps, plongés successivement 10 min dans un bain d'ultrasons d'acétone, d'éthanol et d'isopropanol. Ensuite, pour éliminer les traces de solvant restantes, les substrats sont soumis à un nettoyage par plasma⁹³. Après toutes ces étapes, le substrat est prêt à être introduit sous ultravide. Pour améliorer encore la qualité de la surface tout en éliminant les dernières impuretés, les substrats sont recuits sous vide à une température de l'ordre de 400 °C durant une heure puis laissés à refroidir jusqu'à température ambiante avant les dépôts.

Notez que dans les figures suivantes qui présentent le procédé, les échelles ne sont absolument pas respectées pour des raisons de représentation et de lisibilité. Les motifs ainsi que les billes sont, en réalité, plus grands de plusieurs dizaines d'ordres de grandeur que les épaisseurs des couches.

6.3.1.1 Étape une : croissance des électrodes

La première étape consiste à définir le contact inférieur des jonctions. Par analogie, cette étape correspond à l'étape numéro deux de la lithographie optique (cf. Section 6.1.1.2). Pour ce faire, l'on pose manuellement un masque d'ombrage identique à ceux utilisés dans la Section 6.2 directement sur le substrat (Figure 6.12). Le masque est maintenu sur le substrat par des pattes en tungstène qui assurent également le maintien du substrat sur le porte-échantillon de molybdène inférieur. Cette configuration permet une conduction thermique optimale entre l'échantillon et le four lors de l'étape de recuit décrite précédemment.

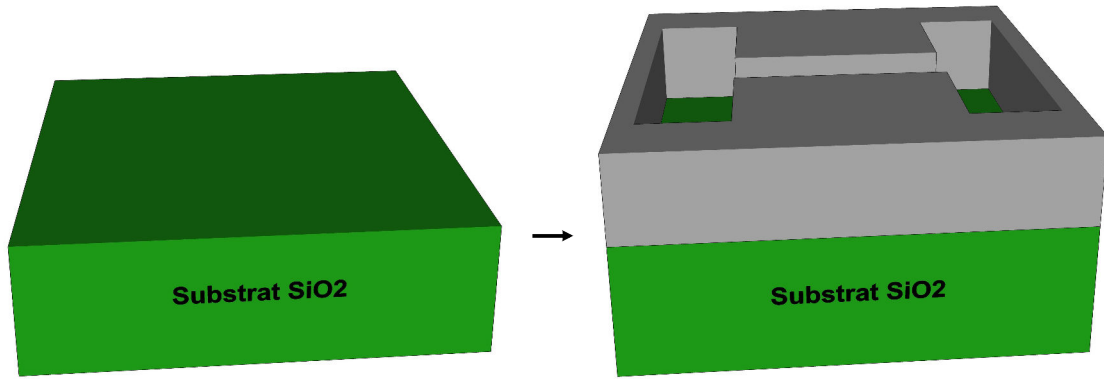


FIGURE 6.12 : Préparation pour la première étape. Définition du contact inférieur par l'application d'un masque d'ombrage (en gris) sur le substrat.

Une fois le masque en position et l'échantillon recuit, le dépôt des couches peut commencer. Ici, l'exemple d'un échantillon de composition typique est donné (Figure 6.13). Après les dépôts, l'échantillon est retiré du vide.

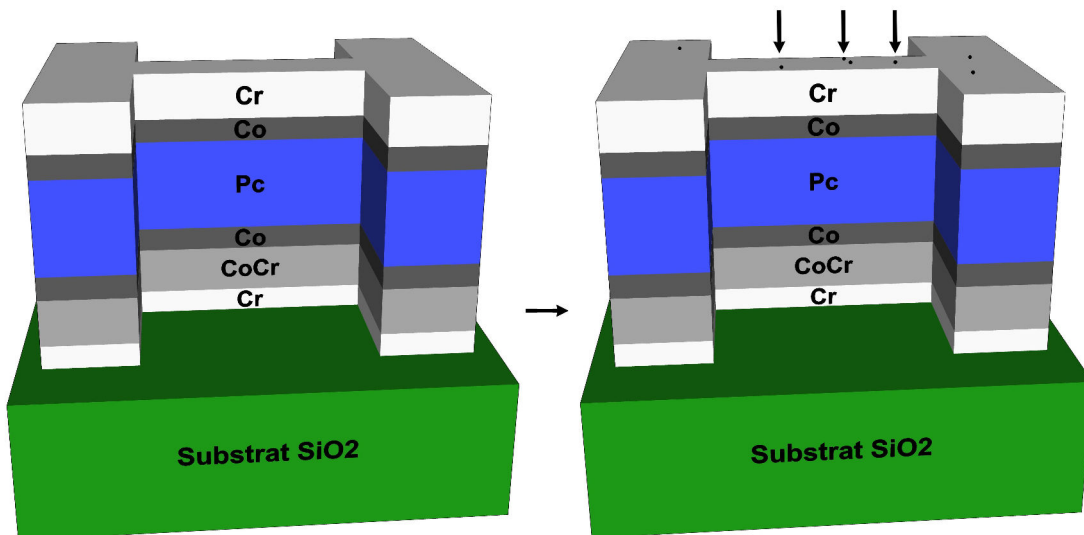


FIGURE 6.13 : Dépôt des couches et des billes. Couches obtenues après dépôt à travers le masque d'ombrage (à gauche) et (à droite) déposition aléatoire des billes à la surface de l'échantillon (position des billes indiquée par les flèches verticales).

Il faut maintenant déposer les billes à la surface de l'échantillon. Cette étape peut être réalisée de deux façons différentes : soit à la main, en prélevant une petite quantité de billes avec une pince et en les dispersant sur l'échantillon en les faisant tomber d'une hauteur de l'ordre de la dizaine de centimètres, soit en déposant quelques milligrammes de billes dans une boîte que l'on laisse flotter à la surface d'un bain à ultrasons et en plaçant l'échantillon à une hauteur de l'ordre de 2 cm des billes. En mettant la cuve à ultrasons en marche, les billes vont être propulsées vers l'échantillon et s'adsorber à la surface de celui-ci.

On choisira l'une ou l'autre technique en fonction de la taille des billes. Par exemple, si l'on souhaite déposer des billes de l'ordre de la dizaine de microns, on s'orientera davantage vers la technique manuelle, car ces billes sont facilement dispersables et également visibles au microscope, voire à l'œil nu. Cette caractéristique permet de faire aisément un contrôle de densité avant gravure. Si l'on souhaite déposer des billes plus petites, comme des nanoparticules, mieux vaut s'orienter vers la technique utilisant les ultrasons. Les billes étant plus légères, elles seront plus facilement projetées à la surface de l'échantillon, sans oublier que les ultrasons permettent en partie de casser certains agrégats de billes et de mieux les disperser. Pour réduire encore le nombre d'agrégats, il est possible de placer une grille entre l'échantillon et les billes. Bien entendu, plus la taille des trous de la grille est petite, moins l'on retrouvera d'agrégats sur l'échantillon. Pour contrôler le flux de billes arrivant sur l'échantillon, il est possible de jouer avec la puissance des ultrasons ou bien de rapprocher ou d'éloigner l'échantillon par rapport aux billes.

6.3.1.2 Étape deux : définition des piliers

Une fois les billes en position à la surface de l'échantillon, on peut maintenant graver celui-ci jusqu'à la moitié de la barrière (Figure 6.15). Cette étape correspond à l'étape une des échantillons réalisés par lithographie et est effectuée de façon similaire à celle-ci. Les billes servent de micro/nanomasques en protégeant l'échantillon des ions Ar^+ arrivant à sa surface. Dans la Figure 6.15 les billes sont représentées par de petites sphères noires indestructibles, car, pour rappel, les billes sont plus épaisses de plusieurs ordres de grandeur que les couches sur lesquelles elles sont déposées.

La Figure 6.14 présente un exemple de spectres Auger acquis lors d'étapes de gravure d'un échantillon de composition " $\text{SiO}_x//\text{Cr}(5)/\text{Fe}(50)/\text{CoPc}(20)/(\text{Co}(10)/\text{Cr}(5))$ " (les chiffres donnent l'épaisseur des différentes couches en nanomètres) et de son contrôle par spectroscopie Auger. L'analyse des spectres montre qu'après 6 min de gravure, la couche de protection est encore présente (cf. pics de chrome sur la courbe noire). Cependant, la couche de l'électrode supérieure de cobalt commence à être visible. Les pics de carbone et d'azote correspondent à une contamination de surface de l'échantillon. Les spectres suivants montrent que jusqu'à 16 min, on se trouve essentiellement dans l'électrode de cobalt ; toutefois, des traces de carbone et d'azote persistent. Après 20 min, la couche de phthalocyanine commence à être clairement visible en raison de la présence importante de carbone et d'azote. Après 27 min, seul le carbone reste visible, preuve que l'on se trouve intégralement dans la barrière de Pc. Notez la disparition du pic d'azote. La présence de l'azote est en fait occultée par la présence du très fort pic de carbone, même si celui-ci semble être moins intense que sur les autres spectres (spectres non normalisés). Notez également le lé-

ger décalage en énergie des pics avec l'avancement de la gravure. Ces décalages sont dus à la diminution de conductivité de l'échantillon avec l'attaque des couches métalliques. Lors de la mesure, la diminution de la capacité de l'échantillon à évacuer les charges perturbe l'éjection des électrons Auger en modifiant leur travail de sortie.

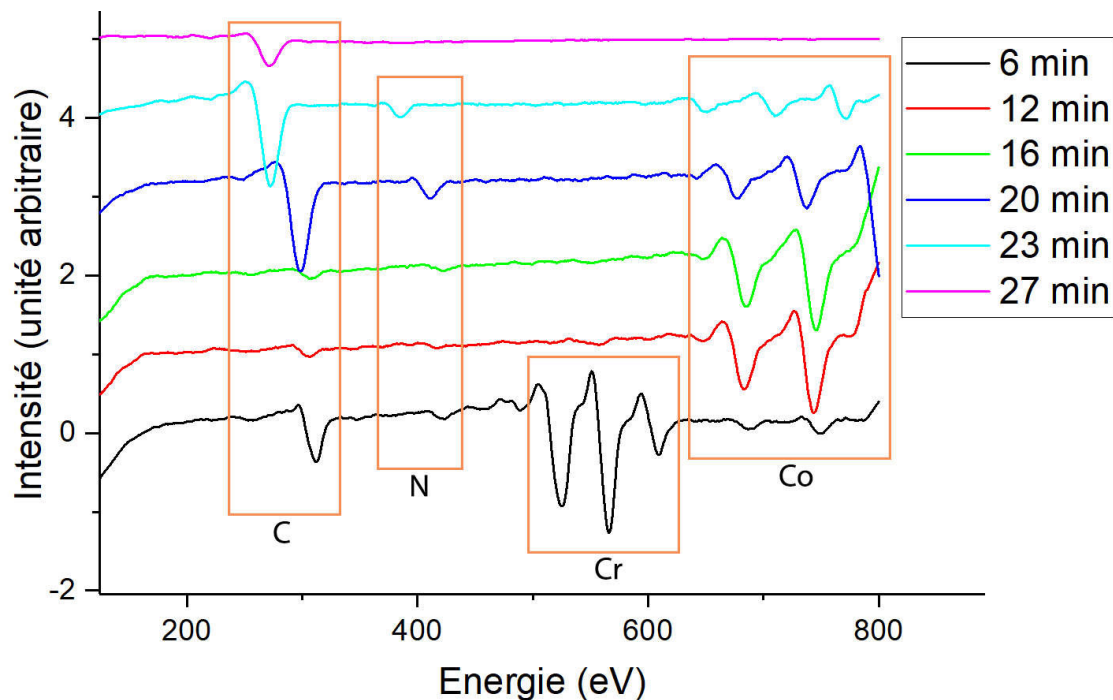


FIGURE 6.14 : Gravure et spectres Auger. Exemple d'une gravure et de son avancement contrôlé par spectroscopie Auger après différents temps de gravure d'un échantillon de composition "SiOx//Cr(5)/Fe(50)/CoPc(20)/(Co(10)/Cr(5))".

L'étape de gravure peut aussi bien être réalisée à 45° avec rotation ou à 90° par rapport à la surface de l'échantillon et avec ou sans rotation. Chaque procédé a ses avantages. Graver à 45° permet, à la fois, de limiter les phénomènes de redépôt et de graver légèrement en dessous des billes. L'intérêt de graver en dessous des billes est de réduire la taille effective des jonctions. L'inconvénient est qu'il est difficile d'estimer avec une bonne précision la taille du pilier laissé par la gravure. À 90° , la taille des piliers sera mieux connue, puisque l'intégralité du dessous de la bille est protégée.

Mais le choix de graver à 45° ou à 90° se fera surtout en fonction de l'accroche des billes. En effet, les billes ne sont retenues à la surface de l'échantillon que par des interactions de van der Waals et, ceci, sur une surface très réduite, puisque les billes sont sphériques. En conséquence, les vibrations induites par la rotation du porte-échantillon peuvent être suffisantes pour déplacer, voire faire tomber les billes de l'échantillon. Avec une gravure à 90° , la rotation de l'échantillon devient superflue et élimine ce problème.

De manière pratique, à cause du rapport poids de la bille/surface de contact, il est préférable de graver les échantillons avec des billes dont le diamètre est supérieur à $10\ \mu\text{m}$ avec un angle de 90° sans rotation, alors que les échantillons possédant des billes de diamètre

inférieur peuvent être gravés à 45° sans risquer de faire bouger celles-ci.

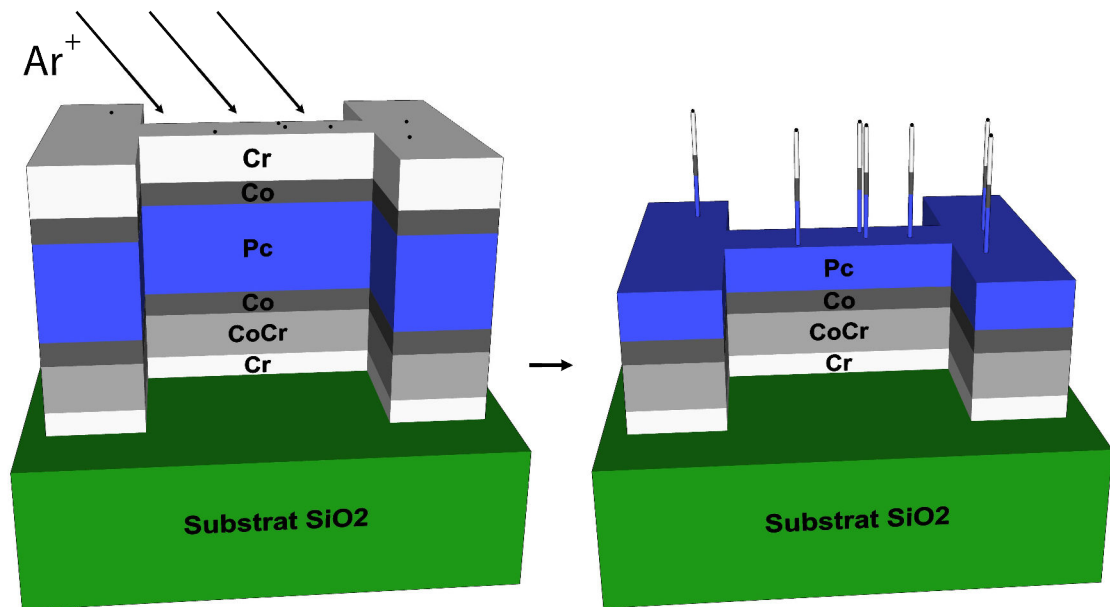


FIGURE 6.15 : Définition des piliers des jonctions. Gravure sèche à l'argon de l'échantillon jusqu'à la moitié de la barrière. Les billes (sphères noires) servent de masques et permettent la définition des jonctions.

6.3.1.3 Étape trois : isolant technologique et élimination des billes

Après l'étape de gravure, les billes doivent rester en position pour l'étape d'encapsulation technologique. Il est impératif d'être très précautionneux lors des transferts entre les différentes chambres et appareils, encore une fois, pour limiter les vibrations qui pourraient déplacer les billes. Le dépôt de SiO_2 (transfert *ex situ*) est identique à celui décrit dans la Section 6.1.1.3 et après celui-ci, les billes peuvent être éliminées simplement en soufflant sur la surface de l'échantillon avec un pistolet à azote (Figure 6.16).

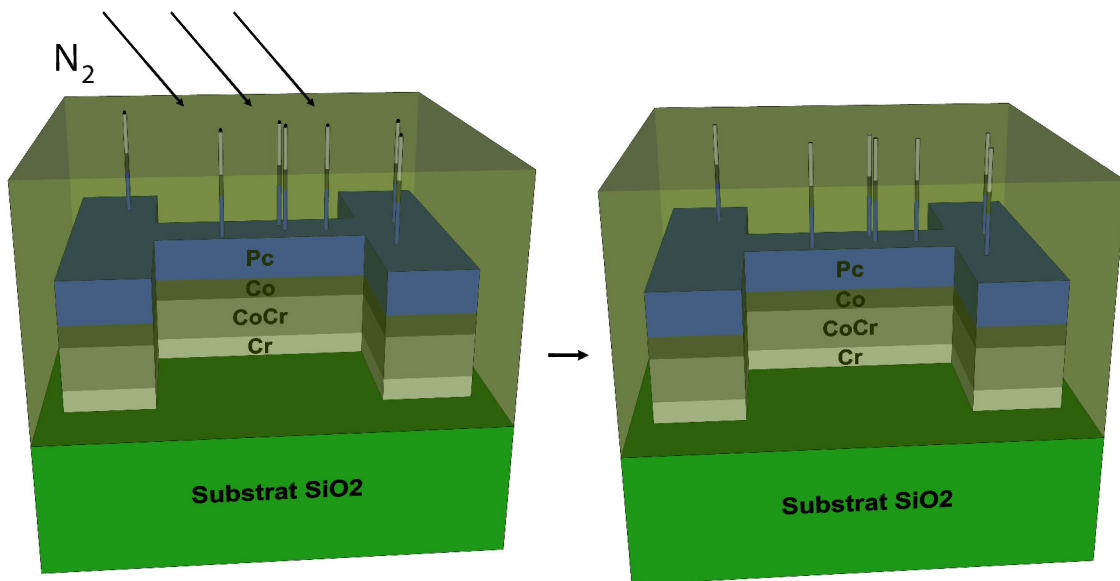


FIGURE 6.16 : Encapsulation au SiO_2 . Isolant technologique (SiO_2) déposé par sputtering (vert transparent) et élimination des billes par un flux d'azote.

6.3.1.4 Étape quatre : définition des contacts supérieurs

Le dépôt du contact supérieur (Figure 6.17) réalisé à travers un masque d'ombrage avec le motif adéquat, est identique à celui de la Section 6.1.1.4. L'alignement avec le motif inférieur ne nécessitant pas une précision extrême, cet alignement peut être fait à l'œil nu et l'application du masque à la main. Il est cependant toujours préférable, une fois le masque en contact avec l'échantillon, de contrôler au microscope le nombre et la disposition des billes afin d'avoir une idée de la surface totale des jonctions par contact. Ce contrôle ne peut être fait après le dépôt, car les trous dans le SiO_2 une fois couverts de métal, sont difficilement ou ne sont plus visibles.

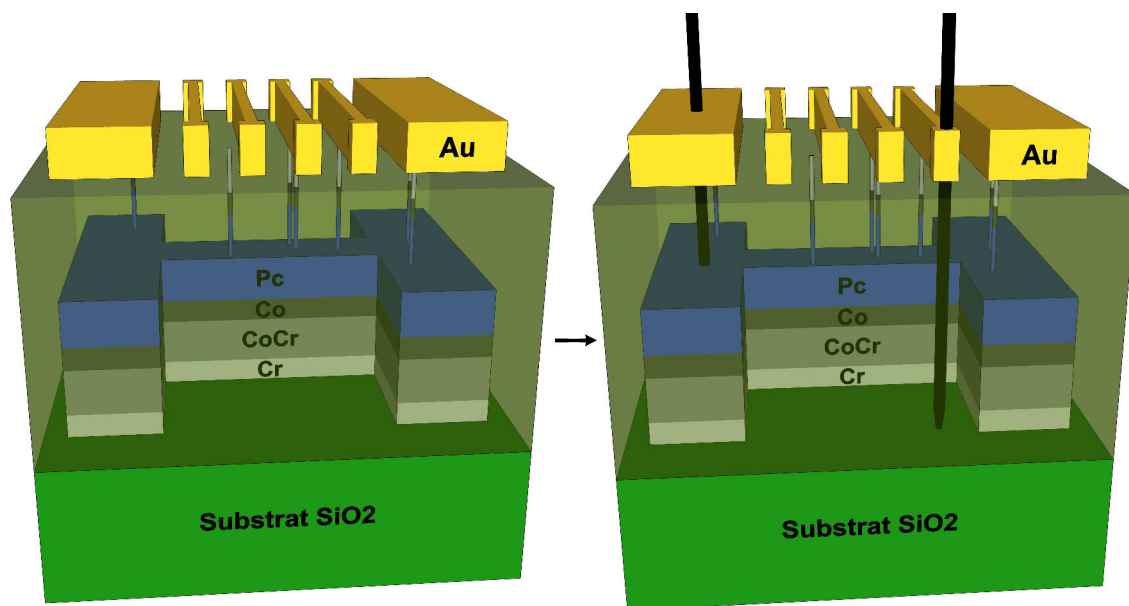


FIGURE 6.17 : Dépôt du contact supérieur. Accès électrique aux jonctions par le dépôt du contact d'aluminium et d'or (à gauche). Mesure électrique de l'échantillon symbolisée par les pointes (en noir) d'un testeur (à droite).

6.3.2 Résumé des avantages et inconvénients des procédés

Cette section résume les avantages et inconvénients des procédés précédemment décrits :

La lithographie est la technique offrant la meilleure résolution, car la résine servant de masque se trouve en contact direct sans le moindre interstice avec l'échantillon. De plus, les épaisseurs de résine sont beaucoup plus faibles comparées au plus fin des masques d'ombrages ; ceci permet encore d'améliorer la qualité des bords des motifs. La résolution maximale que peut atteindre la lithographie optique est essentiellement limitée par la longueur d'onde de la lumière UV incidente, mais avec un équipement adéquat (dont nous ne disposons pas ici), il est tout à fait possible de reproduire des motifs de taille submicrométrique. Toutefois, la lithographie demande un équipement lourd et coûteux (masques, salle blanche, alignement des masques etc.). De plus, toutes les étapes doivent être minutieusement alignées entre elles, ce qui en fait un procédé de fabrication relativement lent. Le désavantage majeur de la lithographie réside dans son incompatibilité avec les échantillons de type organique, en raison de l'utilisation de solvants qui endommagent les couches moléculaires.

Les Masques d'ombrages ont l'avantage d'être compatibles avec tout type d'échantillons. Cependant, la définition des motifs reproduits est bien moindre qu'avec la lithographie. La mise en contact du masque et l'épaisseur de celui-ci en sont la principale cause. De plus, comme pour la lithographie, il faut réaligner le masque entre les différentes étapes. Le problème est, cette fois, que les échantillons ne sont plus facilement accessibles, car

ils se trouvent sous vide et il est, bien sûr, impossible d'utiliser un quelconque microscope pour les alignements. Cette caractéristique limite les tailles minima des motifs, dans le meilleur des cas, à quelques dizaines de micromètres. Il arrive très souvent que les jonctions produites à partir de ce procédé soient court-circuitées. S'il est difficile d'identifier la cause précise de ce problème récurrent, on peut toutefois dégager des pistes qui pourraient l'expliquer. En appliquant directement sur l'échantillon le masque métallique, celui-ci est susceptible d'endommager les couches et de percer la barrière isolante. A cela, il faut également ajouter des effets de bords plus importants renforcés lorsque l'on n'utilise pas d'isolant technologique.

Le procédé billes permet de combiner la majeure partie des avantages des deux autres techniques. Il est compatible avec les molécules organiques et ne nécessite pas d'alignement particulier. Sans parvenir à égaler la qualité des motifs réalisés par lithographie, ceux que nous obtenons sont néanmoins de très bonne facture (cf. Figure 6.18 de droite et Figure 6.19). Les problèmes d'effets de bords rencontrés avec les masques d'ombrages sont supprimés grâce à l'isolant technologique et la taille des jonctions peut potentiellement descendre à des tailles submicrométriques (Figure 6.19). Le principal défaut du procédé réside dans la disposition aléatoire des billes (cf. Figure 6.18 de gauche). En conséquence, un contact peut ne contenir aucune bille ou bien mettre en jeu plusieurs billes séparées ou agrégées. S'il y a présence d'un agrégat ou de plusieurs billes sur un contact unique, ceci va diminuer d'autant le produit résistance \times aire (RA) du contact rendant difficile le contrôle de la taille effective des jonctions. Ce désavantage peut potentiellement être contourné en auto-assemblant les billes à la surface de l'échantillon⁹². Cependant, cette opération nécessite l'usage de solvants. Or, à moins de trouver un solvant permettant l'auto-assemblage des billes et qui soit compatible avec les molécules, cette opération rend le procédé inutilisable pour les échantillons de type organique. L'auto-assemblage pose encore un autre problème. Même si les billes sont auto-assemblées et individuellement séparées, la densité des billes est très importante (cf. Figure 6.20). La proximité de chaque bille rend nécessairement difficile, pour ne pas dire impossible, la mise en place du contact supérieur.

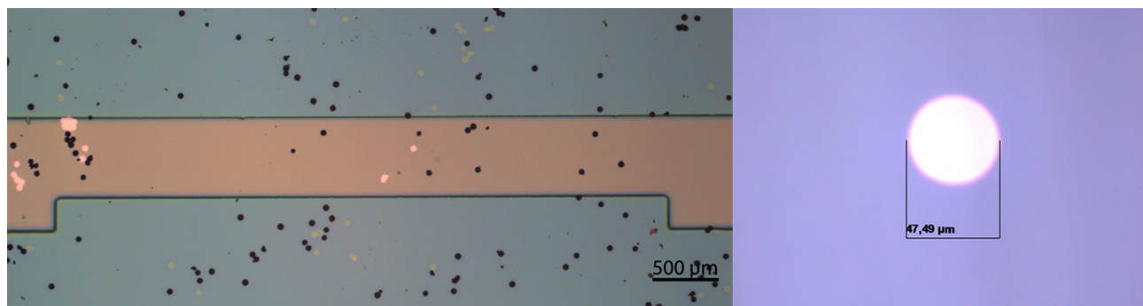


FIGURE 6.18 : Mise en œuvre du procédé billes. Images prises par microscopie optique du dépôt des billes (points noirs) sur le motif de l'électrode inférieure (à gauche), les points clairs sont une marque laissée après gravure d'une bille qui est tombée pendant le dépôt. Zoom sur une ouverture dans le SiO₂ laissée par une bille (à droite).

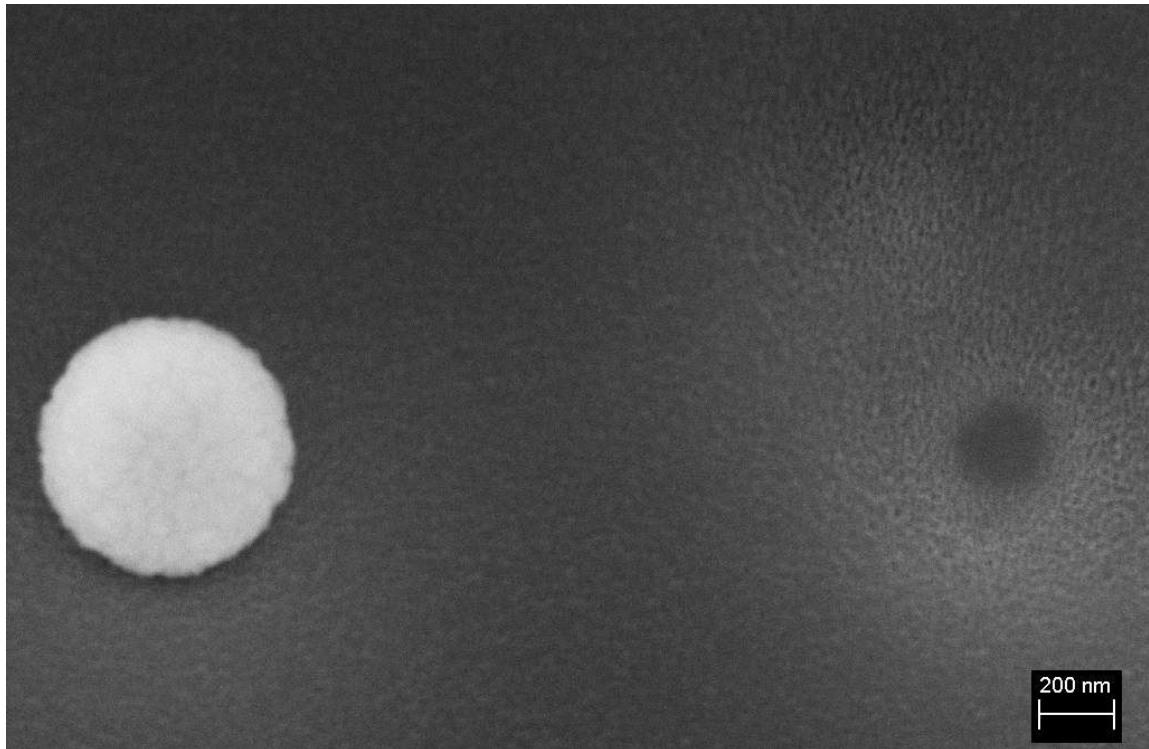


FIGURE 6.19 : Mise en œuvre du procédé billes suite. Image MEB ; à gauche de l'image sphère de 500 nm et à droite, trou laissé par une bille similaire dans 250 nm de SiO₂. Notez la différence de taille entre la bille et l'ouverture laissée par celle-ci. Crédit de l'image [94](#).

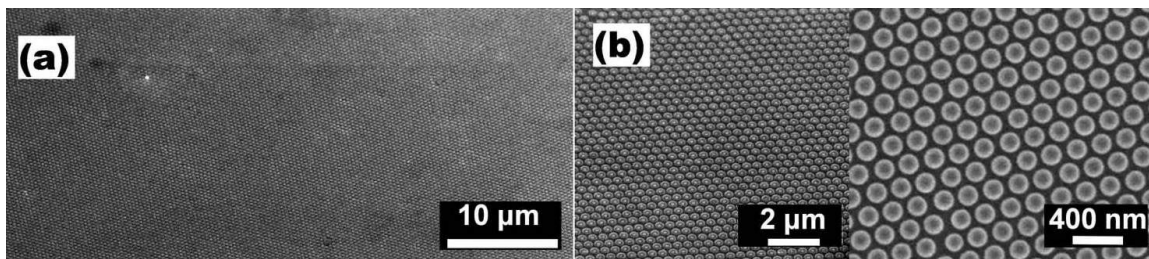


FIGURE 6.20 : Empreinte de nanopiliers laissés par des nanoparticules auto-assemblées. Images MEB de nanopiliers : (a) et (b) gauche nanopiliers de 300 nm et (b) droite zoom sur des piliers de 160 nm. Figure extraite de la réf. [92](#).

Le tableau ci-dessous reprend les points importants des différents procédés :

	Litho. optique	Masque d'ombrage	Procédé billes
Compatibilité avec les organiques	Non	Oui	Oui
Alignement délicat	Oui	Oui	Non
Définition des motifs	Très bonne	Acceptable	Bonne
Taille submicrométrique	Oui/Non	Non	Oui
Contrôle de la taille effective des jonctions	Oui	Oui	Non
Potentiel d'amélioration du procédé	Faible	Faible	Important

6.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons vu les principaux procédés de fabrication de jonctions. Chaque procédé possède ses avantages et ses inconvénients. Il convient de s'orienter vers l'un ou l'autre en fonction du type d'échantillon recherché. Pour les échantillons de type inorganique, l'on se dirigera plus naturellement vers la lithographie optique qui est aujourd'hui bien maîtrisée et offre une qualité de motifs très nette.

Pour les échantillons de type organique, un procédé sans solvant est nécessaire. Le nouveau procédé "billes" mis au point au cours de ce doctorat et décrit ici, est une alternative intéressante au procédé historique de fabrication par masques d'ombrages.

Ce procédé permet, dans l'absolu, d'obtenir des jonctions, organiques ou non, de tailles submicrométriques et ceci, sans alignement particulier. Il reste que son principal désavantage réside dans le faible contrôle de la quantité des billes et dans leur individuation imparfaite. Mais ce problème pourra être contourné en améliorant le procédé, par exemple, en auto-assemblant les billes à la surface de l'échantillon à l'aide d'un solvant non agressif pour les couches organiques, ou encore en ne déposant les billes qu'aux endroits voulus, par exemple, à travers un masque possédant des trous légèrement plus grands que la taille des billes ou encore par déplacement direct à l'aide d'un AFM.

Vous verrez que l'utilisation de ce procédé dans le Chapitre 8 a fait de nous une des très rares équipes (la seconde à notre connaissance) à avoir pu fabriquer des jonctions submicrométriques organiques présentant de la magnétorésistance et ce, de manière beaucoup plus simple et moins onéreuse.

Troisième partie

Résultats et discussions

Jonctions à interfaces carbonées

7.1 Introduction

Des travaux faits sur des jonctions de type Fe/MgO/Fe ont montré qu'un phénomène courant rencontré au cours de la fabrication de MTJ, à savoir une contamination au carbone, peut avoir une influence importante sur les propriétés de transport polarisé en spin de ces MTJ^{11,95,96}. Ce carbone provient du substrat, lequel a tendance à diffuser et à ségréger à la surface de l'électrode inférieure lorsque l'on chauffe l'échantillon. S'il est relativement aisé de s'affranchir de ce "problème" en déposant, par exemple, une couche d'une dizaine de nanomètres de MgO après recuit du substrat, il soulève la question de savoir s'il serait possible d'utiliser ce phénomène à notre avantage avec la mise en place d'une interface fortement polarisée en spin reposant sur les hybridations apparaissant à l'interface entre une couche très fine de carbone et le métal de l'électrode.

Ce chapitre traite de jonctions dans lesquelles du carbone a été, cette fois, volontairement introduit à l'interface d'une ou des deux électrodes dans des jonctions de type Co/MgO/Co (cf. Figure 7.1) afin de l'intégrer à nos dispositifs et de prendre avantage de la forte polarisation observée dans l'interface C/Co^{10,12,97,98}.

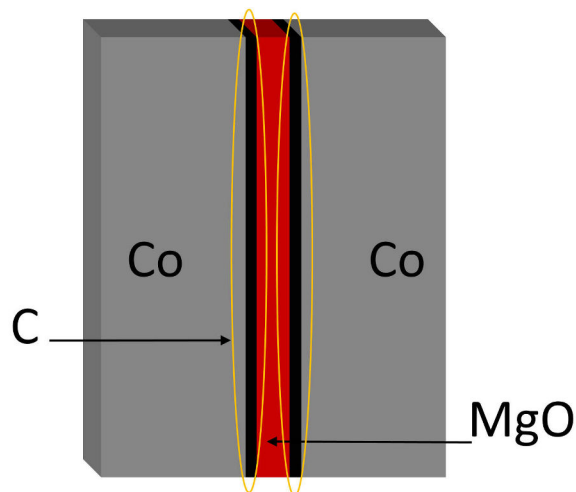


FIGURE 7.1 : Jonction à interfaces carbonées. Schéma d'une jonction possédant une couche de C à l'interface de ses deux électrodes et de la barrière. Les ovales en orange mettent en exergue les couches de C.

7.2 Résultats attendus

En prenant pour références, les précédentes études faites sur des jonctions Fe/MgO/Fe^{11,95,96} qui montrent des TMR allant jusqu'à 150 %, nous avons tenté de remplacer le Fe par du Co. Ceci même si le Co n'est pas, dans l'absolu, vraiment compatible avec le MgO, en raison de leurs structures cristallines différentes qui entraînent des désaccords dans le réseau cristallin du MgO et empêchent un bon effet filtrage en spin dans celui-ci. Obtenir, si possible, une TMR conséquente dans ces conditions serait une preuve indiscutable de la polarisation d'interface du C et du Co et de sa viabilité pour être exploitée dans de futurs dispositifs spintroniques.

Revenons aux mesures des jonctions Fe/MgO/Fe. Les résultats obtenus sur ces MTJ sont pour le moins surprenants (cf. Section 7.4). Si de manière générale, la TMR diminue lorsque l'électrode inférieure est contaminée par du C (diminution de 150 % à 126 % de TMR⁹⁶), une inversion du signe de la TMR est observée lorsque des électrons sont injectés vers l'électrode inférieure. Peu de travaux théoriques existent pour expliquer ces résultats^{99,100} ; on peut toutefois avancer un début d'explication.

L'hybridation des atomes de Fe avec ceux de C donne lieu à une polarisation d'interface de signe négatif par l'ouverture d'un canal de conduction électronique de symétrie Δ_1 en configuration AP (l'utilisation de la notation Δ_x est décrite dans la thèse de Filip Schlei-cher¹⁰¹). Cette polarisation est de signe opposé à la polarisation en volume de la jonction et prend le pas sur celle-ci. Cette hypothèse permet d'expliquer pourquoi la configuration AP de la jonction a une conductance supérieure à la configuration P, d'où l'inversion du signe de la TMR.

Pour nos jonctions Co/MgO/Co, nous avons opté pour un raisonnement similaire en introduisant du carbone à l'interface de la barrière et des électrodes. L'hybridation très marquée du C et du Co devrait, en principe, donner lieu à des polarisations en spin aux interfaces importantes et de signe négatif^{10,12,97,98}.

En résumé, on attend dans le système sans carbone Co/MgO/Co, une TMR positive et faible en raison de l'incompatibilité cristalline du Co et du MgO. Dans le système Co/C/MgO/Co, on attend une forte asymétrie de la conductance due à la polarisation en spin de l'interface Co/C et qui s'accompagne d'une inversion du signe de la TMR due au changement de polarisation. On attend, de plus, une augmentation de la valeur absolue de la TMR par rapport au cas précédent. Enfin, dans le système Co/C/MgO/C/Co possédant du carbone aux deux interfaces, nous attendons une double inversion du signe de la TMR en raison de la présence des deux interfaces Co/C donnant lieu à une TMR globale positive et, bien entendu, supérieure à celle que l'on peut obtenir dans le système ne possédant pas de C.

7.3 Composition des échantillons

La croissance des échantillons est faite à l'Institut Jean Lamour de Nancy selon un protocole bien précis établi au sein de celui-ci¹⁰². Dans le cas présent, les échantillons ont été recuits à une température de 200 °C au lieu de 300 °C d'habitude, ceci afin de limiter une

éventuelle diffusion du carbone dans les couches de l'échantillon. Bien que cette température ne soit pas optimale pour obtenir une cristallisation complète de la barrière de MgO, elle est supposée, néanmoins, suffisante¹⁰³.

Ici, nous pouvons nous permettre de fabriquer les jonctions par photolithographie (cf. Section 6.1), puisque les couches de carbone introduites ne sont pas sensibles aux solvants, comme c'est le cas avec les barrières organiques.

Numéros et composition nominative des échantillons (chiffres en nanomètres) :

- 4708 : Verre//Ta(5)/Co(10)/IrMn(7.5)/Co(4)/C(0.3)/MgO(2.5)/Co(10)/Pt(4)
- 4709 : Verre//Ta(5)/Co(10)/IrMn(7.5)/Co(4)/C(0.6)/MgO(2.5)/Co(10)/Pt(4)
- 4712 : Verre//Ta(5)/Co(10)/IrMn(7.5)/Co(4)/C(0.9)/MgO(2.5)/Co(10)/Pt(4)
- 4717 : Verre//Ta(5)/Co(10)/IrMn(7.5)/Co(4)/MgO(2.5)/Co(10)/Pt(4)
- 4718 : Verre//Ta(5)/Co(10)/IrMn(7.5)/Co(4)/C(0.3)/MgO(2.5)/C(0.3)/Co(10)/Pt(4)
- 4719 : Verre//Ta(5)/Co(10)/IrMn(7.5)/Co(4)/C(0.6)/MgO(2.5)/C(0.6)/Co(10)/Pt(4)
- 5172 : Verre//Ta(5)/Co(10)/IrMn(7.5)/Co(4)/MgO(2.5)/Co(10)/Pt(4)

Les échantillons 4717 et 5172 sont de même composition. La différence porte sur le fait qu'au cours de la fabrication de l'échantillon 5172, le blocage de l'électrode a été effectué par erreur à 90° par rapport à l'électrode inférieure.

Notez que 0.3 nm de C correspond à une ML complète de carbone amorphe.

7.4 Résultats des mesures

La première mesure que l'on souhaite réaliser sur une MTJ est, bien entendu, une mesure de TMR pour tester les performances de notre système. C'est ce que nous avons commencé par faire sur les sept échantillons listés ci-dessus. Une illustration des résultats obtenus sur les échantillons 4717 (échantillon sans C) et 4709 (échantillon avec deux ML de C à l'interface de l'électrode inférieure et de la barrière) est donnée dans la Figure 7.2.

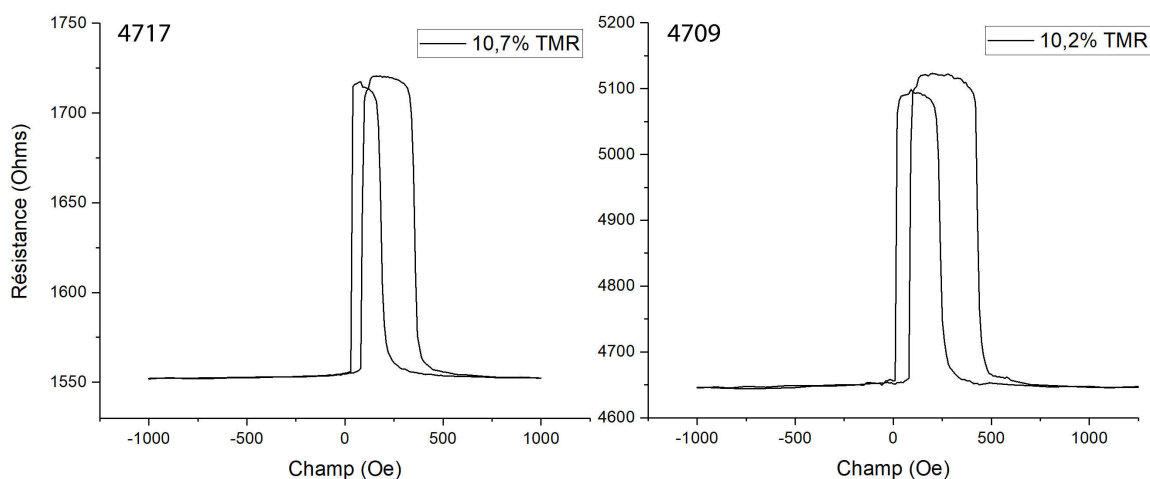


FIGURE 7.2 : Courbes R(H). Mesures de la TMR sur les échantillons 4717 sans C (à gauche) et 4709 avec deux ML de C à une interface (à droite). Courbes obtenues à température ambiante et à 10 mV.

Notez que pour la figure ci-dessus et certaines des figures suivantes, seules deux courbes sont mises côte à côte. Ce choix a été fait pour augmenter la lisibilité, car les courbes obtenues sur les autres échantillons sont pratiquement identiques. Le choix de rapprocher explicitement les échantillons 4717 (sans C) et 4709 (avec 2 ML de C à une interface) a été fait afin de comparer un échantillon ne possédant pas de C avec un échantillon dont l'interface est totalement couverte de C.

La première information que l'on peut retirer de la Figure 7.2 est que les formes générales des courbes RH sur les deux échantillons se ressemblent. Certes, le cycle retour de l'échantillon 4709 (avec 2 ML de C à une interface) semble légèrement plus haut que le cycle aller par rapport à l'échantillon 4717 (sans C) où les deux cycles se trouvent à la même hauteur, mais de manière générale, les courbes se ressemblent. Ajoutons à cela, qu'en descendant en température, cette différence s'estompe (données non présentées). De manière générale, de petites différences peuvent très bien apparaître d'un échantillon a priori identique à un autre pour plusieurs raisons. Parmi elles, on peut citer le processus de fabrication ou bien des inhomogénéités lors du dépôt.

Compte tenu de la forte polarisation en spin de l'interface Co/C, on pourrait s'attendre à une augmentation de la TMR sur l'échantillon 4709 (avec 2 ML de C à une interface) par rapport à celle obtenue sur l'échantillon 4717 (sans C). Or, dans le cas présent, les deux TMR sont quasiment identiques. La TMR est même légèrement inférieure pour l'échantillon 4709 (10.7 % contre 10.2 %).

La seule caractéristique notable qui change vraiment entre les échantillons est la valeur de la résistance des jonctions. Il semble qu'en général, l'augmentation de l'épaisseur de C fasse croître la résistance des jonctions.

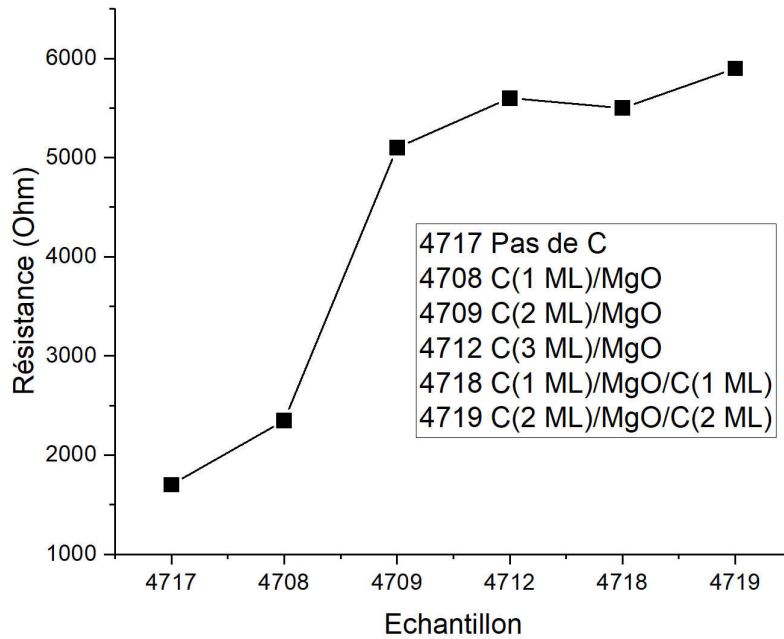


FIGURE 7.3 : Résistance des échantillons. Résistance de jonctions ($20\ \mu\text{m}$ de diamètre) fabriquées à partir des échantillons à interfaces carbonées. Il semble que plus la concentration de C est importante, plus la résistance absolue augmente.

Même lorsque les résistances changent, elles restent dans le même ordre de grandeur. Une illustration de ce point est donnée dans la Figure 7.3 où les résistances représentatives des différents échantillons prises dans l'état AP et à température ambiante sont présentées. En partant de ces résistances, il est intéressant de les comparer aux résistances obtenues sur des échantillons "standard" CoFeB/MgO/CoFeB puisque les barrières sont de compositions et d'épaisseurs identiques. Dans ces échantillons, la résistance des jonctions est de deux ordres de grandeur supérieurs à celle des échantillons carbonés. À titre d'exemple, sur un échantillon typique CoFeB/MgO(2.5)/CoFeB, nous obtenons des résistances typiques de $150\ \text{k}\Omega$ pour des jonctions de $20\ \mu\text{m}$ de diamètre, ce qui donne un produit RA d'environ $5 \times 10^7\ \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ contre un produit RA de $6 \times 10^6\ \Omega \cdot \mu\text{m}^2$ sur les jonctions à interfaces carbonées. Toutefois, n'oublions pas que ces derniers ont été recuits à $200\ ^\circ\text{C}$ et non à $300\ ^\circ\text{C}$, ce qui a forcément un impact sur la cristallinité de la barrière ainsi que sur la rugosité des interfaces. Aussi, la structure de bande du Co pur diffère de celle du CoFeB. Ces différences sont susceptibles d'affecter grandement la résistance électrique du système, d'où une explication possible de ce changement de résistance¹⁰³. Ces différences peuvent aussi provenir de petites variations pendant la croissance des échantillons ou encore de différences pendant le processus de lithographie lui-même (notamment pendant l'étape de gravure de la barrière, cf. Section 6.1.1.1).

Les courbes TMR(V) présentées dans la Figure 7.4 obtenues à partir d'I(V) à différentes températures confirment les résultats précédents. La différence de TMR entre les échantillons est négligeable, que ce soit à température ambiante ou à basse température.

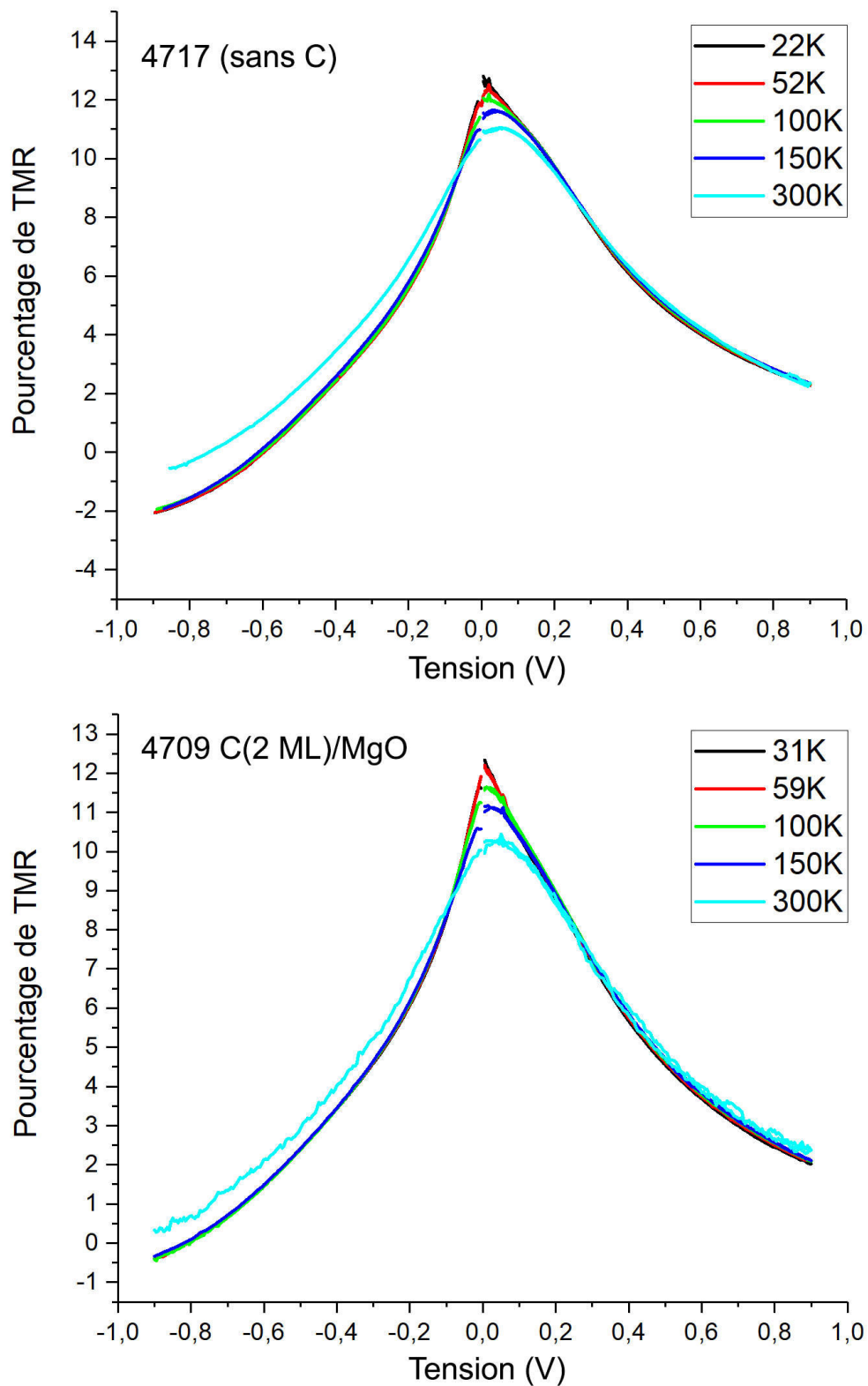


FIGURE 7.4 : Courbes TMR(V). TMR en fonction du voltage appliqué pour différentes températures sur les échantillons 4717 sans C (haut) et 4709 avec une ML de C à une interface (bas).

Notez que si l'on exclut les courbes obtenues à température ambiante, toutes les autres se superposent remarquablement. Notez également que l'augmentation de TMR à basse température, comparée à celle acquise à température ambiante, est très faible (augmentation d'environ seulement 2 %). Il est normal de s'attendre à une augmentation de TMR lorsque la température diminue, puisque en réduisant l'agitation thermique, on diminue, en même temps, les interactions électron-magnons qui ont pour effet de renverser le spin de l'électron et donc de réduire la TMR. Cependant, dans le cas présent, la température ne semble pas être un facteur important pour la TMR, ce qui est plutôt intrigant. Une explication peut, toutefois, être avancée. Certes, la polarisation en spin du Co est plus importante que celle du Fe, par exemple ; mais comme le Co adopte une structure cubique à faces centrées qui jure avec celle du MgO, les effets de filtrages en spin sont détruits à l'interface Co/MgO. Ceci explique pourquoi, habituellement, pour augmenter la TMR, on préfère doper avec du Co des électrodes de Fe dont la structure cristalline est très peu différente de celle du MgO. Ici, que l'on réduise ou non la température, les effets de filtrages en spin étant quasiment inexistant, on observera toujours, à l'image du modèle de Jullière (cf. Figure 3.6), une TMR correspondant à la polarisation en spin initiale des électrodes.

La dernière information que l'on peut retirer de la Figure 7.4 est que la TMR devient négative à partir d'une certaine tension et ceci, pour tous les échantillons possédant ou non du carbone. La valeur à laquelle la TMR devient négative ne semble pas être liée à la présence de carbone, comme pourrait laisser supposer la Figure 7.4. Si l'on regarde les mesures des autres échantillons (non présentées ici), cette valeur semble se trouver aléatoirement entre -0.6 et -0.8 V (à basse température). Étonnamment, l'échantillon 4717 sans C est celui affichant la TMR la plus négative de tous les échantillons mesurés, mais encore une fois, les différences sont tellement faibles qu'il serait inapproprié d'imputer ces différences à la présence de carbone aux interfaces.

La figure Figure 7.5 représente la conductance dans les états P et AP des échantillons 4717 (sans C) et 4709 (avec 2 ML de C à une interface).

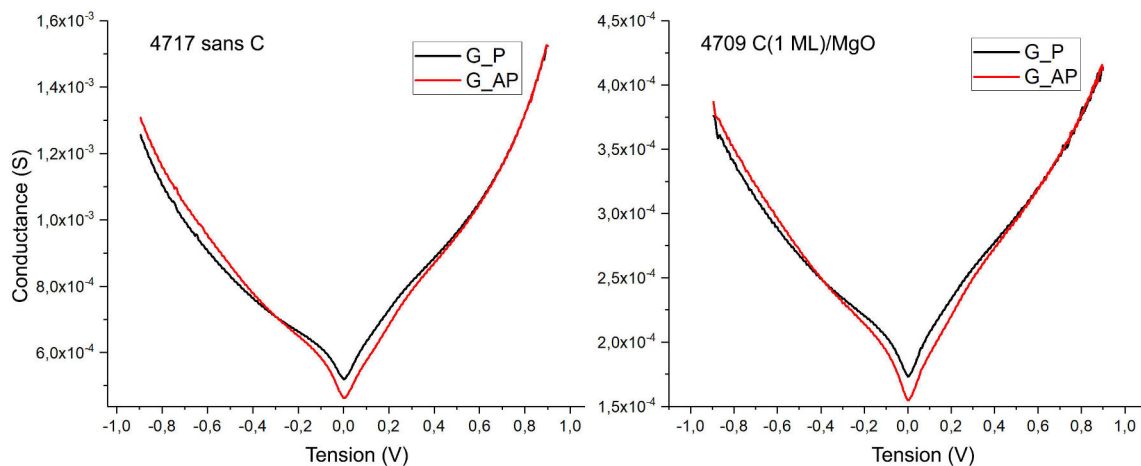


FIGURE 7.5 : Courbes $G(V)$. Conductance des états P (en noir) et AP (en rouge) des échantillons 4717 (à gauche) et 4709 (à droite). Données obtenues à 22 K.

Cette figure ne fait que confirmer les résultats précédents. Les différences entre les courbes sont minimales et la valeur à laquelle la conductance de l'état P croise celle de l'état AP varie d'un échantillon à un autre sans schéma apparent.

Considérons maintenant la Figure 7.6 qui présente la conductance dans l'état AP normalisée à 10 mV (en ajoutant un facteur multiplicatif de sorte que la conductance soit de 1 S à 10 mV) pour tous les échantillons. Dans cette figure, il semble que la conductance suive une certaine tendance en fonction de l'épaisseur de C. Notez que l'échantillon 5172 qui apparaît dans ce graphique est de composition nominale absolument identique à l'échantillon 4717 (sans C). Mais nous y reviendrons par la suite. Par ailleurs, pour la clarté de l'exposé, nous avons choisi de présenter les courbes de deux jonctions différentes pour l'échantillon 4718.

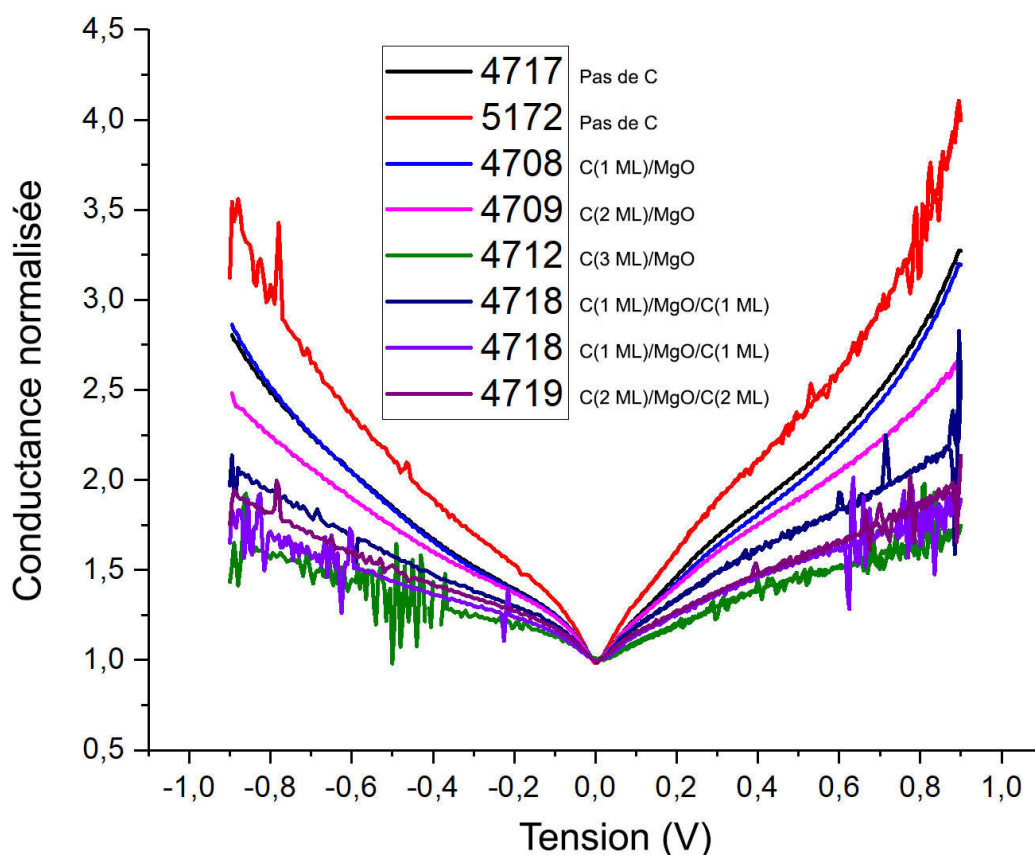


FIGURE 7.6 : Courbes $G(V)$ normalisées. Conductance dans l'état AP normalisée à 10 mV de tous les échantillons à basse température.

En essayant de faire abstraction du bruit qui apparaît sur certaines des courbes, on remarque que les courbes s'aplatissent quand l'épaisseur nominale de C augmente à une des interfaces. Est-ce l'indication que le carbone a une influence néfaste sur la polarisation du transport ? En effet, les courbes obtenues en configuration P (non présentées ici) suivent la même tendance.

Si la mise en relation de ces courbes prouve qu'il existe, bel et bien, une différence entre les jonctions, il est difficile d'affirmer que ces différences proviennent bien du carbone. En effet, toujours sur la figure 7.6, si on compare les deux courbes de l'échantillon 4718 (1 ML aux deux interfaces), celles-ci devraient, en théorie, se superposer parfaitement. Or, il apparaît qu'il existe une différence non négligeable de la conductance pour ces deux jonctions. Comparons maintenant les échantillons 4717 (sans C) et 4708 (1 ML de C à une interface). Ces deux échantillons devraient se comporter différemment l'un l'autre. Or, dans le cas présent, on observe un comportement très similaire de la conductance. De surcroît, puisque les échantillons 4717 et 5172 (sans C) sont de composition identique, leurs courbes devraient aussi se superposer. Or, une différence majeure ressort entre ces deux échantillons. Rappelons que sur l'échantillon 5172, l'électrode n'avait pas été bloquée selon le bon angle. Cette différence explique-t-elle l'écart entre les courbes des échantillons 4717 et 5172 ? C'est possible et même probable.

Une autre explication de la différence entre les échantillons 4717 et 5172 pourrait venir d'une contamination au carbone¹¹ non désirée de l'échantillon 4717 provenant peut-être d'un dépôt antérieur. Cette contamination aurait alors introduit du carbone dans l'électrode inférieure rendant les échantillons 4717 et 4708 de composition similaire, d'où une différence importante avec l'échantillon 5172 et faible avec l'échantillon 4708.

De manière plus générale, le peu de différences entre les échantillons est criant, notamment en ce qui concerne la TMR. Ceci soulève une question fondamentale. Le carbone est-il vraiment présent dans les échantillons et, si oui, se trouve-t-il à l'interface comme escompté ? Pour tenter de répondre à ces questions, une gravure lente a été effectuée sur l'échantillon 4712, vierge de toute lithographie. Le choix s'est porté sur l'échantillon 4712 parce qu'il contient nominalelement le plus de carbone à l'interface de l'électrode inférieure (3 ML).

Après chaque gravure, un contrôle a été fait par spectroscopie Auger pour tenter de détecter le carbone. Ces contrôles sont présentés dans la Figure 7.7. Cet empilement de spectres montre, sans ambiguïté, toutes les couches de l'échantillon dans le bon ordre. Toutes ? À l'exception de celle de carbone. La couche de carbone aurait dû être visible à l'entrée de l'électrode inférieure et avant la couche de blocage d'IrMn (présence de Mn dans le spectre, Ir se situant hors de la zone de scan) sur l'un des spectres se situant à 6 min30 s ou 7 min. On peut se demander si 3 ML seulement de carbone sont visibles par spectroscopie Auger. Normalement, cette épaisseur aurait dû être détectable, la section efficace du carbone étant relativement importante¹⁰⁴ et l'Auger poussé à la limite de ses capacités de détection pour l'obtention de ces spectres (19 μ A appliqué à la grille de détection de l'Auger contre 0.03 μ A usuellement). Toutefois, si le carbone a diffusé dans l'échantillon, ce qui semble être le cas ici, il est peu probable qu'il soit alors détectable par spectroscopie Auger.

L'information essentielle que l'on retire de ces mesures est que le carbone ne se trouve pas à l'interface de l'électrode, comme ça aurait dû être le cas. Maintenant, la question suivante est de savoir si le carbone est vraiment présent dans les échantillons. La Figure 7.3 apporte un élément de réponse, puisque la résistance absolue des jonctions varie d'un échantillon à un autre. Un autre élément de réponse est donné dans la Figure 7.8. Cette figure présente les populations de jonctions des échantillons avec leur comportement asso-

cié, c'est-à-dire leurs pourcentages de TMR lorsque les jonctions fonctionnent ou lorsque les jonctions sont court-circuitées (cc) ou circuit-ouvertes (co).

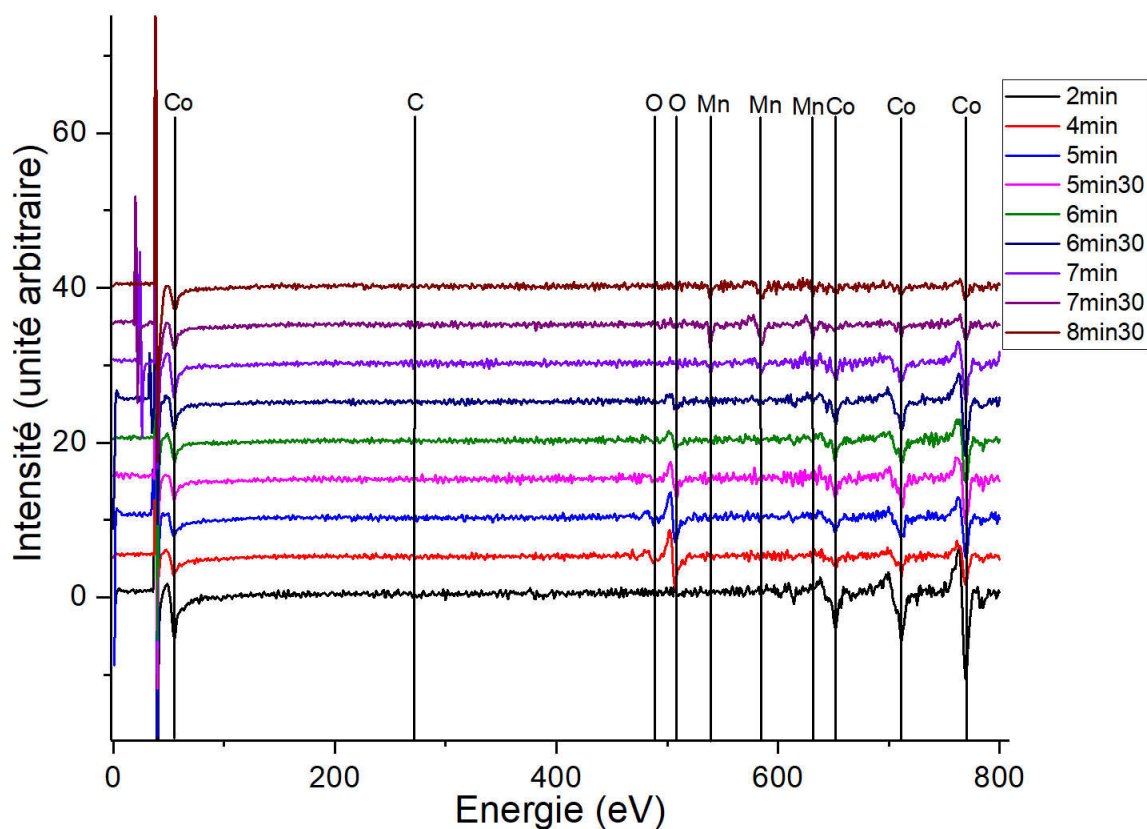


FIGURE 7.7 : Gravure de l'échantillon 4712 (3 ML de C à une interface). Spectres Auger obtenus après différents temps de gravure. La couche de carbone aurait dû être visible sur les spectres se situant à 6 min30 s et/ou à 7 min.

Lorsque l'on compare le même type de graphique obtenu sur d'autres échantillons MgO "standard" (CoFeB/MgO/CoFeB), une différence importante se fait sentir. Sur ces échantillons, lorsque le processus de fabrication est réalisé correctement, la majorité des jonctions fonctionnent, c'est-à-dire qu'elles possèdent toutes, plus ou moins, la même résistance et la même TMR. De plus, peu de jonctions sont court-circuitées ou ouvertes. Ici, un pourcentage non négligeable de jonctions l'est, sans oublier celles qui possèdent une résistance mesurable, mais pas de TMR. Cependant, à l'image de la Figure 7.6, il semble qu'une corrélation existe entre le pourcentage de TMR et la quantité de carbone introduite dans les échantillons. Plus cette quantité est grande, plus, en moyenne, la TMR diminue. La stabilité des jonctions paraît suivre le même schéma (données non présentées).

A titre d'exemple, comparons les cas extrêmes, c'est-à-dire les échantillons 4717 (sans C) et 4712 (3 ML de C à une interface). Ce sont aussi les échantillons les plus représentatifs, car il s'agit des échantillons que nous avons le plus étudiés et sur lesquels nous

possédons donc la plus grande statistique. Près de la moitié des jonctions de l'échantillon 4717 fonctionnent avec une TMR comprise entre 9 et 11 %, les autres sont toutes "cc" ou "co". L'échantillon 4712, quant à lui, possède des jonctions avec de la TMR allant de 3 % à 11 % en proportion similaire. Notez la proportion de jonctions possédant du transport, mais dont la TMR est nulle sur cet échantillon en particulier. Notez aussi que les données de la Figure 7.8 ne reflètent pas toujours exactement la tendance générale observée en raison d'un nombre mesuré de jonctions plus faible qui fausse en partie la statistique (cf. légende Figure 7.8).

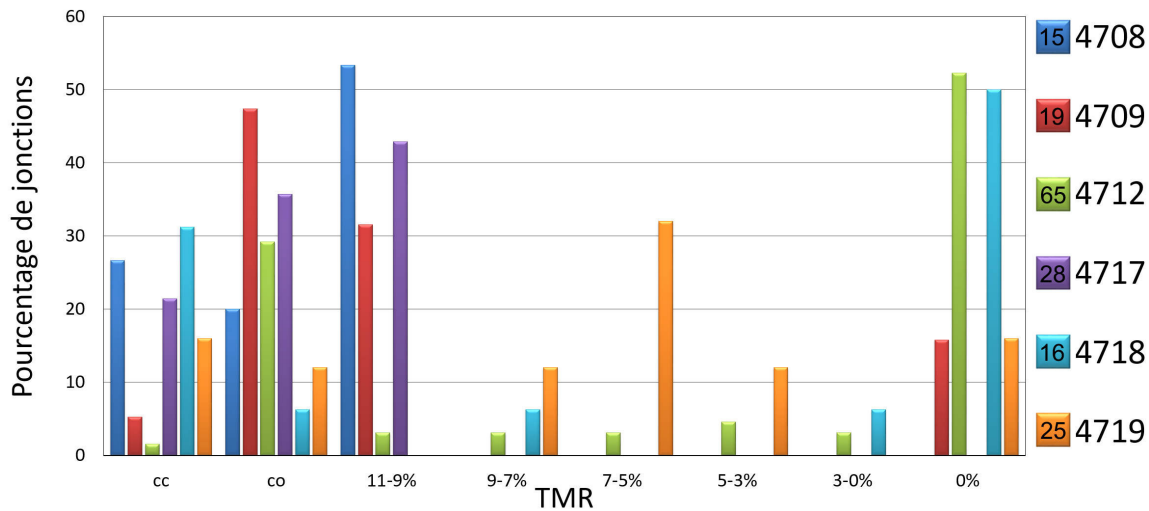


FIGURE 7.8 : Statistiques sur les jonctions. Pourcentage de jonctions en fonction de la TMR mesurée. "cc" et "co" indiquent respectivement les jonctions court-circuitées et ouvertes. Les nombres dans les carrés de la légende indiquent le nombre absolu de jonctions mesurées.

Pour résumer, malgré la non détection du carbone par spectroscopie Auger (cf. Figure 7.7), il semble que celui-ci soit bien présent dans les échantillons, mais qu'il ne se trouve pas aux interfaces de la barrière et des électrodes. Il paraît probable que le carbone a diffusé dans les électrodes pour former du Carbure de Co et peut-être aussi dans la barrière. Le carbure de Co agit comme un contaminant qui réduit la TMR des échantillons et augmente l'instabilité des jonctions. De plus, contrairement aux données trouvées dans la littérature^{11,95,96}, le carbone qu'il soit de contamination ou qu'il ait été introduit volontairement, n'a pas ségrégué aux interfaces, ce qui, dans notre cas, aurait dû être d'un effet bénéfique. On en conclut que le recuit à 200 °C n'est pas suffisant pour faire cristalliser au niveau souhaité la barrière de MgO, mais qu'il est déjà trop important et fait diffuser le carbone. Nous pouvons rapprocher ces constatations des résultats trouvés dans la figure 1 de la référence¹⁰³ où des jonctions "standard" CoFeB/MgO(2.5 nm)/CoFeB sont recuites à différentes températures. Les TMR obtenues sur ces échantillons sont de 110 % lorsque les jonctions sont recuites à 300 °C et de seulement de 32 % lorsqu'elles sont recuites à 200 °C.

7.5 Cas de la jonction A5

Parmi toutes les jonctions mesurées sur les échantillons à interfaces carbonées, une a montré des propriétés exceptionnelles. À ce jour, le comportement de cette jonction peut paraître controversable, mais les résultats obtenus sont tellement étonnants qu'il eût été dommage de les omettre dans ce manuscrit. En conséquence, il convient de considérer les résultats suivants avec une certaine précaution.

Pourquoi A5 ? Nous avons mesuré près de 170 MTJ au total sur les échantillons décrits plus haut ; 70 rien que sur l'échantillon 4712 (3 ML de C à une interface). Sur toutes ces mesures, seule la jonction numéro 5 du pad A de l'échantillon 4712 a montré un comportement différent des résultats déjà présentés. C'est pourquoi, pour désigner cette jonction, le nom A5 est resté. Malheureusement, il nous a été impossible de reproduire ces résultats sur une autre jonction. Ceci dénote d'un évènement expérimental rare.

La Figure 7.9 montre la TMR, en fonction de la tension, obtenue sur cette jonction mesurée en mode 4 pointes dans le noir et à température ambiante :

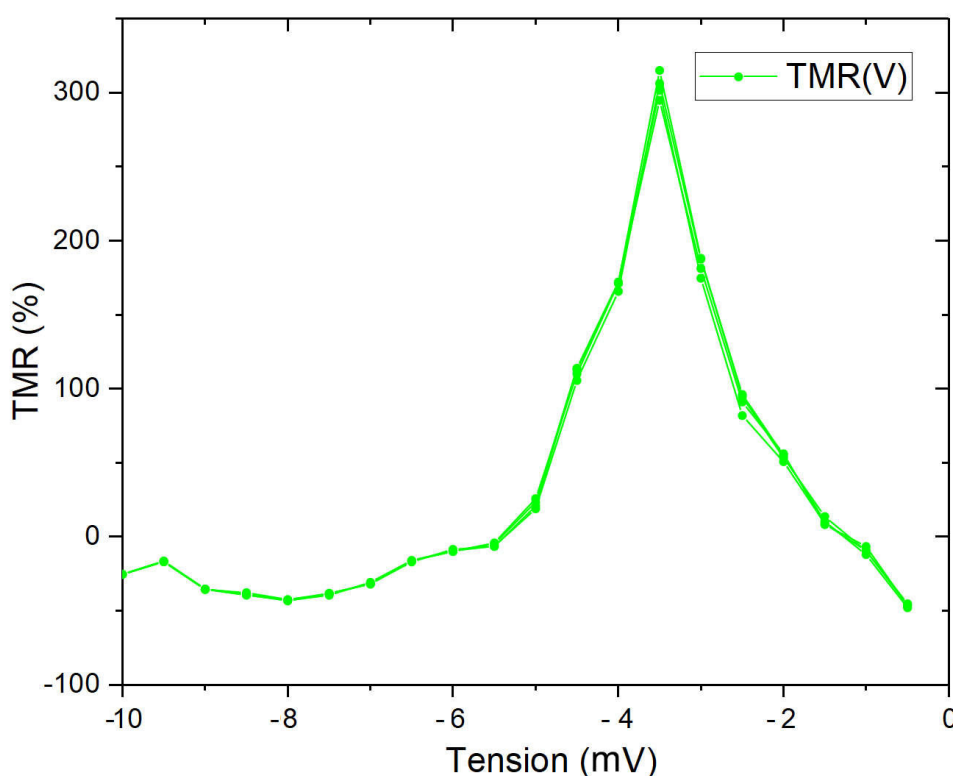


FIGURE 7.9 : TMR(V) de la jonction A5. À -3.5 mV, la TMR de la jonction dépasse les 300 % et, ce, à température ambiante. Ces courbes ont été tracées à partir de trois jeux de données provenant de courbes I(V) obtenues à 2000 Oe pour l'état P de la jonction et 250 Oe pour l'état AP.

Ces données obtenues à partir de courbes I(V) acquises sur une plage de tension allant de 0 à -10 mV se superposent remarquablement et témoignent de la reproductibilité des

mesures.

Nous ignorons pourquoi il nous a été impossible de reproduire ces résultats sur d'autres jonctions, mais il est fort à parier que, par chance, sur cette jonction précise, nous avons mesuré un objet quantique particulier au travers d'un point chaud de très petite taille. Cette configuration particulière et rare est une explication plausible du pourquoi il nous a été impossible de reproduire ces résultats. Quelle est la nature de cet objet quantique mesuré ? Encore une question à laquelle il est difficile de répondre dans l'absolu. Il pourrait, par exemple, s'agir d'une ou de plusieurs lacune(s) d'oxygène placée(s) à un endroit heureux, mais nous pensons qu'il s'agit, plus probablement, d'autres états localisés dans la barrière possédant une énergie d'échange et de ce fait, polarisés en fonction de l'aimantation des électrodes de la jonction. Compte tenu de la composition nominale de l'échantillon, un candidat probable serait une succession d'atomes de C formant possiblement une chaîne de spin^{17,105-107}. Le fonctionnement d'une chaîne de spin sera expliqué plus en détail dans le chapitre suivant.

Quoi qu'il en soit, bien que 300 % de TMR à température ambiante ne soit pas une valeur record, il s'agit d'une valeur tout à fait remarquable. Si l'on parvient à reproduire, comprendre et optimiser ce type de MTJ, il est possible que ce pourcentage explose et devienne la nouvelle norme de jonctions.

Pour aller dans ce sens, nous pensons que la première des choses à faire est de réduire drastiquement la taille des jonctions pour réduire la surface des piliers et maximiser les chances qu'une jonction ne contienne que l'objet quantique d'intérêt. Pour ce faire, l'utilisation du procédé "billes" (cf. Section 6.3) est, ici, une solution de choix.

7.6 Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la possible influence que le C peut avoir sur les performances de MTJ grâce à la formation de la spinterface qui apparaît lorsque du C et du Co sont mis en contact. Ces résultats, il faut bien le dire, se sont révélés décevants. Nous avons testé divers systèmes contenant ou non du C aux interfaces de la barrière et des électrodes en faisant varier l'épaisseur de C. Les résultats ont montré que quelle que soit la composition des dispositifs, les performances restent plus ou moins identiques ; pire, il semblerait que, statistiquement, l'ajout de C diminue la TMR des jonctions. Cependant, l'hypothèse de l'utilisation d'une spinterface composée de C et de Co pour augmenter la TMR de jonctions n'est pas pour autant à rejeter. En effet, pour vérifier la présence de C dans les échantillons, nous avons tenté de la détecter par spectroscopie Auger après gravures. Ces tests se sont révélés négatifs. De cette constatation, on en conclut que, soit le carbone n'est pas présent dans les échantillons, soit celui-ci a diffusé dans les électrodes et/ou la barrière le rendant indétectable par spectroscopie Auger. Cette dernière éventualité semble être la plus probable, car au cours de la croissance des échantillons, ceux-ci sont recuits à 200 °C pour faire cristalliser la barrière de MgO. Comme il semble que le C ne se trouve pas aux interfaces, on comprend mieux pourquoi toutes les mesures se ressemblent. En conséquence, il apparaît que les données recueillies ici ne sont pas suffisantes pour conclure sur l'impact de la spinterface C/Co sur les performances des

MTJ. Néanmoins, elles ouvrent la voie à de nouvelles mesures.

Si toutes les jonctions issues de ces échantillons se ressemblent, une jonction unique, tant par sa rareté que par qualité, a été mesurée. Sur cette jonction, nous avons mesuré de façon reproductible, à température ambiante, une TMR dépassant les +300 % à -3.5 mV. La nature exacte de cette jonction reste à définir, même si nous pensons qu'il pourrait s'agir d'une chaîne de spin composée de carbone. Ces résultats pourraient se révéler d'importance pour la mise au point de dispositifs spintroniques nouveaux et performants.

Jonctions réalisées par procédé billes

8.1 Introduction

Une des premières priorités de ce doctorat fut de fabriquer des jonctions utilisant une barrière tunnel organique. Une tâche aisée en apparence seulement. En effet, comme précisé dans le Chapitre 6, les couches organiques sont très sensibles aux solvants, ce qui rend la lithographie (procédé classique de fabrication) inemployable. L'utilisation de masques d'ombrages n'est pas vraiment adaptée au dépôt de barrières fines (même si certains groupes ont réussi à déposer des barrières fines de l'ordre de 1.6 nm d'épaisseur¹⁰⁸). Quant à la nanoindentation, les épaisseurs de barrières restent toujours sujettes à discussion, en plus d'être un procédé extrêmement lent et délicat¹⁰⁹. Pour répondre à cette contrainte, nous avons utilisé le procédé "billes" qui ne requiert pas de solvant et qui permet, par l'utilisation d'un isolant technologique, de s'affranchir des problèmes d'effets de bords des masques d'ombrages. De plus, grâce à ce procédé, nous avons été en mesure de réduire grandement la taille des jonctions.

Veillez noter que les chiffres entre parenthèses dans la composition des échantillons indiquent les épaisseurs des couches en nanomètres.

8.2 Fabrication de jonctions organiques

À propos de la fabrication de jonctions organiques, la littérature décrit, essentiellement, deux procédés de fabrication quelque peu antagonistes. L'un utilise des masques d'ombrages dont les concepts ont déjà été exposés dans la Section 6.2 du Chapitre 6, donnant lieu à des jonctions de tailles micrométriques. L'autre est un procédé de fabrication par nanoindentation qui utilise la pointe d'un AFM pour créer des jonctions de tailles nanométriques^{17,109,110}.

Pour commencer, nous avons tenté de créer des jonctions organiques simples par masques d'ombrages. Mais nous nous sommes vite rendus compte que cette technique, en plus d'être difficile à mettre en œuvre (alignements et mises en contact des masques délicats sous ultravide), nous interdit de déposer des barrières fines d'organiques (effets de bords etc. cf. Section 6.2). D'ailleurs, la littérature mentionne, très souvent, des épaisseurs de barrière importantes pouvant aller jusqu'à quelques centaines de nanomètres d'épaisseur^{111,112}. Même lorsque les épaisseurs de molécules organiques déposées sont importantes (>50 nm), il arrive, très souvent, que les dispositifs soient court-circuités. Effectivement, nous n'avons pas réussi à produire un seul dispositif montrant un quelconque

transport à travers la barrière.

Fabriquer des jonctions à partir du procédé "billes", procédé mis au point au cours de ce doctorat, s'est avéré être la solution (cf. Section 6.3). Forts de l'expérience acquise sur les jonctions "masques", nous avons d'abord commencé par fabriquer des échantillons avec des épaisseurs de molécules importantes. Nous avons choisi d'utiliser des "billes" de $45\ \mu\text{m}$ de diamètre afin de nous rapprocher de la taille des jonctions obtenues par l'intermédiaire de notre procédé de lithographie optique.

Avec ces paramètres, nous avons finalement été capables de mesurer du transport au travers de jonctions organiques, comme le suggère la Figure 8.1. Cette figure présente sur un même graphique, une courbe I(V) et sa conductance associée de l'échantillon H530 de composition $\text{SiO}_x/\text{Cr}(5)/\text{CoCr}(10)/\text{Co}(5)/\text{MnPc}(117)/(\text{Co}(5)/\text{Cr}(10))$ à température ambiante. Ces courbes montrent clairement que la jonction mesurée a un comportement non ohmique. Bien que cette courbe ne soit pas une preuve absolue du transport au travers des molécules - car il pourrait s'agir de transport au travers d'une couche de SiO_x , par exemple - vous verrez, par la suite, qu'il s'agit bien de transport au travers de la barrière. En dépit de la présence de transport, nous n'avons pas mesuré de réponse magnétique de cet échantillon, que ce soit à température ambiante ou à basse température. Il est fort probable que 117 nm de molécules représentent une épaisseur trop importante pour conserver le spin des électrons au cours du transport (cf. Section 2.3.2).

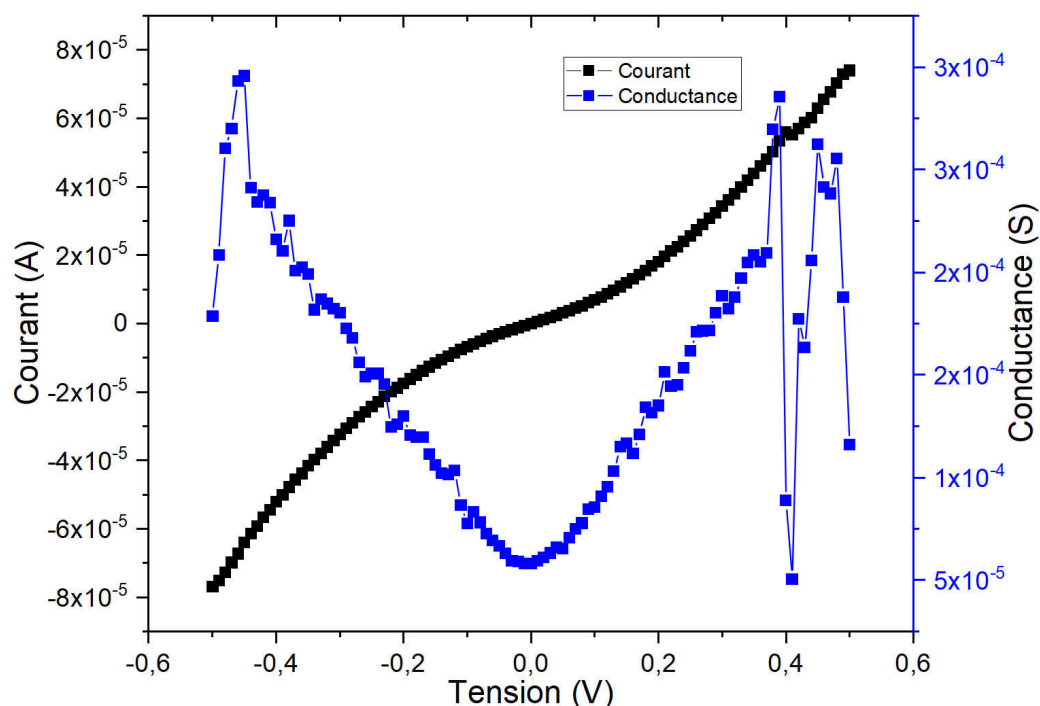


FIGURE 8.1 : Transport électronique. Dépendance du courant en fonction de la tension obtenue à température ambiante sur l'échantillon H530 (117 nm de MnPc) à partir de billes de $45\ \mu\text{m}$ (courbe noire). Conductance dérivée de la mesure de courant (courbe bleue).

Il est intéressant de rapprocher ces courbes de celles obtenues sur le même échantillon, mais dont les jonctions ont été fabriquées à partir de "billes" plus petites de 500 nm de diamètre. Ces courbes (non présentées ici) sont similaires à celles de la Figure 8.1, ce qui, somme toute, était prévisible, puisqu'il s'agit du même échantillon.

Étant donné que les "billes" sont déposées aléatoirement à la surface de l'échantillon, l'échantillon H530, décrit ci-dessus, nous a permis de remonter à la surface moyenne des jonctions réalisées avec les "billes" de 500 nm. Obtenir une "bille" unique par contact est un événement beaucoup plus courant qu'avec des "billes" plus petites. En prenant pour référence la résistance obtenue sur l'échantillon traité avec les "billes" de $45\ \mu\text{m}$ qui est d'environ $17\ \text{k}\Omega$, on obtient un produit RA de $3 \times 10^7\ \Omega \cdot \mu\text{m}^2$. Avec des "billes" de 500 nm, la résistance des jonctions augmente à des niveaux de l'ordre de 20 à $50\ \text{M}\Omega$. Compte tenu du produit RA précédent et en considérant une densité de défauts homogène, ces résistances correspondraient à des jonctions de 0.9 à $1.4\ \mu\text{m}$ de diamètre. Ces valeurs sont plus que raisonnables, puisqu'il est probable que plusieurs "billes" soient présentes par contact. En l'occurrence, ces valeurs correspondent, en moyenne, à la présence de 3 à 8 "billes" par contact.

En gardant à l'esprit les considérations du dessus, dans les résultats suivants, nous avons utilisé exclusivement les "billes" de 500 nm de diamètre ; si bien que la taille des "billes" ne sera, dorénavant, plus mentionnée.

8.3 Jonctions organiques

Dans ce qui suit, nous allons lister les échantillons fabriqués grâce au système Hybride (cf. Section 5.1), qui ont été mesurés. Les échantillons qui ont montré du transport polarisé au travers la barrière sont indiqués par le symbole "*" dans la liste :

- H507 : $\text{SiO}_x//\text{Cr}(5)/\text{CoCr}(10)/\text{Co}(5)/\text{MnPc}(30)/\text{Co}(10)/\text{Cr}(20)$
- H530 : $\text{SiO}_x//\text{Cr}(5)/\text{CoCr}(10)/\text{Co}(5)/\text{MnPc}(117)/\text{Co}(5)/\text{Cr}(10)$
- H531 : $\text{SiO}_x//\text{Cr}(5)/\text{CoCr}(10)/\text{Co}(5)/\text{H}_2\text{TPP}(50)/\text{Co}(5)/\text{Cr}(10)$
- H548* : $\text{SiO}_x//\text{Cr}(5)/\text{Fe}(50)/\text{CoPc}(20)/\text{Co}(10)/\text{Cr}(5)$
- H550 : $\text{SiO}_x//\text{Cr}(5)/\text{Fe}(50)/\text{C}_{60}(15)/\text{Co}(10)/\text{Cr}(5)$
- H551 : $\text{SiO}_x//\text{Cr}(5)/\text{Fe}(50)/\text{ZnPc}(30)/\text{Co}(10)/\text{Cr}(5)$
- H191113 : $\text{SiO}_x//\text{Au}(25)/\text{Co}(8)/\text{ZnPc}(9)/\text{Co}(13)/\text{Au}(11)$
- H221113 : $\text{SiO}_x//\text{Au}(25)/\text{Co}(7)/\text{ZnPc}(10)/\text{Co}(13)/\text{Au}(10)$
- H301013* : $\text{SiO}_x//\text{Au}(25)/\text{Co}(8)/\text{ZnPc}(8)/\text{Co}(17)/\text{Au}(11)$

Avant de continuer avec les résultats obtenus sur nos échantillons, il convient de définir une nouvelle forme de magnétorésistance, la TAMR (Tunneling Anisotropic Magnetoresistance)^{113–117}. Comme pour la TMR, l'effet TAMR correspond à une différence de résistance électrique lorsque du courant traverse une jonction. Cette fois, l'effet n'est plus dû à l'aimantation relative des électrodes d'une jonction, mais dépend de l'anisotropie magnétique d'au moins une des électrodes et change en fonction de l'angle entre le champ magnétique appliqué et sens du courant électrique dans l'échantillon. Cet effet provient simultanément de l'action de l'aimantation des électrodes et des interactions spin-orbite. Cet effet pourrait enrichir la multi-fonctionnalité des MTJ et de leurs applications en imaginant, par exemple, une MTJ possédant plus de deux états de résistances.

Pour qu'un échantillon montre une réponse magnétique sous forme de TMR ou de TAMR, il est impératif que les électrodes soient découplées. Dans le cas présent, même si ces échantillons n'ont pas montré de transport polarisé en spin au travers de la barrière, ils ont tout de même montré que les électrodes étaient découplées, comme le prouve la Figure 8.2. Le panneau (a) de la figure illustre le signal Kerr typique que nous avons obtenu sur les échantillons de H507 à H551 et le panneau (b), le signal SQUID obtenu pour les échantillons de type Co/ZnPc/Co. Les observations ci-dessus s'appliquent à tous les échantillons, à l'exception de l'échantillon H531 (50 nm de H₂TPP) dont les spectres Kerr, obtenus à température ambiante, ne montrent pas de signe de découplage des électrodes.

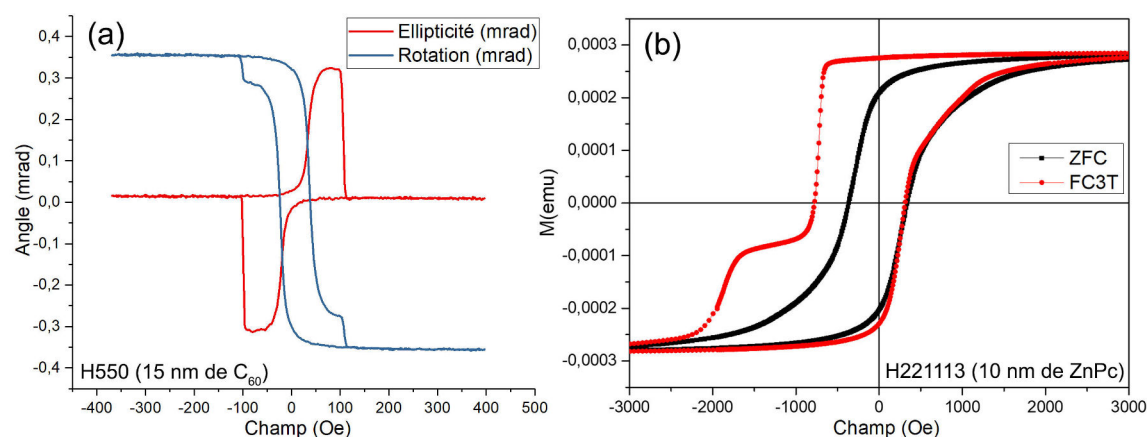


FIGURE 8.2 : Découplage des échantillons. (a) Signal Kerr obtenu à température ambiante sur l'échantillon H550 (15 nm de C₆₀). (b) Signal squid mesuré à 2 K de l'échantillon H221113 (10 nm de ZnPc) sans refroidissement sous champ (courbe noire) et avec refroidissement sous 3 T (courbe rouge).

Pour expliquer le fait que nous ne mesurons pas d'effet de magnétorésistance dans ces échantillons, en dépit de leur découplage magnétique, une première conclusion serait que les épaisseurs de barrières sont trop importantes pour permettre du transport en spin. Pourtant, les molécules organiques sont supposées pouvoir transporter le spin des électrons sur de larges distances en raison de leur faible interaction spin orbite (cf. Section 2.3.2).

De plus, dans la littérature, il existe bon nombre d'observations de mesures de magnétorésistance dans des systèmes comportant des épaisseurs de barrières organiques souvent très supérieures à 25 nm. Dans beaucoup de cas, il est admis que le transport se fait par effet tunnel au travers de "pinholes"¹¹⁸.

Voici quelques exemples de références où de la magnétorésistance a été mesurée dans des systèmes comportant une barrière organique épaisse (c'est-à-dire supérieure à 25 nm) : pour la molécule de DOO-PPV¹¹⁹, pour le C₆₀¹²⁰, pour le pour CVB et le NPD¹²¹, pour le CuPc, le PTCDA et le CF₃ – NTCDI¹²², enfin pour le pentacène et le BTQBT¹²³.

Vous verrez aussi, dans la suite, que nous avons mesuré de la TMR sur un échantillon contenant une barrière de 8 nm de ZnPc et de la TMR/TAMR sur un échantillon possédant une barrière de 20 nm de CoPc.

Pour identifier l'effet limitant la réponse magnétique de nos échantillons, il faut distinguer trois effets physiques auxquels se confronte la conservation du spin dans la barrière :

- L'effet tunnel : on considère, en général, que le spin des électrons est conservé pendant qu'ils tunnellent en conséquence. Ici, la limitation se résume à l'épaisseur de barrière déposée. Si cette dernière est trop importante, les électrons ne pourront pas, tout simplement, traverser la barrière (cf. Figure 3.2).
- L'injection de spin : les électrons peuvent acquérir une polarisation en spin dans les électrodes ferromagnétiques ainsi qu'à l'interface de l'électrode et de la barrière. Ils peuvent, ainsi, être transférés dans le reste du dispositif sous forme de courant polarisé en spin. Cependant, la polarisation peut être perdue, en raison de l'importante différence de résistivité entre le métal ferromagnétique des électrodes et la barrière semi-conductrice (resistivity mismatch)¹²⁴. En effet le coefficient d'injection de spin γ suit l'équation $\gamma \propto \sigma_N / \sigma_F \ll 1$ où σ_N et σ_F représentent respectivement la conductivité du métal ferromagnétique et la résistivité du semi-conducteur.
- Le transport : lorsque des électrons se déplacent par sauts de site moléculaire en site moléculaire à travers la barrière, après un certain temps appelé temps de relaxation, ils vont perdre leur spin. Dans les matériaux organiques, ce temps de relaxation est supposé être relativement important ; ce qui permet, en théorie, de transporter le spin des électrons sur de larges distances (cf. Section 2.3).

Discriminer ces effets est une tâche ardue, d'autant qu'ils dépendent grandement des systèmes et des matériaux étudiés. Dans la référence¹²⁵, il a été déterminé que pour une jonction moléculaire de BTB, l'effet tunnel cohérent ne peut avoir lieu que sur des épaisseurs de 8 nm maximum, 30 nm dans l'Alq₃¹²⁶. Au-delà, le transport se fait par sauts. Dans la référence¹¹⁸ qui rapporte l'absence de transport en spin dans des jonctions de type Fe/Alq₃(50)/Co, les auteurs expliquent leurs résultats par un transport de charge par trous qui est limité par l'injection de spin.

Certains critères permettent de s'assurer que l'on a affaire ou non à du transport tunnel. Ces critères sont au nombre de trois¹²⁷ :

- Des caractéristiques I(V) non linéaires,
- Une dépendance exponentielle de la conductivité en fonction de l'épaisseur de la barrière,
- Une diminution de la conductivité avec la diminution de la température.

Malheureusement, peu d'articles dans la littérature, sont capables de rassembler simultanément ces trois critères.

Dans notre cas (au moins en ce qui concerne les molécules de phthalocyanine), nous attribuerions, plutôt, l'absence de réponses de nos échantillons à un certain type de transport dans les molécules impliquant des chaînes de spin. En effet, si l'on s'intéresse à la Figure 8.3 qui présente cinq courbes I(V) aller-retour de -0.5 à 0.5 V obtenues sur l'échantillon H551 (30 nm de ZnPc), l'on voit que l'intensité de courant qui traverse la jonction, diminue après avoir appliqué des impulsions de tension de 0 à 5 V pendant 1 ms. Cette diminution d'intensité correspond à une augmentation de la résistance initiale de la jonction de 150 M Ω à plus de 1 G Ω .

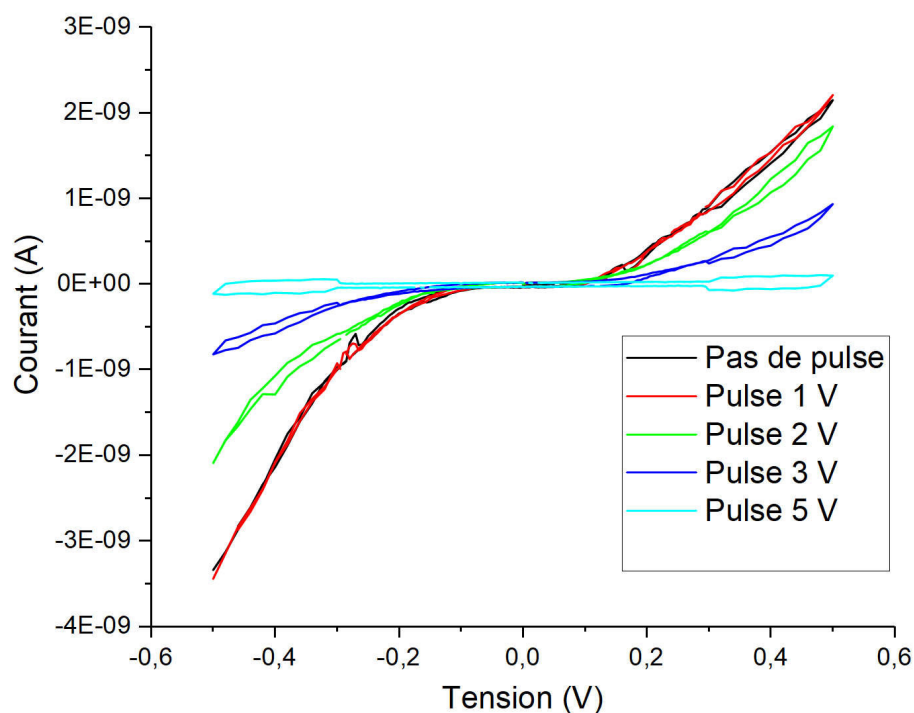


FIGURE 8.3 : Courbes I(V) après application de pulses. Courbes obtenues sur l'échantillon H551 (30 nm de ZnPc) à 17 K après application de pulses de voltage de 1 ms allant de 0 à 5 V.

Comme les molécules de phthalocyanine adoptent une structure colonnaire (cf. Section 1.4.1) et que le moment magnétique de l'atome central des molécules est bloqué grâce à un refroidissement sous champ, les électrons peuvent voyager avec une relative aisance quand tous les moments sont alignés¹²⁸. En revanche, lorsque nous appliquons un fort pulse de courant dans l'échantillon, nous détruisons progressivement cet alignement et la résistance électrique augmente en conséquence. Un schéma de chaîne de spin perturbée par un pulse de courant est présenté dans la Figure 8.4.

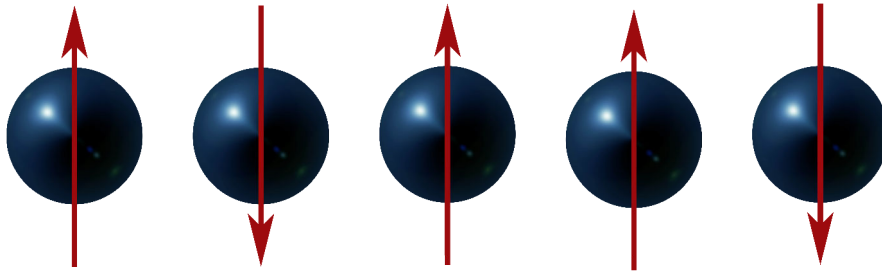


FIGURE 8.4 : Chaîne de spin. Représentation d'une chaîne de spin portée par l'atome central d'une molécule de MPC dont les moments magnétiques, initialement parallèles, ont été mélangés par un pulse de courant.

Notre raisonnement tient aussi compte du fait qu'en faisant un parallèle avec les jonctions inorganiques de MgO, par exemple (sans chaîne de spin), lorsque l'on applique des pulses de courant, la résistance des jonctions diminue jusqu'au claquage de celles-ci si les pulses sont trop importants. Comme nous observons un effet inverse, les deux mécanismes doivent nécessairement être différents. Dans ce cas, la diminution de résistance est imputée à la diminution de hauteur de barrière après que les pulses ont endommagé celle-ci.

Notons, toutefois, que cet effet pourrait aussi provenir d'un retournement des sites paramagnétiques situés aux interfaces Co/Pc et Pc/Co. Dans la référence¹²⁹ qui étudie le système Co/CoPc/Co, la séparation de ces deux sources possibles d'effets n'a pas non plus été déterminée de façon claire.

8.4 Magnétorésistance dans le système Co/ZnPc/Co

Comme nous venons de le voir, les échantillons H191113 et H221113 possédant respectivement des barrières de ZnPc de 9 nm et 10 nm d'épaisseur, n'ont pas montré de magnétorésistance. Cependant, nous avons réussi à en mesurer sur un échantillon de composition pratiquement identique H301013 (SiO_x//Au(25)/Co(8)/ZnPc(8)/Co(17)/Au(11)).

Commençons par examiner la Figure 8.5 qui présente la conductance obtenue pour diverses valeurs de champ sur l'échantillon H301013 (8 nm de ZnPc) à 18 K. Ces graphiques montrent que le courant suit deux modes de conduction délimités par les valeurs de tension -80 mV et +110 mV. Bien que la différence de bruit, qui apparaît de façon visible sur les courbes, soit due au changement de sensibilité de nos appareils de mesures, nous avons

vérifié explicitement que les deux modes de conduction ne sont pas un artefact dû à ce changement. Notons aussi que la dépendance en tension de la conductance n'est pas symétrique (axe de symétrie à tension nulle indiqué par la ligne noire de la Figure 8.5). Ceci tient au fait que les électrodes de Co sont d'épaisseurs différentes en addition des rugosités aux interfaces Co/ZnPc et ZnPc/Co qui sont aussi différentes.

Nous n'avons pas pu déterminer la cause exacte de la chute brutale de courant entre -0.07 et $+0.1$ eV, mais cette chute pourrait être due aux magnons présents dans la chaîne de spin, à la chaîne de spin elle-même ou encore à une polarisation du courant plus marquée à faible tension.

Nous n'avons pas de données SQUID ou Kerr concernant cet échantillon précis, mais sa composition se rapproche fortement de l'échantillon H191113 de composition Co(8)/ZnPc(9)/Co(13) lequel, lui, est clairement découplé (cf. Section 8.3). Nous avons, toutefois, réussi à déterminer expérimentalement la configuration P et AP des électrodes. La configuration AP se situe à -780 Oe de champ magnétique. En conséquence, toutes les autres valeurs de champ de la Figure 8.5 correspondent à une configuration P des électrodes.

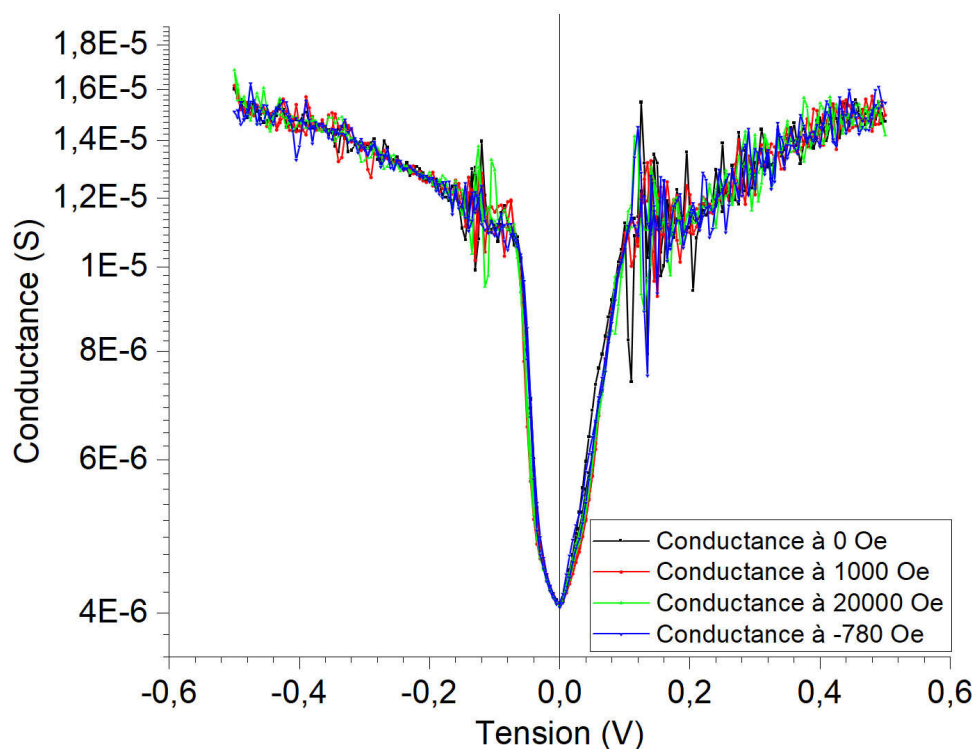


FIGURE 8.5 : Courbe $G(V)$. Conductance en fonction de la tension issue de l'échantillon H301013 de composition (Co(8)/ZnPc(8)/Co(17)) à 18 K pour quatre valeurs de champ.

Intéressons-nous maintenant à la Figure 8.6. Cette figure montre une série de quatre courbes $R(H)$ acquises consécutivement à 18 K et à 10 mV. Sur chacune de ces courbes,

nous remarquons, tout d'abord, la présence de structures reproductibles apparaissant à plusieurs valeurs de champ. La ligne noire dans la figure indique la position de la structure montrant de la TMR inverse sur cette jonction (cf. Figure 8.7 également). Les changements de résistances à plus haut champ sont dus à des effets TAMR^{110,129}. La reproductivité de ces mesures démontre la robustesse de cette jonction. Cette robustesse est étonnante et inattendue, étant donné que cette jonction ne possède pas de couche additionnelle dédiée au blocage magnétique d'une des électrodes. Ce blocage est obtenu par couplage d'échange à l'interface entre les électrodes de Co et des molécules de Pc¹³⁰ et requiert un refroidissement sous champ pour être effectif (cf. Figure 8.2(b)). Lorsqu'on applique un fort champ magnétique, ce couplage est censé être détruit et l'échantillon nécessiter un nouveau refroidissement sous champ pour être mesuré à nouveau. Or, ici, ce n'est pas le cas, bien qu'on observe une certaine fatigue de l'échantillon après chaque scan (effet peu visible sur les courbes présentées, mais bien présent).

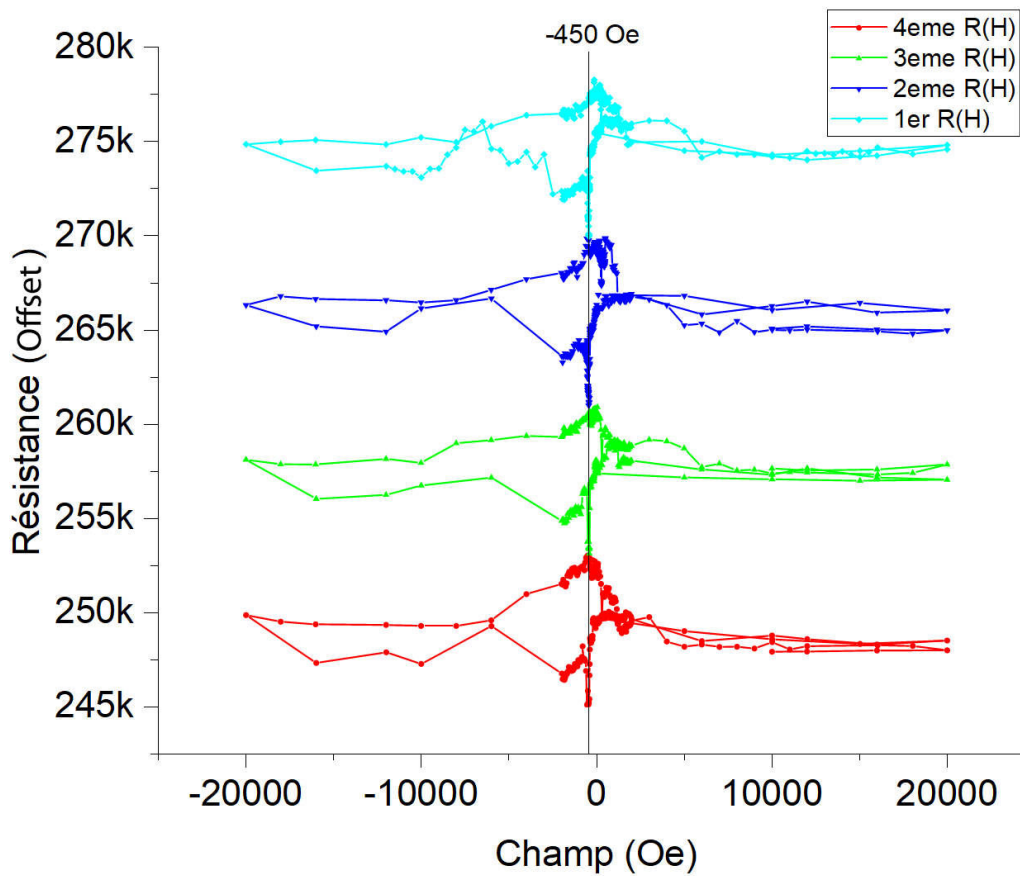


FIGURE 8.6 : Courbes R(H). Courbes R(H) mesurées consécutivement, issues de l'échantillon H301013 de composition (Co(8)/ZnPc(8)/Co(17)) à 18 K et à 10 mV. La ligne noire indique la position structure montrant le plus de TMR négative.

La Figure 8.7 est un zoom sur la première courbe $R(H)$ de la figure précédente. Cette courbe complexe montre plus en détail les structures présentes dans les spectres $R(H)$. Ces structures sont indiquées par les ovals jaunes et par la ligne bleue située à -450 Oe qui indique précisément la position en champ d'une structure relativement fine, laquelle montre, dans ce cas, la présence d'environ -2% de TMR. Nous attribuons ces structures à la variation de la densité d'états polarisés en spin de l'interface MPc/Co^{10,131}. Cette DOS affectera le transport, de manière plus ou moins prononcée, selon la tension et le champ magnétique.

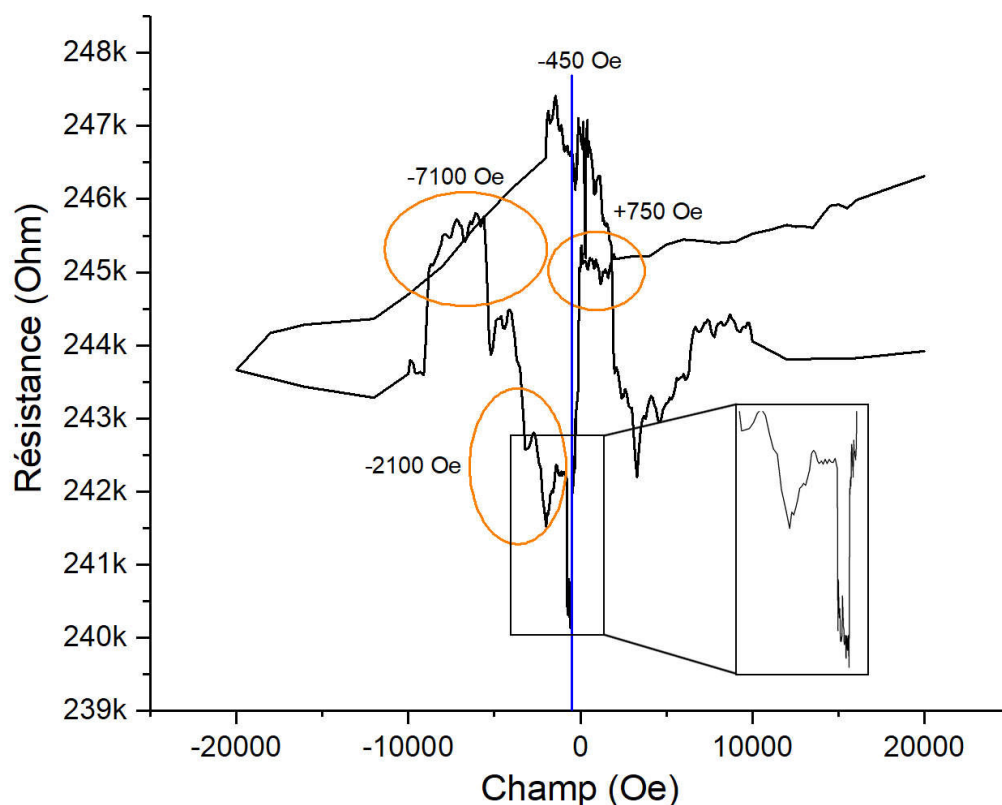


FIGURE 8.7 : Courbe $R(H)$. Courbe $R(H)$ issue de l'échantillon H301013 de composition (Co(8)/ZnPc(8)/Co(17)) à 18 K et à 10 mV. Les ovals jaunes indiquent les structures reproductibles, ainsi que leur position associée au champ magnétique, qui correspondent à des effets TAMR. La ligne bleue indique la position de la structure montrant de la TMR négative. Un zoom sur cette zone est également présenté dans la figure.

Le signe négatif de la TMR est intéressant. Un signe négatif dans la TMR peut être observé lorsque l'une des électrodes injecte ou détecte préférentiellement les électrons de spin minoritaire (cf. l'équation (3.2)). Dans ce cas-là, la résistance de la jonction sera plus grande dans l'état P que dans l'état AP, d'où le signe négatif de la TMR.

Dans la plupart des matériaux et notamment dans les molécules, le Co est connu pour injecter et détecter des électrons de spin majoritaire¹³² (c'est-à-dire parallèles à son aimant-

tation) ; de ce fait, d'après l'équation (3.2), nous devrions obtenir une TMR positive du dispositif. Mais, comme précisé plus haut, la polarisation de l'interface Co/Molécule change la donne en inversant la polarisation des électrons injectés dans les molécules^{10,12,97,98}. Dans la littérature, il est d'ailleurs courant de trouver des rapports d'observations de TMR inverse impliquant des molécules^{110-112,133}, mais curieusement, on en trouve aussi possédant de la TMR positive^{17,132,134}. De manière plus générale, on considère que la polarisation du courant tunnel est due aux électrons de type *s* qui voyagent de l'électrode donneuse à la barrière vers l'électrode receveuse⁵⁸. De ce fait, deux interfaces identiques doivent donner un signe de TMR positif.

La Figure 8.8 présente la TMR(V) obtenue à partir d'I(V) (consécutifs) à différentes valeurs de champ pour l'obtention de l'état P (20 000 Oe et 1000 Oe) de la jonction et -780 Oe pour l'état AP. Sur cette courbe, on voit que la TMR obtenue sur cet échantillon atteint pratiquement les 10 % à ± 55 mV. Ceci n'est pas une valeur de TMR inverse record, mais ceci est tout de même remarquable par rapport à la littérature où l'on trouve, très souvent, de la TMR inverse dans des molécules de quelques pourcents seulement, voire parfois même moins^{112,133}.

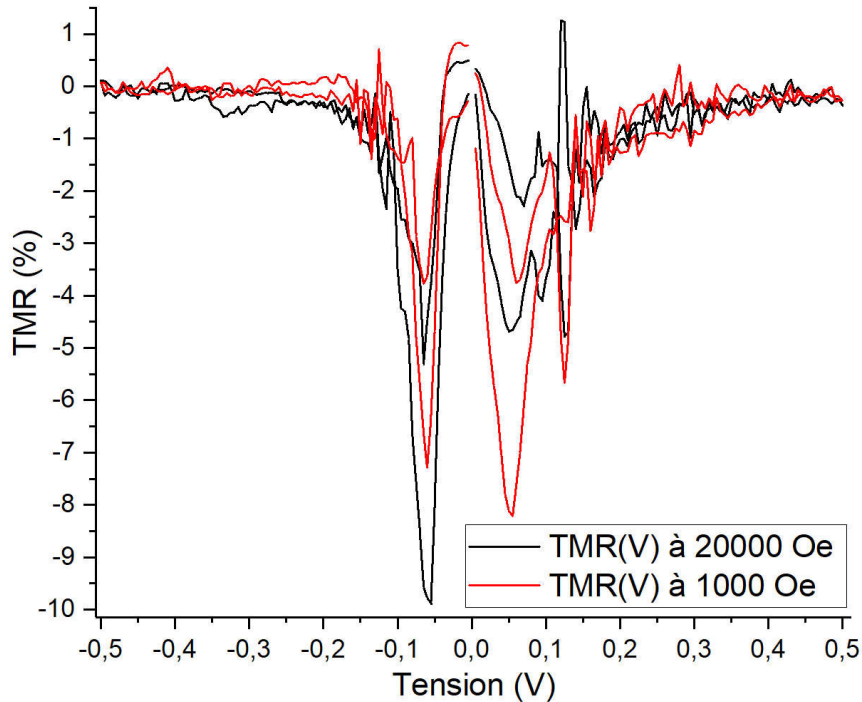


FIGURE 8.8 : TMR(V). TMR en fonction de la tension pour deux valeurs de champ pour l'obtention de l'état P de la MTJ (20 000 Oe courbe noire et 1000 Oe courbe rouge) issue de l'échantillon H301013 de composition (Co(8)/ZnPc(8)/Co(17)) à 18 K. La valeur de champ pour l'état AP de la jonction a été fixée à -780 Oe dans les deux cas.

Pour revenir à la figure, on voit que le retournement d'aimantation de la jonction se fait à deux valeurs de tensions symétriques par rapport à 0. Aussi, ces valeurs ne semblent

pas dépendre significativement du champ, contrairement à la TMR, qui, elle, paraît être influencée. Toutefois, comme précisé plus haut, cette différence est certainement due à un effet de fatigue des chaînes de spin dans la barrière qui sont endommagées suite à l'application du champ magnétique de 2 T. Remarquons, cependant, que la courbe noire acquise dans un premier temps, avec un champ de 20 000 Oe pour l'état P de la jonction, atteint à peine les -4.5 % de TMR, alors qu'à la même valeur de tension, la courbe rouge, acquise ensuite, avec un champ de 1000 Oe pour l'état P de la jonction, dépasse les -8 %. En conséquence, s'il est clair que des structures apparaissent de manière reproductible aux mêmes valeurs de tensions, il est difficile de comparer, en l'état, leurs amplitudes.

Nous avons également tenté de mesurer de la TAMR dans cet échantillon. Les graphiques (non présentés ici) montrent certainement une évolution de la magnétorésistance en fonction de l'angle entre l'échantillon et le champ magnétique appliqué. Mais encore une fois, il serait téméraire d'imputer ces différences uniquement à l'angle de mesure, toujours en raison des effets de fatigue dans l'échantillon.

Nous aurions souhaité investiguer plus avant cette jonction pour pouvoir répondre, sans ambiguïté, à toutes les questions qu'elle pose et obtenir des spectres de meilleure qualité. Malheureusement, suite à une application de voltage trop importante, la jonction a été détruite et il nous a été impossible de poursuivre cette étude.

Des résultats très récents obtenus sur un autre échantillon H548 de composition $\text{SiO}_x/\text{Cr}(5)/\text{Fe}(50)/\text{CoPc}(20)/\text{Co}(10)/\text{Cr}(5)$ ont aussi montré de la TMR inverse. Si la valeur obtenue est modeste, elle reste parfaitement reproductible. En réalité, l'intérêt majeur de cette jonction ne réside pas dans la valeur de sa TMR, mais dans le fait qu'il s'agit de l'une des toutes premières manifestations expérimentales de spectroscopie de retournement de spin (spin flip spectroscopy) d'une chaîne de spin dans un dispositif spintronique. Traditionnellement, les expériences de ce type sont réalisées à l'aide d'un STM sur une chaîne de spin unique bien définie¹⁰⁵⁻¹⁰⁷.

En appliquant une tension au dispositif, il est possible d'influencer l'état magnétique de la chaîne de spin dont l'état fondamental est fixé et stabilisé par le couplage d'échange qui existe entre la chaîne de spin et les électrodes^{110,129}. Les résultats présentés dans la Figure 8.9 montrent un comportement allant en ce sens. Les spectres $R(H)$ des encadrés (a) et (c) de cette figure montrent que le comportement du dispositif est grandement influencé par le champ magnétique, la direction du champ magnétique et la tension qui sont appliqués.

S'il est clair que la direction du champ appliqué est importante, il est difficile ici de quantifier l'effet de TAMR qui se produit. En effet, la résistivité de l'échantillon est telle (de l'ordre de la dizaine de giga ohms) que le moindre changement expérimental ou toute petite différence peut avoir une influence drastique sur la mesure du courant et introduire des décalages dans la mesure de l'état fondamental de la jonction. C'est pourquoi, ici, plutôt que parler de TAMR, nous avons préféré noter la différence de courant résultante ΔI (cf. Figure 8.9 (a,b)). Les encadrés (b) et (c) montrent la dépendance en tension du champ coercitif H_C et de la différence ΔI . Ces quantités témoignent des tensions auxquelles la chaîne de spin se retourne (vers ± 50 mV) et donnent lieu aux deux modes de transport notés "Elastic" et "Inelastic" dans la figure qui "correspondent" respectivement aux états P et AP de la jonction. Enfin, l'encadré (d) présente la dépendance en température de H_C .

Sur ce graphique, on voit que l'effet commence à disparaître rapidement vers 50 K pour disparaître totalement vers 90 K. Ceci conforte l'idée que l'on a bien affaire à une chaîne de spin, car les effets quantiques de retournement de spin sont très sensibles à l'agitation thermique et sont supposés suivre un comportement comme celui observé.

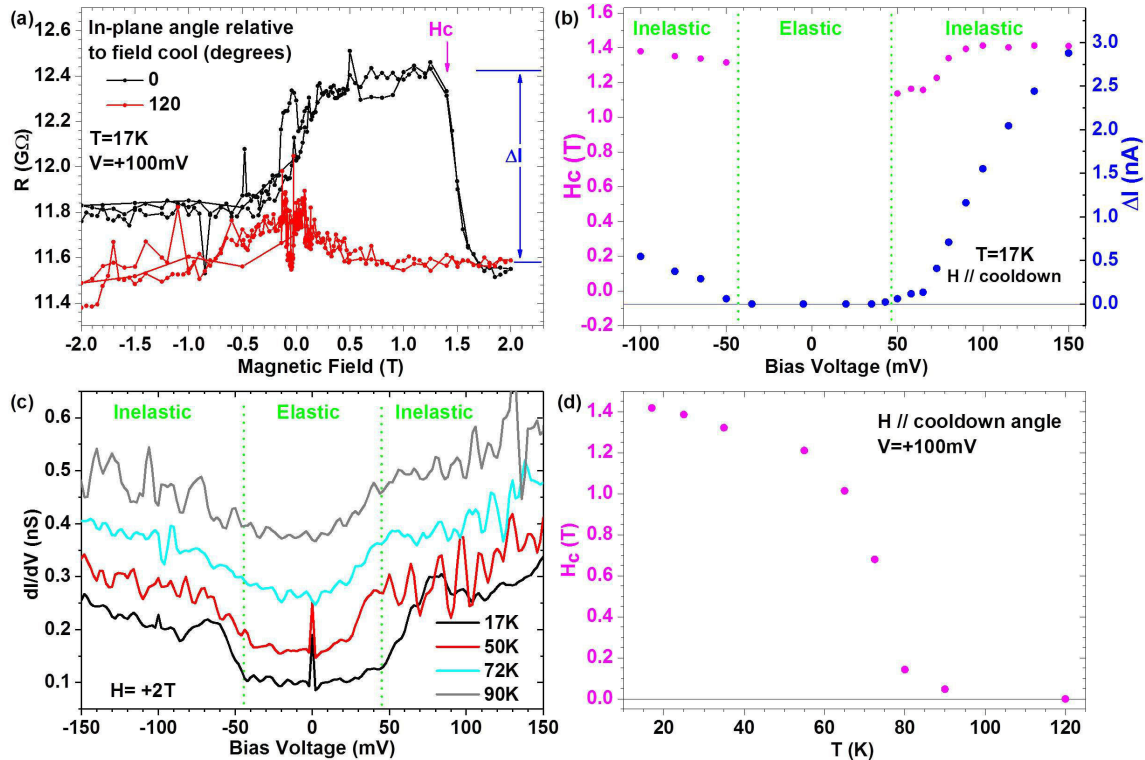


FIGURE 8.9 : Premiers résultats obtenus sur l'échantillon H548 (Fe(50)/CoPc(20)/Co(10)). (a) $R(H)$ à 17 K et à 100 mV le long (courbe noire) et en dehors (courbe rouge) de la direction du champ magnétique appliqué pendant le refroidissement. (b) La dépendance en tension révèle des sauts abrupts de H_c (magenta) et de l'amplitude de courant ΔI (bleue) à 17 K. Ces sauts apparaissent aussi dans les spectres dI/dV de l'encadré (c) sous la forme de chutes marquées dans la conductance. Ces sauts dans la conductance perdurent jusqu'à une température de 50 K puis disparaissent rapidement avec l'élévation de la température (d).

8.5 Conclusions

Pour conclure ce chapitre, nous avons vu que fabriquer une jonction de type organique est une tâche difficile, mais que nous y sommes parvenus en utilisant un nouveau procédé de fabrication innovant, appelé procédé "billes", décrit en détail dans le Chapitre 6 de ce manuscrit. Nous avons, tout d'abord, commencé par fabriquer des jonctions possédant des barrières de molécules épaisses dépassant souvent les 50 nm. Bien que les dispositifs aient

montré des signes de découplages et de transports à travers les différentes barrières, il nous a été impossible de mesurer une quelconque réponse magnétique des jonctions sur ces échantillons.

Toutefois, en réduisant les épaisseurs de barrière, nous sommes finalement parvenus à mesurer de la TMR inverse atteignant -10 % sur un échantillon et -3 % sur un second. Sur ce dernier échantillon, si la valeur de TMR mesurée est modeste, celle-ci témoigne d'une réponse magnétique en fonction de l'angle du champ magnétique appliqué. Toutefois, il est encore trop tôt pour quantifier et pour qualifier ces effets de TAMR. Cet échantillon a montré, aussi et surtout, des signes de la mesure d'une chaîne de spin à l'intérieur d'un dispositif fonctionnel, alors qu'habituellement, ce type de mesure est réservé à la microscopie STM. Grâce à ce type d'échantillon, il devient potentiellement possible d'appliquer les preuves de concepts trouvés par STM sur les chaînes de spin pour concevoir des dispositifs spintroniques solides.

Les mesures de TMR et de TAMR sur ces échantillons ont permis de confirmer, sans équivoque, la viabilité et le potentiel qu'apporte le procédé "billes" dans le domaine de la fabrication de dispositifs spintroniques organiques. Au prix de quelques améliorations, il pourrait se retrouver employé dans de futurs procédés industriels de fabrication de matériels électroniques.

Expériences synchrotron

9.1 Introduction

Ce chapitre est consacré aux expériences utilisant le rayonnement synchrotron. Elles nous ont permis d'approfondir la compréhension du comportement et du fonctionnement des MTJ, qu'elles soient organiques ou non.

9.2 Expériences sur la ligne DEIMOS

9.2.1 Sonder les atomes actifs d'un dispositif spintronique

Initialement, comprendre le fonctionnement d'un dispositif passe par deux phases : d'abord, par une phase de caractérisation des matériaux le composant, ensuite, par l'étude de son comportement¹³⁵⁻¹³⁹. Depuis quelques années, une nouvelle approche a fait son apparition. Son registre concerne des applications allant de la détection de gaz aux technologies de l'information et de l'énergie^{81,140-143}. Elle consiste à réunir les démarches "historiques" en une seule étude dans le but de mieux révéler le lien de causalité entre les propriétés matérielles du dispositif et ses performances. Toutefois, ce lien ne peut être totalement explicite, car ces études *in operando* ne pèsent pas les atomes sondés à leur juste valeur dans le fonctionnement du dispositif, puisque les points chauds à travers lesquels la majorité du courant passe ne sont pas particulièrement pris en compte. Cette étude tente d'aller plus loin en explorant la physique des matériaux du point de vue du fonctionnement du dispositif et en démontrant comment révéler un aperçu de son fonctionnement à l'échelle nanométrique au travers de ses performances macroscopiques. Mesurer le courant d'une MTJ¹⁴⁴ pendant qu'elle absorbe des rayons X permet de lier explicitement ses performances à la présence à son interface de traces d'oxyde de fer. Concurrément, nous observerons comment le fonctionnement de la MTJ est influencé par l'absorption des rayons X. Les résultats ont été publiés dans *Advanced Materials*¹⁴⁵.

9.2.1.1 DEIMOS dispositif expérimental

Préalablement, en vue de réaliser les mesures de magnéto-transport et XAS, un banc électrique mobile, appelé "mFert", a été développé à l'IPCMS. Le banc mFert interconnecté avec l'équipement électronique de la ligne de lumière, se compose d'un Keithley sourcemètre, d'un multiplexeur permettant de mesurer plusieurs échantillons à la chaîne

et d'une carte analogique/digital entrée/sortie (DAQ) reliée à un ordinateur (programme LabView) qui sert à contrôler le banc. Un schéma simplifié du dispositif expérimental est présenté sur la Figure 9.1.

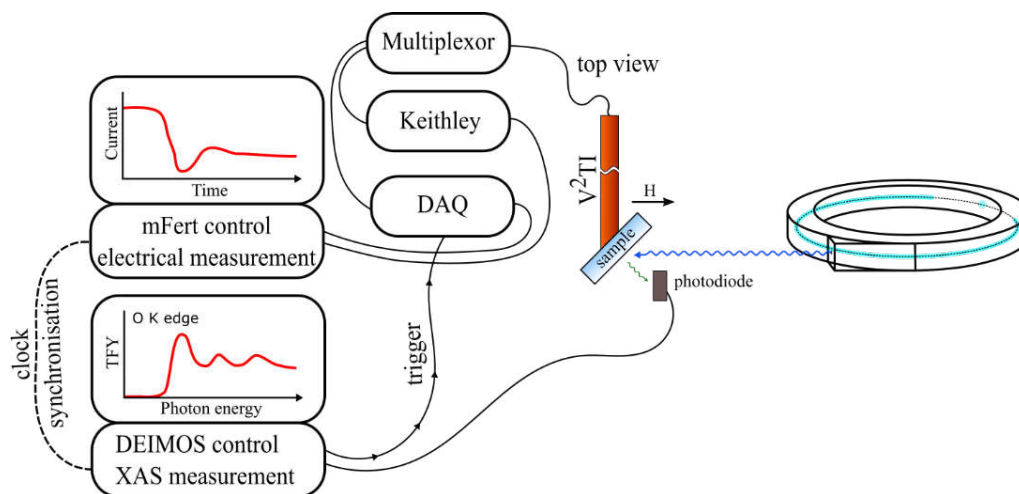


FIGURE 9.1 : Schéma simplifié du dispositif expérimental. Le V^2TI placé en fin de ligne avec l'échantillon permet simultanément de mesurer la résistance des MTJ (mFert) et d'acquérir un spectre XAS (station de contrôle DEIMOS). Les deux mesures sont horodatées, ce qui permet d'examiner le courant en fonction de l'énergie des photons.

Pour intégrer le mFert à la ligne de lumière (qui utilise un environnement Python), la station DEIMOS a été programmée pour déclencher le DAQ du mFert. Pour l'obtention des données de magnéto-transport en fonction de l'énergie, les horloges des ordinateurs du mFert et de la station DEIMOS ont été synchronisées par rapport au compteur du synchrotron SOLEIL grâce à un serveur NTP. Les horodatages sont sauvegardés dans un fichier en faisant apparaître d'un côté, le courant en fonction du temps (mFert) et de l'autre, l'absorption des photons en fonction de leur énergie (DEIMOS). En combinant les horodatages, on peut obtenir simultanément le courant et l'absorption X en fonction de l'énergie des photons.

Le reste des paramètres, c'est-à-dire le faisceau de rayons X, le champ magnétique et la température de l'échantillon, est géré par la station de contrôle DEIMOS.

Chaque échantillon contenant les jonctions est monté dans la chambre MK2T de la ligne sur le V^2TI (cf. Section 5.3.1). La surface de ces échantillons est inclinée à 45° par rapport aux rayons X incidents. Un champ magnétique faible de 0.03 T, mais néanmoins suffisant pour retourner l'aimantation des jonctions de l'état P à AP, a été choisi afin de limiter les effets sur les électrons induits par les rayons X. Ce champ pourrait, en effet, perturber les mesures de TEY. Les photons secondaires émis par l'échantillon sont collectés par une photodiode connectée à un électromètre très sensible. Les spectres XAS sont systématiquement normalisés à l'intensité initiale I_0 . I_0 est mesurée par un autre électromètre situé sur une grille plaquée or avant la fin de la ligne. Les mesures de transport électrique ont été faites en mode quatre pointes avec l'électrode inférieure de la jonction mise à la terre.

9.2.1.2 Alignement de la MTJ avec les rayons X

Étant donné que la taille du faisceau de rayons X est du même ordre de grandeur que la taille des jonctions, une longue étape d'alignement avec le faisceau de rayons X est nécessaire. Pour ce faire, on éclaire la surface de l'échantillon, ligne par ligne, avec les rayons X en déplaçant le V²TI (grâce à des moteurs précis) sur lequel est fixé l'échantillon qui contient les jonctions. Pendant le processus, on enregistre l'absorption en mode TEY en même temps que la position x, y des moteurs. L'énergie des photons est gardée constante à 788 eV, ce qui correspond au seuil L_3 du cobalt. Cette méthode permet d'identifier les différents motifs de l'échantillon et, ainsi, de dessiner une carte de celui-ci où les coordonnées des jonctions peuvent être trouvées. Un exemple de carte est donné dans la Figure 9.2. Les zones en orange correspondent à des zones de forte absorption. Ce fort signal provient des électrodes de CoFeB. Les zones violettes correspondent à des zones où l'absorption est moindre.

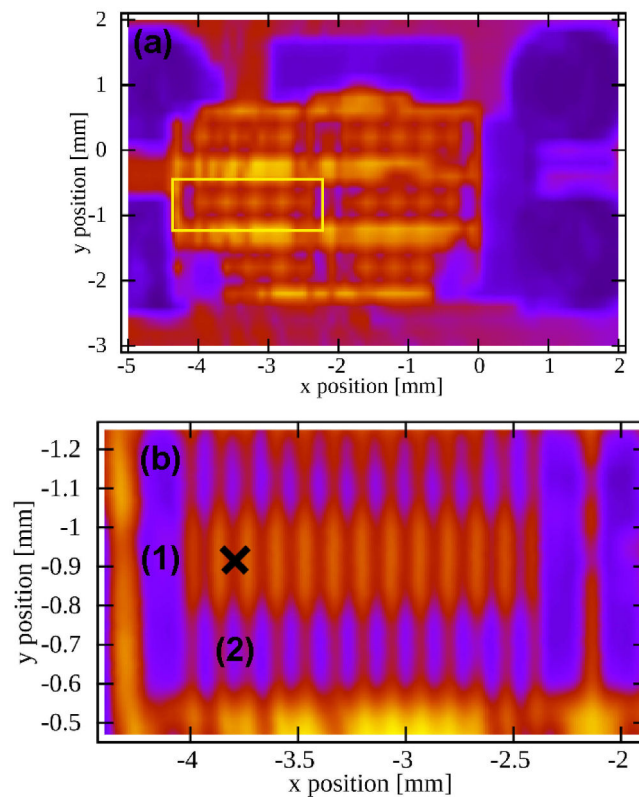


FIGURE 9.2 : Alignement des jonctions avec le faisceau de rayons X. (a) Carte de l'échantillon dans sa globalité (b) Zoom sur une partie d'intérêt de l'échantillon (rectangle jaune) permettant un alignement précis sur une des 12 jonctions présentes. Les zones (1) et (2) correspondent respectivement aux emplacements des contacts inférieur et supérieur de la jonction marquée par le "X" noir.

9.2.1.3 Gestion du bruit

Un aspect important relatif aux mesures de magnéto-transport est la gestion du rapport signal sur bruit. La complexité du dispositif expérimental ainsi que l'environnement électriquement bruyant du Synchrotron font de ces mesures, un défi de tous les instants. N'oublions pas que la couverture des jonctions composée d'Al et d'Au réduit fortement le signal TEY provenant des jonctions et augmente le rapport signal bruit de manière non négligeable. En conséquence, nous avons dû travailler ardemment à réduire ce bruit électronique. Pour commencer, nous avons amélioré la propreté de l'alimentation électrique du mFert par l'utilisation d'un onduleur externe. Un soin particulier a été porté en vue d'éviter les boucles de terre et de renforcer le blindage électromagnétique entre les différents composants du banc mFert. Ces mesures ont permis de réduire le bruit à un niveau remarquable de l'ordre du picoampère. Toutefois, pour réduire encore le bruit, des améliorations peuvent être apportées sur la ligne, comme un blindage des connexions électriques à l'échantillon ou encore une réelle intégration du banc sur la ligne de lumière afin de réduire les distances de câblages entre les équipements.

Les barres d'erreur $\Delta I_{-/+}$ sont obtenues à partir des données lissées $I_{-/+}(E_{\text{ph.}})$ par l'écart-type en fin de scan (593–605 eV). Cette région a été choisie, car elle est la moins influencée par les modifications du magnéto-transport dues à l'absorption des rayons X. Ensuite, les barres d'erreur $\Delta R(E_{\text{ph.}})$ sont calculées à l'aide d'une différentielle exacte de la forme :

$$\Delta R(E_{\text{ph.}}) = \frac{2V(\Delta I_- + \Delta I_+)}{(I_-(E_{\text{ph.}}) - I_+(E_{\text{ph.}}))^2} \quad (9.1)$$

Relevons, au passage, le fait que les barres d'erreur soient plus larges dans le cas des données $R_{\text{AP}}(E_{\text{ph.}})$ de la Figure 9.6 résulte de l'utilisation d'un nombre moindre de scans bruts, ceci en raison d'artéfacts de mesures.

Aussi, le fait de travailler à tension aussi faible que possible assure que le photocourant en tension positive et négative est le même.

9.2.1.4 Synchronisation des mesures de transports

Comme évoqué dans la Section 9.2.1.1, les mesures de transports électroniques traversant les jonctions sont réalisées en faisant varier l'énergie des photons $E_{\text{ph.}}$. En procédant ainsi, on obtient deux enregistrements distincts : le courant en fonction du temps et l'énergie des photons en fonction du temps également. En utilisant la variable commune «temps» qui a été préalablement synchronisée sur le même compteur (Network Time Protocol) et en unifiant les deux mesures, on est capable d'étudier le courant de la MTJ en fonction de l'énergie des photons. Ceci est illustré par la Figure 9.3 où le spectre (a) montre le courant brut traversant la jonction en fonction de l'énergie des rayons X. Les courbes du panneau (b) démontrent comment on peut aussi synchroniser la position des moteurs avec le courant traversant la jonction pour aligner précisément les MTJ avec la source de rayons X. Les oscillations dans le spectre XAS sont dues à la présence des électrodes métalliques, toutes espacées de 180 μm faisant varier l'absorption (cf. Figure 9.2 (b)).

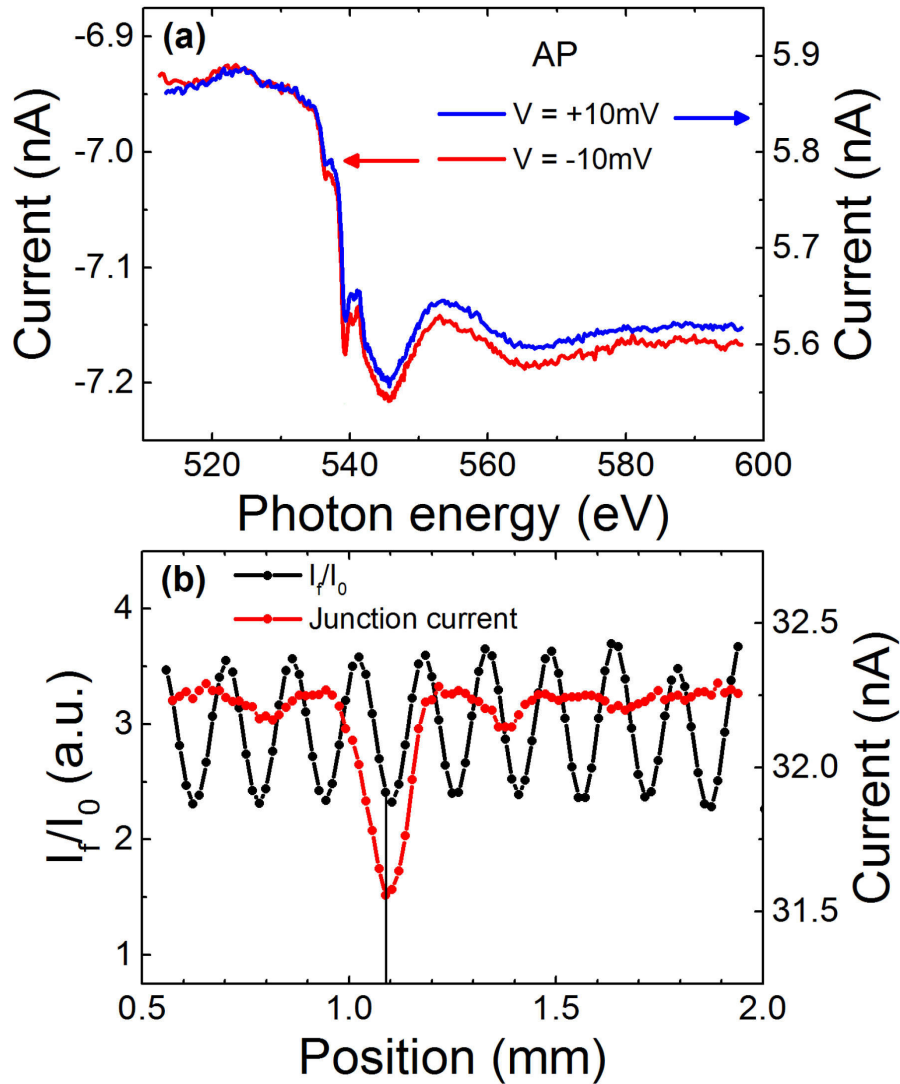


FIGURE 9.3 : Synchronisation des mesures. (a) Courant brut traversant la MTJ en fonction de l'énergie E_{ph} au seuil K de l'oxygène. La polarisation des photons est linéaire verticale et les courbes bleue et rouge correspondent respectivement à une tension appliquée de $+10\text{ mV}$ (droite) et -10 mV (gauche). Remarquons la forte variation de courant commençant à $\sim 535\text{ eV}$ due à la génération d'un photocourant qui est négatif dans les deux cas. (b) Alignement de l'échantillon grâce à la synchronisation de la position des moteurs et du courant traversant la jonction.

Ces mesures montrent que le courant traversant la jonction est directement impacté par le photocourant généré par l'absorption des rayons X au seuil K de l'oxygène. Pour mesurer les modifications de transports électroniques dans le dispositif ou bien pour étudier les structures pré-seuil, il est impératif de s'affranchir de ce photocourant. En partant du fait que la contribution du photocourant est toujours négative, on peut supprimer son impact en notant que la réponse de magnéto-transport des MTJ (CoFeB/MgO/CoFeB) à basse ten-

sion est symétrique¹⁴⁶. Pour ce faire, on acquiert deux courbes de même tension que l'on lisse et moyenne pour réduire le niveau de bruit et l'on répète l'opération pour le signe de tension opposé. On utilise alors la relation (9.2) pour supprimer le photocourant :

$$R(E_{\text{ph.}}) = \frac{2V}{I_+(E_{\text{ph.}}) - I_-(E_{\text{ph.}})} \quad (9.2)$$

où V est la valeur absolue de la tension et $I_{+(-)}(E_{\text{ph.}})$ correspondent au courant dépendant de l'énergie des photons, lesquels traversent la MTJ, pour les tensions positive et négative. Ceci permet d'isoler les effets provenant purement des modifications électroniques des jonctions tout en supprimant la contribution du photocourant du dispositif.

9.2.1.5 Mesures XAS et magnéto-transport conjuguées

Dans les échantillons contenant les jonctions, l'oxygène est présent à divers endroits, dans la barrière de MgO bien sûr, mais pas seulement. On le retrouve également sous forme d'oxyde de Fer interfacial dans le substrat de verre, ainsi que dans la couche d'isolant technologique de SiO₂ qui isole les électrodes. Il est également aussi possible de le trouver sous forme de traces sur le flanc des jonctions, car au cours du processus de gravure, les jonctions sont exposées à l'air. Comme le faisceau X est plus grand que les jonctions (80 μm contre 20 μm de diamètre), toutes les contributions de l'oxygène sont prises en compte (Figure 9.5 A et E). En conséquence, nous avons mesuré séparément les spectres XAS d'un échantillon "MgO" de composition Verre//Ta(5)/Co(10)/IrMn(7.5)/CoFeB(4)/MgO(2.5) et d'un second "SiO₂" de composition Verre//SiO₂(150) (les nombres indiquent l'épaisseur en nanomètres). Les spectres de références obtenus sont présentés dans la Figure 9.4 et correspondent dans le cas de l'échantillon "SiO₂" à l'encapsulation des jonctions par le SiO₂ technologique et dans le cas de l'échantillon "MgO", à la barrière tunnel des jonctions (Figure 9.5 B et C).

La région pré-seuil - c'est-à-dire la région comprise entre 537 eV et 541 eV au seuil K de l'oxygène (qui atteint un maximum à 543.5 eV) - révèle l'environnement chimique des atomes d'oxygène de l'échantillon. La position des pré-pics de cette région est identifiée à partir de la littérature^{138,147-149} par rapport à la position relative du seuil (pic principal à 543.5 eV). Ces pics correspondent aux bandes polarisées en symétries et en spin de l'oxyde de fer avec un écartement de paramètres de champ cristallin de 1.4 eV entre les symétries Δ_1 et Δ_5 et 3.6 eV entre les états de spin \uparrow et \downarrow ¹³⁵. Recuire l'échantillon diminue, de manière drastique, l'intensité des pics d'oxyde de fer, notamment en ce qui concerne le pic de symétrie Δ_1 à ~539 eV. La diminution de ces pics indique une réduction du nombre de liaisons Fe-O à l'interface fermant ainsi un canal de transmission et augmentant la TMR¹⁵⁰.

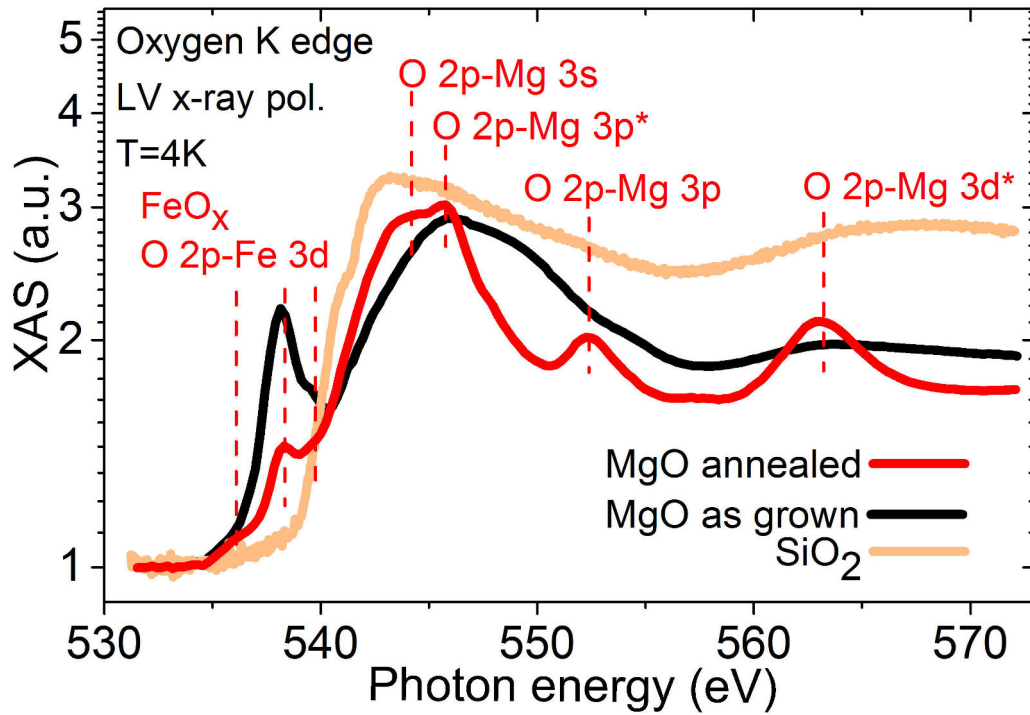


FIGURE 9.4 : Spectres XAS de références. Spectres XAS au seuil K de l'oxygène d'échantillons non lithographiés de SiO_2 (ligne rose pâle) et MgO recuits 1 h à 300°C (ligne rouge) et non recuits (ligne noire). Les positions des différents pics ont été identifiées, notamment à partir des références 138 et 147. Elles reflètent les transitions des électrons de cœur $1s$ de l'oxygène vers les états finaux indiqués en rouge.

Cependant, dans l'absolu, les mesures spectroscopiques décrites ci-dessus ne permettent pas de créer un lien direct avec le magnéto-transport. Premièrement, les données XAS acquises ne permettent pas d'affirmer que l'oxyde de fer interfacial intervient dans le magnéto-transport, mais seulement que le recuit le réduit en quantité. En second, seule une fraction des atomes des jonctions participe au magnéto-transport. En effet, on peut supposer de façon raisonnable que le courant traversant la barrière tunnel de la jonction, dans sa grande majorité, est conduit par les imperfections atomiques structurales qui réduisent localement la hauteur de la barrière^{146,151,152} (Figure 9.5 F). Pour confirmer la présence de ces points chauds ou "hotspots", nous avons conduit une étude (*ex situ*) sur un échantillon représentatif par "conducting tip atomic force microscopy" (CT-AFM) sur une portion de $1\ \mu\text{m}^2$ de barrière (Figure 9.5 D). Cette étude révèle clairement la présence de pics de conduction dispersés aléatoirement à la surface de la barrière tunnel et conforte l'assumption précédemment faite.

Plutôt que mesurer uniquement la TFY ou la TEY comme dans une expérience *in operando* conventionnelle^{141,142}, nous nous sommes concentrés uniquement sur ces "hotspots" en mesurant le courant traversant une MTJ pendant que ses atomes d'oxygène absorbent des rayons X (comparaison dans la Figure 9.5 E et F). Comme décrit dans la Section 9.2.1.4, l'absorption de rayons X génère un photocourant que nous avons éliminé à

l'aide de l'équation (9.2). La Figure 9.6 reprend le spectre de référence issu de la Figure 9.4. Il est mis en relation avec les mesures de magnéto-transport et de TMR de la jonction, de façon à pouvoir distinguer aisément les effets des rayons X sur la MTJ. Les panneaux (b) et (c) de la Figure 9.6 présentent la résistance de la jonction mesurée à 20 K et à 10 mV pour la configuration des électrodes parallèle (P) et antiparallèle (AP). Ces configurations sondent respectivement la transmission dominante des électrons de symétries Δ_1 et Δ_5 ^{144,153}.

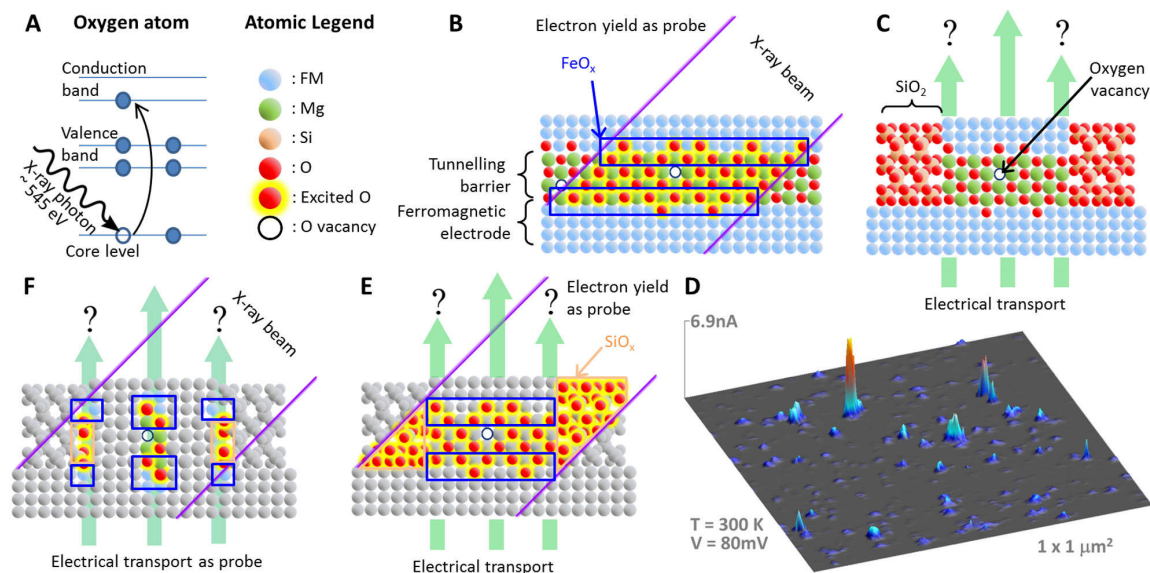


FIGURE 9.5 : Sonder seulement les atomes participant au transport par XAS.

(A) Absorption sélective d'un rayonnement X d'une espèce atomique, ici l'oxygène (~ 545 eV) lorsque l'énergie égale celle de la structure électronique des atomes. (B) Schéma d'un échantillon de structure FM/MgO/FM. L'XAS au seuil K de l'oxygène excite ces atomes et utilise le TEY comme sonde. (C) Schéma d'une MTJ en fonctionnement encapsulée dans du SiO_2 . Les défauts, comme les lacunes d'oxygène, réduisent localement la hauteur de barrière et canalisent le courant. (D) Carte CT-AFM d'un échantillon représentatif montrant les pics de courant correspondant aux défauts de la barrière. (E) Expérience standard XAS d'une MTJ en fonctionnement révélant la présence de points chauds nanoscopiques. (F) En combinant le courant de la MTJ comme sonde avec l'XAS, on sonde seulement les atomes d'oxygène qui sont importants pour le transport. Les rectangles de coloris bleu et saumon indiquent les éventuelles traces d'oxyde de fer ou de silicium qui pourraient apparaître dans la région pré-seuil du spectre TEY.

Intéressons-nous maintenant à la région pré-seuil des différents spectres de la Figure 9.6. Lorsque l'on "adresse" les états vides Δ_1^\downarrow et Δ_5^\downarrow de l'oxyde de fer interfacial indiqués par les lignes bleues, on observe une diminution de la résistance dans l'état magnétique parallèle de la jonction. Si la diminution de résistance dans le cas des états Δ_5^\downarrow se fait discrète (inclusive

dans les barres d'erreur), celle induite par les états Δ_1^\downarrow est indiscutable. Ce contraste peut s'expliquer par la différence d'atténuation dans la transmission des électrons lorsqu'ils traversent la barrière de MgO en fonction de leur symétrie. Cet effet de filtrage en symétrie est bien plus important pour les électrons de symétrie Δ_5 que pour les électrons Δ_1 ¹⁵⁴ d'où une diminution également bien plus importante dans le canal de transmission Δ_1^\downarrow . Ces diminutions de résistance prouvent qu'en dépit de l'amenuisement de l'oxyde de fer par le recuit, celui-ci est toujours présent aux interfaces et joue un rôle dans le transport en limitant la TMR du dispositif. Le fait que le canal de transmission dominant Δ_5 dans R_{AP} soit à peine affecté par la photo-excitation des états Δ_5^\downarrow n'est pas non plus surprenant, car il n'y a pas d'états disponibles dans la contre-électrode ou, en d'autres termes, tous les états de spin \uparrow correspondants sont occupés.

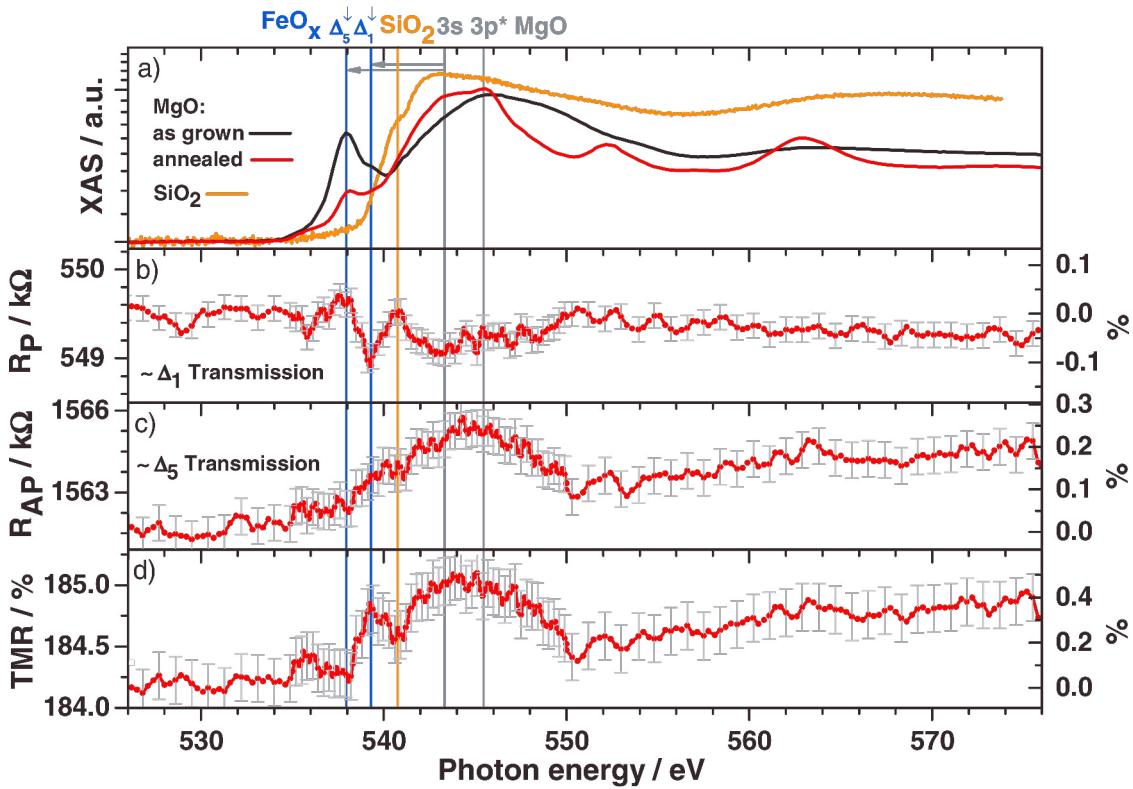


FIGURE 9.6 : Mesures XAS combinées aux mesures de magnéto-transports. (a) Spectres de référence (cf. Figure 9.4) Notez la réduction des pics correspondant aux liaisons FeO_x avec le recuit. (b) et (c) Résistance respectivement des états P et AP de l'aimantation de la jonction en fonction de l'énergie des photons (mesures faites à 20 K et à 10 mV). (d) TMR résultante des mesures issues de (b) et (c) après suppression du photocourant. L'échelle à droite de la figure représente l'écart par rapport à la ligne de base prise avant le seuil.

Une autre information importante que l'on peut retirer de ces spectres est la preuve que l'encapsulation au SiO₂ joue, au pire, un rôle négligeable sur le transport. En effet, si l'on se penche sur le spectre XAS correspondant au SiO₂ dans le panneau (a) de la Figure 9.6 ainsi que sur la résistance des configurations magnétiques P et AP de la jonction (panneaux (b) et (c)), on ne trouve qu'un très faible écart des courbes (dans les barres d'erreur) par rapport au bruit de fond lorsque que l'on adresse les liaisons Si-O. L'environnement chimique des piliers des MTJ ne peut, en conséquence, être tenu responsable des performances du dispositif et le SiO₂ joue bien son rôle d'isolant en évitant tout court-circuit de la jonction.

Cette nouvelle approche dans l'étude de dispositifs électroniques permet de différencier des effets qui pourraient être mal interprétés, si l'on se fie uniquement aux spectres XAS. Par exemple, dans notre cas, même en dépit de l'élimination de l'oxyde de fer interfacial par le recuit, notre expérience consistant à combiner les mesures XAS et de transports permet de démontrer nettement que l'oxyde de fer est toujours présent aux interfaces et que, c'est lui, qui limite la TMR de notre dispositif.

Discutons, à présent, de l'impact des photons X sur le fonctionnement du dispositif. En atteignant le seuil d'absorption K de 530 à 545 eV, R_P est peu affecté avec une diminution de seulement 0.02 à 0.1 % maximum, comparé à son homologue R_{AP} , lequel augmente de 0.2 %. Si l'on rapporte cela à la TMR de nos jonctions qui atteint $\sim 180\%$ à $T = 20\text{ K}$, on obtient une augmentation de TMR de $\sim 0.5\%$ (cf. Figure 9.6). Pour comprendre ces effets, des simulations de la "complex band structure" (CBS)¹⁵³ du MgO ont été menées par notre groupe (cf. Figure 9.7). L'approximation utilisée, appelée approche $Z + 1$ ^{155,156}, est largement reconnue pour simuler, de manière pertinente, la structure électronique d'atomes absorbant des rayons X, en plaçant un électron additionnel dans la bande de conduction pour mimer l'état excité (dans notre cas, le MgO). Pour modéliser cet électron supplémentaire, en première approche, on remplace les atomes d'oxygène du MgO par un atome de fluor. Ainsi, le MgO excité est simulé par le composé théorique MgF.

Comme attendu, la largeur de bande interdite augmente pour l'état excité. Cette conséquence peut avoir pour effet d'augmenter de manière artificielle l'amplitude des boucles de la CBS. À l'énergie correspondant au niveau de Fermi des MTJ, on note une augmentation conséquente du coefficient d'atténuation du courant tunnel κ_5 en comparaison avec l'augmentation plus réduite de κ_1 , augmentations qui correspondent respectivement aux électrons de symétries Δ_5 et Δ_1 . En modélisant la résistance de la MTJ par l'équation suivante $R = R_0 e^{-\kappa d}$ où R_0 représente la résistance à l'état fondamental, R la résistance à l'état excité et d l'épaisseur de la barrière, les variations absolues des coefficients $\delta\kappa_1 = -0.05$ et $\delta\kappa_5 = -0.15$ mènent à un impact trois fois plus petit sur R_P que sur R_{AP} (inférieur au bruit expérimental de R_P). Ceci conforte nos observations expérimentales, puisque l'on observe une augmentation mesurable de R_{AP} (dominé par les électrons Δ_5) et un impact bien moindre sur R_P (dominé par les électrons Δ_1).

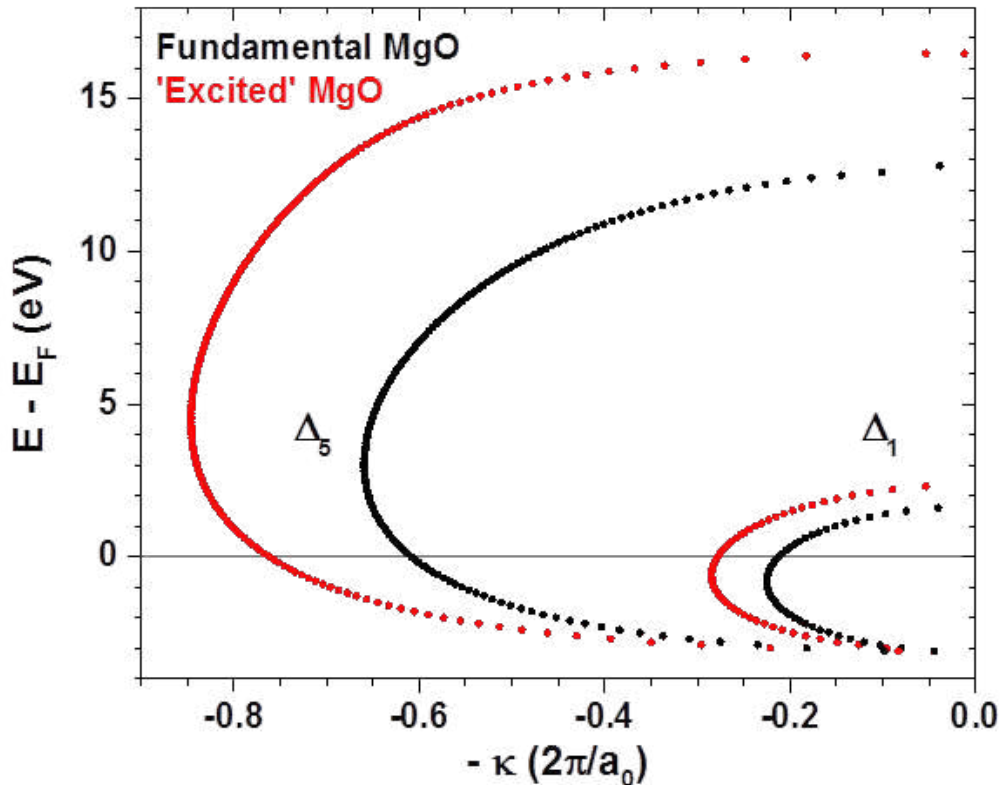


FIGURE 9.7 : Calcul de la "complex band structure" du MgO. "Complex band structure" (CBS) du MgO calculée à partir de la méthode $Z + 1$. Les boucles noires et rouges correspondent respectivement à la CBS du MgO à l'état fondamental et à l'état excité qui est simulé par le composé MgF. Cette méthode peut agrandir artificiellement la largeur de la bande interdite et l'amplitude des boucles. Néanmoins, nous observons une augmentation de κ_5 beaucoup plus large que pour κ_1 . Ceci confirme quantitativement les tendances observées dans R_P et R_{AP} de la Figure 9.6.

9.3 Conclusions

Pour conclure à propos de ces mesures, nous avons mené une expérience *in operando* d'un genre nouveau dans le but d'étudier un dispositif spintronique du point de vue de son fonctionnement.

L'idée a été de mesurer le courant de sortie du dispositif (MTJ) pendant que celui-ci absorbait des rayons X. Ceci nous a permis de concentrer l'étude sur cette fraction d'atome responsable du fonctionnement du dispositif. Grâce à cette technique, il est possible de supprimer les limitations de causalités ou de réduire l'importance accordée à l'utilisation d'un spectre XAS seul. Nous avons pu observer, de manière directe, que la TMR de notre jonction est expérimentalement limitée par les traces (nanoportions) d'oxyde de fer présent aux points chauds des interfaces en liant un spectre XAS aux mesures de transports. Cette

observation est expliquée par la diminution de la résistance dans l'état d'aimantation P de la jonction aux énergies correspondant aux liaisons FeO_x que nous avons attribuées aux photoélectrons de symétries Δ_1^\downarrow et Δ_5^\downarrow . La différence d'intensité de ces diminutions a été expliquée par le filtrage électronique en symétries lorsque les électrons de symétries Δ_1 et Δ_5 traversent le MgO. Le fait que le courant reste inchangé dans l'état AP lorsque que l'on adresse les énergies de liaisons du FeO_x avec les électrons de symétrie Δ_5^\downarrow , est normal, car les états de spin \uparrow correspondants sont pleins.

Pour confirmer nos observations expérimentales, notre groupe a mené des simulations sur la "complex band structure" du MgO. Ces simulations ont permis de confirmer les différences d'augmentation des résistances R_P et R_{AP} au seuil d'absorption K de l'oxygène. En effet, R_{AP} augmente fortement sur cette plage d'énergie, alors que R_P reste plus ou moins au même niveau. L'explication donnée a été de comparer le MgO dans son état fondamental et excité (simulé par le composé MgF), tout en considérant les coefficients d'absorption κ correspondant aux symétries électroniques Δ_1 et Δ_5 . Le résultat de la simulation a montré un impact trois fois moins important sur R_P que sur R_{AP} , ce qui correspond quantitativement à nos observations.

Cette approche ouvre la voie à de nouvelles expériences concises, puisque que l'on peut maintenant étudier spécifiquement les atomes impliqués dans le fonctionnement d'un dispositif électronique, même lorsque ceux-ci sont largement minoritaires dans leur environnement. Ceci permet d'avoir une vue microscopique directe du fonctionnement du dispositif sans devoir passer par de nombreuses mesures d'essais et assomptions hasardeuses.

9.4 Expériences sur la ligne CASSIOPEE

9.4.1 Interfaces hybrides métal/organique

Dans l'optique de poursuivre les travaux sur le couplage d'échange menés par notre groupe^{97,98,157,158} dans les systèmes de références Cu(100)//Co/Cu/Co/MnPc et Cu(100)//Co/Cu/MnPc présentés dans la Figure 9.8, des expériences supplémentaires ont été menées sur la ligne CASSIOPEE du synchrotron Soleil. Les techniques et les caractéristiques relatives à cette ligne sont présentées respectivement dans la Section 4.4 et la Section 5.3.2.

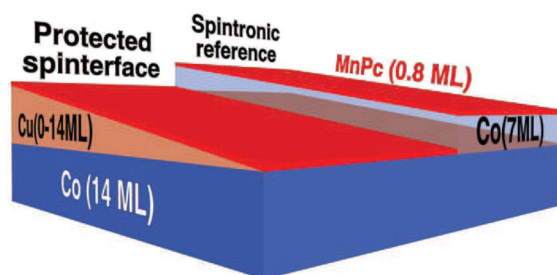


FIGURE 9.8 : Schéma des échantillons. Échantillons étudiés lors de précédentes mesures au Synchrotron. Notez l'épaisseur variable de la couche de Cu (de 0 à 14 ML).

Pour ces expériences, la croissance des échantillons est faite *in situ* dans la chambre MBE de la ligne (cf. Figure 5.8). À la différence des échantillons décrits dans la Figure 9.8, il ne nous a pas été possible de fabriquer les échantillons avec des couches d'épaisseurs variables. En conséquence, toutes les couches déposées sur les échantillons sont d'épaisseurs uniformes. De plus, comme nous ne disposons uniquement que de deux substrats de Cu(100) pour fabriquer un nouvel échantillon, il est nécessaire de nettoyer l'un des substrats. Ce nettoyage est effectué par pulvérisation d'ions Ar. Il est suivi d'un recuit à 550 °C. Afin de s'assurer du bon décapage des échantillons, un contrôle par spectroscopie Auger est fait par la suite. Après ces étapes, il faut déposer les couches constituant l'échantillon le plus tôt possible, car même sous ultravide, la surface des échantillons est susceptible d'être contaminée, notamment par des résidus de carbone présents dans la chambre. Pour ce faire, on évapore à température ambiante, directement sur le substrat de Cu(100) de tous les échantillons, une base de 15 ML de Co. Pour diminuer la rugosité de la surface, l'échantillon est ensuite recuit à une température de 100 °C pendant 10 min. S'ensuit le dépôt de la couche de l'espaceur de Cu. Pour cette étude, nous avons utilisé plusieurs épaisseurs de Cu allant de 1.3 à 10 ML. La vitesse d'évaporation de l'épaisseur des films de Cu a été calibrée en observant les oscillations du RHEED pendant un dépôt de Cu sur le monocristal de Cu. Enfin, les molécules de MnPc sont déposées au-dessus du Cu à température ambiante grâce à une cellule de Knudsen spécialement ramenée de l'IPCMS. Des mesures STM non présentées dans ce manuscrit, ont démontré que les molécules de MnPc, déposées de cette façon, restent intactes à la surface du Cu(001).

La géométrie du dispositif expérimental pour ces expériences de photoémission est décrite dans la Figure 5.9 de la Section 5.3.2.

Une bonne couverture de la couche de base de Co par le Cu est de toute première importance. C'est pour cette raison que des mesures complémentaires de spectrométrie par faisceaux d'ions ont été effectuées au laboratoire IS2M, situé à Mulhouse. Cette technique de surface très sensible a permis de démontrer qu'à partir d'une épaisseur de Cu de 1.3 ML, la couche de Co est entièrement couverte, mais que 10 % du signal sont toujours visibles à une monocouche (cf. Figure 9.9). Ceci veut dire qu'un contact direct entre les molécules de MnPc et de la couche de Co inférieure est exclu lorsque 1.3 ML ou plus de Cu sont déposés.

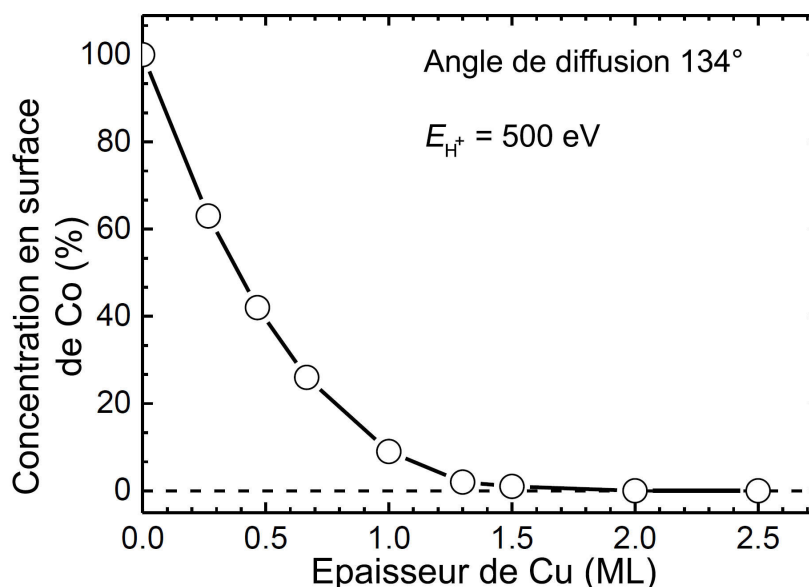


FIGURE 9.9 : Spectrométrie par faisceau d'ions dans le système Cu(100)//Co(15 ML)/Cu(x ML). Détermination de l'épaisseur minimum de l'espaceur de Cu à déposer pour éviter tout contact direct des molécules avec le Co. Mesures effectuées par l'utilisation d'ions H^+ avec une énergie de 500 eV et un angle de diffusion de 134°.

9.5 État de puits quantique (QWS)

Pour bien saisir les résultats des expériences sur CASSIOPÉE, les trois sections suivantes exposent quelques rappels sur ce qu'est un état de puits quantique ainsi qu'un état de l'art sommaire de leur condition lorsqu'ils sont trouvés dans des systèmes comparables aux nôtres.

9.5.1 Définition d'un état de puits quantique

Un état de puits quantique ou "quantum-well state" (QWS) correspond au confinement dans un environnement à deux dimensions, de particules quantiques, comme les électrons, usuellement capables de se déplacer dans un espace à trois dimensions. Les effets de confinements quantiques apparaissent quand l'épaisseur du puits quantique est comparable à la longueur d'onde de Broglie des particules quantiques (cf. Figure 9.10).

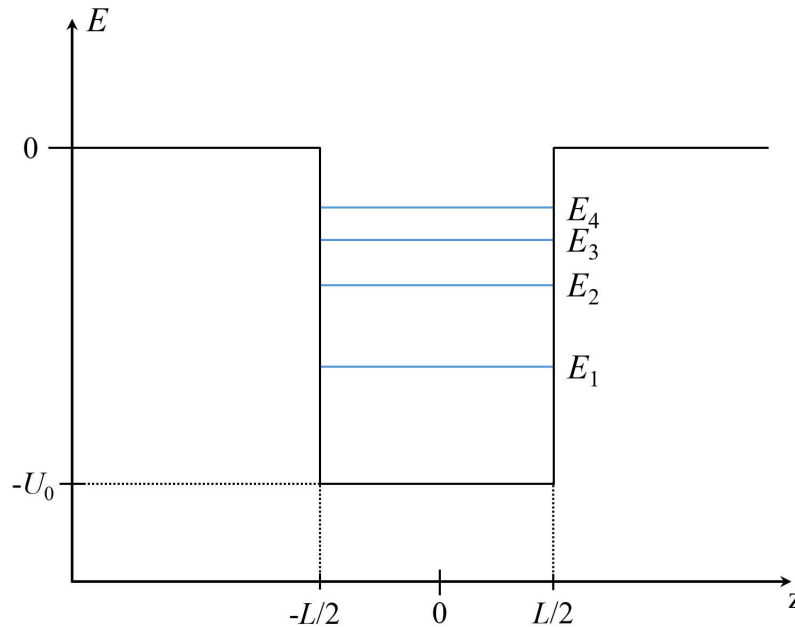


FIGURE 9.10 : Puits quantique. Discrétisation des niveaux d'énergies d'une particule piégée dans un puits quantique de profondeur U_0 et de largeur L .

9.5.2 Perturbations des QWS

Les QWS sont logiquement très sensibles à l'épaisseur des films dans lesquels ils apparaissent et sont connus pour avoir une influence sur différentes quantités physiques, comme l'énergie de surface¹⁵⁹, la stabilité thermique¹⁶⁰, le travail de sortie¹⁶¹, la conductivité électrique¹⁶² et l'adsorption de surface^{163,164}. Les QWS peuvent devenir dépendants en spin si l'on considère des couches ferromagnétiques. Cette dépendance en spin est en particulier responsable du comportement oscillatoire du couplage d'échange indirect ayant lieu entre les deux électrodes ferromagnétiques des MTJ¹⁶⁵, de la réponse magnéto-optique¹⁶⁶, du moment magnétique induit¹⁶⁷, de l'anisotropie magnétique¹⁶⁸ et de la température de Curie¹⁶⁹.

9.5.3 État de l'art des QWS

Bien qu'il existe une littérature conséquente en ce qui concerne les QWS dans les systèmes tels que Cu/Co(001) ou Ag/Fe(001) (voir références^{170,171} et littérature associée),

peu de travaux font référence à l'influence sur les QWS d'une couverture supplémentaire de telles multicouches. Des mesures de spectroscopie à effet tunnel sur les QWS dans du Cu et du Pb ont permis d'étudier le comportement de la résonance de Kondo du Co pour des surcouches de Co^{172,173} et de Mn pour une surcouche moléculaire de Mn-phthalocyanine (MnPc)¹⁷⁴. La résonance de Kondo ne pouvant être vue que pour des molécules ou des atomes isolés, des couvertures très faibles de l'ordre de 0.01 mono-couches (ML) seulement peuvent être étudiées.

Étonnamment, des résultats assez différents ont été obtenus pour des surcouches de Co déposées sur Cu¹⁷² et sur Pb¹⁷³. Bien que la résonance de Kondo des atomes de Co déposés sur Cu montre des modulations oscillatoires de leurs largeurs de raies induites par les QWS, les expériences impliquant la présence d'atomes de Co sur du Pb témoignent de la destruction des QWS. D'autre part, les QWS dans les couches de Pb ne sont pas détruites par l'adsorption des molécules de MnPc, comme le prouve la présence de fortes modulations des largeurs de raies dans la résonance de Kondo de Mn¹⁷⁴.

9.6 Polarisation en spin du système Cu//Co/Cu/MnPc

Les mesures SR-PES obtenues pour chaque couche constituant notre système d'étude, à savoir Cu(100)//Co(15 ML)/Cu(2.7 ML)/MnPc(0.8 ML) sont présentées dans la Figure 9.11. La procédure de soustraction utilisée pour l'obtention de la Figure 9.13 et de la Figure 9.14 ne sera pas détaillée dans ce manuscrit, mais est décrite en détail dans les références^{10,12,97}. Les informations révélées par ces courbes sont très intéressantes.

En premier lieu, la Figure 9.11(a) qui présente la polarisation en spin du système Cu(100)//Co(15 ML) montre une forte polarisation en spin de signe négatif proche du niveau de Fermi. Cette polarisation provient, bien évidemment, du caractère ferromagnétique du Co. C'est elle qui nous servira de référence pour les comparaisons suivantes. Dans le panneau (b) de la même figure qui présente, cette fois, le système Cu(100)//Co(15 ML)/Cu(2.7 ML), on remarque une forte atténuation de la polarisation de spin générale.

Cette atténuation était attendue. Elle est principalement due au libre parcours moyen des électrons dans le Cu. Notez également l'apparition d'un pic commençant à environ 2 eV d'énergie de liaison. Ce pic est attribué aux électrons 3*d* de la bande de valence du Cu. Enfin, le panneau (c) présente la polarisation après dépôt d'une couche de 0.8 ML de MnPc. Si la polarisation du système diminue encore de manière significative, deux nouvelles composantes ressortent par rapport au cas précédent. Une première composante indiquée par "IS up" (pour état d'interface de signe positif) apparaît à 0.3 eV pour les électrons de spin ↑ et une seconde à 0.8 eV "IS down" pour les électrons de spin ↓ (flèche bleue). L'amplitude, la forme et, en particulier, l'opposition en signe de ces composantes ne peuvent être expliquées par une simple atténuation du signal provenant du Co induit par la couverture de Cu et de MnPc. Elles sont la manifestation résultante d'une hybridation d'interface des molécules.

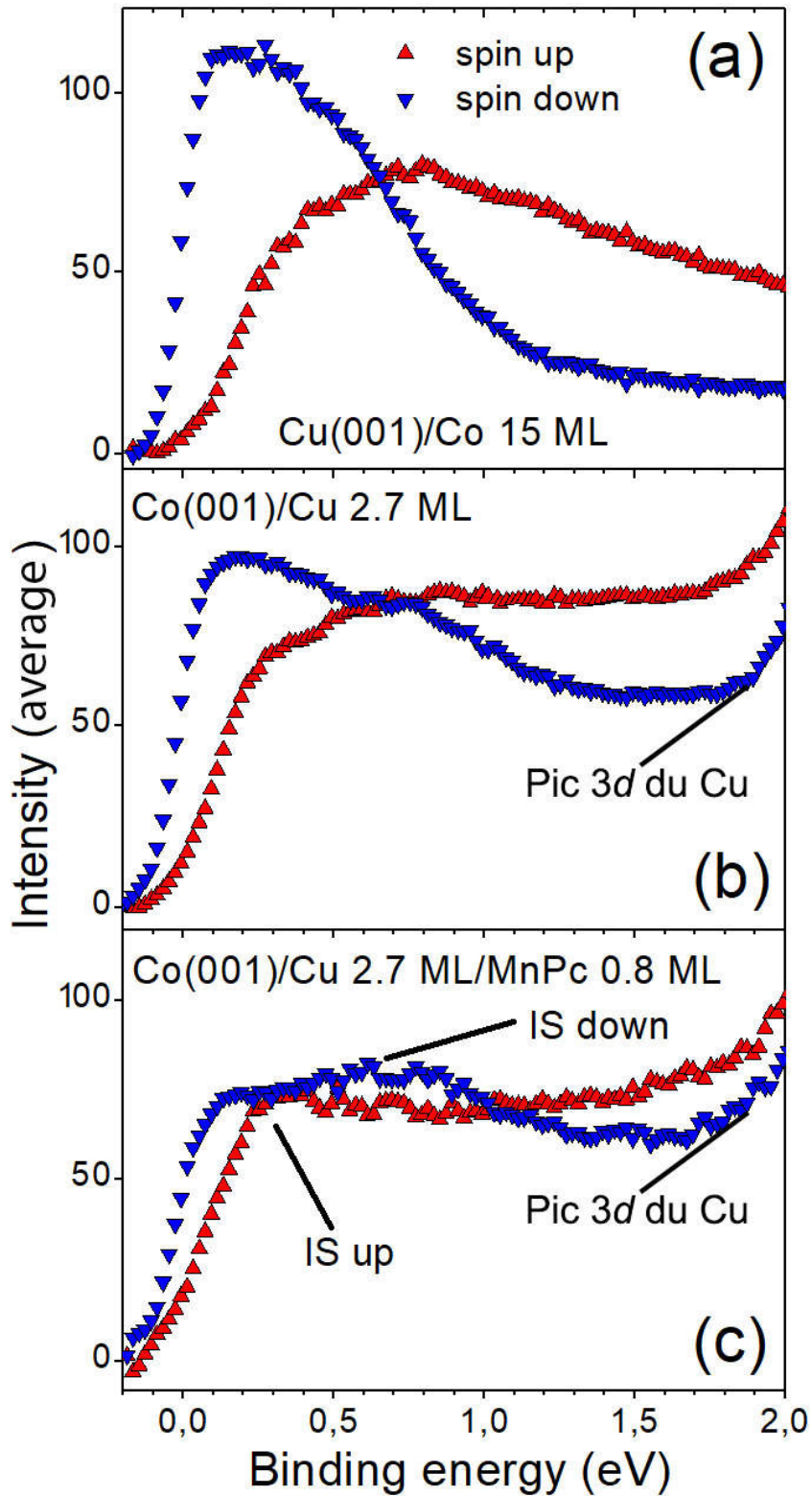


FIGURE 9.11 : Signal SR-PES du système Co/Cu/MnPc avec chaque étape de fabrication. (a) Cu(001)/Co 15 ML, (b) Cu(001)/Co/Cu 2.7 ML et (c) Cu(001)/Co/Cu/MnPc 0.8 ML. Les structures caractéristiques dues à la couverture de MnPc qui apparaissent sont marquées dans (c) avec "IS up" qui désigne l'état d'interface positif et "IS down", l'état d'interface de signe négatif.

La Figure 9.12 reprend les spectres précédents pour les trois systèmes et en extrait le pourcentage de polarisation. On y retrouve bien les deux composantes situées à 0.3 et 0.8 eV indiquées par les flèches, alors que la composante commençant à 2 eV n'est plus visible, preuve que cette composante provient des états électroniques non polarisés du Cu.

Les données de l'insert de la Figure 9.12 sont particulièrement convaincantes. Ici, nous sommes capables d'observer un changement clair du signe de la polarisation à la position en énergie de l'état d'interface, c'est-à-dire à environ 0.3 eV. Une telle situation n'est seulement possible que si l'état d'interface est hautement positivement polarisé et ne peut être, en aucun cas, expliqué par l'apparition d'un état d'interface non polarisé.

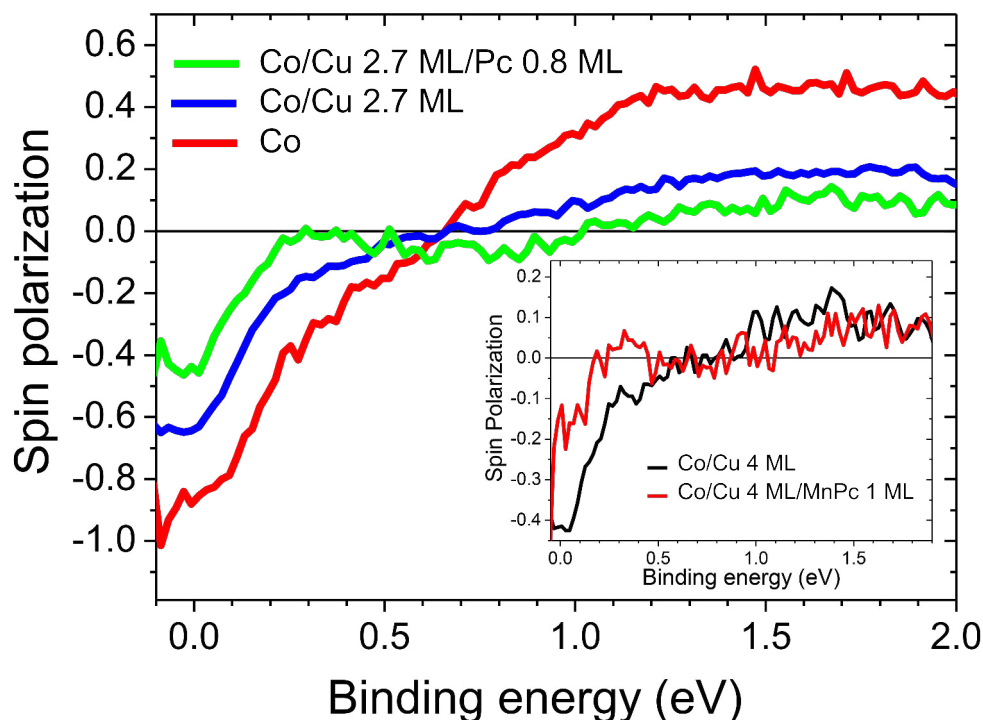


FIGURE 9.12 : Pourcentage de polarisation pour les différents systèmes. Polarisation en spin à température ambiante en fonction de l'énergie de liaison du film de Co (ligne rouge), du film de Co/Cu 2.7 ML (ligne bleue) et du système précédent couvert par 0.8 ML de MnPc (ligne verte). L'insert présente la polarisation vs l'énergie de liaison d'un film de Co/Cu 4 ML (ligne noire), couvert ensuite par 1 ML de MnPc (ligne rouge).

9.6.1 Interface Cu/MnPc

Pour étudier plus en détail la polarisation en spin de l'interface Cu/MnPc, les courbes présentées précédemment ont été remaniées. Ces résultats sont montrés dans la Figure 9.13. Le panneau (a) de cette figure présente la polarisation en spin de l'interface Cu(2 ML)/MnPc(1 ML) obtenue après soustraction du spectre de référence normalisé de la Figure 9.11(b). Près du niveau de Fermi, la polarisation en spin de l'interface est for-

tement positive avec un maximum d'intensité se situant à 0.3 eV. Cette polarisation est de signe opposé pur à ces énergies et change de signe à environ à 0.5 eV pour arriver à un maximum d'intensité situé entre 0.8 et 0.9 eV d'énergie de liaison. Ensuite, l'augmentation de l'intensité du signal vers les plus hautes énergies de liaison est due aux états moléculaires du MnPc^{175,176}. Ces résultats sont étonnants : ils ressemblent étrangement à ceux obtenus lorsque les molécules de MnPc sont directement mises en contact avec la couche inférieure de Co¹⁰. Or, un contact entre les molécules et le Co est, dans notre cas, exclu (cf. Figure 9.9).

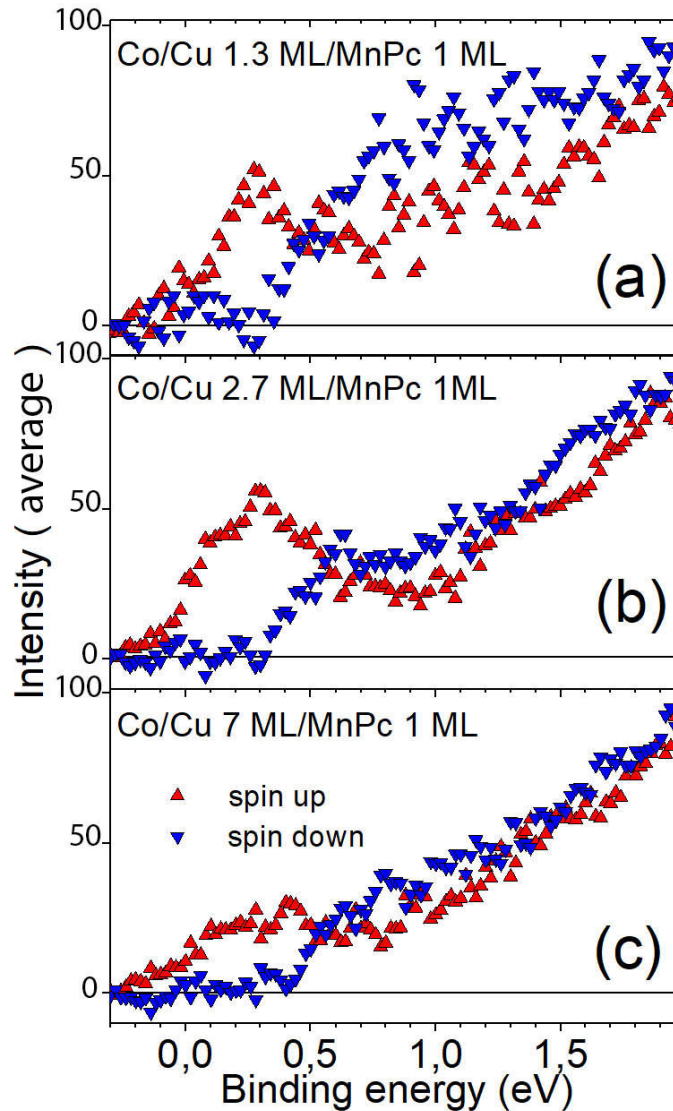


FIGURE 9.13 : Signal SR-PES pour trois systèmes. Courbes de distribution électronique résolue en spin en fonction de l'énergie de liaison après soustraction du spectre de photoémission Co(001)/Cu normalisé à partir du système Co(001)/Cu/MnPc 1 ML à température ambiante.

La Figure 9.14 présente les résultats obtenus pour trois épaisseurs de Cu (1.5, 2 et 3 ML), toutes trois couvertes d'une monocouche de MnPc. Si la dispersion des mesures est beaucoup plus importante par rapport aux autres précédemment présentées, en raison d'un temps d'acquisition plus réduit, elles sont suffisamment précises pour démontrer la présence de la forte polarisation positive trouvée proche du niveau de Fermi dans les autres mesures. Dans la Figure 9.14 pour les épaisseurs de 2 et 3 ML de Cu, cette polarisation dépasse clairement la barre de 0% de polarisation vers des polarisations positives. Rappelons qu'à ces énergies, le signe de la polarisation du système Co/Cu est négatif. Ceci est la preuve définitive de l'effet des molécules sur la polarisation de l'interface. Notez aussi que sur ces spectres, nous retrouvons également les composantes situées à 0.3 et 0.8 eV de la Figure 9.11.

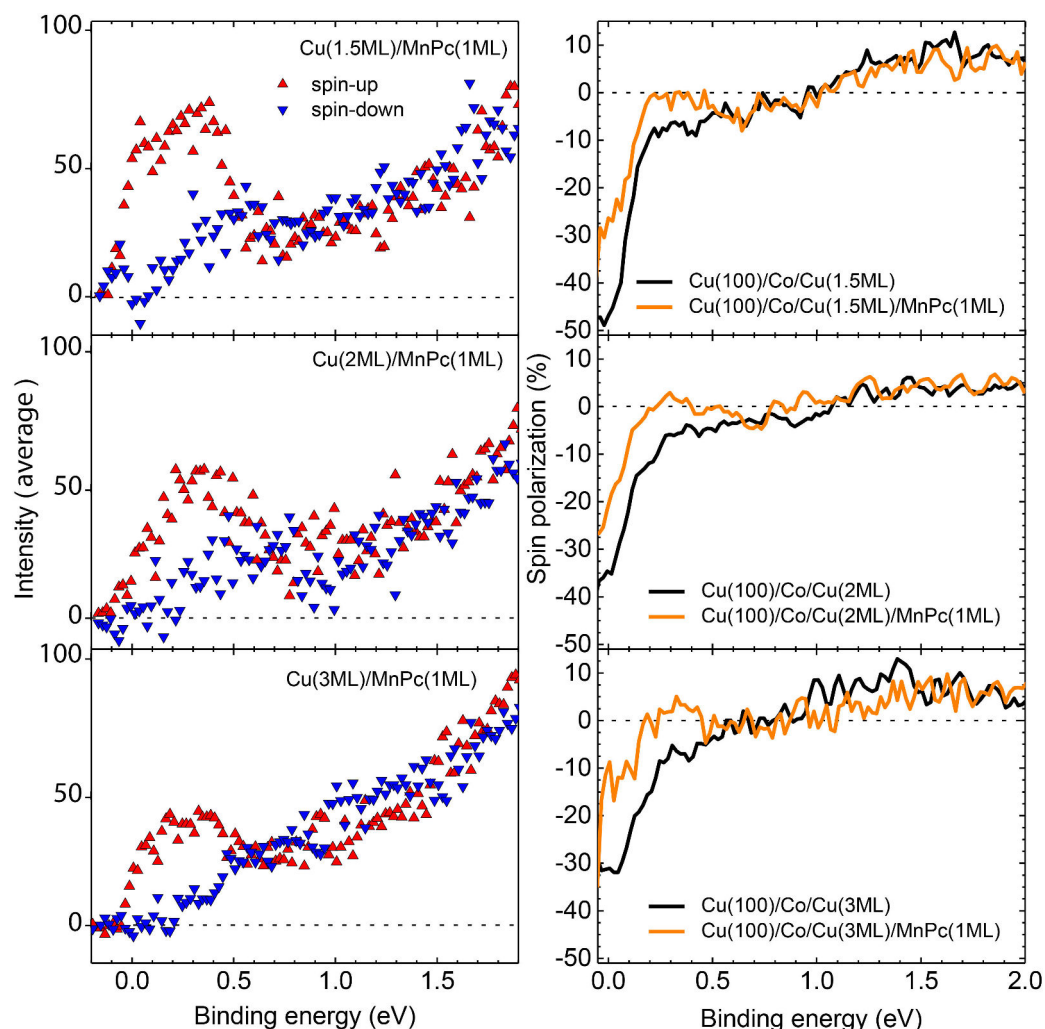


FIGURE 9.14 : Polarisation en spin dans le système $\text{Cu}(x \text{ ML})/\text{MnPc}(1 \text{ ML})$. Les panneaux de gauche présentent l'intensité du signal SR-PES pour les deux canaux de spin à l'interface Cu/MnPc. Les panneaux de droite, le pourcentage de polarisation après soustraction pour les trois épaisseurs de Cu.

La hausse globale de l'intensité du signal est attendue avec l'accroissement de l'épaisseur de Cu à hautes énergies de liaison, puisqu'à ces énergies, comme précisé précédemment, l'intensité du signal est dominée par les états $3d$ non polarisés de la bande de valence du Cu.

En conséquence, quelle est l'origine de ces états d'interface polarisés ? Lorsque les molécules sont directement déposées à la surface d'un ferromagnétique, on pense qu'une hybridation apparaît entre les états $3d$ du ferromagnétique et les états $2p$ du carbone des molécules (cf. ref. ^{177,178}). Cependant, les expériences de photoémissions montrent que dans le cas du Cu, aucun état d proche de l'énergie de Fermi n'est disponible. On serait tenté de conclure qu'une hybridation entre les états moléculaires sp et les états d du Cu n'est pas possible. Mais cette dernière affirmation n'est pas juste. En fait, pour des molécules de C_{60} déposées sur une surface de Cu, une forte hybridation entre les bandes d du Cu et les orbitales p des atomes de C du C_{60} est trouvée dans les calculs *ab initio*. Ces calculs montrent la présence d'états d'interface à l'intérieur du gap ¹⁷⁹ qui dérivent des états d_{z^2} , s et p des paires Cu-C à l'interface qui ont une contribution dominante d . Ces calculs sont confirmés par des expériences de photoémissions ¹⁷⁹.

Mais d'où viennent ces états d'interface ? Nos expériences XMCD sur le même système ¹⁵⁷ ont montré la présence d'un couplage d'échange indirect entre le Co et les molécules de MnPc à travers l'inter-couche de Cu. Le couplage d'échange peut-il être à l'origine de la forte polarisation des états d'interface ? Les calculs *ab initio* corroborés aux mesures XMCD à température ambiante ¹⁵⁷ montrent que le couplage d'échange indirect disparaît lorsque l'inter-couche de Cu dépasse 3 ML. Cependant, la polarisation des états d'interface est observée jusqu'à des épaisseurs de Cu d'au moins 10 ML (cf. Figure 9.15). Ceci prouve clairement que le couplage d'échange indirect ne peut être, à lui tout seul, à l'origine de la polarisation en spin à travers un espaceur de Cu si épais.

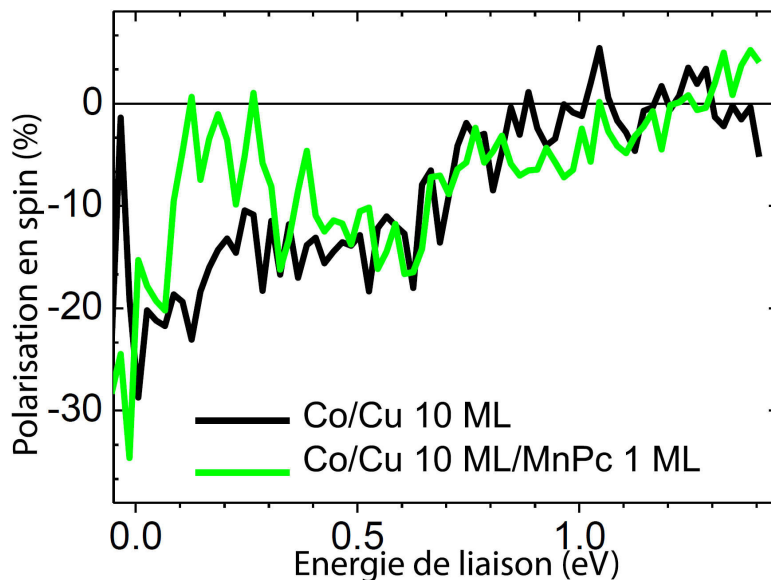


FIGURE 9.15 : Polarisation en spin. Polarisation en spin des systèmes Co/Cu 10 ML (ligne noire) et Co/Cu 10 ML/MnPc 1 ML (ligne verte).

Une autre façon de comprendre la polarisation des états d'interface est de faire intervenir les états de puits quantiques qui sont connus pour apparaître dans l'espaceur de Cu¹⁸⁰.

L'explication des états de puits quantiques est séduisante. En particulier, l'observation que l'interface molécules/Cu exhibe une polarisation assez robuste, pourrait trouver son explication par l'intermédiaire des états de puits quantiques dont l'intensité diminue avec l'augmentation de l'épaisseur de Cu et qui possèdent également une forte polarisation en spin^{180,181}. Si cette explication est tentante, nous avons du mal à concilier l'observation que l'état d'interface polarisé positivement soit trouvé à 0.3 eV d'énergie de liaison, indépendamment de l'épaisseur de Cu, avec le fait que la position en énergie des états de puits quantiques varie fortement avec l'épaisseur de Cu. En fait, les états de puits quantiques sont supposés croiser la position en énergie de 0.3 eV seulement pour les épaisseurs d'une inter-couche de Cu de 4.5 et 9 ML¹⁸². En dessous de 4 ML de Cu, aucun état de puits quantique n'a pu être observé dans la région des basses énergies de liaison.

Une dernière explication pourrait venir d'effets similaires à ceux décrits dans les références^{183,184}. Les transferts de charges ayant lieu à l'interface MnPc/Cu rendent le Cu magnétique en faisant apparaître des états *d* dus à l'énergie de Fermi. Cette polarisation en spin du Cu devrait disparaître rapidement avec l'augmentation de l'épaisseur de Cu, en raison des effets d'écrantage dus aux électrons libres présents dans le métal, jusqu'à retrouver les propriétés du Cu massif.

Pour appuyer cette dernière interprétation, notre groupe a effectué des calculs *ab initio* sur le système Co(3ML)/Cu(3ML)/MnPc (cf. Figure 9.16).

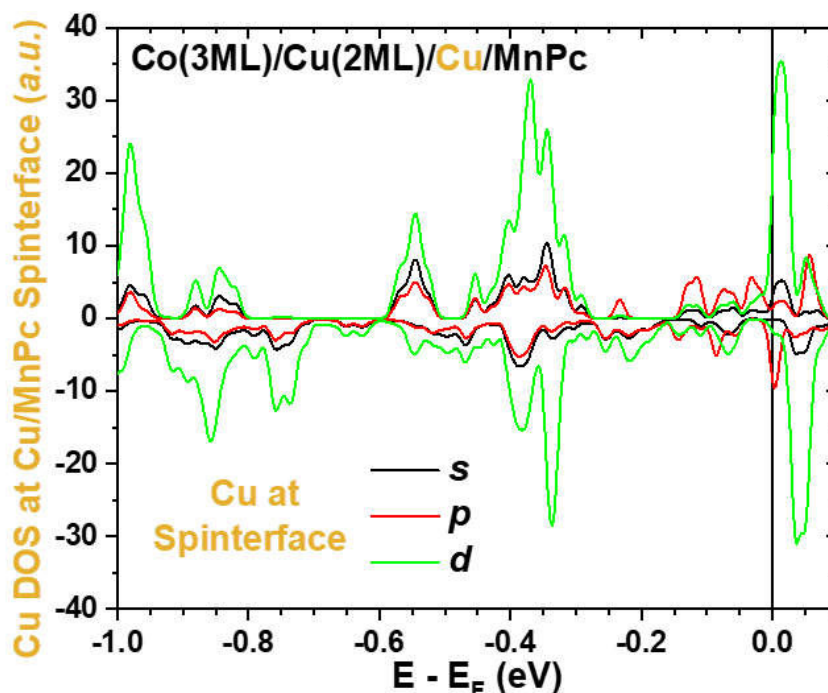


FIGURE 9.16 : Densité d'état à l'interface Cu/MnPc du système Co/Cu/MnPc. Calculs de la densité d'état résolue en spin d'une ML de Cu à l'interface Cu/MnPc du système Co(3ML)/Cu(3ML)/MnPc.

La concordance entre les mesures et ces calculs est respectable. En effet, vers 0.35 eV d'énergie de liaison, une structure clairement positive de la densité d'état est présente. Cette structure est loin de la polarisation de 100 % observée expérimentalement à 0.8 eV. A cette observation, s'ajoute une autre structure fortement négative, cette fois. En plus de cela, une polarisation fortement positive est trouvée directement autour de l'énergie de Fermi.

La Figure 9.17 illustre une carte spatiale résolue en spin de la densité d'état du système Co(3ML)/Cu(3ML)/MnPc pour les électrons d'énergie proche de l'énergie de Fermi. En plus de la partie supérieure de la couche de Cu, toutes les molécules (en particulier leurs atomes de C), sont de façon significative positivement polarisées en spin.

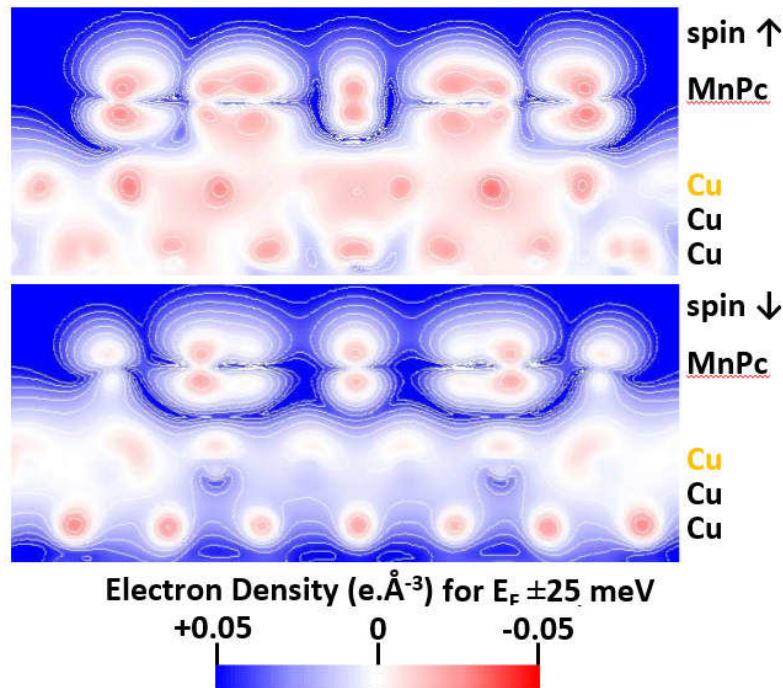


FIGURE 9.17 : Carte spatiale résolue en spin du système Co(3ML)/Cu(3ML)/MnPc. Calculs de la polarisation en spin des atomes du système Co(3ML)/Cu(3ML)/MnPc.

9.7 Conclusions

Notre groupe a déjà mené des mesures^{97,98,157,158} qui ont démontré la forte polarisation d'interface apparaissant, lorsque des molécules organiques de MnPc sont mises en contact avec du Co. La prolongation de ces mesures présentées dans cette section a révélé que cette polarisation persiste, parce que les molécules sont séparées par une couche supplémentaire de Cu. Ceci, même lorsque les molécules ne sont pas en contact direct avec la couche inférieure de Co. Ce résultat pourrait trouver des applications dans la conception de dispositifs spintroniques, car la couche de séparation pourrait potentiellement servir de

protection pour la couche ferromagnétique de Co, lors d'un dépôt de molécules par voie humide, par exemple.

L'autre résultat important et plutôt inattendu qui est ressorti de notre étude, est la forte polarisation de l'interface Cu/MnPc. Cette polarisation positive opposée en signe à celle du Co, lorsque l'on se place proche du niveau de Fermi, doit jouer un rôle de première importance dans le transport en spin du système.

Toutefois, la ressemblance avec les résultats obtenus lorsque les molécules sont en contact direct avec le Co, laisse planer un certain nombre d'interrogations. L'hybridation du Co avec les molécules ne pouvant être expliquée simplement, la nature du couplage de l'échange indirect relevé ici, n'est pour le moment pas bien comprise. En mettant en relation les résultats de la référence¹² qui révèlent clairement l'importance des sites carbonés dans la formation de la "spinterface" dans le système Co/C(amorphe), on est en droit de se demander si la formation de cette interface fortement polarisée ne fait pas partie d'un phénomène plus général uniquement relatif à la présence d'atomes de carbone à l'interface¹².

Si la nature précise des effets reste à comprendre, l'amplitude des composantes qui apparaissent à 0.3 et 0.8 eV (inversion de signe à 0.5 eV) reste, pour le moins, saisissante.

Conclusions et perspectives

Dans la course aux dimensions nanométriques de l'électronique, l'on sait qu'il ne sera pas possible de s'affranchir des limites imposées par la physique. En conséquence, la nécessité de poursuivre sur la voie du progrès et d'offrir ainsi à l'industrie des perspectives nouvelles, notamment en termes de miniaturisation, d'amélioration des performances (densité de stockage, puissance de calculs, etc.), nous contraint à trouver et à explorer de nouvelles voies (cf. Chapitre 1).

Pour répondre à ces attentes, la relève logique de l'électronique actuelle passera nécessairement par des technologies hybrides mêlant matériaux organiques et inorganiques (cf. Chapitre 2). Le principal objectif de cette thèse a justement été de combiner des molécules organiques avec des matériaux inorganiques au sein de dispositifs spintroniques pour mieux les comprendre et en améliorer les performances. Même si, on s'en doute, notre compréhension de la spintronique, spécialement de la spintronique organique, est, en général, encore imparfaite, les surprises et sujets d'étonnement existent. Cette thèse ne fait pas exception sur ce point, puisque nous avons obtenu des résultats plutôt inattendus, notamment sur un des dispositifs étudiés. Ceci est d'autant plus vrai que les modèles théoriques peinent à prédire et à expliquer avec précision les résultats expérimentaux obtenus en général, notamment en raison des défauts présents dans les échantillons comme les impuretés, la rugosité des interfaces, etc. (cf. Chapitre 3). Albert Fert le souligne très bien dans un dossier consacré à la spintronique par la revue *Reflète de la Physique* : «Les modèles théoriques ne peuvent guère prendre en compte ces défauts de façon réaliste et ne sont pas réellement prédictifs»¹⁸⁵.

Dans cette thèse, nous nous sommes lancé dans la fabrication et l'étude de jonctions tunnel magnétiques organiques. Le choix des molécules servant de barrière tunnel dans les jonctions est important. Pour ce faire, nous nous sommes tourné vers un semi-conducteur organique, la phthalocyanine. Pourquoi ce choix ? Parce que la phthalocyanine possède une remarquable stabilité thermique, en sus de sa capacité à conserver le spin des électrons pendant des temps longs, même à température ambiante. De plus, il s'agit d'une molécule relativement plate, qui, contrairement à sa principale concurrente actuelle l'Alq₃, permet, du moins en théorie, d'obtenir des films et des interfaces moins rugueuses. Aussi, n'oublions pas que le métal central de la molécule de phthalocyanine est interchangeable ; ce qui permet d'obtenir des propriétés différentes à partir d'une molécule de base. Ces caractéristiques font de la phthalocyanine, une candidate sérieuse pour la conception de dispositifs spintroniques (cf. Section 1.4).

De manière plus générale, les matériaux organiques sont intéressants, car ils se composent en majorité de C, élément léger dont la faible interaction spin orbite ne retourne

pas le spin des électrons. Retrouvera-t-on de la phthalocyanine dans les MRAM qui sont probablement la mémoire informatique universelle du futur ? C'est tout à fait possible (cf. Section 1.3).

Le premier obstacle qu'il a fallu surmonter fut d'intégrer les couches organiques dans les jonctions. En effet, les procédés usuels de fabrication de jonctions, comme la lithographie optique ou encore la lithographie électronique, sont inopérants, car ces procédés font appel à des solvants qui attaquent et détruisent les couches organiques très sensibles (cf. Section 6.1). Nous avons, toutefois, tenté de fabriquer des jonctions avec ces procédés en prenant bien soin de protéger les molécules organiques, en vain !

Des procédés sans solvants existent déjà et sont utilisés pour la fabrication de jonctions organiques. Le plus commun est le dépôt en croix de jonctions au travers de masques d'ombrages (cf. Section 6.2). Nous avons également essayé de fabriquer des jonctions de cette façon, encore une fois, sans succès. Un autre procédé, la nanoindentation, moins commun, permet aussi d'obtenir des jonctions organiques^{17,109,110,129}. En plus d'être très délicat à mettre en œuvre, ce procédé est excessivement lent et ne permet de connaître avec précision, ni la taille des jonctions, ni l'épaisseur de barrière.

Compte tenu de ces observations, une solution alternative a été trouvée par la mise au point d'un nouveau procédé de fabrication de jonctions qui permet d'allier simplicité des masques d'ombrages et précision de la lithographie.

Pour ce faire, des "billes" de tailles micro ou nanométriques sont déposées par voie sèche à la surface d'un échantillon dont les couches ont préalablement été déposées à travers un masque d'ombrage. Une gravure à l'Ar est alors effectuée. Les "billes" servent ainsi de micro/nanomasques d'ombrage et protègent leur emplacement de la gravure. De cette façon, on obtient des piliers approximativement de la taille des "billes" qui vont définir les futures jonctions. Ensuite, l'échantillon est encapsulé dans une couche isolante et les billes sont éliminées (toujours par voie sèche) afin de permettre la reprise de contacts qui est effectuée à l'aide d'un masque d'ombre conventionnel. Ce procédé permet de contourner la majeure partie des inconvénients auxquels se heurtent les procédés par masques d'ombrages standard ainsi que ceux de la nanoindentation. Il reste que son principal désavantage réside dans le faible contrôle de la quantité des billes et dans leur individuation encore imparfaite. Mais le procédé reste perfectible, par exemple avec l'auto-assemblage des billes à la surface de l'échantillon à l'aide d'un solvant non agressif pour les couches organiques ou encore avec le dépôt des billes aux seuls endroits visés (cf. Section 6.3).

Nous avons aussi mené des mesures sur des jonctions inorganiques de type Co/(C)/MgO/(C)/Co après que des mesures ont montré que la présence de C aux interfaces C/Co et Co/C pouvait avoir une influence positive sur la TMR des jonctions¹². Malheureusement, ici, les résultats n'ont pas été à la hauteur des espérances. Quelle que soit la composition des dispositifs, les performances sont restées plus ou moins identiques ; pire, il semblerait que statistiquement, l'ajout de C ait diminué la TMR des jonctions. À la réflexion, il est apparu que les données recueillies ici ne sont pas suffisantes pour conclure à propos de l'impact de la spinterface C/Co sur les performances des MTJ. En effet, après vérification, il nous a été impossible de détecter par spectroscopie Auger la moindre trace de C aux interfaces. Il semblerait que le C ait diffusé dans les électrodes et la barrière pendant le recuit à 200 °C de l'échantillon et, de ce fait, ait rendu tous les échantillons plus

ou moins identiques. Pour en avoir le cœur net, il faudrait refaire des mesures sur le même type d'échantillon, mais dont la présence de C aux interfaces est avérée (cf. Chapitre 7).

Néanmoins, parmi toutes nos mesures sur les jonctions à interfaces carbonées, une jonction, unique tant par sa rareté que par qualité, a été mesurée. Sur cette jonction, nous avons mesuré, de façon reproductible à température ambiante, une TMR dépassant les +300 % à -3.5 mV. Ce résultat remarquable est probablement dû à des conditions de mesures exceptionnelles et rares. Nous pensons que nous avons mesuré un objet quantique à travers un point chaud se trouvant sur cette jonction particulière. La nature de cet objet n'est, pour le moment, pas bien déterminée, mais compte tenu de la composition de l'échantillon, il pourrait s'agir d'une succession d'atomes de carbone formant une chaîne de spin (cf. Section 7.5).

Ensuite, nous avons mené des mesures sur des échantillons organiques fabriqués à partir du procédé "billes". Les résultats obtenus ont permis de confirmer la viabilité de ce procédé technologique de fabrication de jonctions. En effet, nous avons mesuré du transport électronique à travers divers échantillons possédant des compositions et des épaisseurs de barrières variées, notamment à travers H₂TPP, C₆₀, MnPc, ZnPc et CoPc. Sur tous les échantillons mesurés, seuls deux ont montré une réponse magnétique nette. Le premier de composition Co/ZnPc/Co a montré une TMR inverse atteignant -10 % à 18 K. L'autre échantillon, de composition Fe/CoPc/Co, a aussi montré une TMR inverse, cette fois de -3 % à basse température, mais, surtout, il semble que l'on ait observé une chaîne de spin dans un dispositif spintronique, alors qu'auparavant, ce type de mesure si nous omettons le cas des références^{110,129}, était réservé à la spectroscopie par STM seulement. Ceci démontre le potentiel des jonctions organiques rendues plus accessibles, grâce à la mise en place relativement aisée du processus "billes". À présent, pour continuer sur cette voie, il convient de réduire les épaisseurs de barrière ; ce qui devrait, en théorie, améliorer le transport tunnel dans les échantillons et exacerber les effets d'interfaces. Grâce à la mise en place du procédé "billes", réduire les épaisseurs de barrière ne devrait pas poser de problème (cf. Chapitre 8).

Enfin, nous avons mené des mesures au Synchrotron. Dans une première étude, nous avons conduit une expérience *in operando* dans le but d'étudier une jonction du point de vue de son fonctionnement. Pour ce faire, nous avons mesuré le courant de sortie de la MTJ pendant que celle-ci absorbait des rayons X. Grâce à cette technique, nous avons pu sonder exclusivement la portion d'atomes d'oxygène participant au fonctionnement de la jonction et avons pu avoir un aperçu expérimental direct de l'impact négatif sur la TMR des traces d'oxyde de fer présentes aux interfaces de la barrière. Ces observations ont été confirmées par des simulations menées par notre groupe sur la "complex band structure" du MgO. Cette approche ouvre la voie à de nouvelles expériences concises, puisque l'on peut maintenant étudier spécifiquement les atomes impliqués dans le fonctionnement d'un dispositif et avoir une vue microscopique directe du fonctionnement de ce même dispositif (cf. Section 9.2).

La seconde étude au Synchrotron portait sur la forte polarisation d'interface apparaissant lorsque des molécules organiques de MnPc sont mises en contact avec du Co. Chose surprenante, cette polarisation persiste remarquablement, même lorsque l'on sépare les molécules du Co en intercalant une couche additionnelle de Cu entre les molécules et le

Co. Ce résultat est très intéressant. Il signifie qu'en introduisant une couche protectrice à la surface du Co, nous conservons les effets de la spinterface Co/MnPc. Grâce à cela, on pourrait imaginer, par exemple, le dépôt de molécules organiques par voie humide pour la confection de dispositifs spintroniques sans risquer d'oxyder les couches métalliques inférieures (cf. Section 9.4).

L'autre résultat important et plutôt inattendu, qui est ressorti de notre étude, est la forte polarisation de l'interface Cu/MnPc. Cette polarisation positive opposée en signe à celle du Co lorsque l'on se rapproche de près du niveau de Fermi, doit jouer un rôle de première importance dans le transport en spin du système. Toutefois, si la nature du couplage de l'échange indirect relevée au cours de nos mesures pose question, l'amplitude des composantes qui apparaissent à 0.3 et 0.8 eV dans nos mesures, ne peut laisser indifférent et permet ainsi de poser un réel potentiel d'ingénierie pour utiliser de telles spinterfaces (cf. Section 9.6.1).

Pour terminer, nous avons répondu, au cours de ce doctorat, à notre objectif principal qui était de fabriquer des jonctions organiques fonctionnelles. Ce faisant, la mise au point d'un nouveau procédé de fabrication de jonctions, simple mais efficace, va permettre de dégager de nouvelles voies, aussi bien pour les chercheurs académiques que pour les industriels. En effet, ce procédé va permettre de réduire drastiquement les coûts ainsi que les difficultés d'obtenir des jonctions organiques/nanométriques, d'autant que ce procédé possède encore un fort potentiel d'amélioration.

Bibliographie

1. S. Parkin, Xin Jiang, C. Kaiser, A. Panchula, K. Roche, and M. Samant. Magnetically engineered spintronic sensors and memory. *Proceedings of the IEEE*, 91(5) :661–680, May 2003. ISSN 0018-9219. doi : 10.1109/JPROC.2003.811807.
2. A. Lääperi. Active matrix, organic light-emitting diodes (AMOLEDs) for displays. In *Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs)*, pages 445–458. Elsevier, 2013. ISBN 978-0-85709-425-4.
3. Derk Jan Adelerhof and Wim Geven. New position detectors based on AMR sensors. *Sensors and Actuators A : Physical*, 85(1) :48–53, 2000.
4. G.E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics*, 38 (8), 1965.
5. Michel Julliere. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A*, 54(3) : 225–226, 1975.
6. Mario Norberto Baibich, Jean Marc Broto, Albert Fert, F. Nguyen Van Dau, Frédéric Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical review letters*, 61(21) : 2472, 1988.
7. Grünberg Binasch, Peter Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical review B*, 39(7) :4828, 1989.
8. Shi-Wen Chiu, Li-Yen Lin, Hao-Wu Lin, Yi-Hong Chen, Zheng-Yu Huang, Yu-Ting Lin, Francis Lin, Yi-Hung Liu, and Ken-Tsung Wong. A donor–acceptor–acceptor molecule for vacuum-processed organic solar cells with a power conversion efficiency of 6.4%. *Chem. Commun.*, 48(13) :1857–1859, 2012. ISSN 1359-7345, 1364-548X. doi : 10.1039/C2CC16390J.
9. Gaël Reecht, Fabrice Scheurer, Virginie Speisser, Yannick J. Dappe, Fabrice Mathevet, and Guillaume Schull. Electroluminescence of a Polythiophene Molecular Wire Suspended between a Metallic Surface and the Tip of a Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters*, 112(4), January 2014. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.112.047403.
10. F. Djeghloul, F. Ibrahim, M. Cantoni, M. Bowen, L. Joly, S. Boukari, P. Ohresser, F. Bertran, P. Le Fèvre, P. Thakur, F. Scheurer, T. Miyamachi, R. Mattana,

Bibliographie

- P. Seneor, A. Jaafar, C. Rinaldi, S. Javaid, J. Arabski, J. P Kappler, W. Wulfhekel, N. B. Brookes, R. Bertacco, A. Taleb-Ibrahimi, M. Alouani, E. Beaurepaire, and W. Weber. Direct observation of a highly spin-polarized organic spinterface at room temperature. *Scientific Reports*, 3, February 2013. ISSN 2045-2322. doi : 10.1038/srep01272.
11. C Tiusan, F Greullet, M Hehn, F Montaigne, S Andrieu, and A Schuhl. Spin tunnelling phenomena in single-crystal magnetic tunnel junction systems. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(16) :165201, April 2007. ISSN 0953-8984, 1361-648X. doi : 10.1088/0953-8984/19/16/165201.
 12. F. Djeghloul, G. Garreau, M. Gruber, L. Joly, S. Boukari, J. Arabski, H. Bulou, F. Scheurer, A. Hallal, F. Bertran, P. Le Fèvre, A. Taleb-Ibrahimi, W. Wulfhekel, E. Beaurepaire, S. Hajjar-Garreau, P. Wetzel, M. Bowen, and W. Weber. Highly spin-polarized carbon-based spinterfaces. *Carbon*, 87 :269–274, June 2015. ISSN 00086223. doi : 10.1016/j.carbon.2015.02.043.
 13. Sony. Image libre de droits, 2010.
 14. Sparsh Mittal, Jeffrey S. Vetter, and Dong Li. A Survey Of Architectural Approaches for Managing Embedded DRAM and Non-Volatile On-Chip Caches. *IEEE Transactions on Parallel and Distributed Systems*, 26(6) :1524–1537, June 2015. ISSN 1045-9219. doi : 10.1109/TPDS.2014.2324563.
 15. Taipei Yiling Lin and Jessie Taipei. Samsung to soon start mass producing 28nm embedded mram. *DIGITIMES*, 2017.
 16. Agnès Barthélémy, Martin Bowen, and Joel Cibert. De nouveaux matériaux pour l'électronique de spin. *Reflète de la physique*, (17) :6–11, December 2009. ISSN 1953-793X, 2102-6777. doi : 10.1051/refdp/2009031.
 17. Clément Barraud, Pierre Seneor, Richard Mattana, Stéphane Fusil, Karim Bouzehouane, Cyrile Deranlot, Patrizio Graziosi, Luis Hueso, Ilaria Bergenti, Valentin Dediu, Frédéric Petroff, and Albert Fert. Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors. *Nature Physics*, 6(8) :615–620, August 2010. ISSN 1745-2473, 1745-2481. doi : 10.1038/nphys1688.
 18. Eschenmoser and Jynto. Image libre de droits, 2008.
 19. M. Ashida, N. Uyeda, and E. Suito. Thermal transformation of vacuum-condensed thin films of copper-phthalocyanine. *Journal of Crystal Growth*, 8(1) :45–56, 1971.
 20. S. Yim, S. Heutz, and T. S. Jones. Model for the $a \rightarrow \beta 1$ phase transition in phthalocyanine thin films. *Journal of Applied Physics*, 91(6) :3632–3636, March 2002. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.1446218.

21. Takashi Kobayashi, Yoshinori Fujiyoshi, Fumio Iwatsu, and Natsu Uyeda. High-resolution TEM images of zinc phthalocyanine polymorphs in thin films. *Acta Crystallographica Section A : Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography*, 37(5) :692–697, 1981.
22. R.D Gould. Structure and electrical conduction properties of phthalocyanine thin films. *Coordination Chemistry Reviews*, (156) :237–274, 1996.
23. E Jungyoon, Kim Sunmi, Lim Eunju, Lee Kiejun, Cha Deokjoon, and Friedman Barry. Effects of substrate temperature on copper(II) phthalocyanine thin films. *Applied Surface Science*, (205) :274–279, 2003.
24. 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, June 2001. ISSN 0021-9606, 1089-7690. doi : 10.1063/1.1367374.
25. X. Sun, B. Wang, and Y. Yamauchi. Electronic Structure and Spin Polarization of Metal (Mn, Fe, Cu) Phthalocyanines on an Fe(100) Surface by First-Principles Calculations. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(35) :18752–18758, September 2012. ISSN 1932-7447, 1932-7455. doi : 10.1021/jp304361n.
26. 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. Beaurepaire. Impact on Interface Spin Polarization of Molecular Bonding to Metallic Surfaces. *Physical Review Letters*, 105(7), August 2010. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.105.077201.
27. Stefan Schmaus, Alexei Bagrets, Yasmine Nahas, Toyo K. Yamada, Annika Bork, Martin Bowen, Eric Beaurepaire, Ferdinand Evers, and Wulf Wulfhekel. Giant magnetoresistance through a single molecule. *Nature Nanotechnology*, 6(3) :185–189, March 2011. ISSN 1748-3387, 1748-3395. doi : 10.1038/nnano.2011.11.
28. Michael Faraday. *Experimental Researches in Electricity.*, volume 1. London : Richard and John Edward Taylor, 1839.
29. Edmond Becquerel. Mémoire sur les effets électriques produits sous l'influence des rayons solaires, 1839.
30. Safa Kasap. *HALL EFFECT IN SEMICONDUCTORS*. Web- Materials, 1996.
31. S. Millman. *A History of Engineering and Science in the Bell System, Physical Science (1925–1980)*. 1983. ISBN 0-932764-03-7.
32. Pieter Kuiper and Guillaume Paumier. Figure sous GNU FreeDocumentation License.

Bibliographie

33. S. O. Kasap and Peter Capper, editors. *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*. Springer, New York, 2006. ISBN 978-0-387-26059-4 978-0-387-29185-7. OCLC : ocm62230082.
34. Keigo Suzuki and Kazunori Kijima. Optical band gap of barium titanate nanoparticles prepared by RF-plasma chemical vapor deposition. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(4R) :2081, 2005.
35. Fahmi Fariq Muhammad, Ali Imran Abdul Hapip, and Khaulah Sulaiman. Study of optoelectronic energy bands and molecular energy levels of tris (8-hydroxyquinolate) gallium and aluminum organometallic materials from their spectroscopic and electrochemical analysis. *Journal of Organometallic Chemistry*, 695(23) :2526–2531, November 2010. ISSN 0022328X. doi : 10.1016/j.jorgchem.2010.07.026.
36. A. S. Grove. *Physics and Technology of Semiconductor Devices*. 1967.
37. S. M. Sze. *Semiconductor Devices, Physics and Technology*. Wiley, New York, 2nd ed edition, 2002. ISBN 978-0-471-33372-2.
38. H. E. Ruda. A theoretical analysis of electron transport in ZnSe. *Journal of Applied Physics*, 59(4) :1220–1231, February 1986. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.336509.
39. David Wolpert and Paul Ampadu. *Managing Temperature Effects in Nanoscale Adaptive Systems*. Springer New York, New York, NY, 2012. ISBN 978-1-4614-0747-8 978-1-4614-0748-5. doi : 10.1007/978-1-4614-0748-5.
40. B. Van Zeghbroeck. *Principles of Semiconductor Devices*. 2001.
41. Patricia Fidi, Lt Paul, and Ben Mills. Figures dans le domaine public. 2006.
42. Anna Köhler and Heinz Bässler. *Electronic Processes in Organic Semiconductors : An Introduction*. John Wiley & Sons, 2015.
43. N. F. Mott. Conduction in non-crystalline materials : III. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence bands. *Philosophical Magazine*, 19(160) :835–852, April 1969. ISSN 0031-8086. doi : 10.1080/14786436908216338.
44. Anthony Barbot. *Dopage Par Co-Sublimation de Semi-Conducteurs Organiques Pour La Conversion En Énergie : Applications Aux Cellules Photovoltaïques*. PhD thesis, Université de Limoges, 2014.
45. Christophe Longeaud, Amir Fath Allah, Javier Schmidt, Mustapha El Yaakoubi, Solenn Berson, and Noëlla Lemaitre. Determination of diffusion lengths in organic semiconductors : Correlation with solar cell performances. *Organic Electronics*, 31 : 253–257, April 2016. ISSN 15661199. doi : 10.1016/j.orgel.2016.01.043.

46. Felix Kling. Figure libre de droits.
47. John Bardeen. Tunnelling from a many-particle point of view. *Physical Review Letters*, 6(2) :57, 1961.
48. 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, June 1963. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.1702682.
49. W. F. Brinkman, R. C. Dynes, and J. M. Rowell. Tunneling Conductance of Asymmetrical Barriers. *Journal of Applied Physics*, 41(5) :1915–1921, April 1970. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.1659141.
50. R. Stratton. Volt-current characteristics for tunneling through insulating films. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 23(9) :1177–1190, 1962.
51. Gregor Wentzel. Eine verallgemeinerung der quantenbedingungen für die zwecke der wellenmechanik. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 38(6) :518–529, 1926.
52. Hendrik A. Kramers. Wellenmechanik und halbzahlige Quantisierung. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 39(10) :828–840, 1926.
53. L. Brillouin. Remarques sur la mécanique ondulatoire. *J. Phys. Radium*, 7(12) : 353–368, 1926.
54. J. Mathon and A. Umerski. Theory of tunneling magnetoresistance of an epitaxial Fe/MgO/Fe(001) junction. *Physical Review B*, 63(22), May 2001. ISSN 0163-1829, 1095-3795. doi : 10.1103/PhysRevB.63.220403.
55. Youqi Ke, Ke Xia, and Hong Guo. Oxygen-Vacancy-Induced Diffusive Scattering in Fe / MgO / Fe Magnetic Tunnel Junctions. *Physical Review Letters*, 105(23), November 2010. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.105.236801.
56. S. Ikeda, J. Hayakawa, Y. Ashizawa, Y. M. Lee, K. Miura, H. Hasegawa, M. Tsunoda, F. Matsukura, and H. Ohno. Tunnel magnetoresistance of 604% at 300K by suppression of Ta diffusion in CoFeB/MgO/CoFeB pseudo-spin-valves annealed at high temperature. *Applied Physics Letters*, 93(8) :082508, August 2008. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.2976435.
57. John C. Slonczewski. Conductance and exchange coupling of two ferromagnets separated by a tunneling barrier. *Physical Review B*, 39(10) :6995, 1989.
58. Mary Beth Stearns. Simple explanation of tunneling spin-polarization of Fe, Co, Ni and its alloys. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 5 :167–171, 1977.

Bibliographie

59. A. M. Bratkovsky. Tunneling of electrons in conventional and half-metallic systems : Towards very large magnetoresistance. *Physical Review B*, 56(5) :2344, 1997.
60. Evgeny Y. Tsybal and Zutic Igor. *Handbook of Spin Transport and Magnetism*. Chapman and Hall/CRC, 2011.
61. J. H. Hubbell, H. A. Gimm, and I. Overbo. Pair, Triplet, and Total Atomic Cross Sections (and Mass Attenuation Coefficients) for 1 MeV-100 GeV Photons in Elements Z=1 to 100. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 9(4) :1023, 1980. ISSN 00472689. doi : 10.1063/1.555629.
62. Phil Willmott. *An Introduction to Synchrotron Radiation : Techniques and Applications*. John Wiley, Chichester, West Sussex, UK, 2011. ISBN 978-0-470-74579-3 978-0-470-74578-6. OCLC : ocn705717059.
63. Manuel Munoz. *Comportement d'éléments Formateurs et Modificateurs de Réseau Dans Des Magmas Hydratés*. PhD thesis, Université de Marne la Vallée, 2003.
64. C. Mariani. Photoelectron spectroscopy with synchrotron radiation. In *CONFERENCE PROCEEDINGS-ITALIAN PHYSICAL SOCIETY*, volume 82, pages 211–262. Editrice Compositori ; 1999, 2003.
65. Akari Takayama. *High-Resolution Spin-Resolved Photoemission Spectrometer and the Rashba Effect in Bismuth Thin Films*. Springer Theses. Springer Japan, Tokyo, 2015. ISBN 978-4-431-55027-3 978-4-431-55028-0.
66. Joseph Ladislav Wiza. Microchannel plate detectors. *Nuclear Instruments and Methods*, 162(1) :587–601, 1979.
67. Michał Studniarek. *Interface and Multifunctional Device Spintronics. Studies with Synchrotron Radiation*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2016.
68. Walter Umrath. *Fundamentals of Vacuum Technology*. Oerlikon leybold vacuum, 2007.
69. Niels Marquardt. Introduction to the principles of vacuum physics. *Cern european organization for nuclear research-reports-cern*, pages 1–24, 1999.
70. Jacques Rouxel, Piéplu Claude, Robert Cohen-Solal, and Ted Scotto. Les Shadoks, 1968.
71. Peter Sigmund. Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B27 (1987) 1-20*, 1987.
72. Donald M. Mattox. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. Elsevier, Amsterdam, 2. ed edition, 2010. ISBN 978-0-8155-2037-5. OCLC : 845532687.

73. Virgil E. Bottom. *Introduction to Quartz Crystal Unit Design*. Van Nostrand Reinhold electrical/computer science and engineering series. Van Nostrand Reinhold, New York, 1982. ISBN 978-0-442-26201-3.
74. Peter Atkins and Julio Paula. *Physical Chemistry*. W. H. Freeman, 8th edition, 2006. ISBN 10 : 0716787598.
75. Wolfgang Braun. *Applied RHEED : Reflection High-Energy Electron Diffraction during Crystal Growth*, volume 154. Springer Science & Business Media, 1999.
76. Manuel Acosta. Figure reproduite avec l'autorisation de l'auteur.
77. V. Holy, J. Kubena, I. Ohli, K. Lischka, W. Plotz, and others. X-ray reflection from rough layered systems. *Physical review B*, 47(23) :15896, 1993.
78. K. D. Timmerhaus, editor. *Advances in Cryogenic Engineering*. Springer US, Boston, MA, 1966. ISBN 978-1-4757-0524-9 978-1-4757-0522-5.
79. Ufuk Halisdemir. *Probing the Impact of Structural Defects on Spin Dependent Tunneling Using Photons*. PhD thesis, Strasbourg, 2016.
80. Claudia S. Schnohr and Mark C. Ridgway. Introduction to X-Ray Absorption Spectroscopy. In Claudia S. Schnohr and Mark C. Ridgway, editors, *X-Ray Absorption Spectroscopy of Semiconductors*, volume 190, pages 1–26. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2015. ISBN 978-3-662-44361-3 978-3-662-44362-0.
81. B. L. Mehdi, J. Qian, E. Nasybulin, C. Park, D. A. Welch, R. Faller, H. Mehta, W. A. Henderson, W. Xu, C. M. Wang, J. E. Evans, J. Liu, J. G. Zhang, K. T. Mueller, and N. D. Browning. Observation and Quantification of Nanoscale Processes in Lithium Batteries by Operando Electrochemical (S)TEM. *Nano Letters*, 15(3) :2168–2173, March 2015. ISSN 1530-6984, 1530-6992. doi : 10.1021/acs.nanolett.5b00175.
82. L. Joly, B. Muller, E. Sternitzky, J.-G. Faullumel, A. Boulard, E. Otero, F. Choueikani, J.-P. Kappler, M. Studniarek, M. Bowen, and P. Ohresser. Versatile variable temperature insert at the DEIMOS beamline for *in situ* electrical transport measurements. *Journal of Synchrotron Radiation*, 23(3) :652–657, May 2016. ISSN 1600-5775. doi : 10.1107/S1600577516002551.
83. Michel A. Van Hove, William H. Weinberg, and Chi-Ming Chan. *Low-Energy Electron Diffraction*, volume 6 of *Springer Series in Surface Sciences*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 1986. ISBN 978-3-642-82723-5 978-3-642-82721-1. doi : 10.1007/978-3-642-82721-1.
84. John F. Watts and John Wolstenholme. *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*. J. Wiley, Chichester, West Sussex, England; New York, 2003. ISBN 978-0-470-84712-1 978-0-470-84713-8.

Bibliographie

85. Chris A. Mack. *Field Guide to Optical Lithography*, volume FG06. 2006. ISBN 10 : 0819462071.
86. C. Grant Willson, Ralph R. Dammel, and Arnost Reiser. Photoresist materials : A historical perspective. In *Microlithography'97*, pages 38–51. International Society for Optics and Photonics, 1997.
87. Christie R. K. Marrian. Electron-beam lithography with the scanning tunneling microscope. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 10(6) :2877, November 1992. ISSN 0734211X. doi : 10.1116/1.585978.
88. David B. Hall, Patrick Underhill, and John M. Torkelson. Spin coating of thin and ultrathin polymer films. *Polymer Engineering & Science*, 38(12) :2039–2045, 1998.
89. Christophe Cardinaud, Marie-Claude Peignon, and Pierre-Yves Tessier. Plasma etching : Principles, mechanisms, application to micro- and nano-technologies. *Applied Surface Science*, 164(1) :72–83, 2000.
90. SUSS MicroTec. Manual mask aligner, 2013.
91. Rainer Danz and Peter Gretscher. C–DIC : A new microscopy method for rational study of phase structures in incident light arrangement. *Thin Solid Films*, 462-463 : 257–262, September 2004. ISSN 00406090. doi : 10.1016/j.tsf.2004.05.124.
92. W. G. Wang, A. Pearse, M. Li, S. Hageman, A. X. Chen, F. Q. Zhu, and C. L. Chien. Parallel fabrication of magnetic tunnel junction nanopillars by nanosphere lithography. *Scientific Reports*, 3, June 2013. ISSN 2045-2322. doi : 10.1038/srep01948.
93. A. Pizzi and K. L. Mittal, editors. *Handbook of Adhesive Technology*. M. Dekker, New York, 2nd ed., rev. and expanded edition, 2003. ISBN 978-0-8247-0986-0.
94. Guillaume Chaumy. Image MEB bille 500 nm et trou.
95. C Tiusan, M Sicot, J Faure-Vincent, M Hehn, C Bellouard, F Montaigne, S Andrieu, and A Schuhl. Static and dynamic aspects of spin tunnelling in crystalline magnetic tunnel junctions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 18(3) :941–956, January 2006. ISSN 0953-8984, 1361-648X. doi : 10.1088/0953-8984/18/3/012.
96. C. Tiusan, M. Sicot, M. Hehn, C. Belouard, S. Andrieu, F. Montaigne, and A. Schuhl. Fe/MgO interface engineering for high-output-voltage device applications. *Applied Physics Letters*, 88(6) :062512, February 2006. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.2172717.
97. Fatima Djeghloul, Manuel Gruber, Etienne Urbain, Dimitra Xenioti, Loic Joly, Samy Boukari, Jacek Arabski, Hervé Bulou, Fabrice Scheurer, François Bertran, Patrick Le Fèvre, Amina Taleb-Ibrahimi, Wulf Wulfhekel, Guillaume Garreau, Samar Hajjar-Garreau, Patrick Wetzel, Mebarek Alouani, Eric Beaupaire, Martin Bowen,

- and Wolfgang Weber. High Spin Polarization at Ferromagnetic Metal–Organic Interfaces : A Generic Property. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(13) : 2310–2315, July 2016. ISSN 1948-7185. doi : 10.1021/acs.jpcllett.6b01112.
98. M. Gruber, F. Ibrahim, F. Djedhloul, C. Barraud, G. Garreau, S. Boukari, H. Isshiki, L. Joly, E. Urbain, M. Peter, M. Studniarek, V. Da Costa, H. Jabbar, H. Bulou, V. Davesne, U. Halisdemir, J. Chen, D. Xenioti, J. Arabski, K. Bouzehouane, C. Deranlot, S. Fusil, E. Otero, F. Choueikani, K. Chen, P. Ohresser, F. Bertran, P. Le Fèvre, A. Taleb-Ibrahimi, W. Wulfhekel, S. Hajjar-Garreau, P. Wetzel, P. Seneor, R. Matana, F. Petroff, F. Scheurer, W. Weber, M. Alouani, E. Beaurepaire, and M. Bowen. Simple and advanced ferromagnet/molecule spinterfaces. page 99313O, September 2016. doi : 10.1117/12.2239067.
 99. T. X. Wang, Y. Li, K. J. Lee, J. U. Cho, D. K. Kim, S. J. Noh, and Y. K. Kim. Influence of interface state in Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junction system : C modified interfaces—a first principle study. *Journal of Applied Physics*, 109(8) :083714, April 2011. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.3575337.
 100. E. Y. Tsymlal, A. Sokolov, I. F. Sabirianov, and B. Doudin. Resonant Inversion of Tunneling Magnetoresistance. *Physical Review Letters*, 90(18), May 2003. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.90.186602.
 101. Filip Schleicher. *Impact of Structural Defects on Spin-Polarized Transport across Magnetic Tunnel Junctions*. PhD thesis, Université de Strasbourg, 2012.
 102. J. Bernos, M. Hehn, F. Montaigne, C. Tiusan, D. Lacour, M. Alnot, B. Negulescu, G. Lengaigne, E. Snoeck, and F. G. Aliev. Impact of electron-electron interactions induced by disorder at interfaces on spin-dependent tunneling in Co-Fe-B/MgO/Co-Fe-B magnetic tunnel junctions. *Physical Review B*, 82(6), August 2010. ISSN 1098-0121, 1550-235X. doi : 10.1103/PhysRevB.82.060405.
 103. F Schleicher, U Halisdemir, E Urbain, D Lacour, M Gallart, S Boukari, F Montaigne, E Beaurepaire, P Gilliot, M Hehn, and M Bowen. MgO magnetic tunnel junctions of enduring F-type upon annealing. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(43) : 435004, November 2015. ISSN 0022-3727, 1361-6463. doi : 10.1088/0022-3727/48/43/435004.
 104. Lawrence E. Davis, Noel MacDonald, Paul W. Palmberg, Gerald E. Riach, and Roland E. Weber. *Handbook of Auger Electron Spectroscopy*. Physical Electronics Division, 2sd edition, 1976.
 105. Xi Chen, Ying-Shuang Fu, Shuai-Hua Ji, Tong Zhang, Peng Cheng, Xu-Cun Ma, Xiao-Long Zou, Wen-Hui Duan, Jin-Feng Jia, and Qi-Kun Xue. Probing Superexchange Interaction in Molecular Magnets by Spin-Flip Spectroscopy and Microscopy. *Physical Review Letters*, 101(19), November 2008. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.101.197208.

Bibliographie

106. Roberta Sessoli. Single-atom data storage. *Nature*, 2017. ISSN 10752196. doi : 10.1002/arp.1569.
107. Maider Ormaza, Nicolas Bachellier, Marisa N. Faraggi, Benjamin Verlhac, Paula Abufager, Philippe Ohresser, Loïc Joly, Michelangelo Romeo, Fabrice Scheurer, Marie-Laure Bocquet, Nicolás Lorente, and Laurent Limot. Efficient Spin-Flip Excitation of a Nickelocene Molecule. *Nano Letters*, 17(3) :1877–1882, March 2017. ISSN 1530-6984, 1530-6992. doi : 10.1021/acs.nanolett.6b05204.
108. Yu-Jeong Bae, Nyun-Jong Lee, and Tae-Hee Kim. Electrical Characteristics of Magnetic Tunnel Junctions with Different Cu-Phthalocyanine Barrier Thicknesses. *Journal of the Korean Magnetics Society*, 22(5) :162–166, October 2012. ISSN 1598-5385. doi : 10.4283/JKMS.2012.22.5.162.
109. K. Bouzehouane, S. Fusil, M. Bibes, J. Carrey, T. Blon, M. Le Dû, P. Seneor, V. Cros, and L. Vila. Nanolithography Based on Real-Time Electrically Controlled Indentation with an Atomic Force Microscope for Nanocontact Elaboration. *Nano Letters*, 3(11) :1599–1602, November 2003. ISSN 1530-6984, 1530-6992. doi : 10.1021/nl034610j.
110. Clément Barraud, Karim Bouzehouane, Cyrille Deranlot, Stéphane Fusil, Hashim Jabbar, Jacek Arabski, Rajib Rakshit, Dong-Jik Kim, Christophe Kieber, Samy Boukari, Martin Bowen, Eric Beaurepaire, Pierre Seneor, Richard Mattana, and Frédéric Petroff. Unidirectional Spin-Dependent Molecule-Ferromagnet Hybridized States Anisotropy in Cobalt Phthalocyanine Based Magnetic Tunnel Junctions. *Physical Review Letters*, 114(20), May 2015. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.114.206603.
111. Z. H. Xiong, Di Wu, Z. Vally Vardeny, and Jing Shi. Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature*, 427(6977) :821–824, February 2004. ISSN 0028-0836. doi : 10.1038/nature02325.
112. F.J. Wang, Z.H. Xiong, D. Wu, J. Shi, and Z.V. Vardeny. Organic spintronics : The case of Fe/Alq₃/Co spin-valve devices. *Synthetic Metals*, 155(1) :172–175, October 2005. ISSN 03796779. doi : 10.1016/j.synthmet.2005.07.345.
113. C. Gould, C. Rüster, T. Jungwirth, E. Girgis, G. M. Schott, R. Giraud, K. Brunner, G. Schmidt, and L. W. Molenkamp. Tunneling Anisotropic Magnetoresistance : A Spin-Valve-Like Tunnel Magnetoresistance Using a Single Magnetic Layer. *Physical Review Letters*, 93(11), September 2004. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.93.117203.
114. M Ciorga, M Schlapps, A Einwanger, S Geißler, J Sadowski, W Wegscheider, and D Weiss. TAMR effect in (Ga,Mn)As-based tunnel structures. *New Journal of Physics*, 9(9) :351–351, September 2007. ISSN 1367-2630. doi : 10.1088/1367-2630/9/9/351.

115. C. Rüster, C. Gould, T. Jungwirth, J. Sinova, G. M. Schott, R. Giraud, K. Brunner, G. Schmidt, and L. W. Molenkamp. Very Large Tunneling Anisotropic Magnetoresistance of a (Ga , Mn) As /GaAs/ (Ga , Mn) As Stack. *Physical Review Letters*, 94(2), January 2005. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.94.027203.
116. M. Grünewald, N. Homonnay, J. Kleinlein, and G. Schmidt. Voltage-controlled oxide barriers in organic/hybrid spin valves based on tunneling anisotropic magnetoresistance. *Physical Review B*, 90(20), November 2014. ISSN 1098-0121, 1550-235X. doi : 10.1103/PhysRevB.90.205208.
117. Takeshi Kamiya, Chihiro Miyahara, and Hirokazu Tada. Large tunneling anisotropic magnetoresistance in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃/pentacene/Cu structures prepared on SrTiO₃ (110) substrates. *Applied Physics Letters*, 110(3) :032401, January 2017. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.4974079.
118. J. S. Jiang, J. E. Pearson, and S. D. Bader. Absence of spin transport in the organic semiconductor Alq₃. *Physical Review B*, 77(3), January 2008. ISSN 1098-0121, 1550-235X. doi : 10.1103/PhysRevB.77.035303.
119. Tho D. Nguyen, Golda Hukic-Markosian, Fujian Wang, Leonard Wojcik, Xiao-Guang Li, Eitan Ehrenfreund, and Z. Valy Vardeny. Isotope effect in spin response of π -conjugated polymer films and devices. *Nature Materials*, 9(4) :345–352, April 2010. ISSN 1476-1122, 1476-4660. doi : 10.1038/nmat2633.
120. Fujian Wang and Z. Valy Vardeny. Recent advances in organic spin-valve devices. *Synthetic Metals*, 160(3-4) :210–215, February 2010. ISSN 03796779. doi : 10.1016/j.synthmet.2009.10.014.
121. F. J. Wang, C. G. Yang, Z. Valy Vardeny, and X. G. Li. Spin response in organic spin valves based on La_{2/3}Sr_{1/3}MnO₃ electrodes. *Physical Review B*, 75(24), June 2007. ISSN 1098-0121, 1550-235X. doi : 10.1103/PhysRevB.75.245324.
122. Yaohua Liu, Taegweon Lee, Howard E. Katz, and Daniel H. Reich. Effects of carrier mobility and morphology in organic semiconductor spin valves. *Journal of Applied Physics*, 105(7) :07C708, April 2009. ISSN 0021-8979, 1089-7550. doi : 10.1063/1.3068468.
123. Tomonori Ikegami, Iwao Kawayama, Masayoshi Tonouchi, Satoru Nakao, Yoshiro Yamashita, and Hirokazu Tada. Planar-type spin valves based on low-molecular-weight organic materials with La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ electrodes. *Applied Physics Letters*, 92(15) :153304, April 2008. ISSN 0003-6951, 1077-3118. doi : 10.1063/1.2905288.
124. A. Fert and H. Jaffrès. Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor. *Physical Review B*, 64(18), October 2001. ISSN 0163-1829, 1095-3795. doi : 10.1103/PhysRevB.64.184420.

Bibliographie

125. H. Yan, A. J. Bergren, R. McCreery, M. L. Della Rocca, P. Martin, P. Lafarge, and J. C. Lacroix. Activationless charge transport across 4.5 to 22 nm in molecular electronic junctions. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(14) :5326–5330, April 2013. ISSN 0027-8424, 1091-6490. doi : 10.1073/pnas.1221643110.
126. Krzysztof Iniewski. *Nano-Semiconductors : Devices and Technology*. CRC Press, October 2011. ISBN 978-1-4398-4836-4. Google-Books-ID : wnTRBQAAQBAJ.
127. Johan J. Akerman, R. Escudero, C. Leighton, S. Kim, D. A. Rabson, Renu Whig Dave, J. M. Slaughter, and Ivan K. Schuller. Criteria for ferromagnetic–insulator–ferromagnetic tunneling. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 240(1) :86–91, 2002.
128. Sebastian Loth, Christopher P Lutz, and Andreas J Heinrich. Spin-polarized spin excitation spectroscopy. *New Journal of Physics*, 12(12) :125021, December 2010. ISSN 1367-2630. doi : 10.1088/1367-2630/12/12/125021.
129. C. Barraud, K. Bouzehouane, C. Deranlot, D. J. Kim, R. Rakshit, S. Shi, J. Arabski, M. Bowen, E. Beaupaire, S. Boukari, F. Petroff, P. Seneor, and R. Mattana. Phthalocyanine based molecular spintronic devices. *Dalton Trans.*, 45(42) :16694–16699, 2016. ISSN 1477-9226, 1477-9234. doi : 10.1039/C6DT02467J.
130. Hashim Mohammed Jabbar. *Ferromagnet/Phthalocyanines Heterostructures for Spintronics Applications*. PhD thesis, Strasbourg, November 2015.
131. Stefan Lach, Anna Altenhof, Kartick Tarafder, Felix Schmitt, Md. Ehesan Ali, Michael Vogel, Jens Sauther, Peter M. Oppeneer, and Christiane Ziegler. Metal-Organic Hybrid Interface States of A Ferromagnet/Organic Semiconductor Hybrid Junction as Basis For Engineering Spin Injection in Organic Spintronics. *Advanced Functional Materials*, 22(5) :989–997, March 2012. ISSN 1616301X. doi : 10.1002/adfm.201102297.
132. T. S. Santos, J. S. Lee, P. Migdal, I. C. Lekshmi, B. Satpati, and J. S. Moodera. Room-Temperature Tunnel Magnetoresistance and Spin-Polarized Tunneling through an Organic Semiconductor Barrier. *Physical Review Letters*, 98(1), January 2007. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.98.016601.
133. Sayani Majumdar, Himadri S. Majumdar, R. Laiho, and R. Österbacka. Comparing small molecules and polymer for future organic spin-valves. *Journal of Alloys and Compounds*, 423(1-2) :169–171, October 2006. ISSN 09258388. doi : 10.1016/j.jallcom.2005.12.104.
134. Yaohua Liu, Shannon M. Watson, Taegweon Lee, Justin M. Gorham, Howard E. Katz, Julie A. Borchers, Howard D. Fairbrother, and Daniel H. Reich. Correlation between microstructure and magnetotransport in organic semiconductor spin-valve structures. *Physical Review B*, 79(7), February 2009. ISSN 1098-0121, 1550-235X. doi : 10.1103/PhysRevB.79.075312.

135. M. Bowen, J.-L. Maurice, A. Barthélémy, P. Prod'homme, E. Jacquet, J.-P. Contour, D. Imhoff, and C. Colliex. Bias-crafted magnetic tunnel junctions with bistable spin-dependent states. *Applied Physics Letters*, 89(10) :103517, 2006. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.2345592.
136. J. C. Read, P. G. Mather, and R. A. Buhrman. X-ray photoemission study of CoFeB/MgO thin film bilayers. *Applied Physics Letters*, 90(13) :132503, 2007. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.2717091.
137. André Chanthbouala, Vincent Garcia, Ryan O. Cherifi, Karim Bouzehouane, Stéphane Fusil, Xavier Moya, Stéphane Xavier, Hiroyuki Yamada, Cyrile Deranlot, Neil D. Mathur, Manuel Bibes, Agnès Barthélémy, and Julie Grollier. A ferroelectric memristor. *Nature Materials*, 11(10) :860–864, September 2012. ISSN 1476-1122, 1476-4660. doi : 10.1038/nmat3415.
138. D. Telesca, B. Sinkovic, See-Hun Yang, and S.S.P. Parkin. X-ray studies of interface Fe-oxide in annealed MgO based magnetic tunneling junctions. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 185(5-7) :133–139, August 2012. ISSN 03682048. doi : 10.1016/j.elspec.2012.04.002.
139. Jeanette Lindroos and Hele Savin. Review of light-induced degradation in crystalline silicon solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 147 :115–126, April 2016. ISSN 09270248. doi : 10.1016/j.solmat.2015.11.047.
140. Alexander Gurlo and Ralf Riedel. In Situ and Operando Spectroscopy for Assessing Mechanisms of Gas Sensing. *Angewandte Chemie International Edition*, 46(21) : 3826–3848, May 2007. ISSN 14337851, 15213773. doi : 10.1002/anie.200602597.
141. Thomas Bertaud, Malgorzata Sowinska, Damian Walczyk, Sebastian Thiess, Andrei Gloskovskii, Christian Walczyk, and Thomas Schroeder. In-operando and non-destructive analysis of the resistive switching in the Ti/HfO₂/TiN-based system by hard x-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Physics Letters*, 101(14) :143501, 2012. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.4756897.
142. Xiaosong Liu, Wanli Yang, and Zhi Liu. Recent Progress on Synchrotron-Based In-Situ Soft X-ray Spectroscopy for Energy Materials. *Advanced Materials*, 26(46) : 7710–7729, December 2014. ISSN 09359648. doi : 10.1002/adma.201304676.
143. N. Barrett, D. M. Gottlob, C. Mathieu, C. Lubin, J. Passicouset, O. Renault, and E. Martinez. Operando x-ray photoelectron emission microscopy for studying forward and reverse biased silicon p-n junctions. *Review of Scientific Instruments*, 87 (5) :053703, May 2016. ISSN 0034-6748, 1089-7623. doi : 10.1063/1.4948597.
144. Guo-Xing Miao, Markus Münzenberg, and Jagadeesh S Moodera. Tunneling path toward spintronics. *Reports on Progress in Physics*, 74(3) :036501, March 2011. ISSN 0034-4885, 1361-6633. doi : 10.1088/0034-4885/74/3/036501.

145. Michał Studniarek, Ufuk Halisdemir, Filip Schleicher, Beata Taudul, Etienne Urbain, Samy Boukari, Marie Hervé, Charles-Henri Lambert, Abbass Hamadeh, Sebastien Petit-Watelot, Olivia Zill, Daniel Lacour, Loïc Joly, Fabrice Scheurer, Guy Schmerber, Victor Da Costa, Anant Dixit, Pierre André Guitard, Manuel Acosta, Florian Leduc, Fadi Choueikani, Edwige Otero, Wulf Wulfhchel, François Montaigne, Elmer Nahuel Montebianco, Jacek Arabski, Philippe Ohresser, Eric Beaurepaire, Wolfgang Weber, Mébarek Alouani, Michel Hehn, and Martin Bowen. Probing a Device's Active Atoms. *Advanced Materials*, 29(19) :1606578, May 2017. ISSN 09359648. doi : 10.1002/adma.201606578.
146. F. Schleicher, U. Halisdemir, D. Lacour, M. Gallart, S. Boukari, G. Schmerber, V. Davesne, P. Panissod, D. Halley, H. Majjad, Y. Henry, B. Leconte, A. Boulard, D. Spor, N. Beyer, C. Kieber, E. Sternitzky, O. Cregut, M. Ziegler, F. Montaigne, E. Beaurepaire, P. Gilliot, M. Hehn, and M. Bowen. Localized states in advanced dielectrics from the vantage of spin- and symmetry-polarized tunnelling across MgO. *Nature Communications*, 5, August 2014. ISSN 2041-1723. doi : 10.1038/ncomms5547.
147. Mukes Kapilashrami, Hui Zhang, Mei Fang, Xin Li, Xuhui Sun, K. V. Rao, Lyubov Belova, Yi Luo, and Jinghua Guo. Electronic structure of room-temperature ferromagnetic Mg_{1-x}Fe_xO_y thin films. *Applied Physics Letters*, 101(8) :082411, 2012. ISSN 00036951. doi : 10.1063/1.4747445.
148. Carlos Martinez-Boubeta, Lluís Balcells, and Benjamín Martínez. On the changes at the Fe/MgO interface upon annealing. *Journal of Applied Physics*, 113(12) :123908, 2013. ISSN 00218979. doi : 10.1063/1.4798242.
149. F. M. F. De Groot, M. Grioni, J. C. Fuggle, J. Ghijsen, G. A. Sawatzky, and H. Petersen. Oxygen 1s x-ray-absorption edges of transition-metal oxides. *Physical Review B*, 40(8) :5715, 1989.
150. X.-G. Zhang, W. H. Butler, and Amrit Bandyopadhyay. Effects of the iron-oxide layer in Fe-FeO-MgO-Fe tunneling junctions. *Physical Review B*, 68(9), September 2003. ISSN 0163-1829, 1095-3795. doi : 10.1103/PhysRevB.68.092402.
151. G. X. Miao, Y. J. Park, J. S. Moodera, M. Seibt, G. Eilers, and M. Munzenberg. Disturbance of Tunneling Coherence by Oxygen Vacancy in Epitaxial Fe / MgO / Fe Magnetic Tunnel Junctions. *Physical Review Letters*, 100(24), June 2008. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.100.246803.
152. J. M. Teixeira, J. Ventura, J. P. Araujo, J. B. Sousa, P. Wisniewski, S. Cardoso, and P. P. Freitas. Resonant Tunneling through Electronic Trapping States in Thin MgO Magnetic Junctions. *Physical Review Letters*, 106(19), 2011. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.106.196601.
153. M. Bowen, A. Barthélémy, V. Bellini, M. Bibes, P. Seneor, E. Jacquet, J.-P. Contour, and P. H. Dederichs. Observation of Fowler–Nordheim hole tunneling across an

- electron tunnel junction due to total symmetry filtering. *Physical Review B*, 73(14), April 2006. ISSN 1098-0121, 1550-235X. doi : 10.1103/PhysRevB.73.140408.
154. W. H. Butler, X.-G. Zhang, T. C. Schulthess, and J. M. MacLaren. Spin-dependent tunneling conductance of Fe | MgO | Fe sandwiches. *Physical Review B*, 63(5), January 2001. ISSN 0163-1829, 1095-3795. doi : 10.1103/PhysRevB.63.054416.
155. Boon-Keng Teo and P. A. Lee. Ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*, 101(11) :2815–2832, 1979.
156. J. Mustre de Leon, J. J. Rehr, S. I. Zabinsky, and R_C Albers. Ab initio curved-wave x-ray-absorption fine structure. *Physical Review B*, 44(9) :4146, 1991.
157. Manuel Gruber, Fatima Ibrahim, Samy Boukari, Loïc Joly, Victor Da Costa, Michał Studniarek, Moritz Peter, Hironari Isshiki, Hashim Jabbar, Vincent Davesne, Jacek Arabski, Edwige Otero, Fadi Choueikani, Kai Chen, Philippe Ohresser, Wulf Wulfhekel, Fabrice Scheurer, Eric Beaurepaire, Mebarek Alouani, Wolfgang Weber, and Martin Bowen. Spin-Dependent Hybridization between Molecule and Metal at Room Temperature through Interlayer Exchange Coupling. *Nano Letters*, 15(12) :7921–7926, December 2015. ISSN 1530-6984, 1530-6992. doi : 10.1021/acs.nanolett.5b02961.
158. Manuel Gruber, Fatima Ibrahim, Samy Boukari, Hironari Isshiki, Loïc Joly, Moritz Peter, Michał Studniarek, Victor Da Costa, Hashim Jabbar, Vincent Davesne, Ufuk Halisdemir, Jinjie Chen, Jacek Arabski, Edwige Otero, Fadi Choueikani, Kai Chen, Philippe Ohresser, Wulf Wulfhekel, Fabrice Scheurer, Wolfgang Weber, Mebarek Alouani, Eric Beaurepaire, and Martin Bowen. Exchange bias and room-temperature magnetic order in molecular layers. *Nature Materials*, 14(10) :981–984, July 2015. ISSN 1476-1122, 1476-4660. doi : 10.1038/nmat4361.
159. C. M. Wei and M. Y. Chou. Theory of quantum size effects in thin Pb(111) films. *Physical Review B*, 66(23), December 2002. ISSN 0163-1829, 1095-3795. doi : 10.1103/PhysRevB.66.233408.
160. M. H. Upton, C. M. Wei, M. Y. Chou, T. Miller, and T.-C. Chiang. Thermal Stability and Electronic Structure of Atomically Uniform Pb Films on Si(111). *Physical Review Letters*, 93(2), July 2004. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.93.026802.
161. Jungdae Kim, Shengyong Qin, Wang Yao, Qian Niu, M. Y. Chou, and Chih-Kang Shih. Quantum size effects on the work function of metallic thin film nanostructures. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 107(29) :12761–12765, 2010.
162. Nobuhiro Miyata, Kotaro Horikoshi, Toru Hirahara, Shuji Hasegawa, C. M. Wei, and Iwao Matsuda. Electronic transport properties of quantum-well states in ultrathin Pb

Bibliographie

- (111) films. *Physical Review B*, 78(24), December 2008. ISSN 1098-0121, 1550-235X. doi : 10.1103/PhysRevB.78.245405.
163. L. Aballe, A. Barinov, A. Locatelli, S. Heun, and M. Kiskinova. Tuning Surface Reactivity via Electron Quantum Confinement. *Physical Review Letters*, 93(19), November 2004. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.93.196103.
164. Xucun Ma, Peng Jiang, Yun Qi, Jinfeng Jia, Yu Yang, Wenhui Duan, Wei-Xue Li, Xinhe Bao, S. B. Zhang, and Qi-Kun Xue. Experimental observation of quantum oscillation of surface chemical reactivities. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(22) :9204–9208, 2007.
165. S.S.P. Parkin, N. More, and K. P. Roche. Oscillations in Exchange Coupling and Magnetoresistance in Metallic Superlattice Structures : Co/Ru, Co/Cr, and Fe/Cr. *Physical review letters*, 64(19), 1990.
166. P. Bruno, Y. Suzuki, and C. Chappert. Magneto-optical Kerr effect in a paramagnetic overlayer on a ferromagnetic substrate : A spin-polarized quantum size effect. *Physical Review B*, 53(14) :9214, 1996.
167. C. H. Back, W. Weber, A. Bischof, D. Pescia, and R. Allenspach. Probing oscillatory exchange coupling with a paramagnet. *Physical Review B*, 52(18) :R13114, 1995.
168. W. Weber, A. Bischof, R. Allenspach, Ch Würsch, C. H. Back, and D. Pescia. Oscillatory magnetic anisotropy and quantum well states in Cu/Co/Cu (100) films. *Physical review letters*, 76(18) :3424, 1996.
169. A. Ney, F. Wilhelm, M. Farle, P. Pouloupoulos, P. Srivastava, and K. Baberschke. Oscillations of the Curie temperature and interlayer exchange coupling in magnetic trilayers. *Physical Review B*, 59(6) :R3938, 1999.
170. T.-C. Chiang. Photoemission studies of quantum well states in thin films. *Surface Science Reports*, 39(7) :181–235, 2000.
171. M. Milun, P. Pervan, and D. P. Woodruff. Quantum well structures in thin metal films : Simple model physics in reality ? *Reports on Progress in Physics*, 2002.
172. Takashi Uchihashi, Jianwei Zhang, Jörg Kröger, and Richard Berndt. Quantum modulation of the Kondo resonance of Co adatoms on Cu/Co/Cu(100) : Low-temperature scanning tunneling spectroscopy study. *Physical Review B*, 78(3), July 2008. ISSN 1098-0121, 1550-235X. doi : 10.1103/PhysRevB.78.033402.
173. Xieqiu Zhang, Aidi Zhao, Kedong Wang, and Xudong Xiao. Kondo effect of single Co atoms adsorbed on Pb/Si(111) nanoislands. *Physical Review B*, 78(3), July 2008. ISSN 1098-0121, 1550-235X. doi : 10.1103/PhysRevB.78.035431.

174. Ying-Shuang Fu, Shuai-Hua Ji, Xi Chen, Xu-Cun Ma, Rui Wu, Chen-Chen Wang, Wen-Hui Duan, Xiao-Hui Qiu, Bo Sun, Ping Zhang, Jin-Feng Jia, and Qi-Kun Xue. Manipulating the Kondo Resonance through Quantum Size Effects. *Physical Review Letters*, 99(25), December 2007. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.99.256601.
175. F. L. Battyé, A. Goldmann, and L. Kasper. Ultraviolet photoelectron valence band studies on phthalocyanine compounds. *physica status solidi (b)*, 80(2) :425–432, 1977.
176. T. Schwieger, H. Peisert, M. S. Golden, M. Knupfer, and J. Fink. Electronic structure of the organic semiconductor copper phthalocyanine and K-CuPc studied using photoemission spectroscopy. *Physical Review B*, 66(15), October 2002. ISSN 0163-1829, 1095-3795. doi : 10.1103/PhysRevB.66.155207.
177. Nicolae Atodiresei, Jens Brede, Predrag Lazić, Vasile Caciuc, Germar Hoffmann, Roland Wiesendanger, and Stefan Blügel. Design of the Local Spin Polarization at the Organic-Ferromagnetic Interface. *Physical Review Letters*, 105(6), August 2010. ISSN 0031-9007, 1079-7114. doi : 10.1103/PhysRevLett.105.066601.
178. Yu-Hsun Chu, Chuang-Han Hsu, Chun-I Lu, Hung-Hsiang Yang, Tsung-Han Yang, Chi-Hung Luo, Kai-Jheng Yang, Shih-Hao Hsu, Germar Hoffmann, Chao-Cheng Kaun, and Minn-Tsong Lin. Spin-Dependent Molecule Symmetry at a Penta-cene/Co Spinterface. *ACS Nano*, 9(7) :7027–7032, July 2015. ISSN 1936-0851, 1936-086X. doi : 10.1021/acsnano.5b03117.
179. A. Tamai, A. P. Seitsonen, F. Baumberger, M. Hengsberger, Z.-X. Shen, T. Greber, and J. Osterwalder. Electronic structure at the C₆₀/metal interface : An angle-resolved photoemission and first-principles study. *Physical Review B*, 77(7), February 2008. ISSN 1098-0121, 1550-235X. doi : 10.1103/PhysRevB.77.075134.
180. K. Garrison, Y. Chang, and P. D. Johnson. Spin polarization of quantum well states in copper thin films deposited on a Co (001) substrate. *Physical review letters*, 71 (17) :2801, 1993.
181. R. Kläsches, D. Schmitz, C. Carbone, W. Eberhardt, P. Lang, R. Zeller, and P. H. Dederichs. Short-period oscillations in photoemission from Cu films on Co (100). *Physical Review B*, 57(2) :R696, 1998.
182. Y. Z. Wu, C. Y. Won, E. Rotenberg, H. W. Zhao, F. Toyoma, N. V. Smith, and Z. Q. Qiu. Dispersion of quantum well states in Cu/Co/Cu(001). *Physical Review B*, 66 (24), December 2002. ISSN 0163-1829, 1095-3795. doi : 10.1103/PhysRevB.66.245418.
183. Fatma Al Ma’Mari, Timothy Moorsom, Gilberto Teobaldi, William Deacon, Thomas Prokscha, Hubertus Luetkens, Steve Lee, George E. Sterbinsky, Dario A. Arena, Donald A. MacLaren, Machiel Flokstra, Mannan Ali, May C. Wheeler, Gavin Burnell,

Bibliographie

- Bryan J. Hickey, and Oscar Cespedes. Beating the Stoner criterion using molecular interfaces. *Nature*, 524(7563) :69–73, August 2015. ISSN 0028-0836, 1476-4687. doi : 10.1038/nature14621.
184. Karthik V. Raman, Alexander M. Kamerbeek, Arup Mukherjee, Nicolae Atodiresei, Tamal K. Sen, Predrag Lazić, Vasile Caciuc, Reent Michel, Dietmar Stalke, Swadhin K. Mandal, Stefan Blügel, Markus Münzenberg, and Jagadeesh S. Moodera. Interface-engineered templates for molecular spin memory devices. *Nature*, 493(7433) :509–513, January 2013. ISSN 0028-0836, 1476-4687. doi : 10.1038/nature11719.
185. Albert Fert. Les débuts de la spintronique-Travaux précurseurs et magnétorésistance géante. *Reflets de la Physique*, (15) :5–10, 2009.

Utilisation de semi-conducteurs organiques comme barrière tunnel pour l'électronique de spin.

Résumé :

Cette thèse s'intéresse à la fabrication de jonctions magnétiques à effet tunnel organiques. Les MTJ organiques remplacent la barrière par une molécule.

Il a fallu d'abord vaincre les problèmes liés à la fabrication de ces MTJ. En effet, ce type de jonction est très fragile du point de vue de sa fabrication, car incompatible avec les solvants.

Un nouveau procédé de fabrication a été mis au point. Ce procédé fait appel à de petites « billes » nanométriques dispersées à la surface d'un échantillon.

Ce procédé a été utilisé avec succès. Nous avons obtenu une réponse magnétique des échantillons.

Des mesures XAS et de magnéto-transport ont été menées sur des jonctions MgO. Une approche *in operando* innovante a été utilisée. Ces mesures ont démontré que la présence d'oxyde de fer aux interfaces limite la TMR.

Pour finir, des mesures SR-PES ont été menées dans le but d'étudier la polarisation d'interface de Cu/MnPc dans le système Cu(100)//Co/Cu/MnPc. Ces mesures ont révélé que cette interface est très fortement polarisée en spin. Les structures qui apparaissent dans les spectres ne peuvent être expliquées par une simple atténuation du signal du cobalt due à la couverture de molécules.

Mots clés :

Spintronique organique, jonctions tunnel magnétiques, procédé de fabrication, synchrotron, phthalocyanine, électron, transport, spinterface.

Résumé en anglais :

This thesis concerns the fabrication of organic magnetic tunnel junctions. Organic MTJs replace the barrier with a molecule.

First, we had to overcome the problems of MTJ manufacturing. Indeed, this type of junction is very fragile from the point of view of its manufacturing because they are incompatible with solvents.

A new manufacturing process has been developed. This process uses small nanometric "beads" scattered on the surface of a sample. This method has been used successfully and we obtained a magnetic response of the samples.

XAS and magneto-transport measurements were conducted on MgO junctions. An innovative *in operando* approach was used. These measurements revealed that the presence of oxide at the interfaces limits the TMR.

Finally, SR-PES measurements were carried out in order to study the Cu/MnPc interface polarization in the Cu (100)//Co/Cu/MnPc system. These measurements revealed that this interface is strongly spin polarized. Structures appearing in the spectra cannot be explained by a simple attenuation of the cobalt signal due to molecule coverage.

Keywords :

Organic spintronics, magnetic tunnel junctions, manufacturing process, synchrotron, phthalocyanine, electron, transport, spinterface.