

THÈSE

Présentée à l'Université de Lille

École Doctorale Sciences Pour l'Ingénieur

Pour obtenir le grade de:

Docteur de l'Université

Spécialité: Physique

Par

Louis THOMAS

Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie

Étude par microscopie à sonde locale des propriétés électriques de monocouches auto-assemblées de molécules photo-commutables sur substrats ferromagnétiques

Soutenue le 21 décembre 2018

Membres du jury:

Dr. Philippe LECLÈRE Maître de Recherche, Université de Mons	Rapporteur
Dr. Pierre SENEOR Professeur, Université Paris-Sud – CNRS/Thales	Rapporteur
Dr. Marion CRANNEY Chargée de recherche, CNRS - IS2M	Examinatrice
Dr. Gilles DAMBRINE Professeur, Université de Lille – IEMN	Examineur Président du Jury
Dr. Stéphane LENFANT Chargé de recherche, CNRS – IEMN	Directeur de thèse
Dr. Thierry MÉLIN Directeur de recherche, CNRS - IEMN	Codirecteur de thèse

Remerciements

Cette thèse a été réalisée à l'Institut d'Électronique, de Microélectronique et de Nanotechnologie (IEMN), dirigé par L. BUCHAILLOT. Ces travaux ont été encadrés par S. LENFANT au sein du groupe Nanostructures et Composants Moléculaires (NCM) et co-encadrés par T. MÉLIN.

Je tiens à remercier P. SENEOR et P. LECLÈRE pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit et de l'avoir enrichi de leurs remarques. Je remercie également M. CRANNEY d'avoir accepté de prendre part au jury de soutenance et G. DAMBRINE de l'avoir présidé.

Un grand merci à S. LENFANT et T. MÉLIN pour avoir encadré cette thèse avec patience et disponibilité et d'avoir finalement relu et apporté leurs corrections à ce manuscrit. Merci pour tous leurs conseils, leurs encouragements et leur appui durant ces trois ans.

Je souhaite également témoigner toute ma gratitude aux membres du groupe NCM, dirigé par D. VUILLAUME, ainsi qu'aux membres du groupe PHYSIQUE avec lesquels j'ai eu le privilège de travailler.

Je remercie D. GUÉRIN pour toute son assistance en salle blanche et ses précieux conseils sur la fonctionnalisation de surface. Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à D. DERESMES pour m'avoir fait partager sa connaissance sur la microscopie de champ proche et pour l'aide apportée lors des mesures.

De même, je remercie X. WALLART et J-L. CODRON pour les analyses XPS réalisées au cours de cette thèse ainsi que Y. DEBLOCK pour l'aide apportée avec les mesures par ellipsométrie.

Je remercie également les membres du département IMA de Polytech Lille avec lesquels j'ai eu le plaisir de travailler ces deux dernières années.

Plus généralement, je tiens à remercier toutes les personnes rencontrées à l'IEMN avec qui j'ai partagé le quotidien de la vie de laboratoire.

Je témoigne en outre toute ma gratitude aux urgences, à SOS mains et au service de chirurgie maxillo-faciale du CHRU de Lille pour la qualité de leurs soins.

Et bien sur, un grand merci à ma famille et mes proches pour leur présence et leur soutien.

Abréviations

Constantes

μ_B	Magnéton de Bohr, $\mu_B \approx 9,27400949 \cdot 10^{-24} \text{ A m}^2$
h	Constante de Planck, $h \approx 6,626070040 \cdot 10^{-34} \text{ J s} \approx 4,135667662 \cdot 10^{-15} \text{ eV s}$
\hbar	Constante de Planck réduite, $\hbar = h/(2\pi)$
g	Facteur de Landé de l'électron, $g \approx 2,00231930436182$
e	Charge élémentaire, $e \approx 1,6021766208 \cdot 10^{-19} \text{ C}$
k_B	Constante de Boltzmann, $k_B \approx 1,38064852 \cdot 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$
G_0	Quantum de conductance, $G_0 \approx 7,7480917310 \cdot 10^{-5} \text{ S}$

Grandeurs physiques

m	Masse
Z	Numéro atomique
T	Température
P	Pression
V	Tension
I	Courant
I_\uparrow	Courant de porteurs de charge de spin <i>up</i>
I_\downarrow	Courant de porteurs de charge de spin <i>down</i>
R	Résistance
G	Conductance
P	Polarisation en spin
$\vec{\mu}_s$	Moment magnétique de spin
M	Aimantation
T_c	Température de Curie
$\vec{\mu}$	Champ magnétique
\vec{H}	Moment dipolaire
ε	Énergie
ε_F	Niveau de Fermi
N (densité d'états)	Densité d'états électroniques des électrons de conduction au niveau de Fermi
N_\uparrow	Densité d'états électroniques des électrons de conduction de spin <i>up</i> au niveau de Fermi
N_\downarrow	Densité d'états électroniques des électrons de conduction de spin <i>down</i> au niveau de Fermi
f	Fraction des porteurs de charge ayant changé de spin au cours du transport
Φ	Hauteur de barrière de potentiel
d (effet tunnel)	Largeur de barrière de potentiel
A	Absorbance optique
λ	Longueur d'onde
u	Fréquence

Nomenclature des jonctions

A//B	Non-contact ou contact non-covalent avec une interaction faible entre A et B
A/B	Contact non-covalent avec une interaction forte entre A et B
A-B	Liaison covalente entre A et B en contact

Dispositifs, composants, phénomènes et grandeurs en spintronique

SV	<i>Spin Valve</i> , valve à spin
R_P	Résistance d'une valve à spin dont les aimantations des électrodes sont parallèles
R_{AP}	Résistance d'une valve à spin dont les aimantations des électrodes sont antiparallèles
MR	Magnétorésistance
GMR	<i>Giant Magnetoresistance</i> , magnétorésistance géante
TMR	<i>Tunnel Magnetoresistance</i> , magnétorésistance tunnel
HDD	<i>Hard Disk Drive</i> , disque dur
MRAM	<i>Magnetic Random Access Memory</i>
MTJ	<i>Magnetic Tunnel Junction</i> , jonction tunnel magnétique

Dispositifs, composants, phénomènes et grandeurs en électronique moléculaire

MJ	<i>Molecular Junction</i> , jonction moléculaire
MMTJ	<i>Molecular Magnetic Tunnel Junction</i> , jonction tunnel moléculaire magnétique
HOMO	<i>Highest Occupied Molecular Orbital</i> , orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
LUMO	<i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i> , orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie
$D(\epsilon)$	Densité d'état Lorentzienne d'une orbitale moléculaire
Γ	Largeur à mi-hauteur de la densité d'état Lorentzienne d'une orbitale moléculaire
$T(\epsilon, V)$	Fonction de transmission d'une jonction moléculaire
ϵ_{HOMO}	Énergie de l'orbitale moléculaire occupée de plus haute énergie
ϵ_{LUMO}	Énergie de l'orbitale moléculaire vacante de plus basse énergie
ϵ_{MO}	Énergie de l'orbitale moléculaire contribuant au transport
β	Facteur d'atténuation du courant tunnel
n_c	Nombre de carbones dans une chaîne alcane
SAM	<i>Self-assembled Monolayer</i> , monocouche auto-assemblée
L_{SAM}	Épaisseur d'une monocouche auto-assemblée
L	Longueur d'une molécule
θ	Angle entre l'axe longitudinal d'une molécule et la normale à la surface sur laquelle est greffée la molécule
I_0	Constante homogène à une intensité rendant compte des contacts dans une jonction moléculaire
R_0	Constante homogène à une résistance rendant compte des contacts dans une jonction moléculaire
β_{tb}	Facteur d'atténuation du courant tunnel <i>through bond</i> , intramoléculaire
β_{ts}	Facteur d'atténuation du courant tunnel <i>through space</i> , inter-moléculaire
d_{cc}	Espacement entre les molécules dans une monocouche auto-assemblée
N (sites)	Nombre de sites possible pour le transport inter-moléculaire

n_s	Nombre de sauts inter-moléculaires
HOMO \uparrow	Orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus haute relativement aux porteurs de spin <i>up</i>
LUMO \uparrow	Orbitale moléculaire vacante d'énergie la plus basse relativement aux porteurs de spin <i>up</i>
HOMO \downarrow	Orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus haute relativement aux porteurs de spin <i>down</i>
LUMO \downarrow	Orbitale moléculaire vacante d'énergie la plus basse relativement aux porteurs de spin <i>down</i>
$\epsilon_{\text{HOMO}\uparrow}$	Énergie de l'orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus haute relativement aux porteurs de spin <i>up</i>
$\epsilon_{\text{LUMO}\uparrow}$	Énergie de l'orbitale moléculaire vacante d'énergie la plus basse relativement aux porteurs de spin <i>up</i>
$\epsilon_{\text{HOMO}\downarrow}$	Énergie de l'orbitale moléculaire occupée d'énergie la plus haute relativement aux porteurs de spin <i>down</i>
$\epsilon_{\text{LUMO}\downarrow}$	Énergie de l'orbitale moléculaire vacante d'énergie la plus basse relativement aux porteurs de spin <i>down</i>
STM-BJ	<i>Scanning Tunneling Microscope Break Junction</i> , jonction brisée par microscope à effet tunnel
M-BJ	<i>Mechanical Break Junction</i> , jonction brisée mécaniquement
HDME	<i>Hanging Drop Mercury Electrode</i> , électrode de mercure liquide
e-GaIN	<i>Eutectic Gallium-Indium</i> , électrode d'eutectique Gallium-Indium
TVS	<i>Transition Voltage Spectroscopy</i> , spectroscopie de tension de transition
V_T	Tension de transition
V_T LR	Tension de transition pour l'état de basse résistance
V_T HR	Tension de transition pour l'état de haute résistance

Caractérisations

XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectrometry</i> , spectrométrie photoélectronique X
CV	<i>Cyclic Voltametry</i> , voltamétrie cyclique
WDCA	<i>Water Droplet Contact Angle</i> , angle de contact d'une goutte d'eau

Microscopie de champ proche

STM	<i>Scanning Tunneling Microscope</i> , microscope à effet tunnel
STM-CCM	<i>Constant Current Mode Scanning Tunneling Microscope</i> , microscope à effet tunnel en mode courant constant
SP-STM	<i>Spin-Polarized Scanning Tunneling Microscope</i> , microscope à effet tunnel polarisé en spin
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i> , microscope à force atomique
C-AFM	<i>Atomic Force Microscope</i> , mode conducteur du microscope à force atomique
F	Force d'appui
Vd	Signal de déflexion verticale du levier
Vd ₀	Signal de déflexion verticale du levier avant engagement
Vd _s	Consigne de déflexion verticale du levier
ΔVd_{0x}	Coefficient de variation spatiale du signal de déflexion verticale du levier avant engagement dans la direction x

$\Delta V_{d_{0y}}$	Coefficient de variation spatiale du signal de déflexion verticale du levier avant engagement dans la direction y
V_{d_0}	Signal de déflexion verticale du levier avant engagement dépendant de la position de la sonde
ΔF	Variation de force d'appui
k	Constante de raideur du levier
s	Facteur de sensibilité optique
I_{laser}	Intensité du courant délivré au laser
I_{PSD}	Signal de l'intensité lumineuse reçue par la photodiode
z	Hauteur
x	Direction du balayage rapide
y	Direction du balayage lent
d (direction)	Direction arbitraire
V_{tip}	Tension appliquée à la pointe

Molécules

RRP3HT	Poly hexylthiophène régiorégulier, $(C_4H_3S-CH_2(CH_2)_4CH_3)_n$
T_6	Sexithiényle, $C_4H_3S-(C_4H_2S)_4-C_4H_3S$
Alq3	Sexithiényle, $C_4H_3S-(C_4H_2S)_4-C_4H_3S$
PEDOT:PSS	Poly(3,4-éthylènedioxythiophène): poly(4-acide styrènesulphonique)
C_{60}	Buckminsterfullerène
H_2PC	Phtalocyanine, $C_{32}H_{18}N_8$
SP	Spiropyrane
MC	Merocyanine
DHA	Dihydroazulène
VHF	Vinylheptafulvène
DHP	Diméthyl-dihydropyrène
CPD	Cyclophanediène
C_nS	n-alcane thiols, $CH_3-(CH_2)_{n-1}-SH$
C_nP	Acides n-alcane phosphoniques, $CH_3-(CH_2)_{n-1}-PO(OH)_2$
Pc_nP	Acides n-alcane diphosphoniques, $PO(OH)_2-(CH_2)_n-PO(OH)_2$
DAE	Dérivé de diaryléthène
DAE-o	<i>Diarylethene open</i> , dérivé de diaryléthène en conformation ouverte
DAE-o P	<i>Diarylethene open parallel</i> , dérivé de diaryléthène en conformation ouverte parallèle
DAE-o AP	<i>Diarylethene open antiparallel</i> , dérivé de diaryléthène en conformation ouverte antiparallèle
DAE-c	<i>Diarylethene closed</i> , dérivé de diaryléthène en conformation fermée
DAE-b	<i>Diarylethene byproduct</i> , sous-produit de dérivé de diaryléthène
DDA	<i>Diphosphonic Dithienylethene Acid</i> , acide Diphosphonique Dithiényléthène
DDA-o	<i>Diphosphonic Dithienylethene Acid open</i> , acide Diphosphonique Dithiényléthène en conformation ouverte
DDA-o AP	<i>Diphosphonic Dithienylethene Acid open antiparallel</i> , acide Diphosphonique Dithiényléthène en conformation ouverte antiparallèle
DDA-c :	<i>Diphosphonic Dithienylethene Acid closed</i> , acide Diphosphonique Dithiényléthène en conformation fermée

DDA-b	<i>Diphosphonic Dithienylethene Acid byproduct</i> , sous produit d'Acide Diphosphonique Dithiényléthène
AZ	Dérivé d'azobenzène
<i>trans</i> -AZ	Isomère <i>trans</i> de dérivé d'azobenzène
<i>cis</i> -AZ	Isomère <i>cis</i> de dérivé d'azobenzène
AzBT	Azobenzène-bithiophène
<i>trans</i> -AzBT	Isomère <i>trans</i> d'Azobenzène-bithiophène
<i>cis</i> -AzBT	Isomère <i>cis</i> de d'Azobenzène-bithiophène

Matériaux

M	Métal
FM	Conducteur Ferromagnétique
HMF	<i>Half Metallic Ferromagnet</i> , demi-métal
LSMO	<i>Lanthanum Strontium Manganite</i> , manganite de lanthane dopé au strontium $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$
STO	<i>Strontium titanate</i> , titanate de strontium, $SrTiO_3$
Co _{ap}	<i>As prepared cobalt</i> , échantillon de cobalt non-fonctionnalisé
Co _{ae}	<i>Air exposed cobalt</i> , échantillon de cobalt exposé à l'air ambiant
n-Si	Silicium dopé n
Gr	Graphène
rGO	<i>Reduced graphene oxide</i> , graphène oxydé réduit
CNT	<i>Carbon nanotubes</i> , nanotubes de carbone
NP	Nanoparticule
Au NP	Nanoparticule d'or
TS	<i>Template-stripped</i> , pelé

Grandeurs statistiques

RMS (surface)	<i>Root Mean Square deviation from the mean</i> , rugosité
X _c	Centre d'une distribution gaussienne
X _m	Abscisse du maximum d'une somme de distributions gaussiennes
σ	Écart-type
I _m	Moyenne géométrique du courant
N (mesures)	Nombre de mesures

Autres abréviations

↑	<i>Spin up</i>
↓	<i>Spin down</i>
ON, LR	<i>Low Resistance</i> , état de basse résistance
OFF, HR	<i>High Resistance</i> , état de haute résistance
DOS	<i>Density of states</i> , densité d'états électroniques
LDOS	<i>Local Density of states</i> , densité d'états électroniques locale
SSD	<i>Solid State Drive</i>
f(ε)	Distribution de Fermi-Dirac
UHV	<i>Ultra-high Vacuum</i> , ultravide
PLD	<i>Pulsed Laser Deposition</i> , ablation laser pulsée
MOPAC	<i>Molecular Orbital PACkage</i>
PM3	<i>Parametrized Model number 3</i>

UV Ultraviolet
Vis. Spectre visible
ASF *Atomic Sensitivity Factor*, Facteur de sensibilité atomique

Table des matières

Introduction.....	16
Partie I: Emploi de SAMs de molécules photo-commutables pour la spintronique.....	18
Chapitre I : Motivation à l'emploi de molécules en spintronique.....	19
1.1 Problématique et enjeux.....	20
1.1.1 Information et spin.....	20
1.1.1.1 Stockage de l'information.....	20
1.1.1.2 Populations de spin dans les matériaux ferromagnétiques.....	21
1.1.2 Phénomènes de magnétorésistance géante et magnétorésistance tunnel.....	22
1.1.2.1 Magnétorésistance Géante.....	22
1.1.2.2 Magnétorésistance tunnel.....	24
1.2 Matériaux moléculaires et molécules pour la spintronique.....	28
1.2.1 Spintronique organique.....	28
1.2.1.1 Avantages des matériaux organiques.....	28
1.2.1.2 Magnétorésistance dans les matériaux organiques massifs.....	29
1.2.1.3 Magnétorésistance dans les films minces de matériaux organiques.....	30
1.2.2 Spintronique moléculaire.....	31
1.2.2.1 Emploi de molécules en électronique.....	31
1.2.2.2 Emploi de molécules en spintronique.....	32
1.3 Conclusions générales du chapitre.....	33
Chapitre II : Transport de charge et de spin à travers les jonctions moléculaires	34
2.1 Transport de charge dans des jonctions moléculaires.....	35
2.1.1 Jonction tunnel moléculaire.....	35
2.1.1.1 Transport par les orbitales moléculaires.....	35
2.1.1.2 Relation courant-tension d'une jonction moléculaire.....	36
2.1.1.4 Méthodes pour contacter des molécules uniques.....	41
2.1.1.5 Composants incluant quelques molécules.....	42
2.1.2 Jonctions incluant des SAMs.....	43
2.1.2.1 Greffage et emploi de SAMs.....	43
2.1.2.2 Transport de charge à travers une SAM.....	44
2.1.2.3 Méthodes pour contacter des SAMs en <i>test bed</i>	46
2.1.2.4 Composants incluant des SAMs.....	49
2.1.3 Spectroscopie de tension de transition.....	50
2.1.3.1 Principe de la spectroscopie de tension de transition.....	50
2.1.3.2 Interprétation de la tension de transition.....	51
2.2 Transport de spin dans des jonctions moléculaires.....	53
2.2.1 Transport de spin à travers une molécule.....	53
2.2.1.1 États moléculaires dépendant du spin.....	53

2.2.1.2 Expériences de magnétorésistance à travers une molécule.....	55
2.2.2 Transport de spin à travers une SAM.....	56
2.2.2.1 Greffage de SAMs sur des matériaux ferromagnétiques.....	56
2.2.2.2 Magnétorésistance dans des jonctions incluant des SAMs.....	57
2.3 Conclusions générales du chapitre.....	58
Chapitre III : Intégration de molécules photo-commutables dans des jonctions tunnel magnétiques.....	59
3.1 Commutation de résistance de jonctions moléculaires.....	60
3.1.1 Interrupteurs moléculaires.....	60
3.1.1.1 Interrupteurs en électronique moléculaire.....	60
3.1.1.2 Mécanismes de commutation de résistance de jonctions moléculaires.....	61
3.1.2 Photo-interrupteurs moléculaires.....	65
3.1.2.1 Groupes photo-commutables et jonctions incluant leurs dérivés.....	65
3.1.2.2 Autres stimulus pour les photo-interrupteurs moléculaires.....	67
3.2 Photo-commutation de résistance de jonctions moléculaires tunnel magnétiques.....	69
3.2.1 Modélisation de jonctions moléculaires tunnel magnétiques photo-commutables.....	69
3.2.1.1 Jonctions employant des dérivés d'azobenzène.....	69
3.2.1.2 Jonctions employant des dérivés de diaryléthène.....	70
3.2.2 Vers la réalisation de jonctions moléculaires tunnel magnétiques photo-commutables.....	73
3.2.2.1 Moyens mis en œuvre.....	73
3.2.2.2 Objectifs.....	73
3.3 Conclusions générales du chapitre.....	74
Partie II: Étude du système LSMO-DDA.....	75
Chapitre IV : Greffage et caractérisation de SAMs de dérivés diphosphoniques de diaryléthène sur LSMO.....	76
4.1 Fonctionnalisation du LSMO par des SAMs de DDA.....	77
4.1.1 Propriétés, avantages et inconvénients du LSMO.....	77
4.1.1.1 Dopage du manganite de lanthane.....	77
4.1.1.2 Emploi du LSMO en spintronique.....	77
4.1.2 Greffage de SAMs à la surface du LSMO.....	78
4.1.2.1 Fonctionnalisation du LSMO par des acides phosphoniques.....	78
4.1.2.2 La molécule d'acide diphosphonique dithiényléthène.....	79
4.1.2.3 SAMs d'acides diphosphoniques.....	79
4.1.3 Caractérisation du greffage des SAMs de DDA sur LSMO.....	80
4.1.3.1 Procédure de greffage de DDA sur LSMO.....	80
4.1.3.2 Caractérisation du greffage de DDA sur LSMO par ellipsométrie.....	81
4.1.3.3 Caractérisation du greffage de DDA sur LSMO par angle de contact.....	82
4.1.3.4 Caractérisation par XPS du LSMO.....	83
4.1.3.5 Caractérisation par XPS du LSMO fonctionnalisé par DDA.....	88
4.2 Influence du greffage de DDA sur le LSMO.....	92

4.2.1	Caractérisation du LSMO par AFM.....	92
4.2.1.1	Morphologie et conductivité locale des dépôts de LSMO.....	92
4.2.1.2	Spectroscopie courant-tension des dépôts de LSMO.....	93
4.2.1.3	Découplage de la morphologie et de la conductance du LSMO.....	94
4.2.1.4	Commutation de résistance du LSMO.....	96
4.2.2	Caractérisation par AFM de SAMs de DDA sur LSMO.....	100
4.2.2.1	Passivation du LSMO par DDA en conditions ambiantes.....	100
4.2.2.2	Passivation du LSMO par DDA sous UHV.....	102
4.2.2.3	Spectroscopie courant-tension de LSMO fonctionnalisé par DDA.....	104
4.3	Conclusions générales du chapitre.....	105
Chapitre V : Photo-isomérisation et commutation de DDA.....		106
5.1	Photo-isomérisation de DDA.....	107
5.1.1	Isomères des dérivés de diaryléthène.....	107
5.1.1.1	Isomérisation réversible des dérivés de diaryléthène.....	107
5.1.1.2	Isomérisation non-réversible des dérivés de diaryléthène.....	108
5.1.2	Isomères de DDA.....	109
5.1.2.1	Isomérisation DDA-o → DDA-c.....	109
5.1.2.2	Réversibilité et endurance de la photo-isomérisation de DDA.....	111
5.2	Commutation de résistance de DDA.....	112
5.2.1	Commutation de résistance des DAEs.....	112
5.2.1.1	Modification des orbitales moléculaires après isomérisation de DAE.....	112
5.2.1.2	Commutation de résistance de DAEs dans des jonctions thiol-or.....	113
5.2.1.3	Commutation de résistance de DAEs dans d'autres jonctions.....	115
5.2.1.4	Commutation de résistance inverse de DAEs.....	116
5.2.2	Étude par C-AFM de la commutation de résistance de DDA sur LSMO.....	116
5.2.2.1	Réponse du système LSMO-DDA à l'irradiation UV.....	116
5.2.2.2	Réponse du système LSMO-DDA à l'irradiation dans le domaine visible.....	119
5.2.2.3	Réponse du LSMO à l'irradiation.....	121
5.3	Conclusions générales du chapitre.....	122
Partie III: Étude du système Co-AzBT.....		123
Chapitre VI : Greffage et caractérisation de SAMs sur cobalt.....		124
6.1	Fonctionnalisation du cobalt par des SAMs.....	125
6.1.1	Propriétés, avantages et inconvénients du cobalt.....	125
6.1.1.1	Emploi du cobalt en spintronique.....	125
6.1.1.2	Réactivité du cobalt.....	125
6.1.2	Fonctionnalisation du cobalt par des SAMs thiolées.....	126
6.1.2.1	L'interface cobalt-thiol.....	126
6.1.2.2	Greffages de thiols sur cobalt.....	127
6.1.2.3	Jonctions moléculaires incluant des SAMs thiolées sur cobalt.....	128
6.2	Étude par C-AFM de surfaces de cobalt.....	130
6.2.1	Préparation et transfert des échantillons.....	130
6.2.1.1	Réalisation des substrats de cobalt.....	130
6.2.1.2	Protocole de transfert des échantillons.....	130
6.2.2	Caractérisation électrique par C-AFM de surfaces de cobalt.....	132

6.2.2.1	Caractérisation du cobalt transféré sous azote.....	132
6.2.2.2	Caractérisation du cobalt exposé à l'air.....	134
6.2.3	Réaction de la surface à l'action de la pointe.....	134
6.2.3.1	Commutation de résistance des surfaces de cobalt.....	134
6.2.3.2	La commutation de résistance comme témoin de l'oxydation.....	135
6.3	Étude par C-AFM de SAMs d'alcanethiols sur cobalt.....	137
6.3.1	Greffage et mesure d'épaisseur de SAMs d'alcanethiols sur Co.....	137
6.3.1.1	Protocole de greffage.....	137
6.3.1.2	Mesure d'épaisseur par <i>nanoshaving</i>	138
6.3.2	Caractérisation électrique des SAMs d'alcanethiol sur cobalt.....	140
6.3.2.1	Atténuation du courant tunnel à travers les alcanethiols sur cobalt.....	140
6.3.2.2	Analyse TVS et comparaison avec le système thiol-or.....	143
6.3.2.3	Caractérisation électrique à force variable.....	144
6.4	Conclusions générales du chapitre.....	147
Chapitre VII : Greffage et caractérisation de SAMs d'AzBT sur Cobalt.....		148
7.1	Commutation de résistance des dérivés d'azobenzène.....	149
7.1.1	Isomères des dérivés d'azobenzène.....	149
7.1.1.1	Photoisomérisation du groupe azobenzène.....	149
7.1.1.2	Propriétés des isomères du groupe azobenzène.....	150
7.1.2	Jonctions moléculaires incluant des dérivés d'azobenzène.....	150
7.1.2.1	Modélisation de jonctions moléculaires incluant des AZs.....	150
7.1.2.2	Jonctions moléculaires incluant des AZs en <i>test bed</i>	152
7.1.2.3	Jonctions moléculaires incluant des AZs dans des dispositifs intégrés.....	156
7.2	Commutation de résistance d'AzBT.....	157
7.2.1	Greffage de SAMs d'AzBT sur cobalt.....	157
7.2.1.1	Isomères d'AzBT.....	157
7.2.1.2	Greffage et transfert de SAMs d'AzBT sur cobalt.....	158
7.2.2	Caractérisation du greffage de SAMs d'AzBT sur cobalt.....	158
7.2.2.1	Caractérisation par <i>nanoshaving</i>	158
7.2.2.2	Caractérisation par ellipsométrie.....	161
7.2.3	Propriétés électriques des SAMs d'AzBT.....	162
7.2.3.1	Greffage et caractérisation d'AzBT sur or pelé.....	162
7.2.3.2	Comparaison des propriétés électriques de Co-AzBT et Au-AzBT.....	163
7.2.4	Propriétés électriques de Co-AzBT au cours de cycles d'irradiation.....	165
7.2.4.1	Irradiation des échantillons sous vide.....	165
7.2.4.2	Caractérisation de Co-AzBT dans l'état initial.....	165
7.2.4.3	Réponse du système Co-AzBT à l'irradiation UV.....	165
7.2.4.4	Réponse du système Co-AzBT à l'irradiation dans le domaine visible.....	166
7.2.4.5	Mesure de l'épaisseur de SAM au cours de cycles d'irradiation.....	168
7.2.4.6	Interprétation de la commutation de résistance.....	168
7.3	Conclusions générales du chapitre.....	170
Partie IV: Méthodologie.....		171
Chapitre VIII : Mesures par C-AFM.....		172
8.1	Mesures en conditions ambiantes.....	173

8.1.1 Microscopes utilisés.....	173
8.1.1.1 Veeco Dimension 3100.....	173
8.1.1.2 Dimension Bruker Icon.....	173
8.1.2 Sondes utilisées.....	174
8.1.2.1 Pointes métallisées.....	174
8.1.2.2 Pointes métalliques.....	174
8.1.3 Protocoles de mesure.....	176
8.1.3.1 Imagerie.....	176
8.1.3.2 Spectroscopie courant-tension.....	177
8.2 Mesures sous ultravide.....	178
8.2.1 Système VT SPM.....	178
8.2.1.1 Montage électrique.....	178
8.2.1.2 Montage optique.....	180
8.2.2 Sondes utilisées.....	185
8.2.2.1 Pointes métallisées.....	185
8.2.2.2 Pointes métalliques.....	185
8.2.3 Protocoles de mesure.....	185
8.2.3.1 Imagerie.....	185
8.2.3.2 Spectroscopie courant-tension.....	186
Chapitre IX : Analyse des données.....	187
9.1 Traitement des images.....	188
9.1.1 Traitement des images en courant.....	188
9.1.1.1 <i>Offset</i> de courant et valeur absolue.....	188
9.1.1.2 Opérations sur les images de courant.....	188
9.1.2 Traitement des topographies.....	189
9.1.2.1 Correction grossière des topographies.....	189
9.1.2.2 Correction fine des topographies.....	189
9.1.2.3 Opérations sur les topographies.....	190
9.2 Traitement des spectres I-Vs.....	192
9.2.1 Sélection des données.....	192
9.2.1.1 Critère d'exclusion des courants faibles.....	192
9.2.1.2 Critère d'exclusion des courants élevés.....	192
9.2.2 Traitement statistique des données.....	192
9.2.2.1 Opérations sur les spectres I-Vs.....	192
9.2.2.2 Histogrammes des spectres I-Vs.....	193
9.2.3 Analyse par TVS des données.....	195
9.2.3.1 Graphes de Fowler-Nordheim et ajustement de courbe.....	195
9.2.3.2 Sélection des ajustements de courbe.....	198
Conclusions et perspectives.....	199
Bibliographie.....	201

Introduction

Ce travail de recherche est ancré dans le domaine de l'électronique moléculaire, et plus particulièrement à sa frontière avec la spintronique. Les progrès de la spintronique ont permis des avancées technologiques importantes, notamment dans le domaine du stockage de l'information. Afin de proposer de nouveaux paradigmes dans ce domaine pour répondre à une demande toujours plus grande de capacités de stockage et de traitement de l'information, des convergences sont apparues récemment entre l'étude du transport polarisé en spin et la conception de nano-composants moléculaires.

Ce manuscrit porte sur l'étude de monocouches auto-assemblées (*self-assembled monolayers*, SAMs), dont les molécules sont photoisomérisables, greffées à la surface de matériaux ferromagnétiques (FMs). En effet, il est attendu que des jonctions moléculaires incluant les molécules photo-commutables étudiées présentent deux états de résistance distincts, associés chacun à une conformation de la molécule pour réaliser des photo-interrupteurs moléculaires. En employant des électrodes FMs pour contacter la molécule photo-commutable, réaliser des jonctions tunnel magnétiques moléculaires photo-commutables permettrait alors d'exploiter les couplages entre photoisomérisation moléculaire et transport polarisé en spin. Malgré des travaux théoriques prometteurs, aucune étude expérimentale ne semble porter sur le sujet.

Dans ce travail de recherche, il est alors exploré la commutation de résistance en réponse à l'irradiation de jonctions FM-SAM/métal, étape nécessaire à la réalisation de dispositifs opto-spintroniques moléculaires hybrides. En effet, la commutation de résistance électrique en réponse à l'irradiation de molécules greffées sur un substrat FM ne semble pas non plus avoir fait l'objet de travaux antérieurs.

Deux couples FM-SAM ont été étudiés au cours de cette thèse. Le premier allie le manganite de lanthane dopé au strontium (*Lanthanum Strontium Manganite*, LSMO) à un dérivé d'acide diphosphonique de diaryléthène (*Diphosphonic*

Dithienylethene Acid, DDA). Le second système étudié consiste en SAMs d'un dérivé d'azobenzène (Azobenzène-bithiophène, AzBT) greffées à la surface du cobalt. Les propriétés électriques des SAMs au cours de cycles d'irradiation ont été caractérisées par le mode conducteur du microscope à force atomique (*Conductive Atomic Force Microscope*, C-AFM), en conditions ambiantes pour le système LSMO-DDA et sous ultravide pour Co-AzBT. En parallèle, le greffage des SAMs sur LSMO et Co a été caractérisé par plusieurs méthodes d'analyse de surface. De plus, préalablement à l'étude de Co-AzBT, des SAMs d'octanethiol (HS-(CH₂)₇-CH₃) et d'octadécane-thiol (HS-(CH₂)₁₇-CH₃) greffées à la surface du cobalt ont été caractérisées par C-AFM comme système de référence.

Le manuscrit se compose de quatre parties. Dans un premier temps sont présentés les motivations à l'étude des systèmes FM-SAM et les concepts entrant en jeu. La deuxième et la troisième partie portent respectivement sur l'étude des SAMs greffées sur LSMO et sur cobalt. Une dernière partie décrit les méthodes mises en œuvre dans ce travail lors des mesures par C-AFM sur des SAMs à l'air et sous ultravide.

Partie I: Emploi de SAMs de molécules photo-commutables pour la spintronique

Cette première partie est consacrée à l'exposition des concepts de spintronique et d'électronique moléculaire motivant l'emploi de monocouches auto-assemblées de molécules photo-commutables dans des jonctions tunnel magnétiques. Le premier chapitre traite du transport polarisé en spin dans des hétérojonctions et présente quelques réalisations du domaine de la spintronique organique ainsi qu'une courte introduction à l'électronique moléculaire. Ce domaine est approfondi au deuxième chapitre, présentant le transport de charge et de spin dans les jonctions moléculaires. Les méthodes expérimentales pour réaliser de telles jonctions sont exposées, ainsi que leur transposition au cadre de la spintronique. Le troisième chapitre introduit le concept d'interrupteur moléculaire et se concentre sur les jonctions moléculaires photo-commutables et leur potentiel dans le cadre du transport polarisé en spin.

Chapitre I : Motivation à l'emploi de molécules en spintronique

Dans ce premier chapitre sont introduits quelques concepts de magnétisme et de spintronique à travers le prisme de la problématique du stockage de l'information. Si la spintronique est une branche de la physique particulièrement riche, ce chapitre se limite ici aux phénomènes de magnétorésistances géante et tunnel. L'intérêt de l'emploi de composés organiques dans des dispositifs spintroniques est ensuite présenté. La spintronique organique étant un champ foisonnant de résultats, la littérature présentée ici ne porte que sur quelques réalisations parmi les plus importantes. Après un bref aperçu de l'électronique moléculaire, les perspectives offertes par la convergence ce champ avec la spintronique sont ensuite exposées.

1.1 Problématique et enjeux

1.1.1 Information et spin

1.1.1.1 Stockage de l'information

La fin du XX^e siècle a vu l'émergence d'une *société de l'information*. Si la notion d'information demeure équivoque [1], néanmoins, quand il s'agit d'aborder ses aspects mathématiques, physiques et technologiques, un cadre adéquat est offert par la théorie mathématique de l'information de Shannon [2]. L'information est alors mesurable, et exprimée usuellement en bits ou octets. En pratique, l'information est codée et stockée sur un support physique, *e.g.* des notes de musique sur une partition ou la gravure d'un *compact disc*. Dans un article publié en 2011, Hilbert et López ont évalué, entre autres, la capacité de stockage disponible dans des formats analogiques et numériques [3]. Leurs travaux montrent l'augmentation exponentielle de la capacité de stockage, passant de *ca.* $3 \cdot 10^{18}$ octets en 1986 à $3 \cdot 10^{20}$ octets en 2007 (Figure 1, [A]). Les auteurs indiquent également qu'en 2007, 52 % des capacités de stockage de l'Humanité reposaient sur des disques durs (*Hard Disk Drive*, HDD) (Figure 1, [A]).

Un HDD (Figure 1, [B]) est un support de stockage magnétique. Si des dispositifs magnétiques sont employés pour stocker physiquement l'information depuis plus d'un siècle, par exemple pour enregistrer un message vocal sur un fil paramagnétique [4], le fonctionnement d'un HDD se base principalement sur le phénomène découvert relativement récemment de magnétorésistance géante (*Giant Magnetoresistance*, GMR). La GMR [5,6] fait partie du champ de la spintronique, l'exploitation du spin comme degré de liberté dans des dispositifs permettant de stocker, traiter et transmettre l'information [7]. Si les phénomènes de magnétorésistance (MR), *i.e.* la variation de résistance électrique d'un dispositif en fonction d'un stimulus magnétique externe, sont nombreux [8], leur présentation se limite ici à la GMR et à la magnétorésistance tunnel (*Tunnel Magnetoresistance*, TMR).

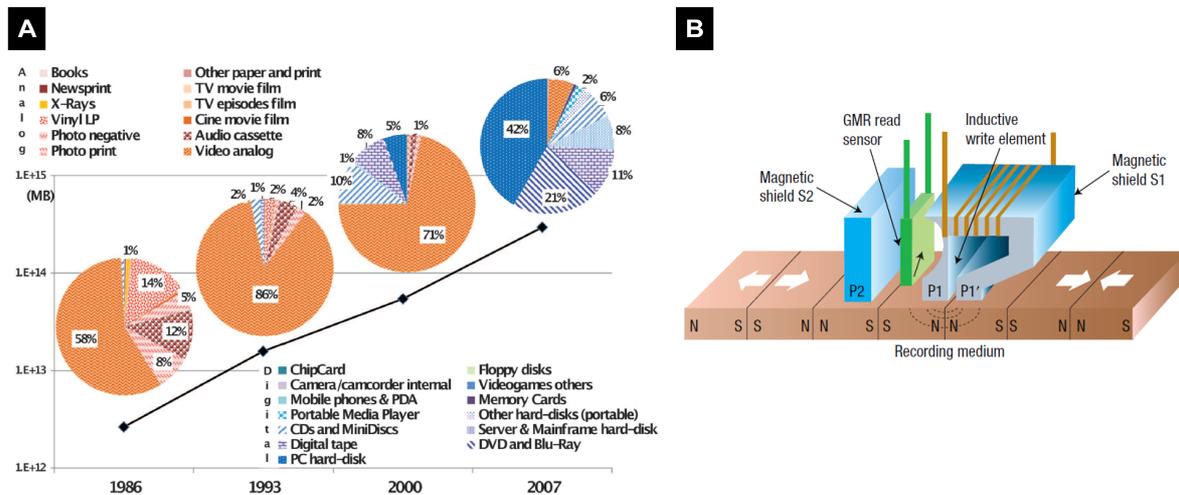


Figure 1: [A] :Capacité de stockage de l'information entre 1986 et 2007, répartie par support et format. Adapté de [3], [B] : Représentation schématique de la tête d'un HDD à la surface du disque. Adapté de [7].

1.1.1.2 Populations de spin dans les matériaux ferromagnétiques

Ces phénomènes mettent en jeu le transport dépendant du spin électronique en employant des matériaux magnétiques. Le spin, \vec{s} , est une propriété classiquement indescriptible intrinsèque des particules [9], pour l'électron, la projection du spin relativement à un axe de quantification correspond à deux états, *up* (\uparrow) et *down* (\downarrow) [10]. Le système exploitant la GMR le plus simple est une valve à spin (*Spin Valve*, SV) constituée de deux électrodes ferromagnétiques (FM) séparées par un espaceur conducteur non-magnétique.

Dans un matériau FM, e.g. le cobalt [11], ou tout du moins dans un domaine magnétique d'un matériau FM, les populations des électrons de spin \uparrow et \downarrow sont différentes (Figure 2, [B]), une population de spin est alors majoritaire et l'autre minoritaire [12]. La notion de populations de spin majoritaire et minoritaire est cependant ambiguë [13]. Étant donné que la problématique du transport de charge et de spin est au centre de la discussion, la convention ici adoptée est relative à la densité d'états électroniques (*Density of states*, DOS) au niveau de Fermi, ε_F , des électrons participant à la conduction [13], notée respectivement N_{\uparrow} et N_{\downarrow} pour les électrons de spin \uparrow et \downarrow (Figure 2, [A]). La polarisation en spin P de l'électrode FM est alors donnée par l'équation 1.1 [14]. Par exemple, selon cette convention, la

polarisation en spin du cobalt est de 45 % [14]. Suivant cette convention, P peut être alors positive ou négative.

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

Au regard de la convention portant sur l'aimantation \vec{M} du matériau ferromagnétique, le moment magnétique de spin $\vec{\mu}_s$ d'un électron est donné par l'équation 1.2 où μ_B est le magnéton de Bohr, \hbar la constante de Planck réduite et $g > 0$ le facteur de Landé [13].

$$\vec{\mu}_s = -g \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar} \quad (1.2)$$

Étant donné que $\vec{\mu}_s$ et \vec{S} sont antiparallèles, \vec{M} , résultant de la contribution de la somme des $\vec{\mu}_s$, est antiparallèle à \vec{S} pour la population de spins dont l'intégrale de la densité d'états occupés est la plus élevée [13]. Suivant la représentation simplifiée de la densité d'états en fonction de l'énergie, ϵ , de la figure 2, l'aimantation est antiparallèle aux spins \downarrow minoritaires.

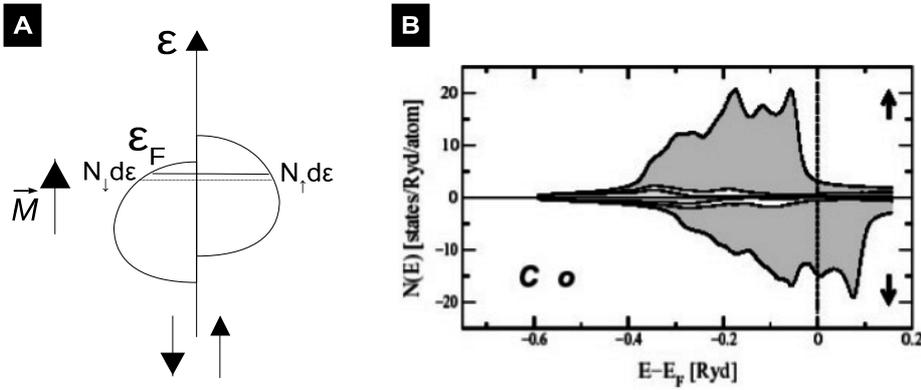


Figure 2: [A] : Représentation schématique de la DOS des états participant à la conduction d'un FM. [B] : DOS projetée en spin du cobalt. Adapté de [11].

1.1.2 Phénomènes de magnétorésistance géante et magnétorésistance tunnel

1.1.2.1 Magnétorésistance Géante

Dans un conducteur FM, la diffusion (*scattering*) des porteurs de charge dans le matériau dont résulte la résistance électrique dépend du spin des porteurs [15], *i.e.* parallèle ou antiparallèle à \vec{M} au regard de l'axe de quantification [10]. Ainsi,

dans une SV, pour le phénomène de GMR *normal*, si les aimantations (\vec{M}_1 et \vec{M}_2) des FMs (FM₁ et FM₂) sont parallèles, une population de spin subira davantage de diffusion dans les deux FMs (Figure 3 [A]), et éventuellement à leurs interfaces [16]. Au contraire, si les aimantations sont antiparallèles, les deux populations de spins subiront à tour de rôle comparativement plus de diffusion dans un FM où l'autre (Figure 3 [B]) [7]. Ainsi, dans la configuration où \vec{M}_1 et \vec{M}_2 sont parallèles, la résistance R_P de la SV est plus faible que la résistance R_{AP} dans la configuration où les aimantations sont antiparallèles. Le contrôle de la direction de l'aimantation des FMs peut être réalisé au moyen d'un champ magnétique extérieur \vec{H} . Le phénomène de GMR se caractérise par un ratio de magnétorésistance donné par l'équation 1.3 :

$$\frac{\Delta R}{R_P} = \frac{R_{AP} - R_P}{R_P} \quad (1.3)$$

Dans certains cas, le phénomène de GMR peut être *inverse* avec un ratio négatif ($R_{AP} < R_P$) si la population de spin ayant le plus d'interactions diffusives est différente dans les FMs ou à leurs interfaces malgré l'alignement parallèle des aimantations [17].

Dès les travaux pionniers sur la GMR dans des réseaux de couches Fe/Cr à 4.2 K [5] et dans des jonctions Fe/Cr/Fe à température ambiante [6], des ratios élevés de MR ont été observés, respectivement de 80 % [5] (Figure 3, [C]) et 1,5 % [6]. Moins de dix ans après la découverte de la GMR en 1988, le premier HDD exploitant ce phénomène a été commercialisé par IBM en 1997 [9]. Dans une telle unité de mémoire [7], une structure permettant le phénomène de GMR est placée sur une tête balayant un disque magnétique. L'écriture de l'information consiste à contrôler l'aimantation des domaines du disque par un élément inductif de la tête (Figure 1, [B]). Pour la lecture, en prenant l'exemple de la SV simplifiée de la figure 3 [A, B], si la direction de \vec{M}_1 est fixée et celle de \vec{M}_2 parallèle ou antiparallèle à \vec{M}_1 , basculant avec le champ rémanent des domaines magnétiques, les états de résistance électrique R_P et R_{AP} de la SV sont associés à l'information stockée magnétiquement sur le disque (Figure 1, [B]). Plus le ratio de MR est élevé, plus la lecture de l'information est aisée.

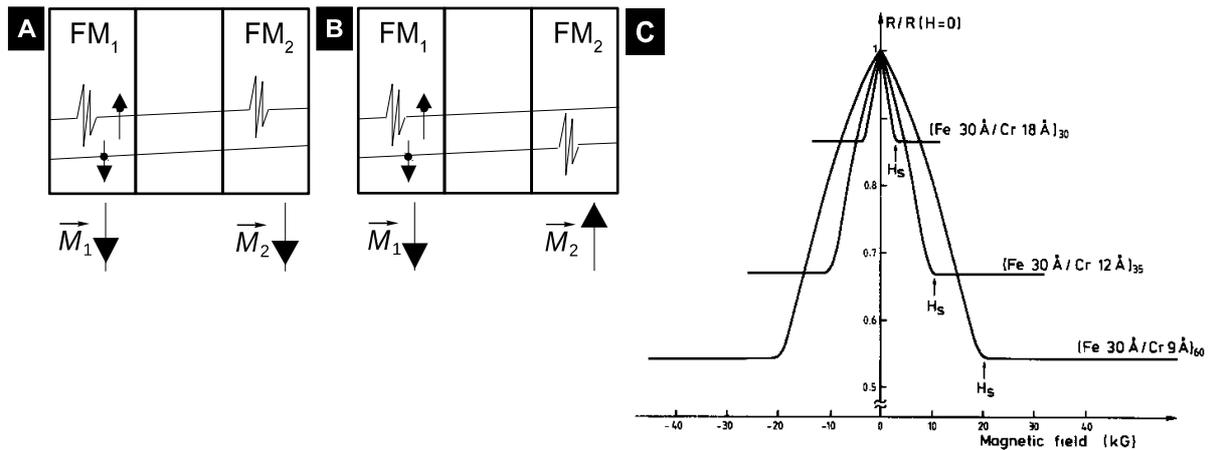


Figure 3: Représentation schématique d'une SV où le courant est perpendiculaire au plan des couches. [A] : où les aimantations des FMs sont parallèles, [B] : antiparallèles. [C] $R_{(H)}/R_{(H=0)}$ à 4,2 K de réseaux Fe/Cr où le courant est dans le plan des couches en fonction de H , appliqué dans le plan des couches, grâce au couplage antiferromagnétique $R_{(H=0)}$ correspond à R_{AP} et $R_{(H_s)}$ à R_P . Adapté de [5].

Si cette technologie constituait le principal support de stockage en 2007 [3] (Figure 1, [A]), il est cependant attendu que les *solid-state drives* (SSD), basés sur le piégeage de charge, deviennent le support majoritaire aux alentours de 2020 grâce à leur moindre consommation énergétique et à l'absence d'éléments mécaniques [18]. Néanmoins, d'autres systèmes basés sur la spintronique, telles que les *Magnetic Random Access Memories* (MRAM), constituent également un support prometteur [18].

1.1.2.2 Magnétorésistance tunnel

Dans une cellule MRAM, l'information est stockée à travers la résistance d'une jonction tunnel magnétique (*Magnetic Tunnel Junction*, MTJ) [19]. Une MTJ est constituée de deux électrodes ferromagnétiques, FM_1 et FM_2 , d'aimantations respectives \vec{M}_1 et \vec{M}_2 . La densité d'états respective au niveau de Fermi des électrons de conduction de FM_1 et FM_2 est notée $N_{1\uparrow}$ et $N_{2\uparrow}$, pour les électrons de spin *up* et $N_{1\downarrow}$ et $N_{2\downarrow}$, pour les électrons de spin *down*. Ces quantités définissent les polarisations en spin respectives de FM_1 et FM_2 notées P_1 et P_2 selon 1.1. Les électrodes FMs sont séparées par une couche isolante dont l'épaisseur d est de l'ordre du nanomètre [20]. Dans une telle jonction, le transport de charge est alors

réalisé par effet tunnel à travers une barrière de potentiel de hauteur Φ (Figure 4, [A, B]). Tedrow et Meservey [21] ont montré en 1971 à travers l'étude sous champ magnétique de jonctions Ni/Al₂O₃/Al à 0,4 K, où l'aluminium est supraconducteur, que le courant tunnel à travers la jonction dépend du spin : les porteurs de spin \uparrow dans une électrode occupant des états de spin \uparrow disponibles dans l'autre, et réciproquement pour les porteurs de spin \downarrow .

Ainsi, dans une MTJ, le transport par effet tunnel polarisé en spin entre FM1 et FM2 sous l'effet d'une différence de potentiel électrostatique V dépend de P_1 et P_2 , et donc des orientations relatives de \vec{M}_1 et \vec{M}_2 , contrôlables par l'application de \vec{H} . Dans ce cas, la MR entrant en jeu est la magnétorésistance tunnel, caractérisée par un ratio exprimé également par l'expression 1.3. Cependant, en fonction du contexte, d'autres définitions du ratio de TMR sont parfois rencontrées. Si l'amplitude de la TMR change en fonction de la convention, son signe reste identique.

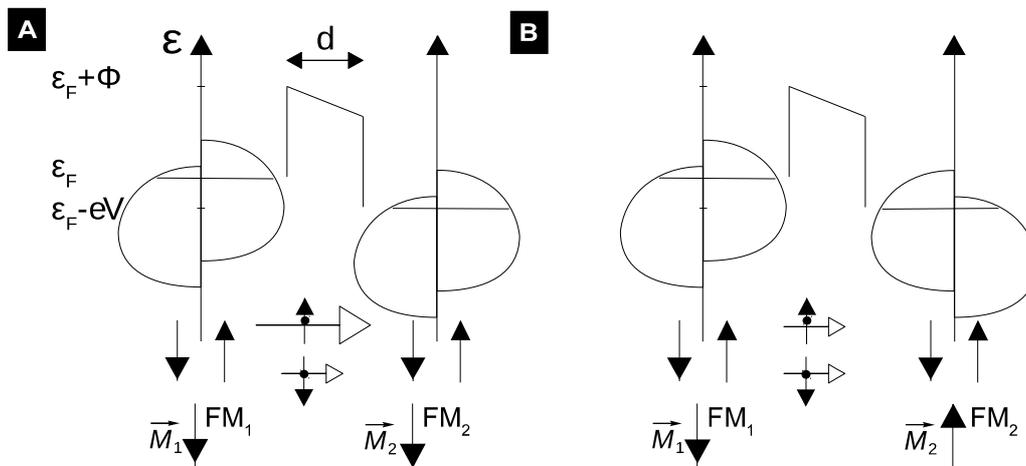


Figure 4: Représentation d'une MTJ suivant les simplifications de la figure 2, [A] : où les aimantations des FM sont parallèles, [B] : antiparallèles. La taille des flèches blanches indique la probabilité de passage de la barrière tunnel pour chaque direction de spin.

Dans un modèle simple où $T=0$ K, pour de faibles tensions [22], où les électrons traversent élastiquement la barrière de potentiel, le courant tunnel I entre deux électrodes métalliques est donné par l'équation 1.4 où N_1 et N_2 sont les DOS des électrodes au niveau de Fermi :

$$I \propto N_1 N_2 V \quad (1.4)$$

Pour des électrodes FMs, en séparant la contribution de chaque population de spin au courant, I_\uparrow et I_\downarrow , les équations 1.5, 1.6 et 1.7 conduisent à l'expression de la résistance de la jonction donnée par 1.8 [10].

$$I = I_\uparrow + I_\downarrow \quad (1.5)$$

$$I_\uparrow \propto N_{1\uparrow} N_{2\uparrow} V \quad (1.6)$$

$$I_\downarrow \propto N_{1\downarrow} N_{2\downarrow} V \quad (1.7)$$

$$R \propto \frac{1}{N_{1\uparrow} N_{2\uparrow} + N_{1\downarrow} N_{2\downarrow}} \quad (1.8)$$

Cette approche a été suivie pour interpréter les premiers résultats sur la TMR des MTJs par Jullière en 1975 dans des jonctions Fe/GeO_x/Co à 4,2 K [23]. Suivant la représentation de la jonction de la figure 4, si \vec{M}_1 et \vec{M}_2 sont parallèles (Figure 4, [A]), les populations de spin étant majoritaires et minoritaires dans FM₁ le sont également dans FM₂. Ainsi, de nombreux états inoccupés sont disponibles pour les porteurs de spins majoritaires de FM₁ dans FM₂. Au contraire, si les aimantations sont antiparallèles, les porteurs de spin majoritaires de FM₁ ont peu d'états accessibles dans FM₂ où ils sont minoritaires (Figure 4, [B]), la résistance R_{AP} (1.9) est alors plus élevée que R_P (1.10) (Figure 5, [A]).

$$R_P \propto \frac{1}{N_{1\uparrow} N_{2\uparrow} + N_{1\downarrow} N_{2\downarrow}} \Bigg|_{\vec{M}_1, \vec{M}_2 \text{ parallèles}} \quad (1.9)$$

$$R_{AP} \propto \frac{1}{N_{1\uparrow} N_{2\uparrow} + N_{1\downarrow} N_{2\downarrow}} \Bigg|_{\vec{M}_1, \vec{M}_2 \text{ antiparallèles}} = \frac{1}{N_{1\uparrow} N_{2\downarrow} + N_{1\downarrow} N_{2\uparrow}} \Bigg|_{\vec{M}_1, \vec{M}_2 \text{ parallèles}} \quad (1.10)$$

Suivant le modèle de Jullière, le ratio de TMR, positif ou négatif, à partir des équations 1.1, 1.3, 1.9 et 1.10 ne dépend alors que de la polarisation en spin des électrodes (1.11) [10] et, en valeur absolue, un ratio de TMR élevé sera obtenu pour de grandes valeurs de $|P_{1,2}|$.

$$\frac{\Delta R}{R_P} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad (1.11)$$

Ainsi, les travaux de Jullière montrent un ratio de TMR de l'ordre de 14 % à 4,2 K. Si des ratios élevés ont été difficiles à obtenir et à reproduire pendant deux décennies [24], des ratios de TMR de plus de 100 % sont maintenant atteignables à température ambiante avec des barrières tunnel cristallines [25] (Figure 5, [A]).

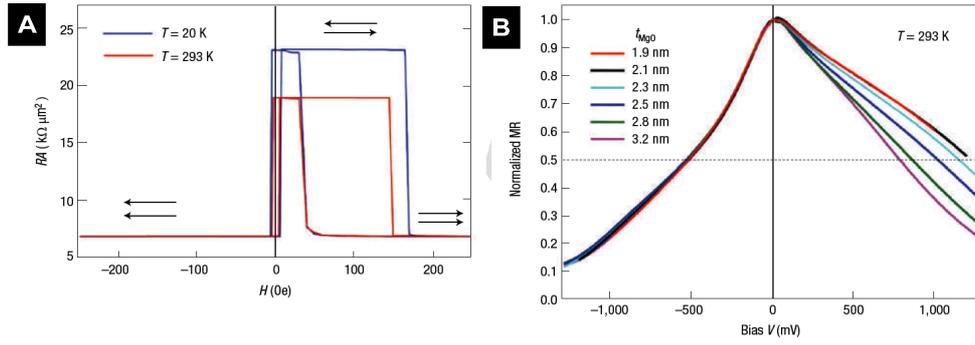


Figure 5: [A] : Produit $R \times$ surface d'une jonction Fe(001)/MgO(0001)/(Fe(001)) de $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, $d=2,3 \text{ nm}$ en fonction de H , en bleu, $T=20 \text{ K}$ ($\text{MR}=247\%$), en rouge $T=293 \text{ K}$ ($\text{MR}=180\%$), les flèches indiquent l'orientation relative des aimantations des électrodes, [B] : ratio de MR normalisé à $T=293 \text{ K}$ en fonction de V pour d variant de $1,9$ à $3,2 \text{ nm}$. Adapté de [25].

Néanmoins, si la description du phénomène par le modèle de Jullière permet de saisir l'importance de la polarisation en spin pour la TMR, la simplicité du modèle l'éloigne parfois des résultats expérimentaux. Premièrement, la notion de densité d'états participant à la conduction dans les électrodes ferromagnétiques dépend de l'ensemble de la jonction et de ses interfaces plutôt que de FM_1 et FM_2 prises séparément [10,26]. De plus, dans le cas où la barrière est cristalline, la structure de bande de cette dernière contribue également au filtrage des populations de spin [20,25]. En outre, il est supposé que le spin de l'électron soit conservé au cours de son passage à travers la barrière et ses interfaces. Or, si l'état de spin d'une fraction f des porteurs est changé lors du processus, le ratio de TMR est alors donné par l'équation 1.12 [24], le ratio étant nul pour $f=0,5$.

$$\left. \frac{\Delta R}{R_P} \right|_{f \neq 0} = \frac{(1-2f) \left. \frac{\Delta R}{R_P} \right|_{f=0}}{1-f \left. \frac{\Delta R}{R_P} \right|_{f=0}} \quad (1.12)$$

Si il a été proposé que le retournement de spin soit responsable de la diminution du ratio de TMR avec la température par l'interaction des porteurs de spin avec des impuretés magnétiques dans la barrière, en plus de la diminution de l'aimantation des électrodes [24], les mécanismes de diminution de la TMR avec T (Figure 5, [A]) et V (Figure 5, [B]) font encore l'objet de discussions [27].

Plus généralement, l'injection d'un courant polarisé en spin dans un matériau plus résistif que l'électrode FM, par exemple un semi-conducteur, est limitée par le retournement de spin aux interfaces [28]. De plus, le maintien d'une différence entre deux populations de spin des porteurs lors du transport dans l'espaceur est restreinte par l'interaction avec le milieu à travers le couplage spin-orbite et l'interaction hyperfine [27]. L'intensité du couplage spin-orbite étant croissante avec le numéro atomique ($\propto Z^4$ pour les hydrogénéoïdes) et l'interaction hyperfine résultant des spins nucléaires, des matériaux légers sans spin nucléaires sont donc attractifs pour des applications en spintronique.

1.2 Matériaux moléculaires et molécules pour la spintronique

1.2.1 Spintronique organique

1.2.1.1 Avantages des matériaux organiques

Considérant ces deux derniers critères, *i.e.* l'absence de spin nucléaire et le numéro atomique faible, les matériaux carbonés sont alors prometteurs. En effet, le carbone 12 (abondance isotopique de 99%) ne possède pas de spin nucléaire et est relativement léger [29]. Ainsi, l'emploi de matériaux essentiellement composés de carbone a été exploré ces deux dernières décennies dans le cadre de la spintronique. La démonstration des capacités des matériaux carbonés a été réalisée par Tsukagoshi *et al.* dans des jonctions incluant un nanotube de carbone multi-parois entre deux électrodes de cobalt séparées de 250 nm [30]. De telles jonctions montrent des ratios de MR jusque 9 % à 4,2 K. À partir du modèle de Jullière, les auteurs estiment que 14 % des électrons traversent la jonction en conservant leur spin.

En plus des avantages au transport de spin, les matériaux organiques offrent la perspective de réaliser à moindre coût des composants mécaniquement flexibles, transparents et dont les propriétés bénéficient de la liberté offerte lors de l'élaboration par voie chimique de matériaux moléculaires ou hybrides [31]. Finalement, en considérant seulement la problématique de l'augmentation exponentielle de la

quantité de données stockées [3], il est attendu que le besoin en silicium pour réaliser des mémoires flash avec les procédés actuels excède la production de *wafers* aux alentours de 2040 [32], motivant alors l'emploi de matériaux potentiellement disponibles en plus grandes quantités.

1.2.1.2 Magnétorésistance dans les matériaux organiques massifs

Le phénomène de MR a été rapporté dans des jonctions employant des polymères comme espaceur. Par exemple, dans des jonctions incluant un film de poly hexylthiophène régiorégulier (RRP3HT) $((C_4H_3S-CH_2(CH_2)_4CH_3)_n)$ (Figure 6, [A]) de 100 nm entre une électrode de manganite de lanthane dopé au strontium (*Lanthanum Strontium Manganite*, LSMO) et une électrode de cobalt, Majumdar *et al.* rapportent des ratios de 80 % à 5 K et persistent jusque 1,5 % à température ambiante (Figure 6, [B]), où la MR est attribuée au passage des porteurs par effet tunnel dépendant du spin entre le LSMO et le polymère suivant un mécanisme proche de la TMR [33].

De nombreux semi-conducteurs organiques ont également été employés comme espaceurs dans des dispositifs spintroniques. Dès 2002, Dediu *et al.* rapportent des ratios de MR jusque 30 % à température ambiante (Figure 6, [D]) pour des films de sexithiénylène (T_6) $(C_4H_3S-(C_4H_2S)_4-C_4H_3S)$ (Figure 6, [C]) de ca. 100 nm d'épaisseur entre deux électrodes de LSMO [34]. Cependant, la MR observée correspond ici à la différence de résistance entre $H=0$ où la direction relative de l'aimantation d'une électrode au regard de l'autre est aléatoire et $H=3,4$ kOe où les aimantations sont parallèles. Le semi-conducteur organique ayant sans doute fait l'objet du plus grand nombre d'étude en spintronique organique est le tris(8-hydroxyquinoléine)aluminium(III) (Alq3) $(C_{27}H_{18}N_3O_3Al)$ (Figure 6, [E]), étant donné ses propriétés d'électroluminescence, dans but de réaliser des diodes électroluminescentes organiques dont le rendement est amélioré par l'injection polarisée en spin de porteurs [35]. Dans des jonctions où l'espaceur est un dépôt d'Alq3 de 130 nm entre une *bottom electrode* de LSMO et une *top electrode* de cobalt, Xiong *et al.* rapportent un ratio de GMR de -40 % à 11 K (Figure 6, [F]) [36]. Le ratio négatif de magnétorésistance a été observé plusieurs fois pour des jonctions LSMO/Alq3/Co, jusque -300 % à $T=10$ K [37].

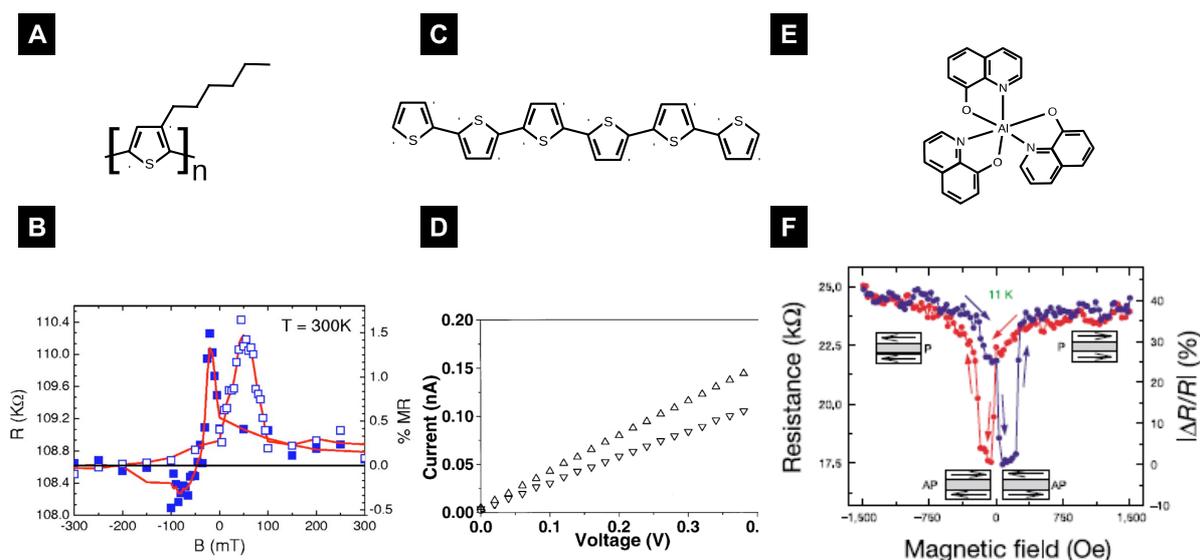


Figure 6: [A] : Représentation schématique du RRP3HT, [B] : R et MR moyennes en fonction du champ magnétique à $T=300\text{ K}$ d'une jonction LSMO/RRP3HT/Co. Adapté de [33]. [C] : Représentation schématique de la molécule de T_6 , [D] : caractéristique courant-tension à température ambiante d'une jonction LSMO/ T_6 /LSMO, triangles pointant vers le bas : $H=0$, triangles pointant vers le haut, $H=3,4\text{ kOe}$. Adapté de [34]. [E] : Représentation schématique de la molécule d'Alq3, [F] : R et MR en fonction du champ magnétique à $T=11\text{ K}$ d'une jonction LSMO/Alq3/Co. Adapté de [36].

Si ces dispositifs démontrent qu'un courant polarisé en spin peut être transporté sur de relativement longues distances dans les matériaux organiques, la compréhension de l'injection de spin dans l'espaceur organique épais nécessite cependant d'étudier le transport de spin à travers de fines couches.

1.2.1.3 Magnéto-résistance dans les films minces de matériaux organiques

Au fur et à mesure de la diminution de l'épaisseur de la couche organique, il est attendu que le phénomène de TMR rentre en jeu. Les travaux de Xu *et al.* [38], dans des jonctions ($1000 \times 200\ \mu\text{m}^2$) où l'espaceur organique de Porphyrine tétraphényle $((\text{C}_6\text{H}_5\text{C})_4(\text{CH}_2\text{N})_2(\text{C}_4\text{H}_2\text{NH})_2)$ entre les électrodes de cobalt et LSMO est moins épais (20 nm), la MR (ca. -20 % à 11 K) a été interprétée comme de la TMR aux endroits les plus fins de la couche où le transport de charge et de spin a lieu par effet tunnel. Le phénomène de TMR a également été observé à travers des films minces de semi-conducteurs organiques. Dans des jonctions ($200 \times 200\ \mu\text{m}^2$)

Co/Al₂O₃/Alq3/Ni₈₀Fe₂₀, où l'espaceur mesure 1,6 nm Santos *et al.* [39] ont observé un ratio de TMR de 7,5 % à 4,2 K et persistant à 4,6 % à 300K. Si les observations précédentes ont été réalisées dans des jonctions de grande dimensions latérales, Barraud *et al.* [40] sont parvenus à réaliser par nano-indentation [41] des MTJs verticales LSMO/ Alq3/Co de section horizontale nanométrique et d'épaisseur d'Alq3 ca. 2 nm montrant des ratios de MR jusque 300 % à T=2 K.

Les auteurs proposent également un modèle, présenté au chapitre suivant, concernant l'injection de spin dépendante du couplage entre la DOS projetée en spin des FMs et les états électroniques moléculaires de l'interface pour interpréter la variabilité des résultats sur le signe et l'intensité de la MR des jonctions incluant Co, Alq3 et le LSMO [36,37,40,42].

1.2.2 Spintronique moléculaire

1.2.2.1 Emploi de molécules en électronique

La compréhension des interactions entre molécules et électrodes lors du transport de charge dans des jonctions moléculaires (*molecular junction*, MJ), *i.e.* une ou quelques molécules placées entre deux électrodes a fait l'objet de nombreux travaux dans le cadre de l'électronique moléculaire.

Depuis l'observation du transport de charge par effet tunnel à travers des monocouches d'acides gras de sel de cadmium ((CH₃(CH₂)_{n-2}COO)₂Cd, n=18-22) par Mann et Kuhn en 1971 [43] et l'étude théorique d'une molécule possédant des propriétés de rectification par Aviram et Ratner en 1974 [44], jusqu'aux premiers composants moléculaires disponibles sur le marché [45], le champ de l'électronique moléculaire a proposé de nombreux dispositifs [46]. L'approche première vise à reproduire à l'échelle de la molécule les fonctions des composants inorganiques traditionnels. En effet, leur taille diminuant jusqu'aux limites physiques, technologiques et économiques de la loi de Moore [47], l'électronique moléculaire propose une alternative aux matériaux massifs lithographiés. Cette discipline est portée par un nombre infini de composés chimiques pouvant être conçus avec les propriétés recherchées, synthétisables identiquement en grand nombre et bénéficiant des phénomènes d'auto-assemblage supra-moléculaires.

Parmi les premières réalisations de l'électronique moléculaire, des diodes ont été mises au point par Metzger *et al.* [48] dans des MJs comprenant une ou plusieurs monocouches d'Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide ($C_{16}H_{33}Q-3CNQ$) (Figure 7, [A, B]). On trouve également, par exemple, la démonstration de fils moléculaires *conducteurs* d'oligomères conjugués ($C_6H_5-C\equiv C_8H_8\equiv C_6H_4-SH$) dans une matrice de dodécane-thiolate *résistive* ($CH_3-(CH_2)_{11}-SH$) [49] (Figure 7, [C, D]) ou d'amplificateurs moléculaires contenant un buckminsterfullerène (C_{60}) où la molécule est comprise entre une surface de cuivre et une pointe conductrice [50] (Figure 7, [E, F]). Néanmoins, l'approche actuelle de l'électronique moléculaire consiste à développer des fonctionnalités inédites tirant davantage profit de phénomènes propres aux molécules, *e.g.* isomérisation ou réactivité sélective, afin de réaliser des composants originaux ou d'implémenter de nouvelles fonctions à des systèmes existants.

1.2.2.2 Emploi de molécules en spintronique

Ainsi, introduire des nano-composants moléculaires dans des SVs ou des MTJs dans le but de créer des dispositifs hybrides entre la spintronique et l'électronique moléculaire apparaît comme une voie de recherche engageante. De plus, la chimie permet de synthétiser des espèces possédant des propriétés magnétiques, telles que les aimants moléculaires où les composés à transition de spin [51], permettant d'exploiter le magnétisme à l'échelle de la molécule. Ces concepts s'ancrent dans le champ de la spintronique moléculaire, visant à explorer les couplages entre le spin et les fonctionnalités moléculaires.

Au chapitre suivant sont présentées quelques réalisations de la spintronique moléculaire où des molécules jouent le rôle de barrière tunnel dans des MTJs. Préalablement, des notions sur le transport de charge dans une MJ sont introduites, ainsi que les méthodes expérimentales pour réaliser de telles jonctions.

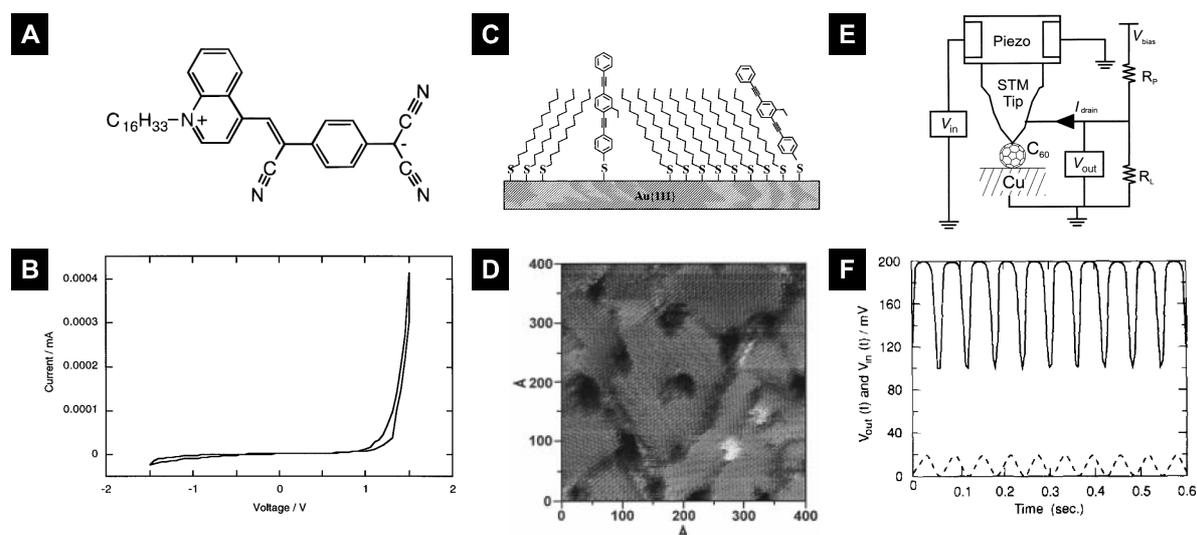


Figure 7: [A] : Représentation schématique de $C_{16}H_{33}Q-3CNQ$, [B] : Caractéristique courant-tension d'une jonction $Al/C_{16}H_{33}Q-3CNQ/Al$ où la molécule est déposée en film monocouche. Adapté de [48]. [C] : Représentation schématique de $C_6H_5-C\equiv C_8H_8\equiv C_6H_4-SH$ dans une matrice de $CH_3-(CH_2)_{11}-SH$ sur or, [D] : Image par microscopie à effet tunnel en mode courant constant de la matrice de $CH_3-(CH_2)_{11}-SH$ (en gris) incluant $C_6H_5-C\equiv C_8H_8\equiv C_6H_4-SH$ (en clair) dans ses défauts (en sombre). Adapté de [49]. [E] : Représentation schématique d'un amplificateur moléculaire incorporant un C_{60} , adapté de [46], [F]: Amplification (en trait continu) de la tension d'entrée (en tirets) dans le dispositif représenté en [E]. Adapté de [50].

1.3 Conclusions générales du chapitre

En conclusion de ce chapitre, les progrès dans le domaine de la spintronique ont permis des avancées technologiques importantes. Si en terme de dispositifs produits à grande échelle, la spintronique emploie essentiellement des matériaux inorganiques, des composants de spintronique organique offrent de nouvelles opportunités technologiques. En outre, le champ de la spintronique moléculaire, associant le transport polarisé en spin à des fonctionnalités moléculaires apportent de nouvelles perspectives à la frontière entre ces deux disciplines.

Chapitre II : Transport de charge et de spin à travers les jonctions moléculaires

Ce chapitre traite tout d'abord du transport de charge à l'échelle de la molécule à travers un modèle simplifié basé sur l'approche de Landauer. Le modèle de Simmons appliqué aux jonctions moléculaires est également introduit. Les méthodes expérimentales permettant de réaliser des jonctions incluant une – ou quelques – molécules sont passées en revue. Le transport de charge dans des monocouches auto-assemblées (*Self-assembled monolayers*, SAMs) est décrit, ainsi que les procédés pour réaliser des jonctions incorporant ces assemblages. Le transport polarisé en spin dans des jonctions moléculaires est ensuite présenté, dans la limite des molécules non-magnétiques.

2.1 Transport de charge dans des jonctions moléculaires

2.1.1 Jonction tunnel moléculaire

2.1.1.1 Transport par les orbitales moléculaires

Après avoir brièvement introduit la notion de jonction moléculaire au chapitre précédent, le transport de charge dans une MJ est ici développé. Lorsqu'une molécule unique est contactée par deux électrodes auxquelles est appliquée une différence de potentiel électrostatique, le transport de charge a lieu par effet tunnel à travers la molécule [52]. Les états moléculaires entrant en jeu sont les orbitales moléculaires, *i.e.* les états électroniques propres de la molécule. À la manière d'un semi-conducteur possédant une bande de valence et une bande de conduction séparées par un gap [53], on distingue pour une molécule les orbitales moléculaires occupées jusqu'à l'orbitale moléculaire d'énergie la plus haute occupée (*Highest Occupied Molecular Orbital*, HOMO) et des orbitales inoccupées à partir de l'orbitale moléculaire d'énergie la plus basse vacante (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*, LUMO) séparées par le gap HOMO/LUMO (Figure 8, [B]).

Une revue du transport à travers les orbitales moléculaires en utilisant le formalisme de Landauer a été récemment publiée par Zimbovskaya et Pederson [52] dont les principaux concepts et implications sont résumés ici pour un modèle simplifié. Tout d'abord, lorsque la molécule est contactée aux électrodes, ici métalliques, non polarisées en spin, notées M_1 et M_2 , les états moléculaires discrets sont translatés et élargis en terme d'énergie. Ce phénomène résulte du transfert de charge entre la molécule et les électrodes lors du contact. L'élargissement d'une orbitale moléculaire est décrit par le remplacement d'un état discret d'énergie ε_α par une densité d'états Lorentzienne, $D(\varepsilon)$, de largeur à mi-hauteur Γ et d'amplitude $2T_m/(\pi\Gamma)$ [54] donnée par l'équation 2.1 :

$$D(\varepsilon) = \frac{T_m}{2\pi} \frac{\Gamma}{(\varepsilon - \varepsilon_\alpha)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (2.1)$$

Le paramètre Γ est la somme de Γ_1 et Γ_2 résultant du couplage à M_1 et M_2

respectivement. Plus fort est le couplage entre l'électrode et la molécule, plus le spectre des orbitales moléculaires subit de translations et d'étalements (Figure 8, [A, B]). Pris individuellement, Γ_1 et Γ_2 rendent compte de la transmission intramoléculaire et du contact entre la molécule et l'électrode, *i.e.* chimisorbée par la formation d'une liaison ou physisorbée, dans une géométrie particulière [55].

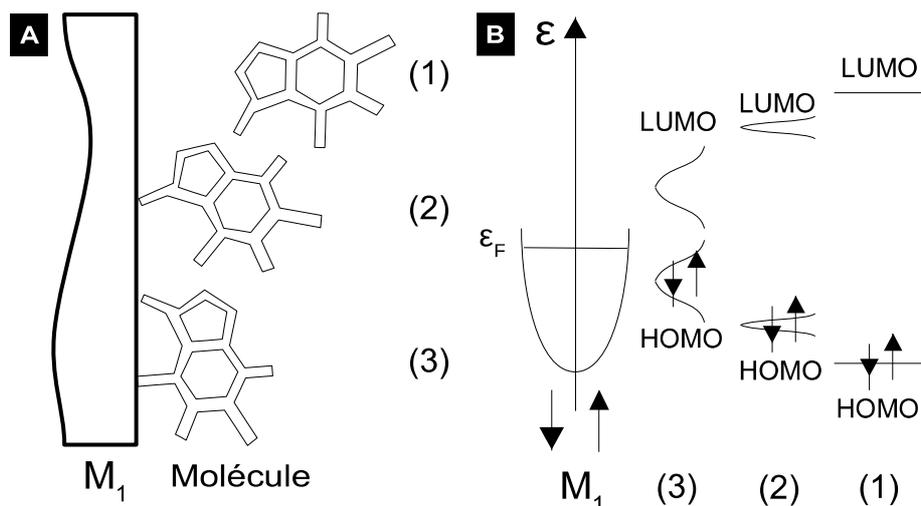


Figure 8: Représentations schématiques [A] : d'une molécule couplée à une électrode métallique et [B] : de la translation et de l'élargissement de la HOMO et de la LUMO. (1) : Molécule isolée, (2) : Molécule faiblement couplée, (3) : Molécule fortement couplée.

2.1.1.2 Relation courant-tension d'une jonction moléculaire

Quand V est appliquée aux bornes de la jonction entre M_1 et M_2 (Figure 9, [A]), la densité d'états de M_2 est traduite de $-eV$ (Figure 9, [B]). Ainsi, les électrons des états occupés d'une électrode peuvent traverser la jonction vers des états inoccupés de l'autre électrode, et réciproquement pour les trous. Les états moléculaires contribuant au passage des électrons par effet tunnel sont les orbitales inoccupées tandis que le transport de trous met en jeu les orbitales occupées. Le courant à travers la jonction est alors donné par l'équation 2.2 où $T(\epsilon, V)$ est la fonction de transmission électronique de la jonction et $f_1(\epsilon)$ et $f_2(\epsilon, V)$ sont les distributions de Fermi-Dirac respectives de M_1 et M_2 données par les équations 2.3 et 2.4 où k_B est la constante de Boltzmann.

$$I(V) = \frac{e}{\pi \hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} T(\varepsilon, V) (f_1(\varepsilon) - f_2(\varepsilon, V)) d\varepsilon \quad (2.2)$$

$$f_1(\varepsilon) = 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_F}{k_B T}\right) \quad (2.3)$$

$$f_2(\varepsilon) = 1 + \exp\left(\frac{\varepsilon - (\varepsilon_F - eV)}{k_B T}\right) \quad (2.4)$$

Dans l'approximation où une seule orbitale moléculaire participe au transport par effet tunnel élastique, dont la densité d'états est dégénérée en spin, centrée sur $\varepsilon_{MO}(V)$, et élargie selon l'équation 2.1 où Γ_1 et Γ_2 sont indépendants de V , $T(\varepsilon, V)$ est donnée par l'équation 2.5 [52]:

$$T(\varepsilon, V) = \frac{T_m \Gamma_1 \Gamma_2}{(\varepsilon - \varepsilon_{MO}(V))^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (2.5)$$

Dans une représentation simplifiée, compte tenu de leur proximité avec le niveau de Fermi, si les porteurs de charge dominant le transport sont les électrons, l'orbitale moléculaire considérée sera la LUMO, centrée sur ε_{LUMO} , ou la HOMO, centrée sur ε_{HOMO} , si il s'agit du transport de trous. MO désignant alors ici la HOMO ou la LUMO selon les porteurs majoritaires.

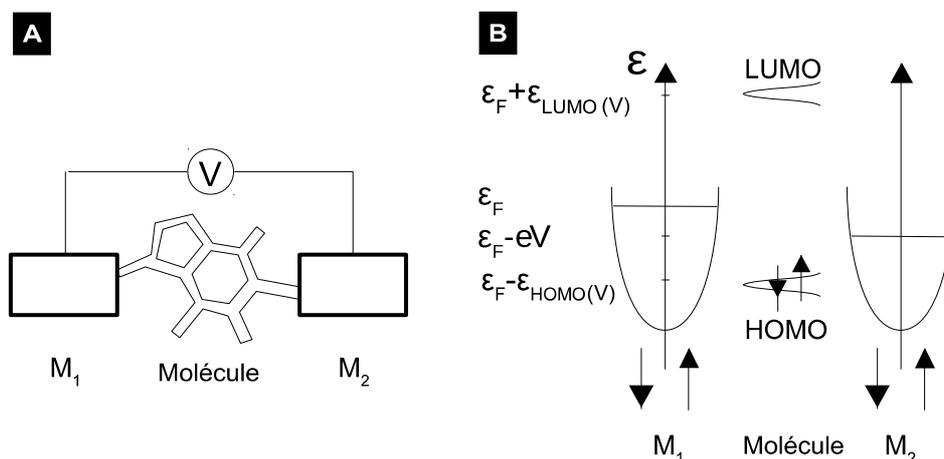


Figure 9: Représentations schématiques, [A] : d'une jonction moléculaire et [B] : de sa densité d'états.

Si $T \rightarrow 0$ K, la différence entre $f_1(\varepsilon)$ et $f_2(\varepsilon, V)$ est non-nulle uniquement pour les énergies ε comprises entre $\varepsilon_F - eV$ et ε_F . Dès lors, avec les approximations de 2.5

l'équation 2.2 conduit à l'expression 2.6 :

$$I(V) = \frac{e}{\pi \hbar} \int_{\varepsilon_F - eV}^{\varepsilon_F} \frac{T_m \Gamma_1 \Gamma_2}{(\varepsilon - \varepsilon_{MO}(V))^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} d\varepsilon \quad (2.6)$$

À partir de 2.6, pour un modèle de jonction symétrique où le potentiel électrostatique est constant à l'échelle de la molécule, le niveau $\varepsilon_{MO}(V)$ correspond alors à $\varepsilon_{MO}(V=0)$ translaté de $eV/2$, en supposant que la chute de potentiel au contact de M_1 et M_2 soit identique. Une expression du courant tunnel est donnée par 2.7 en intégrant 2.6 :

$$I(V) = \frac{e}{\pi \hbar} \Gamma_1 \Gamma_2 T_m \int_{\varepsilon_F - eV}^{\varepsilon_F} \frac{1}{(\varepsilon - (\varepsilon_{MO}(V=0) - \frac{eV}{2}))^2 + (\frac{\Gamma}{2})^2} d\varepsilon$$

$$= \frac{e}{\pi \hbar} \frac{2\Gamma_1 \Gamma_2 T_m}{\Gamma} \left(\arctan \left(\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{MO}(V=0) + \frac{eV}{2}}{\frac{\Gamma}{2}} \right) - \arctan \left(\frac{\varepsilon_F - \varepsilon_{MO}(V=0) - \frac{eV}{2}}{\frac{\Gamma}{2}} \right) \right) \quad (2.7)$$

En dépit de sa simplicité, le modèle présenté ici permet de reproduire correctement, avec des valeurs de $\varepsilon_{MO}(V=0)$, Γ_1 et Γ_2 réalistes, l'allure sigmoïdale et les niveaux de courant de la caractéristique courant-tension d'une MJ. En outre, ce modèle illustre l'importance de la position relative de l'orbitale moléculaire contribuant au transport par rapport au niveau de Fermi, $|\varepsilon_F - \varepsilon_{MO}(V=0)|$, et de son élargissement (Γ_1 et Γ_2) (Figure 10, [A-C]) : plus proche de ε_F et plus élargi est le niveau contribuant au transport, plus la conductance de la jonction est élevée.

Ces paramètres sont dépendants de la composition de la molécule, e.g. de ses groupes d'accroche avec les électrodes si la molécule est chimisorbée ou par son degré de conjugaison électronique, réduisant le gap HOMO/LUMO.

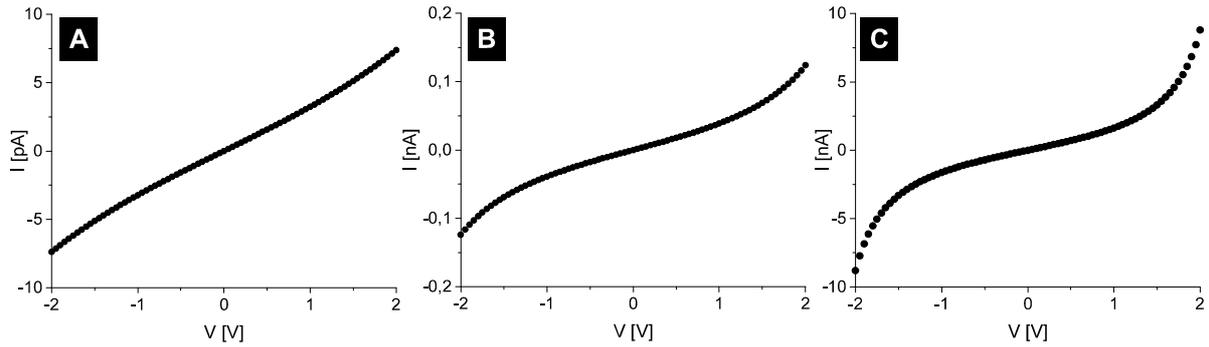


Figure 10: Caractéristiques I-V de jonctions moléculaires calculées à partir de l'équation 2.7 : [A] : où $I @ \pm 2V = 7 \text{ pA}$ ($\epsilon_F - \epsilon_{MO}(V=0) = 2,5 \text{ eV}$, $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 0,5 \text{ meV}$, $T_m = 1$), [B] : où $I @ \pm 2V = 0,12 \text{ nA}$ ($\epsilon_F - \epsilon_{MO}(V=0) = 1,5 \text{ eV}$, $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 1 \text{ meV}$, $T_m = 1$), [C] : où $I @ \pm 2V = 9 \text{ nA}$ ($\epsilon_F - \epsilon_{MO}(V=0) = 1,2 \text{ eV}$, $\Gamma_1 = \Gamma_2 = 5 \text{ meV}$, $T_m = 1$).

Néanmoins, le formalisme développé ici ne permet pas d'appréhender directement l'influence de la taille de la molécule, *i.e.* la distance séparant M_1 et M_2 . À partir de mesures électriques et thermoélectriques de jonctions moléculaires avec des électrodes d'or, Malen *et al.* [53] proposent un modèle pour les chaînes π -conjuguées où $|\epsilon_F - \epsilon_{MO}(V=0)|$, Γ_1 et Γ_2 , supposés égaux, diminuent avec la longueur de la molécule. Cependant, les auteurs indiquent également que pour des chaînes d'alcanedithiols, la dépendance de $|\epsilon_F - \epsilon_{MO}(V=0)|$ avec la longueur de la chaîne carbonée peut être un problème complexe mettant en jeu des états électroniques présents dans le gap HOMO/LUMO.

Un formalisme plus simple, basé sur le modèle de Simmons [56] décrivant l'effet tunnel à travers une fine couche isolante, où les électrodes ont le même travail de sortie, est également employé en électronique moléculaire [57]. Pour une barrière de potentiel rectangulaire de largeur d et de hauteur Φ , correspondant à différence d'énergie entre le niveau de Fermi et l'orbitale moléculaire contribuant au transport [58], la densité de courant à basse tension ($V \approx 0$) augmente linéairement avec V selon l'équation 2.8 où m est la masse de l'électron.

$$J = \frac{3\sqrt{2m\Phi}}{2d} \left(\frac{e}{h}\right)^2 V \exp\left(\frac{-4\pi d}{h} \sqrt{2m\Phi}\right) \quad (2.8)$$

En négligeant la contribution de d dans le premier facteur, la résistance à basse tension d'une telle jonction augmente exponentiellement avec d suivant 2.9 :

$$R \propto \exp(\beta d) \quad (2.9)$$

Où β est le coefficient d'atténuation du courant tunnel à travers la jonction. Si β est homogène à l'inverse d'une distance, dans le cas où la molécule se compose de groupes identiques assemblés les uns aux autres sur toute sa longueur, il est alors exprimé par l'inverse du nombre de groupes ou du nombre d'atomes de carbone, e.g. β donné en /C pour les alcanes.

Pour des tensions intermédiaires, $eV < \phi$, et élevées, $eV > \phi$, la relation courant-tension est décrite par les équation 2.10 et 2.11 respectivement [56], traduisant la non-linéarité des spectres I-Vs à tension élevée lorsque la barrière tunnel devient triangulaire, avec B un facteur de correction ≈ 1 .

$$J = \frac{e}{2\pi h B^2 d^2} \left(\left(\phi - \frac{eV}{2} \right) \exp\left(\frac{-4\pi d B}{h} \sqrt{2m} \left(\phi - \frac{eV}{2} \right)\right) - \left(\phi + \frac{eV}{2} \right) \exp\left(\frac{-4\pi d B}{h} \sqrt{2m} \right) \sqrt{\phi + \frac{eV}{2}} \right) \quad (2.10)$$

$$J = \frac{2e^3 V^2}{8\pi h \phi B^2 d^2} \exp\left(\frac{-4\pi d B \sqrt{m} \phi^{\frac{3}{2}}}{eV}\right) - \frac{2e^3 V^2}{8\pi h \phi B^2 d^2} \left(1 + \frac{2eV}{\phi}\right) \exp\left(\frac{-4\pi d B \sqrt{m} \phi^{\frac{3}{2}}}{eV}\right) \sqrt{1 + \frac{2eV}{\phi}} \approx \frac{2e^3 V^2}{8\pi h \phi B^2 d^2} \exp\left(\frac{-4\pi d B \sqrt{m} \phi^{\frac{3}{2}}}{eV}\right) \quad (2.11)$$

Au delà de ces modèles, la modélisation des caractéristiques électriques d'une MJ lors de la conception d'un composant moléculaire fait appel à des méthodes numériques sophistiquées. Néanmoins, lorsqu'il s'agit de d'interpréter des données expérimentales, les approches de Landauer ou de Simmons offrent un cadre théorique commode permettant des raisonnements intuitifs.

En outre, à partir des équations 2.8, 2.10 et 2.11, il apparaît que le courant dépend exponentiellement de puissances de Φ . Dès lors, si la hauteur de barrière correspond à l'énergie de l'orbitale moléculaire contribuant au transport, translatée par le couplage avec les électrodes, les variations de contact entre les électrodes et la molécule conduisent à des variations exponentielles du courant. En pratique, lors de l'étude d'une jonction moléculaire, la distribution des courants suit une loi log-normale, ou plus simplement, le logarithme du courant suit une loi normale [59]. Par conséquent, une description statistique sur un grand nombre de mesures est recommandé lors d'une étude expérimentale.

2.1.1.4 Méthodes pour contacter des molécules uniques

De plus, la réalisation de jonctions moléculaires incluant une seule molécule, tel que représenté schématiquement dans la figure 9, est expérimentalement délicate au vu des dimensions nanométriques entrant en jeu. Le champ de l'électronique moléculaire a bénéficié de l'apport de la microscopie de champ proche [60], permettant l'observation et la manipulation d'objets de telles dimensions. Le microscope à effet tunnel [61] (*Scanning tunneling microscope*, STM) est basé sur la détection du courant tunnel entre une pointe atomiquement fine et une surface conductrice séparées de quelques dixièmes de nanomètres. La sonde est déplacée par la déformation picométrique d'un élément piézoélectrique dans les trois directions de l'espace. En mode courant constant (*constant current mode*, CCM), une boucle de rétroaction adapte la hauteur de la pointe pour maintenir le courant tunnel constant tandis qu'elle balaye la surface (Figure 11, [A]). Ainsi, une topographie de l'échantillon est obtenue par la variation de hauteur pour maintenir le courant tunnel à une valeur de consigne. L'imagerie par STM reflétant la densité d'état locale (*Local density of states*, LDOS) de la surface et des nano-objets couplés à celle-ci, lorsqu'il s'agit de molécules, un tel système peut être considéré comme une jonction moléculaire surface/molécule//pointe où la *top electrode*, *i.e.* la pointe, est mobile et image les propriétés électroniques locales de la molécule. Cependant, la rétroaction sur la hauteur de la sonde, notée ici z , étant basée sur la détection du courant tunnel, la déconvolution des propriétés électroniques et de la géométrie de la molécule rend parfois difficile l'interprétation de telles topographies. En interrompant le mouvement de la sonde, le STM permet, entre autres, la mesure de spectres courant-tension.

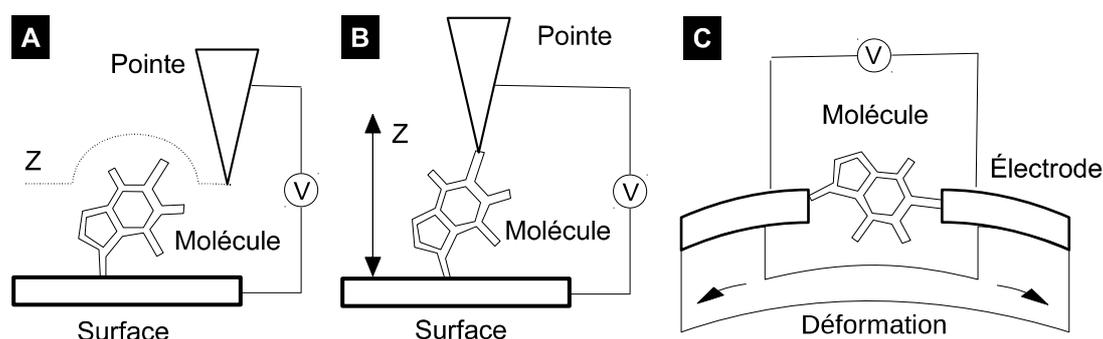


Figure 11: Représentations schématiques : [A] d'une molécule balayée par une pointe STM en CCM, [B] : d'une jonction réalisée par STM-BJ, [C] : par M-BJ.

Le STM est également employé dans la configuration dite de jonction brisée [62] (*STM Break Junction*, STM-BJ) où la sonde et la surface, immergées dans une solution contenant le composé étudié, sont délicatement contactées puis séparées dans le but de piéger une - ou quelques - molécules (Figure 11, [B]). Dans une géométrie horizontale, l'expérience de jonction brisée peut être réalisée en condition ambiante où les molécules sont préalablement déposées sur des électrodes lithographiées dont l'espacement est contrôlé mécaniquement (*Mechanical Break Junction*, M-BJ) par la déformation du substrat sous-jacent [63] (Figure 11, [C]).

2.1.1.5 Composants incluant quelques molécules

Si la durée de vie de ces jonctions est usuellement limitée au temps de la mesure, des approches pour réaliser un contact permanent entre des électrodes par pontage moléculaire d'un nanogap permettent de réaliser des composants incluant quelques molécules. De tels nanogaps peuvent être réalisés par piégeage de dimères de nanoparticules métalliques (NPs) [64], électromigration de nano-contacts lithographiés [65,66], par gravure de nano-fils [67], de feuillets de graphène (Gr) [68] ou de nanotubes de carbone (*Carbon nanotubes*, CNT) [69]. Néanmoins, de tels dispositifs sont pour l'instant difficilement transposables hors du laboratoire, compte tenu des difficultés intrinsèques à leur réalisation.

2.1.2 Jonctions incluant des SAMs

2.1.2.1 Greffage et emploi de SAMs

Ainsi, pour faciliter l'intégration du composé désiré dans un dispositif, des architectures supra-moléculaires exploitant les propriétés d'auto-assemblages des molécules peuvent être directement déposées sur un substrat servant de *bottom electrode*. De telles structures peuvent être des films de Langmuir-Blodgett [70], *i.e.* une ou plusieurs couches de molécules physisorbées déposées depuis l'interface liquide-air d'une solution dans laquelle le substrat est trempé, ou des SAMs, dont les molécules sont chimisorbées au substrat en phase liquide ou gazeuse. Les molécules dans une SAM forment spontanément un réseau à deux dimensions relativement ordonné par des interactions de van der Waals et des interactions électrostatiques inter-moléculaires [70]. Pour former une SAM, les molécules employées doivent être constituées d'un groupe de tête pouvant former une liaison chimique avec le substrat, *e.g.* Au-S, et d'un squelette carboné permettant l'organisation de la monocouche, par exemple une chaîne alcane (Figure 12, [A]). Le groupe terminal de la molécule est appelé groupe de queue (Figure 12, [A]), pouvant être identique au groupe d'accroche. Aussi bien en électronique moléculaire que dans d'autres domaines employant des SAMs, le système de référence demeure les *n*-alcanethiols ($\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{n-1}\text{-SH}$, C_nS) greffés sur or [71]. Une SAM peut être qualifiée de mixte, si elle est composée de différentes espèces chimiques. D'un point de vue structurel, dans un plan perpendiculaire au substrat, une SAM est caractérisée par son épaisseur, notée ici L_{SAM} , et par l'angle θ entre l'axe longitudinal de la molécule et la normale à surface du substrat suivant 2.12 où L est la longueur de la molécule (Figure 12, [A]).

$$\cos(\theta) = \frac{L_{\text{SAM}}}{L} \quad (2.12)$$

Néanmoins, en pratique, l'organisation de la SAM présente des défauts (Figure 12, [B]) [72]. Le squelette carboné de la molécule, en terme de conformation, possède des degrés de liberté pouvant conduire à la présence de défauts gauches dans la monocouche. En outre, plusieurs domaines où les molécules sont orientées différemment cohabitent sur la surface, provoquant des défauts à leurs interfaces. De

même, la surface peut comporter des structures perturbant l'assemblage moléculaire, e.g. des joints de grains.

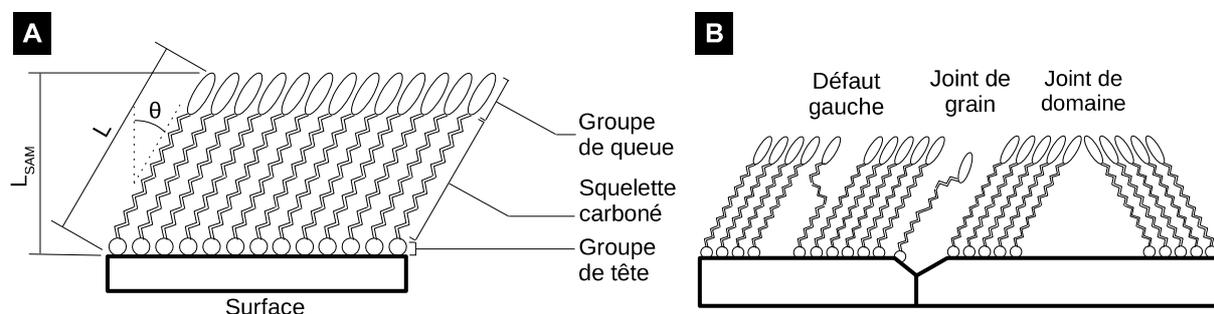


Figure 12: Représentations schématiques : [A] : d'une SAM idéale, [B] : de défauts pouvant être présents dans une SAM.

De nombreuses techniques d'analyse de surface rendent compte de la structure et la qualité d'une SAM [72]. Par exemple, les spectroscopies infrarouges associées aux modes de vibration moléculaires informent sur l'agencement des molécules. La spectrométrie photoélectronique X (*X-ray Photoelectron Spectrometry*, XPS) détermine les énergies de liaisons des éléments présents à la surface de l'échantillon et permet de connaître leur état chimique. La pesée de l'échantillon par une microbalance à quartz au cours du greffage ou les mesures de voltamétrie cyclique (*Cyclic Voltametry*, CV) de molécules redox [73] permettent de déterminer le taux de couverture. L'épaisseur de la SAM peut être mesurée par ellipsométrie [70], et θ peut être estimé à partir de L , qui peut être calculé théoriquement. Le greffage d'une SAM pouvant modifier la tension de surface à l'interface liquide-solide du substrat, la mesure de l'angle de contact entre une goutte de liquide, usuellement de l'eau (*Water droplet contact angle*, WDCA), et la surface fonctionnalisée fournit alors des informations sur sa terminaison chimique [70]. Néanmoins, si ces techniques renseignent sur la structure de la SAM, de telles mesures moyennent spatialement les caractéristiques de la monocouche [72]. Cette notion s'applique également, dans une certaine mesure, aux caractérisations électriques.

2.1.2.2 Transport de charge à travers une SAM

En effet, lorsqu'une SAM sépare deux électrodes dans une jonction moléculaire, la conductance d'une telle jonction pourrait alors être simplement

donnée par la somme des conductances en parallèle de chaque molécule.

Néanmoins, si un chemin de conduction à travers une molécule est remplacé par un contact entre les deux électrodes, formé à l'endroit d'un défaut dans la SAM (Figure 12, [B]), la conductance du composant sera alors déterminée par les courts-circuits à travers la monocouche. Ainsi, lorsqu'il s'agit de contacter électriquement une SAM à une *top electrode*, il est cherché à minimiser la surface de la jonction pour diminuer la contribution de tels défauts.

Cependant, même si une MJ contactait une SAM dépourvue de défauts, considérer la contribution de chaque molécule indépendamment dresse un portrait incomplet des caractéristiques d'une telle jonction en négligeant les interactions intermoléculaires. Cette problématique a été tout d'abord mise en évidence lors d'expériences d'électrochimie par Slowinski *et al.* [74,75] sur des n-alcanethiols greffés sur une goutte de mercure. Les auteurs observent que l'augmentation du courant tunnel à travers la SAM est différente selon l'augmentation de θ , par croissance de la goutte, ou de la diminution L , en employant des chaînes plus courtes. Slowinski *et al.* proposent un modèle de transport entre les chaînes [75], étendu par Yamamoto et Waldeck [76]. Ce modèle met en jeu un facteur d'atténuation tunnel à travers les molécules, similairement à l'équation 2.9, β_{tb} (*through bond*, tb), et un facteur d'atténuation pour le transport entre les chaînes, β_{ts} (*through space*, ts), espacées d'une distance d_{cc} (Figure 13, [A]). Le courant I à une tension donnée est alors exprimé par l'équation 2.13 où I_0 est une constante rendant compte des contacts entre la SAM et les électrodes :

$$I = I_0 \exp(-\beta_{tb} L) + I_0 \sum_{N=1}^{\frac{L_{SAM}}{d_{cc}}} \frac{n_s!}{(n_s - N)! N!} \exp(-\beta_{tb} (L - N d_{cc} \tan \theta)) \exp(-\beta_{ts} N d_{cc}) \quad (2.13)$$

Le premier terme rend compte du tunnel à travers une molécule, indépendant de θ , et par extension de L_{SAM} . La contribution du mécanisme de saut entre les chaînes est contenue dans le second terme où N sauts ont lieu parmi les n_s sites possibles, supposés identiques, entre deux molécules.

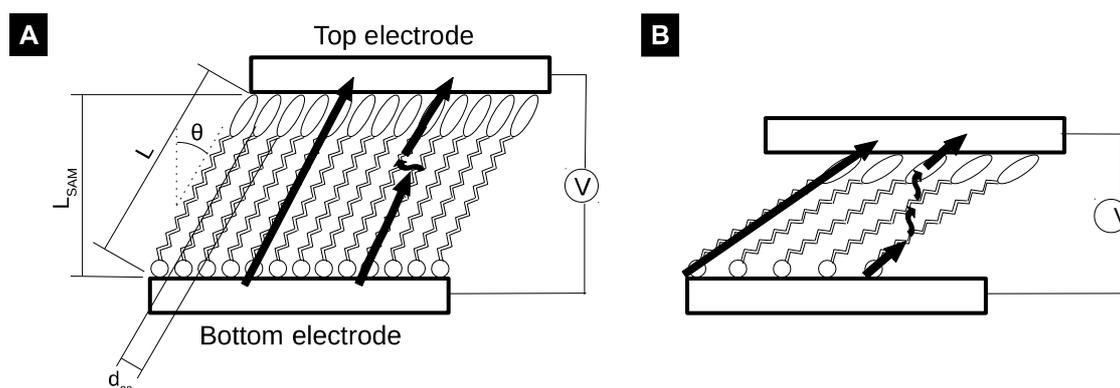


Figure 13: Représentations schématiques de MJs incorporant une SAM. Les flèches droites représentent le tunnel à travers les molécules, les flèches courbes représentent les sauts entre les molécules [A] : où le transport intermoléculaire contribue peu à la conduction, [B] : où le transport intermoléculaire contribue davantage à la conduction,

Les valeurs de β_{tb} et β_{ts} déterminées par Slowinski *et al.* [74] sont de *ca.* 9 et 13 nm^{-1} pour les alcanethiols, *i.e.*, le transport à travers les chaînes est plus aisé que entre les chaînes. Cependant, si le transport entre les chaînes est supplémentaire au tunnel à travers les molécules, et favorisé par un angle θ élevé (Figure 13, [B]), le facteur β (2.9) *effectif* s'en trouve réduit [77]. Au contraire, si une SAM présente des défauts *isolants*, les sauts entre les chaînes peuvent être nécessaires au transport, conduisant à un facteur β plus élevé [78].

2.1.2.3 Méthodes pour contacter des SAMs en *test bed*

D'un point de vue pratique, l'incorporation de SAMs dans des jonctions suit deux approches. Une première approche dite de banc d'essai (*test bed*) où la *top electrode* est mobile sur la surface, formant des MJs éphémères, et une approche *device* où un prototype de composant est réalisé.

Parmi les techniques de *test bed* se trouve l'emploi de *top electrodes* liquides millimétriques de mercure [79] (*Hanging Drop Mercury Electrode*, HDME) ou d'eutectique Gallium-Indium (e-GaIn) [80]. Il a été rapporté également l'incorporation de e-GaIn dans des dispositifs microfluidiques mobiles déposés sur des SAMs afin de stabiliser le contact électrique [81]. Avec des électrodes solides, Kushmerick *et al.* ont réalisé des MJs où la SAM est contactée entre deux fils micrométriques déplacés

par la force de Lorentz [82]. Néanmoins, lorsqu'il s'agit d'employer une *top electrode* mobile, la microscopie de champ proche offre des outils adéquats grâce au STM et aux modes électriques du microscope à force atomique [83] (*Atomic Force Microscope*, AFM).

Similairement au STM, le mode conducteur du microscope à force atomique (*Conductive AFM*, C-AFM) [84] (Figure 14, [A]) détecte le courant entre l'échantillon et une pointe conductrice mobile. Contrairement au STM-CCM où la distance entre la pointe et la surface est régie par une boucle de rétroaction sur le courant, le C-AFM est un mode opéré en contact avec la surface, appliquant une force de l'ordre du nN au μN , notée ici F , en plus de la tension V entre la pointe et l'échantillon. Lorsque la sonde est suffisamment proche de la surface, cette force résulte des interactions interatomiques répulsives [85]. F est maintenue constante par une boucle de rétroaction sur la mesure de la déflexion verticale d'un levier (*cantilever*) auquel est fixée la sonde (Figure 14, [A]). D'ordinaire, la déformation élastique du *cantilever* est déterminée par la réflexion d'un laser sur sa face arrière vers une photodiode. Ainsi, lors de l'imagerie par C-AFM le courant et la topographie sont indépendants en première approximation. De même, lors de la spectroscopie I-V où la boucle de rétroaction est ouverte lors de la mesure, la distance entre la sonde et la surface n'est pas déterminée par le courant détecté avant l'ouverture de la boucle. Dès lors, images et spectres I-Vs sont relativement plus aisés à interpréter par C-AFM que par STM.

Appliquée à la mesure du courant à travers une SAM [86], la pointe du C-AFM permet de contacter seulement quelques molécules, *ca.* 100 dans le cas des alcanethiols sur or [87]. Le C-AFM permet d'observer avec une résolution nanométrique l'endroit où une mesure a été réalisée afin de s'assurer de l'intégrité de la SAM [88]. Néanmoins, le contact mécanique entre la sonde et la SAM déforme cette dernière (Figure 14, [B]), conduisant à une augmentation de θ , et du transport intermoléculaire [88]. Dès lors, à la manière du STM, les courants mesurés dépendent de la consigne de la boucle de rétroaction.

Concernant la reproductibilité des mesures électriques par C-AFM, Engelkes *et al.* [59] ont mis en évidence les facteurs contribuant à la dispersion de la résistance des MJs incluant des alcanethiols sur or. Premièrement, la contamination de la sonde doit être minimisée afin de contrôler le profil de la barrière tunnel entre le substrat et la pointe. Deuxièmement, la surface de contact entre la sonde et l'échantillon sur laquelle est intégrée la densité de courant doit rester constante au cours de la mesure. Ainsi, la rugosité du substrat (*Root Mean Square deviation from the mean*, RMS) tend à disperser les mesures de courant. Si les dépôts métalliques thermiquement évaporés sont caractérisés par des valeurs de RMS de plusieurs nm, *i.e.*, de l'ordre de l'épaisseur d'une SAM, des rugosités inférieures au nm peuvent être atteintes avec des substrats pelés [89] (*template-stripped*, TS). De surcroît, si la sonde est modifiée ou remplacée au cours de l'expérience, il est attendu que les dimensions de l'apex varient. Pour circonvenir aux variations de courant résultant directement de variations de surface de contact, une approche originale consiste à greffer les SAMs sur des nanoplots, de dimensions contrôlées, inférieures à la taille de sonde, organisées en réseau dont l'espacement est supérieur à la taille de sonde [90]. Néanmoins, indirectement, pour une force F fixée, la force par unité de surface demeure plus élevée pour une pointe plus fine. Dès lors, la déformation de la SAM sous l'apex sera plus importante.

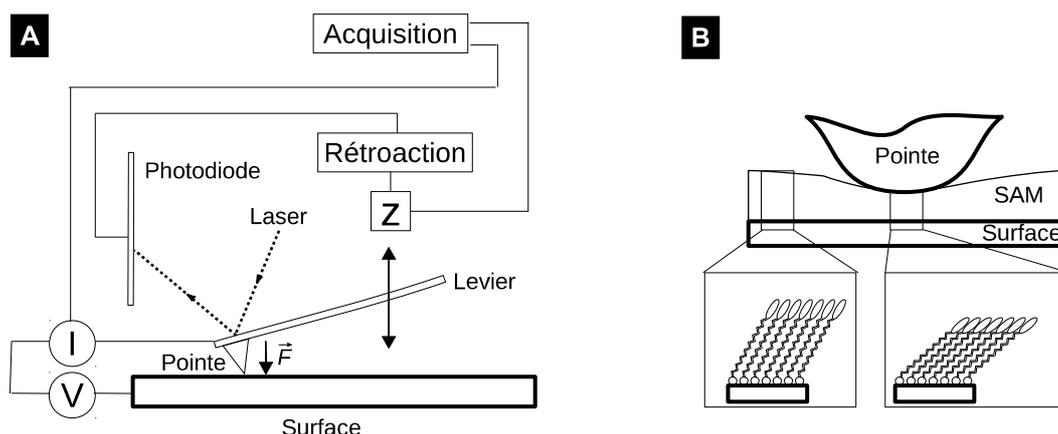


Figure 14: Représentations schématiques [A] : du fonctionnement du C-AFM, [B] : de la déformation de la SAM sous la sonde.

Plus généralement, il convient de préciser que la qualité et la structure des SAMs tendent à varier en fonction des conditions de greffage, introduisant une variabilité des propriétés électriques entre les échantillons. En outre, les techniques de caractérisations électriques de molécules uniques ou de SAMs en *test bed* reposent sur une instrumentation délicate nécessitant des utilisateurs expérimentés, limitant dans un certain degré la reproductibilité des résultats.

2.1.2.4 Composants incluant des SAMs

Concernant les composants intégrant des monocouches auto-assemblées, dans une géométrie verticale, si le contact avec la *bottom electrode* a lieu spontanément lors du greffage, le dépôt de la *top electrode* constitue une étape critique au regard de l'endommagement possible de la SAM. Pour limiter la probabilité de contacter directement la *bottom electrode*, l'intégration d'une SAM dans un nanopore de quelques dizaines de nm de diamètre constitue une stratégie souvent rencontrée (Figure 15, [A]) [91,92]. Afin de diminuer l'énergie cinétique des atomes atterrissant sur la SAM, la *top electrode* peut, par exemple, être évaporée à température cryogénique. Une autre stratégie consiste à déposer sur la SAM une couche de protection conductrice, e.g. graphène [93], polymère [94] ou nanoparticules [95], préalablement à l'évaporation de l'électrode, permettant ainsi de réaliser des jonctions à plus grande échelle ($1 \times 1 - 100 \times 100 \mu\text{m}^2$). Cependant, introduire une couche supplémentaire dans la jonction tend à complexifier la compréhension du transport dans de telles structures. Une approche alternative consiste à déposer mécaniquement une électrode sur la SAM par transfert [96,97] ou par laminage [98].

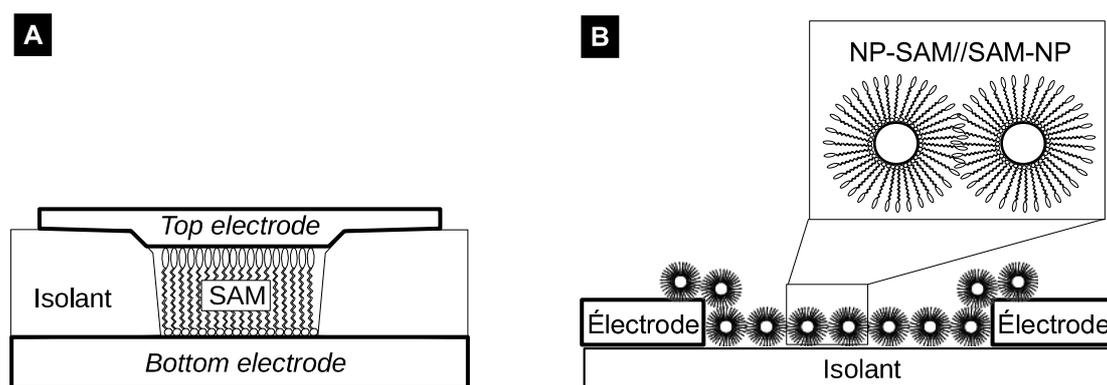


Figure 15: Représentations schématiques [A] : d'une SAM incorporée dans un nanopore, [B] : d'un réseau de NPs entre deux électrodes.

Dans une géométrie horizontale, des SAMs recouvrant des microsphères magnétiques métallisées piégées entre deux électrodes aimantées permettent de former des jonctions auto-assemblées [99]. Selon le même principe à plus petite échelle, des molécules recouvrant des NPs peuvent former un réseau de MJs électrode//SAM-NP-SAM//...//SAM-NP-SAM//électrode (Figure 15, [B]) [100]. Il est à noter que qualifier de SAM le ligand d'une NP peut constituer un abus de langage, étant donné que le ligand participe à la formation et à la stabilisation de la nanoparticule [71] plutôt que d'être auto-assemblé sur une surface déjà existante.

2.1.3 Spectroscopie de tension de transition

2.1.3.1 Principe de la spectroscopie de tension de transition

À la suite de la réalisation et de la caractérisation électrique de jonctions moléculaires, l'interprétation des spectres obtenus a lieu dans le cadre théorique du transport de charge introduit précédemment. Dès lors, il est cherché à comprendre comment les caractéristiques de la molécule sont effectivement transcrites dans la jonction. De nombreuses questions se posent alors, e.g. quelle est l'influence réelle de la composition et de la conformation de la molécule sur le transport de charges ? Dans quelle mesure le spectre des orbitales moléculaires est-il modifié dans la jonction ? Quelle est la hauteur de barrière relative à l'orbitale moléculaire contribuant au transport ?

Concernant les spectres I-Vs, il est possible de réaliser un ajustement de

courbe basé sur le modèle de Landauer ou de Simmons afin de déterminer, par exemple, Γ ou $|\epsilon_F - \epsilon_{MO}(V=0)|$.

Sur ce dernier point, Beebe *et al.* [101] ont adapté une approche alternative et proposé la méthode dite de spectroscopie de tension de transition (*Transition Voltage Spectroscopy*, TVS). La TVS se base sur la représentation des spectres I-Vs dans un graphe de Fowler-Nordheim, *i.e.* $\ln(|I|/V^2)$ en fonction de $1/V$ (Figure 16, [A]). Si la gamme de tension est assez large, la caractéristique courant-tension d'une jonction moléculaire présentera une allure sigmoïdale et un minimum local sera présent sur le graphe de Fowler-Nordheim. L'abscisse de ce point d'inflexion est définie comme $1/V_T$ où V_T est la tension de transition (Figure 16, [A]).

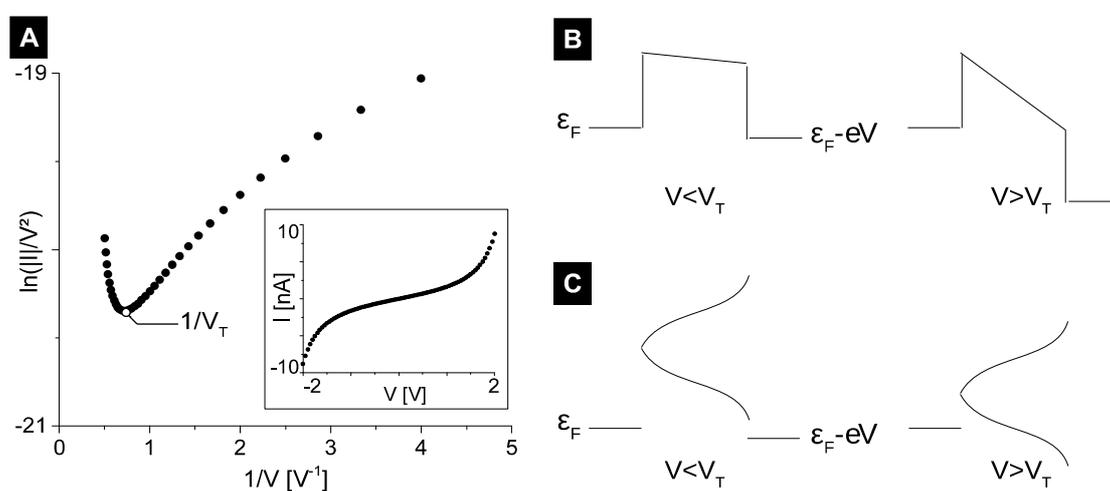


Figure 16: [A] : Graphe de Fowler-Nordheim du spectre I-V en encart sur l'intervalle 0,25 – 2,00 V (0,5 – 4,0 V⁻¹). Le spectre I-V est l'exemple de la figure 10 [C] calculé à partir de l'équation 2.7. [B] : Représentation schématique de l'interprétation de V_T selon le modèle de Simmons [56], [C] : selon le modèle de Araidai et Tsukada [54].

2.1.3.2 Interprétation de la tension de transition

L'interprétation originale de la TVS à partir de données expérimentales [101] est basée sur le modèle de Simmons [56] pour une barrière rectangulaire de hauteur Φ devenant trapézoïdale au fur et à mesure que V augmente (Figure 16, [B]). Selon les équations 2.8 et 2.11, décrivant respectivement la caractéristique électrique d'une telle jonction à basse tension et pour $eV > \Phi$, la représentation de la caractéristique I-V dans un graphe de Fowler-Nordheim aura une allure logarithmique à basse tension et une allure linéaire pour $eV > \Phi$ [102] selon 2.14 où k et k' sont des constantes, et c

une constante positive :

$$\ln\left(\frac{|I|}{V^2}\right) = \begin{cases} \ln\left(\frac{1}{V}\right) + k & \text{si } eV \approx 0 \\ \frac{-c}{V} + k' & \text{si } eV > \phi \end{cases} \quad (2.14)$$

Dans le cas d'une jonction moléculaire, où Φ correspond à la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et l'orbitale moléculaire participant au transport, cette quantité est directement corrélée à V_T dans ce modèle [101]. Cependant, l'utilisation du modèle de Simmons où $J(V)$ est définie par parties demeure une approximation dans le cas présent [101]. Il a été montré par Huisman *et al.* [102] qu'une expression analytique de V_T à partir de descriptions continues de $J(V)$ selon le modèle de Simmons [56] conduit une dépendance non-linéaire avec Φ . Il est à noter que l'existence d'un changement de régime n'est pas intuitive hors du modèle de Simmons. Cependant, Araidai et Tsukada [54] ont montré à travers la modélisation de MJs par différentes méthodes numériques que l'inflexion dans le graphe de Fowler-Nordheim a lieu lorsqu'une certaine portion de la queue de l'orbitale moléculaire est comprise entre ϵ_F et $\epsilon_F - eV$ (Figure 16, [C]). À partir du modèle de Landauer, Huisman *et al.* montrent une relation linéaire entre V_T et la hauteur de barrière [102]. Étendu à des jonctions asymétriques, Chen *et al.* [103] aboutissent par un modèle analytique et la modélisation de spectres I-V à la relation, ici reformulée, $V_T = k|\epsilon_F - \epsilon_{MO}(V=0)|$ où k est une constante comprise entre 0,50, pour une jonction asymétrique, et 1,16 pour une jonction symétrique. Il a été cependant montré par Bâldea [104] que cette relation concerne la valeur minimale de V_T déterminée sur la partie négative ou positive de la rampe de tension.

Concernant le champ d'application de la TVS, sa validité quand à déterminer la position relative de l'orbitale contribuant au transport par rapport au niveau de Fermi pour une MJ est large. En effet, V_T ne dépend pas de l'aire de la jonction [101], rendant la TVS employable à de nombreux dispositifs expérimentaux. Cependant, des questions peuvent être soulevées quand à son emploi à des architectures hybrides, telles que des nanopores avec une couche de protection ou un réseau de nanoparticules. Plus généralement, la description du transport de charge dans le cadre de la TVS ne prend pas en compte les interactions inter-moléculaires, pouvant être non-négligeables pour des SAMs sous contrainte. De telles interrogations

illustrent la complexité du transport de charge dans les MJs hors du cadre de simples modèles. De plus, lorsqu'il s'agit de prendre en compte le spin des porteurs comme degré de liberté supplémentaire, de nouveaux phénomènes physiques entrent en jeu.

2.2 Transport de spin dans des jonctions moléculaires

2.2.1 Transport de spin à travers une molécule

2.2.1.1 États moléculaires dépendant du spin

Dans le cadre du modèle de Landauer, il a été supposé dans la section précédente que les états moléculaires étaient dégénérés en spin. Dans la situation où la molécule est couplée à au moins une électrode FM, la levée de dégénérescence conduit à une discrimination du spin des porteurs dans la fonction de transmission [105], *i.e.* le spectre d'états discrets de la molécule subit des perturbations (étalement et translation des orbitales moléculaires) dépendantes du spin [106]. Si il est possible d'obtenir une expression analytique du courant polarisé en spin avec le modèle de Landauer simplifié en introduisant une dépendance en spin à chaque paramètre de l'équation 2.7, cette approche sera ici laissée de côté pour présenter directement quelques résultats théoriques.

Des travaux de modélisation de jonctions moléculaires tunnel magnétiques (*Molecular Magnetic Tunnel Junctions*, MMTJs) où, par exemple, des molécules de benzène dithiol ($\text{HS-C}_6\text{H}_4\text{-SH}$), d'octane dithiol ($\text{HS-(CH}_2)_8\text{-SH}$), terphényle dithiol ($\text{HS-(C}_6\text{H}_4)_3\text{-SH}$) séparent deux électrodes FMs ($\text{Ni-S-C}_6\text{H}_4\text{-SH//HS-C}_6\text{H}_4\text{-S-Ni}$, $\text{Ni-S-C}_6\text{H}_4\text{-SH//Ni}$ [105], $\text{Au-Ni-S-C}_6\text{H}_4\text{-S-Ni-Au}$ [107], $\text{Fe-S-C}_6\text{H}_4\text{-S-Fe}$, $\text{Fe-S-(CH}_2)_8\text{-S-Fe}$ [108], $\text{Ni-S-(CH}_2)_8\text{-S-Ni}$, $\text{Ni-S-(C}_6\text{H}_4)_3\text{-S-Ni}$ [109]) montrent une différence de transmission entre les porteurs de spin \uparrow et \downarrow (Figure 18, [A, B]) ou de transmission globale lorsque des aimantations des FMs sont parallèles ou antiparallèles. Ainsi, une MR résultant de la transmission de la jonction, projetée en spin, entre en jeu (Figure 18, [A, C]). Ces travaux montrent que les perturbations des états moléculaires dépendantes du spin conduisent à des mécanismes d'injection et de

transmission de spin dépendants de la molécule étudiée et de ses contacts aux électrodes. Ainsi, des MMTJs peuvent être en principe conçues avec les propriétés désirées en adaptant la formulation de la molécule introduite.

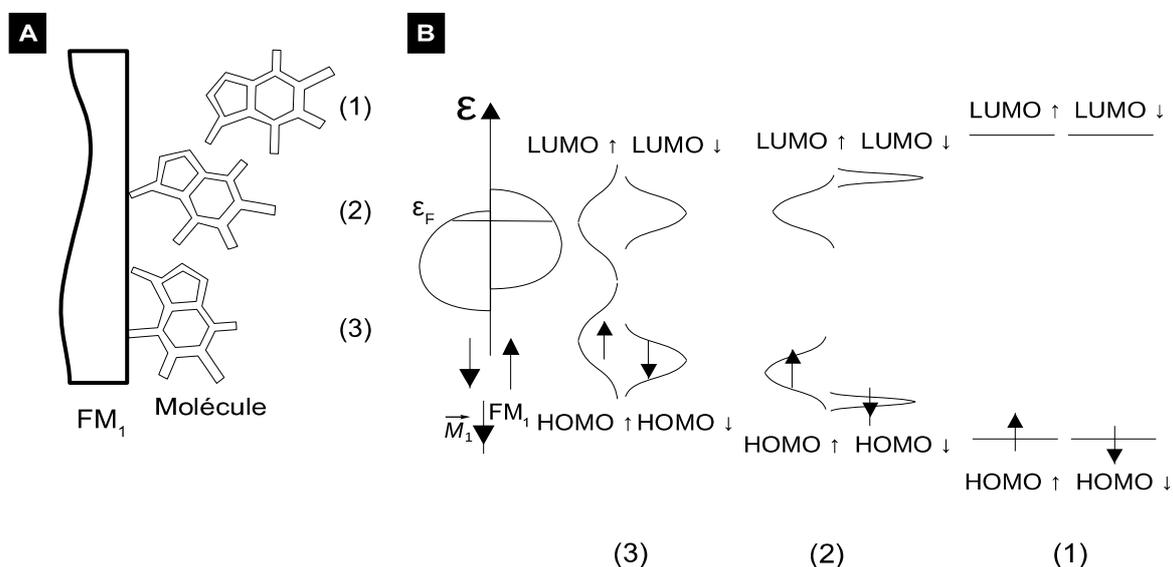


Figure 17: Représentations schématiques [A] : d'une molécule couplée à une électrode FM et [B] : de la translation et de l'élargissement de la HOMO et de la LUMO dépendants du spin. (1) : Molécule isolée, (2) : Molécule faiblement couplée où la polarisation en spin effective est accrue par le rapprochement de l'état LUMO \uparrow avec le niveau de Fermi, (3) : Molécule fortement couplée où la polarisation en spin effective est inversée par l'alignement de l'état LUMO \uparrow avec le niveau de Fermi.

L'importance de l'interaction entre les états moléculaires et l'électrode FM en fonction de l'intensité du couplage (Figure 17, [A, C]) a également été mise en avant par Barraud *et al.* [40] lors de l'étude de la TMR dans LSMO/Alq3/Co. Selon ces travaux, dans le cas où la molécule est faiblement couplée, l'injection des porteurs de spin majoritaires est favorisée en comparaison de l'injection des porteurs au spin minoritaire. Au contraire, pour un couplage fort, l'injection de porteurs de spin majoritaires via un état moléculaire élargi translaté jusque ϵ_F est défavorable au regard de l'injection de porteurs de spin minoritaires à travers un état moins étalé en énergie. Les auteurs introduisent une polarisation en spin effective de l'interface, de signe opposé à la polarisation en spin de l'électrode dans le cas du couplage fort [40]. Dès lors, si la polarisation en spin d'une interface est renversée, le signe du ratio de TMR selon le modèle de Jullière sera inversé, rendant compte des résultats

disparates pour LSMO/Alq3/Co où le couplage FM/molécule dépend fortement des conditions de préparation de la jonction.

Si le scénario de Barraud *et al.* décrit les effets du couplage entre une molécule et une surface sur l'injection de spin dans un semi-conducteur organique, cette dépendance peut aussi s'exprimer dans une MMTJ où la molécule est faiblement couplée à l'une des deux électrodes. Une telle inversion de la polarisation en spin a été modélisée pour plusieurs composés cycliques sur Fe/W (110) [110].

2.2.1.2 Expériences de magnétorésistance à travers une molécule

Concernant la réalisation de jonctions moléculaires avec des matériaux FMs, la plupart des techniques présentées dans ce chapitre peuvent être transposées, à l'exception des *top electrodes* liquides. Des phénomènes de magnétorésistance ont été observés dans des configurations de M-BJ [111] et STM-BJ [112]. Par la technique du STM polarisé en spin [113] (*Spin-polarized STM*, SP-STM) où la LDOS de l'apex de la pointe est polarisée en spin, les phénomènes magnétiques peuvent être explorés à l'échelle de la molécule.

Notamment, à travers l'étude de phtalocyanines ($C_{32}H_{18}N_8$, H_2Pc) déposées sur Fe/W (110) imagées par SP-STM où la hauteur apparente reflète la densité d'états résolue en spin (Figure 18, [D, E]), Atodiresei *et al.* [110] ont observé l'atténuation et l'inversion locale de la polarisation de spin de la surface par le couplage avec H_2Pc (Figure 18, [F]).

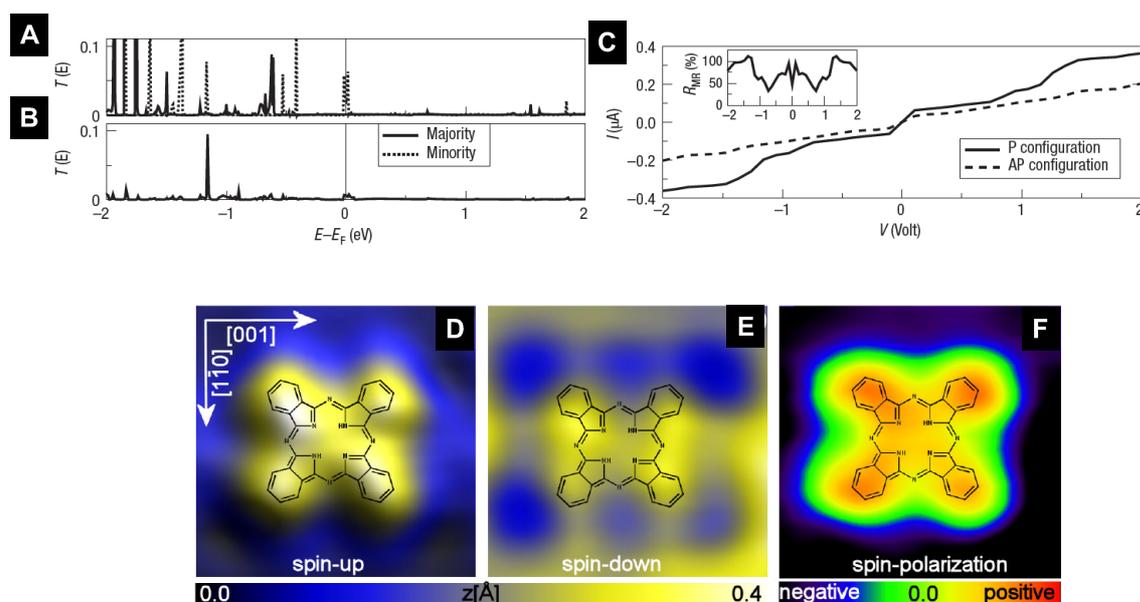


Figure 18: Transmission d'une MMTJ Ni-S-(CH_2)₈-S-Ni, [A] : dans la configuration où les aimantations des électrodes sont parallèles, [B] : antiparallèles. [C] : Caractéristiques I-V pour les configurations parallèle, en trait continu et antiparallèle, en tirets, encart : MR en fonction de V. La MR résulte d'un pic de transmission à ϵ_F pour les porteurs minoritaires en configuration parallèle, absent en configuration antiparallèle. Adapté de [109]. Imagerie par SP-STM de H_2Pc sur Fe/W (110) [D] : relativement aux états de spin \uparrow , [E] : de spin \downarrow , [F] : polarisation en spin de l'interface $H_2Pc/Fe/W$ déterminée expérimentalement. Adapté de [110].

2.2.2 Transport de spin à travers une SAM

2.2.2.1 Greffage de SAMs sur des matériaux ferromagnétiques

La stratégie du greffage de SAMs sur une *bottom electrode* suivie du dépôt de la *top electrode* afin de réaliser des jonctions à plus grande échelle est également transposable aux électrodes FM. La fonctionnalisation de matériaux ferromagnétiques par des monocouches a été explorée, par exemple sur Fe [114], Co [114–119] ou Ni [114,120–124]. Le greffage de SAMs sur ces matériaux souffre

cependant de la passivation de la surface par une couche d'oxyde en conditions ambiantes. Dès lors, un groupe d'accroche sélectionné pour former une liaison chimique avec le métal peut ne pas se lier à l'oxyde ou former des SAMs de moindre qualité. D'un point de vue électrique, l'oxyde forme une couche isolante présentant de nombreux défauts conduisant à la formation de jonctions dont la composition est mal définie. Ainsi, la formation SAMs sur Ni, Co ou Fe nécessite une fonctionnalisation en phase gazeuse sous ultravide ou de travailler sous atmosphère inerte lors du greffage en solution. Dès lors, l'emploi du LSMO, stable en conditions ambiantes, apparaît comme une *bottom electrode* de choix pour l'intégration de SAMs dans des MMTJs [125,126].

2.2.2.2 Magnétorésistance dans des jonctions incluant des SAMs

Concernant la réalisation et la caractérisation de la MR de MTJs incluant des SAMs comme espaceurs, relativement peu de résultats ont été rapportés. Dans des dispositifs nanopores incluant une SAM d'octanethiol (C_8S), Petta *et al.* [127] ont étudié des jonctions Ni- C_8S /Ni et Ni- C_8S /Ti-Ni où la couche de Ti est de 1 nm d'épaisseur. Pour ces dernières jonctions, les auteurs rapportent des valeurs de TMR positives, jusque 16 % et négatives, jusque *ca.* -9 % à 4,2 K, où l'amplitude et le signe de la MR dépendent du composant (Figure 19, [A, B]), de V et de T. Si Petta *et al.* associent cette dépendance à des défauts présents dans la SAM, Dalglish et Kirczenow ont montré à travers la modélisation de jonctions Fe-S- C_6H_4 -S-Fe et Fe-S-(CH_2)₈-S-Fe [108] que le signe de la MR dépend effectivement de la tension appliquée aux bornes des MMTJs, compte tenu de la dépendance de la fonction de transmission avec V. Pour des jonctions similaires, Co- C_8S /Ni, Wang et Richter [128] rapportent des valeurs de TMR positives jusque 9 % à 4,2 K.

Également dans des jonctions de type nanopore, réalisées par nano-indentation [41], Tatay *et al.* [126] et Galbiati *et al.* [129] ont mené une étude extensive du transport de spin dans des jonctions intégrant des SAMs de n-alcane acide phosphonique ($CH_3-(CH_2)_{n-1}-PO(OH)_2$, C_nP) dans des jonctions tunnel LSMO- C_nP /Co (n=10, 12, 14, 16, 18). Ces travaux démontrent le potentiel des SAMs dans la réalisation de MTJs : Pour LSMO- $C_{12}P$ /Co, des valeurs de TMR de 35 % sont rapportées à 4 K à V=10 mV, persistant jusque *ca.* 5 % à 200 K et 2 V [129]. Les

auteurs rapportent également que l'amplitude de la TMR semble indépendante de la longueur de chaîne, avec et l'observation d'un ratio de TMR maximal de 250 % à 2 mV et 10 K pour LSMO-C₁₄P/Co (Figure 19, [C]).

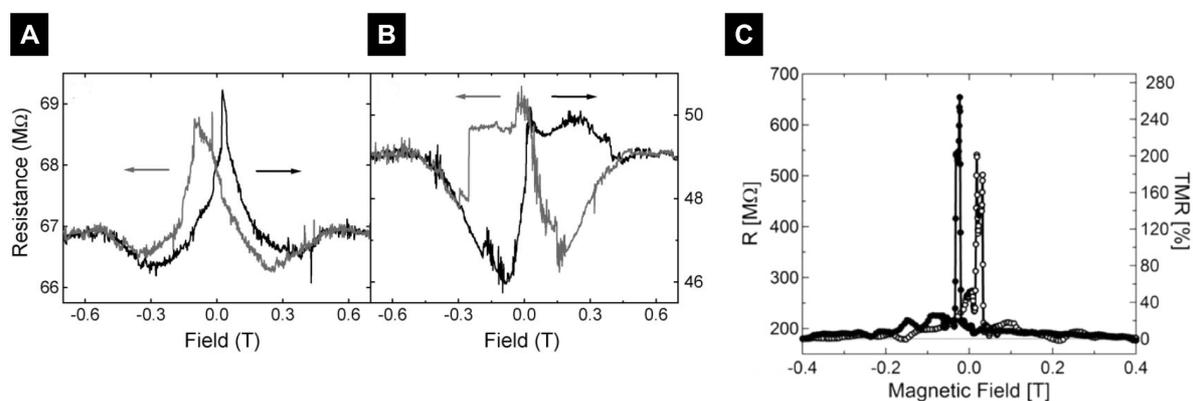


Figure 19: Résistance en fonction du champ magnétique pour des jonctions Ni-S-C₈H₁₇/Ti-Ni à 10 mV et T=4,2 K. Les flèches indiquent la direction du champ. [A] : MR positive, [B] : MR négative. Adapté de [127]. [C] : Résistance et TMR en fonction du champ magnétique pour une jonction LSMO-C₁₄P/Co à 2 mV et T=10 K. Adapté de [126].

2.3 Conclusions générales du chapitre

En résumé de ce chapitre, la perspective d'une électronique où des SAMs font partie intégrante d'un dispositif a été mis en lumière par des réalisations expérimentales originales. Des travaux pionniers portant sur le transport de courants polarisés en spin et les phénomènes de magnétorésistance dans des jonctions moléculaires démontrent l'intérêt des SAMs pour des applications dans le domaine de la spintronique. Si l'étude du transport de porteurs de spin dans des systèmes moléculaires a permis l'observation de phénomènes physiques singuliers, certaines questions restent en suspens quand au rôle exact du couplage spin-orbite, de l'interaction hyperfine [130] ou des interactions inter-moléculaires sur le maintien de la polarisation en spin des courants.

De même, les travaux exposés ici utilisent des composés chimiques jouant simplement le rôle de barrière tunnel entre les électrodes. Si l'emploi de molécules fonctionnelles a fait l'objet de nombreuses études en électronique moléculaire, peu ont été transposées au cadre de la spintronique.

Chapitre III : Intégration de molécules photo-commutables dans des jonctions tunnel magnétiques

Ce chapitre aborde dans un premier temps le concept d'interrupteur moléculaire, *i.e.* une MJ présentant deux états de résistance où la transition d'un état à l'autre est réalisée par l'application d'un stimulus à la molécule. Quelques exemples d'interrupteurs moléculaires sont ensuite présentés pour illustrer la gamme de stimulus pour lesquels il a été observé une commutation de résistance. Le cas des photo-commutateurs moléculaires est présenté plus en détail à travers quelques exemples choisis dans la littérature. Dans un second temps, les perspectives offertes par l'emploi de ces molécules comme espaceurs dans des MMTJs dans le cadre de la spintronique moléculaire est présenté à travers des travaux de modélisation. Finalement, les moyens mis en œuvre pour réaliser et caractériser électriquement une interface FM-SAM photo-commutable dans le cadre de cette thèse sont présentés.

3.1 Commutation de résistance de jonctions moléculaires

3.1.1 Interrupteurs moléculaires

3.1.1.1 Interrupteurs en électronique moléculaire

Dans le chapitre précédent, la conduction à travers une jonction moléculaire a été introduite. Dans ce cadre, il apparaît que l'intensité du courant dans une MJ dépend du spectre des états électroniques de la molécule placée entre les électrodes et de son couplage à celles-ci. Ces paramètres peuvent être déterminés, dans une certaine mesure, lors de la formulation de la molécule et du choix des électrodes, afin d'aboutir aux propriétés électriques et aux fonctionnalités recherchées. Dans ce chapitre, il est question du composant moléculaire logique le plus simple conceptuellement : l'interrupteur moléculaire.

Un interrupteur moléculaire est une MJ intégrant une molécule conçue de telle sorte à posséder des degrés de liberté conduisant à au moins deux états de résistance distincts pour la jonction : ON et OFF (Figure 20, [A, B]). L'un des facteurs de mérite d'un interrupteur moléculaire est son ratio ON/OFF : un ratio de résistance, de courant ou de conductance pour une tension donnée. Il est également cherché à ce que les états ON et OFF soient thermodynamiquement stables et qu'un grand nombre de transitions ON \rightleftharpoons OFF puissent être réalisées (Figure 20, [A, C]), *i.e.* que le système soit endurant, afin de pouvoir réaliser, par exemple, des mémoires moléculaires.

Dans un interrupteur moléculaire, les transitions ON \rightleftharpoons OFF sont provoquées à la suite de l'application d'un stimulus à la jonction. Ce stimulus peut être interne à la jonction, *e.g.* la tension appliquée ou le courant la traversant, ou externe, *e.g.* de nature chimique, optique ou thermique. Ainsi, les interrupteurs moléculaires offrent la perspective de pouvoir transcrire directement de tels stimulus externes en signaux électriques, avec des temps de commutation de l'ordre de 100 ps [131].

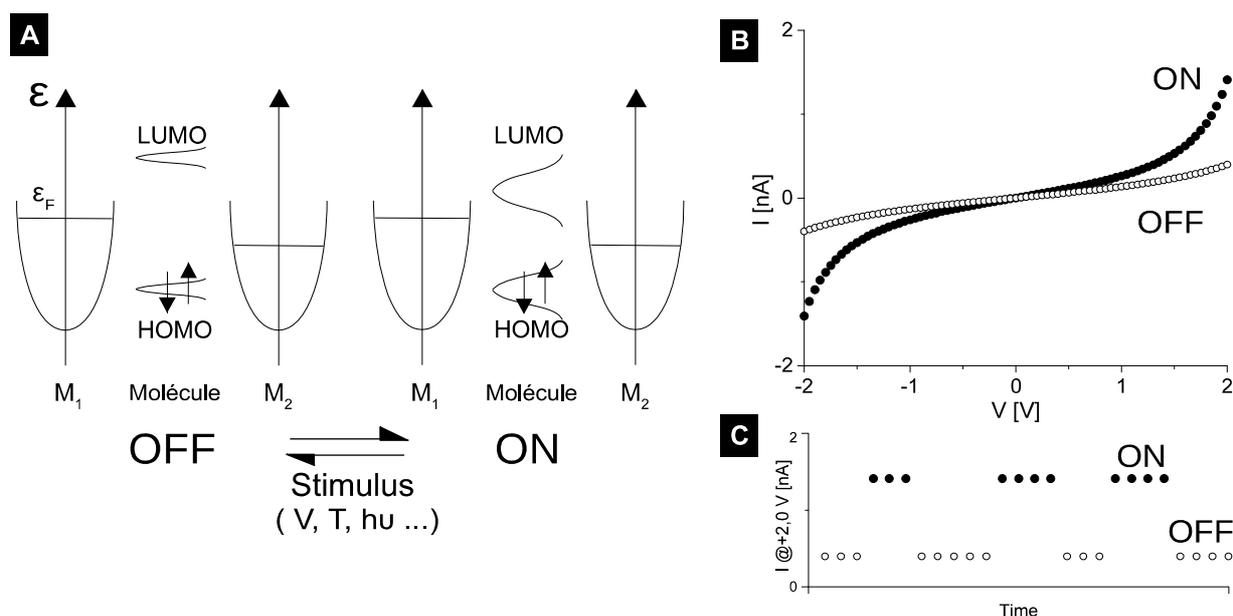


Figure 20: [A] : Représentation schématique d'une MJ dans l'état ON et dans l'état OFF. [B] : Caractéristiques I-Vs pour l'état ON ($I_{ON}=1,4$ nA @ +2,0 V) et l'état OFF ($I_{OFF}=0,4$ nA @ +2,0 V) d'une jonction calculées à partir de l'équation 2.7 en faisant varier $\epsilon_{MO}(V=0)$ ($\epsilon_F - \epsilon_{MO}(V=0)_{ON}=1,2$ eV, $\epsilon_F - \epsilon_{MO}(V=0)_{OFF} = 1,6$ eV, $\Gamma_{1 ON} = \Gamma_{2 ON} = \Gamma_{1 OFF} = \Gamma_{2 OFF} = 2$ meV, $T_{m ON} = T_{m OFF} = 1$). [C] : $I @ +2,0$ V au cours de cycles de commutation.

D'un point de vue structurel, les molécules intégrées dans des interrupteurs moléculaires se composent d'une ou plusieurs unités commutables. Dans ce manuscrit, le terme de *dérivé de l'unité commutable* sera employé pour désigner une classe de molécules. Au sein d'une même classe, les molécules diffèrent par leurs groupes supplémentaires, e.g. substituants, espaceurs ou groupes d'accroche si besoin est de chimisorber le composé, ou par des hétéroatomes sur l'unité photo-commutable. Les interrupteurs moléculaires sont le sujet d'une revue complète publiée en 2010 par van der Molen et Liljeroth [131]. Ce chapitre présente quelques concepts et réalisations dans ce domaine et aborde son interaction avec la spintronique.

3.1.1.2 Mécanismes de commutation de résistance de jonctions moléculaires

Concernant la cause de la commutation de résistance, plusieurs mécanismes existent : par exemple, la modification de l'état de charge de la molécule ou de sa forme par isomérisation ou changement de conformation [131]. Il est également

possible de réaliser une commutation de résistance selon d'autres procédés, par exemple, en modifiant la géométrie de la jonction, *e.g.* mécaniquement [132] ou en altérant la stœchiométrie de la molécule, *e.g.* par protonation et déprotonation [133]. Néanmoins, la description des mécanismes de commutation de MJs se limitent ici aux deux premiers cas.

Le premier mécanisme de commutation de résistance est basé sur le contrôle de l'état de charge de la molécule dans la jonction par oxydoréduction, *i.e.* le gain ou la perte d'électrons dans le composé. Concernant le transport dans une molécule chargée, il a été proposé que la commutation de résistance provienne de la translation d'un état d'oxydation ou de réduction vers le niveau de Fermi de la jonction [134].

L'état de charge de la molécule peut être modifié de plusieurs manières [131,135]: par piégeage de charges, Seo *et al.* ont observé une hystérésis des caractéristiques I-Vs de jonctions incluant des dérivés de ruthénium(II) terpyridine (Figure 21, [A]) adressés par STM sur Au (111) où la commutation est associée à la réduction du ligand (Figure 21, [D]) [136]. L'oxydoréduction de la molécule peut également être provoquée par des agents oxydants ou réducteurs. Par exemple, Liao *et al.* [137] rapportent une commutation de conductance de plus d'un ordre de grandeur au cours de cycles d'exposition à FeCl_3 et $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ pour un dérivé de tétrathiafulvalène intégré en SAM mixte avec C_8S dans un réseau de nanoparticules d'or (Au NPs) (Figure 21, [B]) (Figure 21, [E]). Également pour un dérivé de tétrathiafulvalène (Figure 21, [C]), O'Driscoll *et al.* [138] ont montré une commutation de conductance d'un ratio *ca.* 24 par stimulus électrochimique en STM-BJ dans un électrolyte (Figure 21, [F-G]).

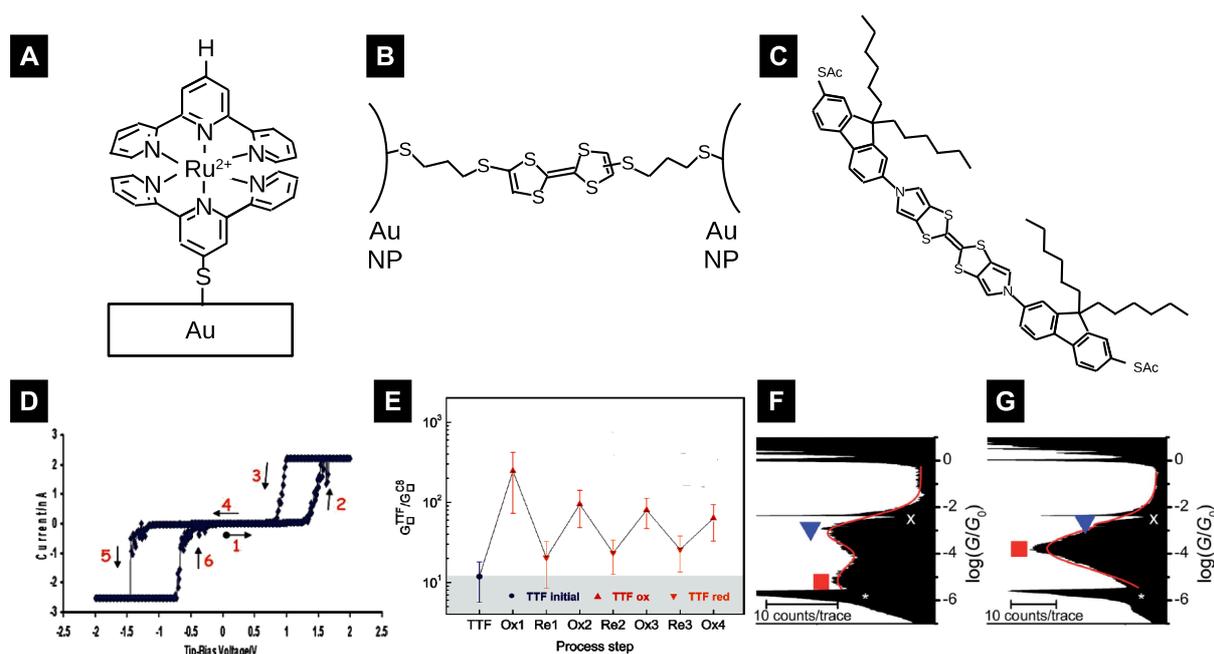


Figure 21: Représentations schématiques [A] : d'un dérivé ruthénium(II) terpyridine étudié dans la référence [136], [B, C] des dérivés de tétrathiafulvalène étudiés dans les références [137] et [138] respectivement. [D] : Caractéristique I-V de la molécule représentée dans [A] adressée par STM, suivant $0 \text{ V} \rightarrow 2 \text{ V} \rightarrow -2 \text{ V} \rightarrow 0 \text{ V}$ dans l'ordre des numéros et des flèches, montrant une hystérésis associée à l'état de charge de la molécule. Adapté de [136]. [E] : Ratio de conductance normalisé d'un réseau de Au NPs couvertes de C₈S et de la molécule représentée dans [B] au cours de quatre cycles d'oxydoréduction. Le ratio de commutation maximal est de ca. 20. Adapté de [137]. [F, G] : Histogrammes du logarithme de la conductance normalisée de jonctions réalisées par STM-BJ intégrant la molécule représentée dans [C]. [F] : Avant réduction, [G] : Après réduction. Le ratio de commutation est de ca. 24 à partir de la position du pic repéré par un carré rouge. Adapté de [138].

Concernant la commutation de résistance par isomérisation ou changement de conformation, pour certaines classes de molécules, plusieurs isomères ou conformères existent et dont les spectres respectifs des orbitales moléculaires sont radicalement différents. Ainsi, placées dans une MJ, les deux formes de la molécule peuvent conduire à deux états de conductance distincts. En outre, le changement de forme peut conduire à un réarrangement spatial notable de la molécule dans la jonction. Ainsi, une forme de la molécule peut être fortement couplée avec les électrodes tandis que l'autre sera plus faiblement couplée. Un tel mécanisme peut entrer en jeu si le contact aux électrodes est différent pour les deux formes. De surcroît, en considérant la molécule comme une simple barrière de potentiel, si le

changement de forme conduit à une diminution de la largeur effective de la barrière, la conductance de la MJ s'en trouvera alors accrue. La commutation de résistance peut donc résulter d'une modification des niveaux d'énergie de la molécule et - ou - de la géométrie de la jonction moléculaire. Pour augmenter le ratio de commutation, il est cherché à ce que les effets de ces changements sur la conductance de la MJ ne soient pas antagonistes. En pratique, le cas est parfois rencontré [139] et il convient alors de déterminer la contribution dominant la commutation de résistance.

Néanmoins, le but de l'électronique moléculaire étant de réaliser des composants incluant des MJs permanentes, des interrupteurs basés sur des changement importants de géométrie peuvent ne pas avoir le volume libre nécessaire lorsque la molécule est contrainte entre deux électrodes immobiles. Ce même critère s'applique aux assemblages supra-moléculaires où l'encombrement stérique peut empêcher la réorganisation de la molécule. De plus, les électrodes peuvent également empêcher les mouvements intramoléculaires de la molécule, malgré un volume libre suffisant, par transfert de charge conduisant à la relaxation d'états moléculaires excités lors du processus vers l'état initial. Le mécanisme est alors inhibé et la molécule retourne vers un état stable sans changer de forme [131,140]. Pour circonvenir aux interactions électroniques entre la molécule et les électrodes empêchant la commutation, des espaceurs appropriés doivent parfois découpler l'unité commutable de l'électrode [141].

Malgré ces limitations, de nombreux composés ont montré des propriétés de commutation de résistance en réponse à un stimuli en adaptant leur forme. Par exemple, Qiu *et al.* [142] ont montré la transition ON \rightleftharpoons OFF associée à deux conformations d'un dérivé de Zinc Porphyrine sur NiAl sous une pointe STM. Les auteurs interprètent une transition entre les deux conformères comme un effet du courant tunnel inélastique tandis que l'autre transition résulte de la tension appliquée par la pointe.

Néanmoins, parmi tous les stimulus explorés, le contrôle de la conductance d'une jonction moléculaire par voie optique a sans doute fait l'objet du plus grand nombre d'études. En effet, irradier un dispositif demeure une méthode facilement contrôlable, relativement non-invasive et transposable à des structures verticales incluant des MJs dont au moins une électrode est transparente.

3.1.2 Photo-interrupteurs moléculaires

3.1.2.1 Groupes photo-commutables et jonctions incluant leurs dérivés

Un effort de recherche conséquent a donc été consacré à la conception de composés incluant des unités photo-commutables et à l'étude de leurs propriétés électriques. De tels composés peuvent inclure des groupes spiropyrane (SP), photoisomérisables en merocyanine (MC) après exposition aux ultraviolets (UV), la réaction inverse ayant lieu après isomérisation dans le domaine visible (Vis.) ou thermiquement dans l'obscurité (Figure 22, [A]). Kumar *et al.* [124] ont rapporté la photo-commutation de résistance d'un dérivé de spiropyrane greffé en SAM sur or avec une *top electrode* d'e-GaIn où le dérivé de SP est associé à l'état OFF et le dérivé de MC à l'état ON. Si le ratio de courant entre les état ON et OFF à +0,8 V est de 8, en incorporant le dérivé SP dans des SAMs mixtes d'hexanethiol, les auteurs rapportent un ratio ON/OFF de 35. Néanmoins, le système souffre de fatigue et le ratio de commutation diminue au fur et à mesure des cycles (Figure 22, [D]). La photo-isomérisation induite par irradiation UV, réversible thermiquement, du groupe dihydroazulène (DHA) en vinylheptafulvène (VHF) (Figure 22, [B]) a également été explorée [143–145]. Li *et al.* rapportent notamment des ratios de conductance moyens à basse tension entre 5 et 7 dans des jonctions où la SAM greffée sur or est recouverte d'une *top electrode* de graphène oxydé réduit (*reduced graphene oxide*, rGO) (Figure 22, [E]) [145]. L'isomérisation d'un dérivé de diméthylidihydropyrène (DHP) en dérivé de cyclophanediène (CPD) après irradiation Vis., réversible thermiquement ou après irradiation UV (Figure 22, [C]), a fait l'objet d'une étude par Roldan *et al.* [146] en configuration M-BJ où les auteurs rapportent des ratios de conductance *ca.* 10^4 (Figure 22, [F]).

Cependant, les composés ayant fait l'objet du plus grand nombre d'études demeurent les dérivés de diaryléthène (Diarylethene derivatives, DAEs) et les dérivés d'azobenzène (AZs). Les expériences de photo-commutation de résistance dans des jonctions moléculaires incluant ces composés sont passées en revue aux chapitres V et VII respectivement pour les DAEs et les AZs.

Brièvement, le groupe diaryléthène présente deux formes : une forme ouverte et une forme fermée (Figure 23, [A]). La forme fermée est généralement associée à

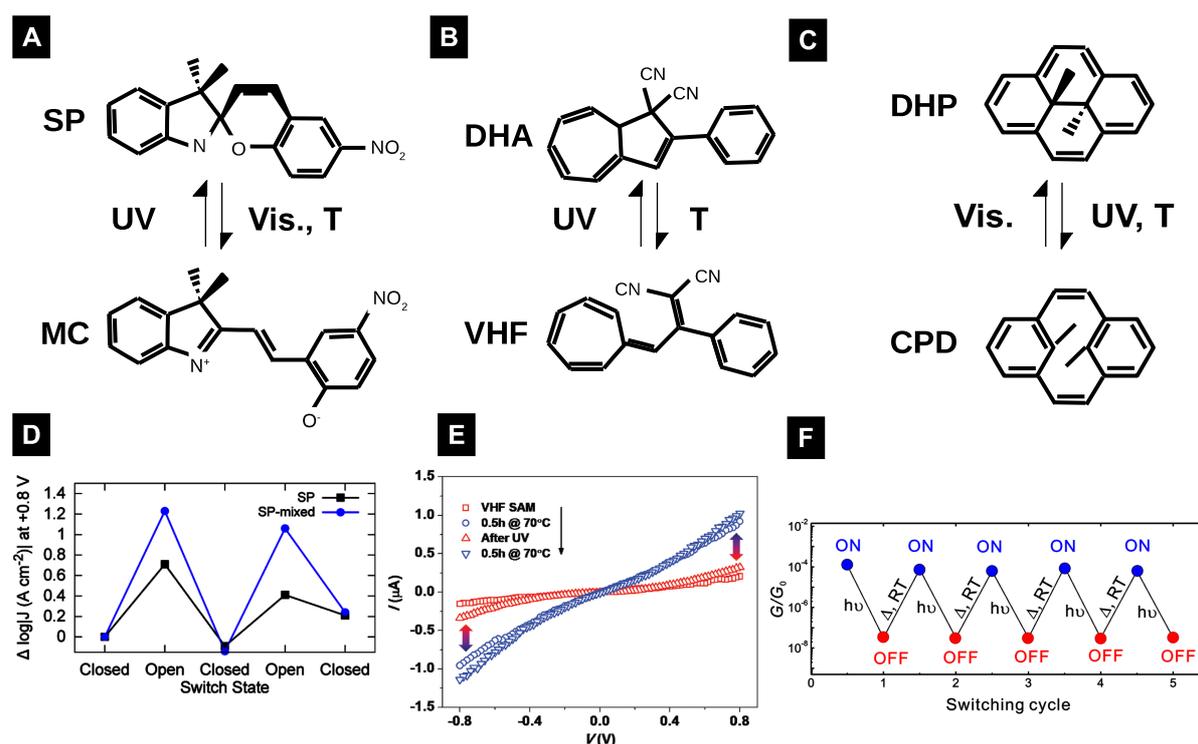


Figure 22: Représentations schématiques des groupes [A] : SP et MC, [B] : DHA et VHF, [C] : DHP et CPD. [D] : Variation du logarithme du courant @ +0,8 V de jonctions Au-SAM/e-GaIn au cours de trois cycles UV/Vis., en noir, SAM de dérivé de SP, en bleu, SAM mixte C_6S – dérivé de SP. Adapté de [124]. [E] : Caractéristiques I-V d'une jonction Au-SAM/rGO incluant un dérivé de DHA au cours de deux cycles UV/T. Adapté de [145]. [F] : Conductance normalisée de jonctions STM-BJ au cours de cinq cycles Vis./obscurité. Adapté de [146].

l'état ON et la forme ouverte à l'état OFF des MJs intégrant des DAEs. L'ouverture de l'unité ayant lieu après irradiation dans le domaine visible et la fermeture après irradiation dans l'UV. Contrairement à la plupart des unités photo-commutables, de nombreux DAEs hétéroatomiques sont stables thermiquement dans leurs deux formes. De plus, les deux isomères du groupe diaryléthène ont la même géométrie, permettant la réaction de photo-isomérisation dans des espaces confinés. En terme de ratio de photo-commutation, Jia *et al.* ont notamment rapporté un ratio de commutation de *ca.* 100 pour une jonction à trois terminaux où un DAE relie deux électrodes de graphène (Figure 23, [C]) [147].

Contrairement aux DAEs, les dérivés d'azobenzène subissent un changement de géométrie important après le passage de la forme planaire de l'unité *trans*-

azobenzène à la forme tri-dimensionnelle *cis*-azobenzène (Figure 23, [B]). Cependant, l'isomérisation d'AZs a tout de même été rapportée in-situ dans des volumes réduits, en particulier dans des SAMs où les ratios de courant détectés par C-AFM à $\pm 1,5$ V sont de plus de trois ordres de grandeur (Figure 23, [D]) [148]. Si ces travaux associent la forme *cis* à l'état ON et la forme *trans* à l'état OFF, cette relation dépend de l'AZ étudié et système dans lequel il est intégré.

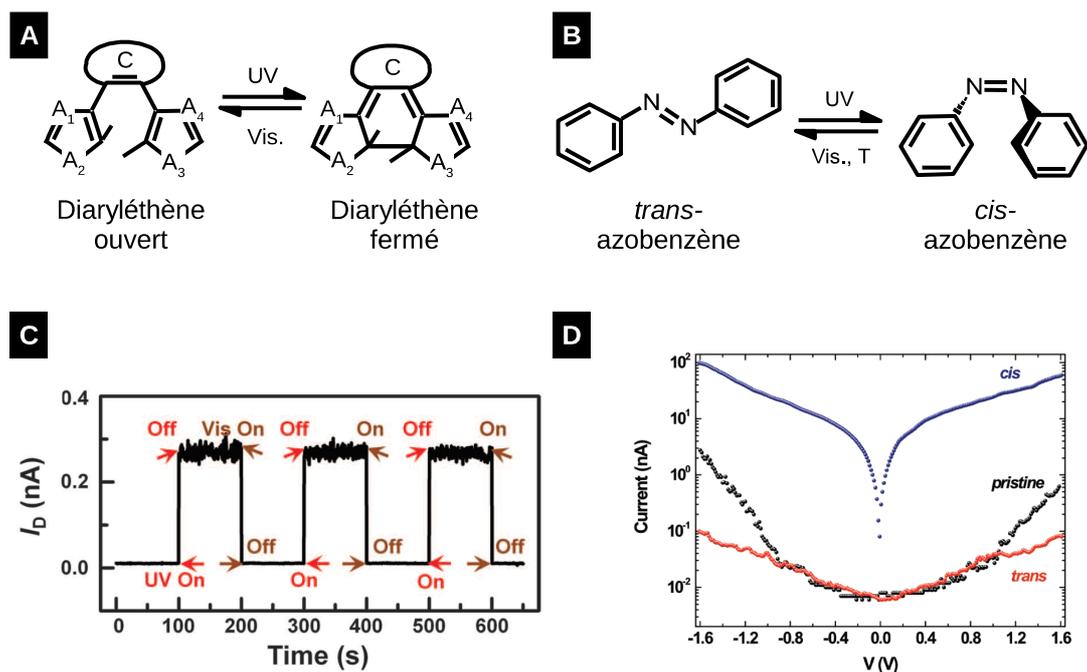


Figure 23: [A] : Représentation schématique des isomères ouvert et fermé du groupe diaryléthène. A_{1-4} indique l'emplacement d'un atome de carbone ou d'un hétéroatome, C indique l'emplacement d'un groupe de substituant de cœur. [B] : Représentation schématique des isomères *cis* et *trans* du groupe azobenzène. [C] : Courant @ 0,1 V pour quatre cycles d'irradiation d'une jonction Gr-DAE-Gr. Adapté de [147]. [D] : Spectres I-Vs représentatifs, en valeur absolue, du courant à travers une SAM d'AZ sur or contactée par C-AFM. Adapté de [148].

3.1.2.2 Autres stimulus pour les photo-interrupteurs moléculaires

Il convient également de mentionner que les DAEs et les AZs offrent également la perspective de pouvoir contrôler la conductance de MJs par plusieurs stimulus. Pour les AZs, l'isomérisation réversible *cis* \rightleftharpoons *trans* de molécules physisorbées sur Au (111) par application d'un champ électrique par une pointe STM a été rapporté par Alemani *et al.* [149]. Dans des jonctions rGO-SAM/rGO à plus

grande échelle déposées sur substrat flexible, Min *et al.* sont parvenus à réaliser la transformation *trans* → *cis* et *cis* → *trans* en appliquant respectivement une tension positive et négative à la *top electrode* durant 400 cycles où le ratio de densité de courant à -1,0 V est de ca. 10 entre les états *trans* et *cis* [150]. Des phénomènes similaires ont été rapportés pour les DAEs. Jia *et al.* [147] ont observé la commutation stochastique entre deux états de conductance entre 160 et 240 K dans les spectres I-Vs de leurs dispositifs lorsque le DAE est de forme fermée, attribuant cette commutation à une modification de l'état de charge de la molécule [147]. Dans le cadre d'expériences par STM, la commutation de DAEs par l'action de la pointe a été également rapportée. Par exemple, Reecht *et al.* [151] ont montré la possibilité de fermer ou d'ouvrir le cœur d'un DAE par le champ électrique et le courant tunnel respectivement. Cependant, un interrupteur moléculaire commutable par stimulus électriques et optiques basé sur un AZ ou un DAE n'a pour l'instant pas encore été mis au point.

Néanmoins, Meng *et al.* [152] sont parvenus à combiner les réactions à des stimulus d'oxydoréduction et à des stimulus optiques de plusieurs DAEs incorporant des groupes organométalliques de ruthénium. Ces composés ont été introduits dans des nano-fils lithographiés intégrés couplés à un dispositif électrochimique. Ces travaux montrent que la commutation de résistance des MJs par ouverture ou fermeture de l'unité diaryléthène permet de réaliser des fonctions logiques dont les entrées sont optiques et électrochimiques.

En résumé de cette section, le champ de l'électronique moléculaire a montré de nombreux prototypes d'interrupteurs moléculaires, pouvant répondre à une vaste gamme de stimulus, notamment optiques. Au chapitre précédent, il a été introduit la convergence entre la spintronique et l'électronique moléculaire où la résistance d'une jonction tunnel magnétique moléculaire est contrôlable par un champ magnétique externe à travers les phénomènes de magnétorésistance. Néanmoins, les molécules employées dans les jonctions FM-SAM/FM demeurent passives. Dès lors, qu'advierait-il si un interrupteur moléculaire était placé dans une telle jonction ?

Quel seraient l'amplitude et le signe du ratio de MR dans les états ON et OFF de l'interrupteur ? Serait-il possible de réaliser un système possédant quatre états de résistance distincts (Tableau 1) afin de réaliser des opérations logiques ?

	Aimantations des électrodes FMs			
	Parallèles		Antiparallèles	
interrupteur moléculaire	ON	OFF	ON	OFF
Résistance de la jonction	R_1	R_2	R_3	R_4

Tableau 1 : Possibilité de quatre états de résistance R_{1-4} d'une MMTJ incorporant un interrupteur moléculaire.

Cette voie demeure largement inexplorée. Néanmoins quelques récents travaux de modélisation portant sur des photo-interrupteurs moléculaires couplés à des matériaux ferromagnétiques se penchent sur la question.

3.2 Photo-commutation de résistance de jonctions moléculaires tunnel magnétiques

3.2.1 Modélisation de jonctions moléculaires tunnel magnétiques photo-commutables

3.2.1.1 Jonctions employant des dérivés d'azobenzène

Wang *et al.* [153] ont modélisé la polarisation en spin au voisinage d'un AZ à la surface de Fe/W (110). Les auteurs montrent une inversion de la polarisation en spin des états inoccupés de l'interface dans les états *trans* (Figure 24, [A]) et *cis* (Figure 24, [C]) tandis que les états occupés montrent localement un contraste de polarisation en spin. Si ce contraste est symétrique dans l'état *trans* (Figure 24, [B]), l'isomérisation conduit à une asymétrie prononcée de la polarisation en spin locale (Figure 24, [D]).

Dans un système plus complexe où un AZ relie deux nanotubes de carbone décorés par des atomes de fer couplés à des électrodes FMs (Figure 24, [E, I]), Zeng *et al.* [154] prédisent une commutation de la MR à partir du calcul de la fonction de transmission de la jonction (Figure 24, [F-H]). La MR du dispositif opto-spintronique commute avec l'isomérisation de l'AZ, passant de seulement 65 % dans l'état *trans* à 2775 % dans l'état *cis*.

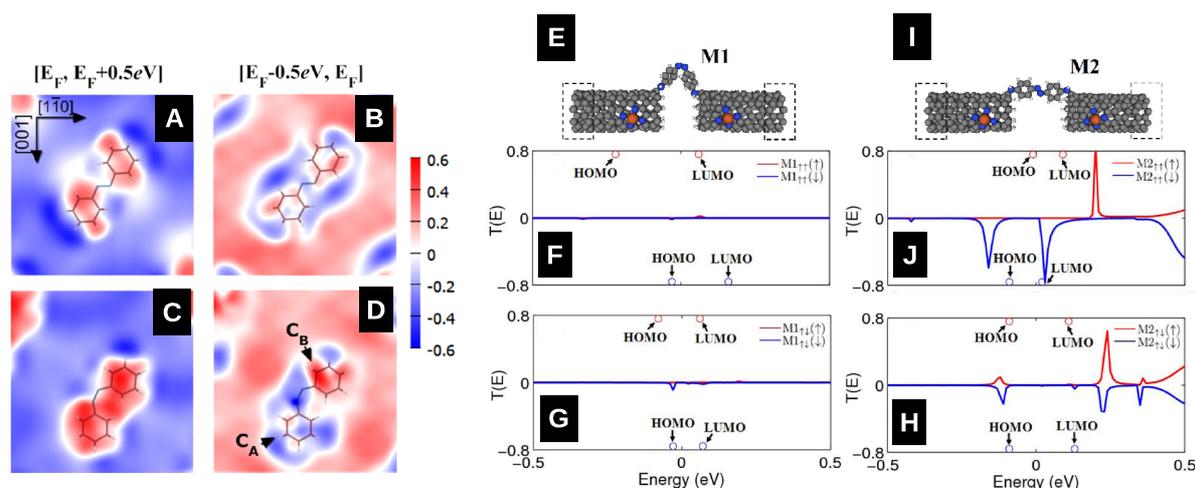


Figure 24: [A-D] : Polarisation en spin des états inoccupés [A, C] et occupés [B, D] de l'interface AZ/Fe/W (110), en rouge : négative, en bleu : positive. [A, B] *trans*-AZ, [C, D] : *cis*-AZ. La polarisation en spin est inversée autour de l'AZ en [A, C]. Le contraste intramoléculaire est symétrique en [B] et antisymétrique en [D]. Adapté de [153]. [E] : Jonction où des nanotubes décorés par Fe sont pontés par un AZ dans l'état *cis*, [I] : dans l'état *trans*. [F-H] : Fonction de transmission de la jonction pour les porteurs de spin \uparrow , en rouge, et de spin \downarrow , en bleu. [F, G] : *cis*-AZ, [J, H] : *trans*-AZ, [F, J] : aimantations parallèles, [G, H] : antiparallèles. Adapté de [154].

3.2.1.2 Jonctions employant des dérivés de diaryléthène

L'étude la plus complète d'un tel système a sans doute été réalisée par Ulman *et al.* [155] à travers la modélisation de jonctions Ni-DAE-Ni où le DAE relie des électrodes planaires dans une configuration énergétiquement favorable (Figure 25, [A]) (cas A), pyramidales (Figure 25, [B]) (cas B) et planaires dans une géométrie énergétiquement défavorable (Figure 25, [C]) (cas C). À partir des caractéristiques I-Vs de telles jonctions modélisées dans les géométries A, B et C où le cœur du diaryléthène est ouvert ou fermé, et les aimantations des électrodes parallèles ou antiparallèles, les auteurs présentent des ratios ON/OFF de photo-commutation sur le courant (Figure 25, [D, E]) et des ratios de MR (Figure 25, [F-K]). Plusieurs résultats singuliers émergent alors de ces travaux.

Premièrement, pour la configuration A, le ratio de photo-commutation est élevé, *ca.* 80, si les aimantations des électrodes sont parallèles (Figure 25, [D]) mais est diminué de *ca.* 25 % si les aimantations sont antiparallèles (Figure 25, [E]). Dans les deux états magnétiques, ce ratio est relativement indépendant de V. En

revanche, le ratio de MR, en valeur absolue, est inférieur à 50 % et devient négatif pour les deux formes du DAE aux alentours de 0,5 V (Figure 25, [F-I]), similairement aux travaux de Dalgleish et Kirczenow [108].

Au contraire, dans le cas B, pour la forme fermée, le ratio de MR dépasse 200 % à basse tension et décroît jusqu'à devenir négatif à 0,8 V (Figure 25, [G]). Néanmoins, si le cœur du DAE est ouvert dans cette géométrie, la MR passe alors de *ca.* +20 % à -50 % au fur et à mesure que la tension augmente (Figure 25, [J]). Cependant, le ratio de photo-commutation décroît également avec V, passant de *ca.* 50 @ 0,1 V à 20 @ 0,8 V si les aimantations des pyramides de nickel sont parallèles (Figure 25, [D]). Au contraire, le ratio ON/OFF est relativement constant, entre 10 et 20 si l'orientation relative des aimantations est antiparallèle (Figure 25, [E]).

Le cas C quand à lui ne montre presque pas de MR si le cœur est fermé (Figure 25, [H]) et une décroissance de la MR avec V similaire au cas B pour la forme ouverte, avec des ratios de MR de l'ordre de + 20 % et -20 % à 0,1 et 0,8 V respectivement (Figure 25, [K]). Les ratios de courant entre les formes fermées et ouvertes sont de l'ordre de 10 à 20 pour les deux orientations relatives des aimantations (Figure 25, [D, E]).

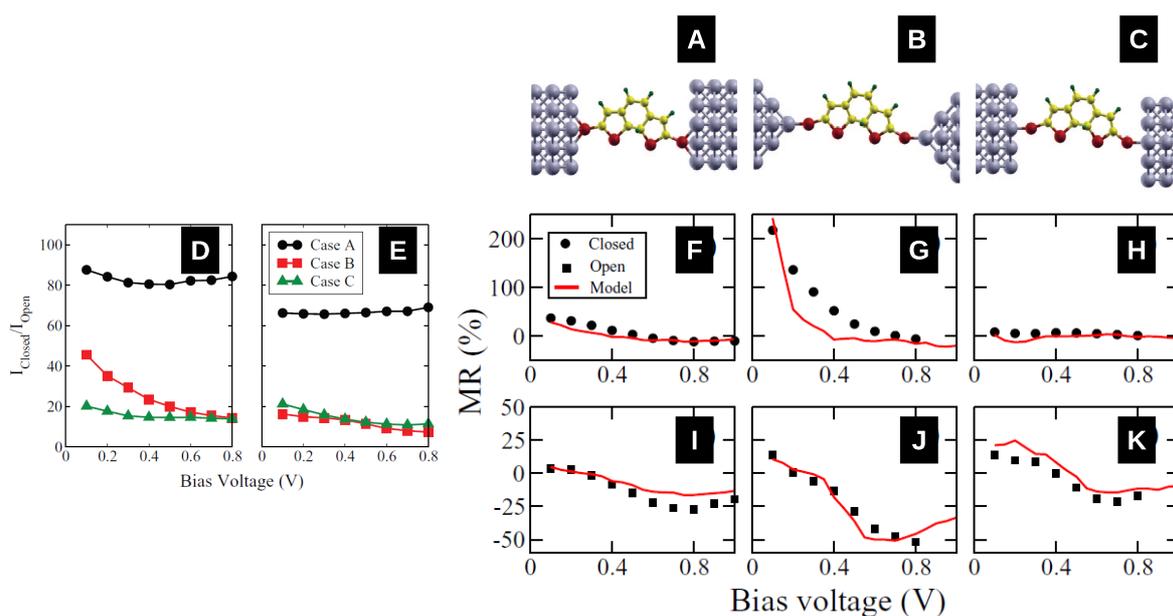


Figure 25: [A-C], Géométrie des jonctions Ni-DAE-Ni, [A] : cas A, [B] : cas B, [C] : cas C. [D, E] : Ratio de courant $I_{\text{ON}}/I_{\text{OFF}}$ en fonction de la tension appliquée, cercles noirs : cas A, carrés rouges : cas B, triangles verts : cas C, [D] : configuration où les aimantations des électrodes sont parallèles, [E] : antiparallèles. [F-K] : MR en fonction de la tension appliquée, [F, I] : cas A, [G, J] : cas B, [H, K] : cas C, [F-H] : forme fermée du DAE, [I-K] : forme ouverte. Les symboles noirs et les courbes rouges indiquent une méthode de calcul différente. Adapté de [155].

En résumé, ces travaux de modélisation prédisent que de telles jonctions permettent de contrôler l'intensité du courant tunnel par l'isomérisation de la molécule et l'orientation relative aimantations des électrodes. Néanmoins, les propriétés des jonctions Ni-DAE-Ni apparaissent également tributaires de la géométrie du contact entre la molécule et les électrodes. Cependant, dans les trois géométries étudiées une interaction existe entre l'isomérisation du DAE, sa réponse en courant et la MR de la jonction.

Si ces résultats font apparaître le potentiel de MMTJs incluant un photo-interrupteur moléculaire comme espaceur, aucun résultat expérimental ne semble avoir été publié dans cette voie. D'ailleurs, malgré un grand nombre d'études portant sur le greffage de SAMs sur des matériaux FM et sur des SAMs de molécules commutables, la commutation de résistance moléculaire en réponse à un stimulus pour un système FM-SAM n'a pas non plus été rapportée.

3.2.2 Vers la réalisation de jonctions moléculaires tunnel magnétiques photo-commutables

3.2.2.1 Moyens mis en œuvre

Dans ce but, l'étude de la réponse en terme de conductance à des stimulus optiques, aisément adressables et non-invasifs, à des SAMs de molécules photo-commutables a été réalisée dans le cadre de cette thèse réalisée à l'IEMN en collaboration avec le CNRS/Thales. Le premier système FM-SAM étudié allie un DAE, l'acide diaryléthène diphosphonique au LSMO. En effet, le LSMO est stable à l'air ambiant, permettant de s'affranchir de conditions expérimentales contraignantes. Le second système consiste à greffer une SAM d'AZ à la surface du cobalt. Ces échantillons doivent alors être réalisées et caractérisés dans des conditions expérimentales strictes pour prévenir l'oxydation du substrat. La méthode de caractérisation choisie est une approche *test bed* par C-AFM, permettant à la fois une caractérisation électrique à l'échelle nanométrique et l'imagerie des surfaces réalisées. Concernant l'emploi du C-AFM sur des SAMs en conditions expérimentales extrêmes, ici sous ultravide, aucune étude ne semble non plus porter sur le sujet. En parallèle, la caractérisation du greffage des SAMs de molécules photo-commutables sur le LSMO et le cobalt a été réalisée par diverses techniques.

3.2.2.2 Objectifs

Ce travail cherche à démontrer la photo-commutation de résistance d'une molécule en SAM sur un substrat FM. La *top electrode*, ici la pointe du C-AFM, est non-magnétique compte tenu que la démonstration du phénomène de photo-commutation de résistance est un prérequis avant l'étude de jonctions FM-SAM/FM.

Le but est d'évaluer le ratio de courant ON/OFF pour chaque système étudié, de déterminer son origine et de quantifier l'endurance du phénomène de photo-commutation. Il est donc surtout question dans ce manuscrit des aspects électriques de l'interface FM-SAM à l'échelle nanométrique et de sa photo-commutation de résistance.

3.3 Conclusions générales du chapitre

En conclusion de ce chapitre, la convergence de la spintronique et de l'électronique moléculaire permet d'envisager la conception de systèmes multifonctionnels hybrides, en particulier dans le cadre de l'opto-spintronique moléculaire où une molécule photoisomérisable joue le rôle de barrière tunnel dans une MTJ. Cependant, peu de travaux portent sur un tel système et aucune réalisation expérimentale ne semble avoir été rapportée, malgré des résultats de modélisation prometteurs.

Partie II: Étude du système LSMO-DDA

Cette deuxième partie porte sur le greffage et la caractérisations de SAMs d'un dérivé de diaryléthène à la surface du LSMO ainsi que de la réponse du système à l'irradiation. Le premier chapitre porte sur la fonctionnalisation du LSMO par la molécule étudiée, caractérisée par XPS, WDCA et ellipsométrie. L'impact du greffage sur les propriétés électriques du matériau, et notamment sur la commutation de résistance intempestive du LSMO, est ensuite étudié par C-AFM. Le second chapitre passe en revue la littérature portant sur la commutation de résistance des jonctions moléculaires incluant des dérivés de diaryléthène et se penche sur la commutation de la molécule étudiée. La photo-isomérisation du composé est étudiée en solution par spectrophotométrie UV-Vis. avant de présenter la réponse électrique du système au cours de cycles d'irradiation.

Chapitre IV : Greffage et caractérisation de SAMs de dérivés diphosphoniques de diaryléthène sur LSMO

Il est développé dans ce chapitre le greffage et la caractérisation de SAMs d'acide diphosphonique diaryléthène à la surface du LSMO. La procédure de greffage décrite dans ce chapitre conduit à la formation de SAMs denses à la surface du LSMO, caractérisées par ellipsométrie, angle de contact et spectrométrie photoélectronique X. La caractérisation par microscopie à sonde locale du LSMO met en évidence les difficultés inhérentes à l'emploi du matériau résultant de sa fabrication, à travers une large variabilité de la morphologie et de la conductivité des dépôts, mais aussi de sa stabilité sous contraintes, par le biais d'une commutation de résistance intempestive sous l'action de la pointe. Cependant, à travers une étude par C-AFM, il est montré que la passivation du LSMO par la SAM de DDA permet de stabiliser la surface grâce à l'écrantage des interactions électrostatiques et mécaniques responsables du phénomène. Néanmoins, les jonctions tunnel LSMO-SAM/Pointe ainsi créées montrent une très large dispersion en conductivité associée aux variations locales de conductance à la surface du LSMO. Cette étude illustre ainsi les difficultés intrinsèques à l'emploi du LSMO.

4.1 Fonctionnalisation du LSMO par des SAMs de DDA

4.1.1 Propriétés, avantages et inconvénients du LSMO

4.1.1.1 Dopage du manganite de lanthane

Le manganite de lanthane dopé au strontium ou LSMO est une pérovskite de manganite de structure cristalline ABO_3 ($A=Mn$, $B=La$, Sr) (Figure 26, [A]) et de composition $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$, où x est le taux de dopage en Sr se substituant à La et δ la déficience en oxygène. Si le manganite de lanthane non-dopé $LaMnO_3$ est un isolant [156] antiferromagnétique [157], le dopage en trous par remplacement de La par Sr conduit à la présence de Mn de valence Mn^{3+} et Mn^{4+} dans le réseau cristallin pour conserver l'électro-neutralité. Les sites Mn^{3+} fournissent alors un électron de conduction de spin \uparrow délocalisé par double échange entre Mn^{3+} , O et Mn^{4+} si les spins de Mn sont alignés ferromagnétiquement [156]. Cet échange, conservant le spin de l'électron, délocalise des électrons de même spin à longue portée si un ordre ferromagnétique existe pour les spins de Mn dans le cristal [157]. Cependant, ce phénomène n'étant favorisé que dans certaines phases du LSMO, il apparaît que les propriétés électriques et magnétiques du LSMO dépendent fortement de sa stoechiométrie, *i.e.* de x et δ [158,159].

4.1.1.2 Emploi du LSMO en spintronique

En spintronique, le LSMO est utilisé comme injecteur ou analyseur de courants polarisés en spin. En effet, pour $x=0,3$ et $\delta=0$, le LSMO est un demi-métal ferromagnétique (*Half Metallic Ferromagnet*, HMF) [160] où, en termes de densité d'états, pour les électrons participant à la conduction, seuls les électrons de spin majoritaire sont présents au niveau de Fermi [161], tandis que la DOS des électrons de spin minoritaire est nulle (Figure 26, [B]). L'utilisation de LSMO comme électrode permet ainsi une polarisation en spin proche de 100 % [162]. De plus, le LSMO est stable à l'air ambiant, contrairement à Fe, Co ou Ni dont la surface est rapidement passivée par un oxyde.

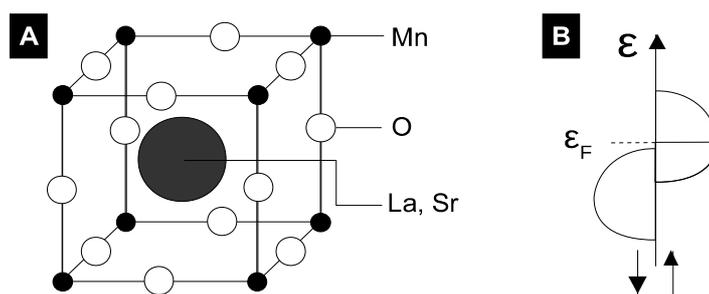


Figure 26: [A] : Représentation schématique de la structure pérovskite ABO_3 du LSMO, [B] : Représentation schématique de la DOS d'un HMF.

Cependant, la température de Curie (T_c) du LSMO massif est relativement basse (ca. 360 K [163]) comparée aux métaux FM, e.g. $T_c = 1388$ K pour Co, 627 K pour Ni, et coïncide avec sa température de transition métal-isolant [164]. Concernant la surface du LSMO, la déficience locale en oxygène plus élevée conduit à une décroissance plus rapide de l'aimantation et de la conductivité en fonction de T pour la dernière couche [165], nécessitant alors de refroidir le système en dessous de T_c pour atteindre des valeurs de polarisation en spin élevées.

4.1.2 Greffage de SAMs à la surface du LSMO

4.1.2.1 Fonctionnalisation du LSMO par des acides phosphoniques

Considérant le LSMO comme *bottom electrode* dans une jonction FM-SAM/FM, la fonctionnalisation de la surface par des molécules chimisorbées est rendue possible au moyen d'un groupe d'accroche acide phosphonique $PO(OH)_2$ [126].

La formation de SAMs de chaînes alkyles phosphoniques, sur LSMO a été étudiée pour réaliser des jonctions tunnel dans les travaux de Tatay *et al.* et Galbiati *et al.* [125,126,129]. Il a été montré que les C_nP ($n=12, 18$) forment des SAMs denses en solution éthanolique selon les caractérisations par WDCA, ellipsométrie et spectrométrie infrarouge. Concernant l'influence du greffage sur les propriétés du LSMO, il a été montré que la fonctionnalisation par des SAMs de $C_{12}P$ introduit de légère diminution des quantités de Mn^{4+} en surface [166]. Cependant, malgré la modification de la stœchiométrie de surface, et donc des propriétés électroniques et

sur AlO_x en comparaison des SAMs de C_nP [78]. Les auteurs rapportent des WDCA de 30 à 85° pour les PC_nP ($n=4, 8, 10, 12$) comparé à 103-108° pour des C_nP ($n=6, 8, 12, 16, 18$). Le groupe acide phosphonique étant hydrophile, plus le WDCA est faible, plus la SAM est ordonnée, son augmentation étant associée au désordre exposant des chaînes carbonées hydrophobes en surface. La caractérisation par ellipsométrie des PC_nP révèle également que les molécules forment un angle θ avec la normale à la surface compris entre 42 et 56°, indiquant de même la formation de monocouches peu denses. Des SAMs peu ordonnées de PC_{12}P greffées sur Al et Cr caractérisées par spectrométrie infrarouge ont également été rapportées [167]. Des résultats similaires sont été obtenus par Cattani-Scholz *et al.* pour des molécules plus complexes de dérivés diphosphoniques d'antracène sur SiO_2 avec θ de l'ordre de 45° [168]. Danahy *et al.* rapportent des SAMs sur TiO_2 de PC_nP ($n=2, 10$) ainsi que de dérivés diphosphoniques de butène et de xylène formant des couches peu denses avec des WDCA de 45° [169]. Les auteurs proposent la formation d'un réseau de liaisons H entre les groupes acides phosphoniques non-greffés affectant l'espacement entre les molécules. Il convient également de noter que tous ces travaux concluent au greffage des molécules par un seul groupe acide phosphonique. À la surface du LSMO, le greffage d'acides diphosphoniques n'a pas encore été rapporté.

4.1.3 Caractérisation du greffage des SAMs de DDA sur LSMO

4.1.3.1 Procédure de greffage de DDA sur LSMO

Les échantillons de LSMO utilisées ici ont été réalisés dans le cadre d'une collaboration avec l'Unité Mixte de Physique CNRS/Thales. Il s'agit de substrats de titanate de strontium (*strontium titanate*, STO, SrTiO_3) (100) de $0,9 \times 0,9 \text{ cm}^2$ sur lesquels 20 nm de LSMO ont été déposés par ablation laser pulsée (*Pulsed Laser Deposition*, PLD). Le processus de fabrication est détaillé dans la référence [166]. Les échantillons ont été stockés à l'air ambiant et à température ambiante. Préalablement au greffage, la surface a été nettoyée par les procédures suivantes : Procédure 1 : Immersion 5 min dans un bain à ultrason d'eau déionisée, immersion 5 min dans un bain à ultrason d'éthanol VLSI, rinçage par éthanol VLSI et séchage

sous flux d'azote ; ou Procédure 2 : rinçage au dichlorométhane, rinçage à l'acétone puis rinçage à l'isopropanol et séchage sous flux d'azote. Les deux procédures permettent de former des SAMs de qualité équivalente, cependant l'observation par AFM des surfaces nettoyées a montré davantage de résidus de sonication avec la seconde procédure, la procédure 1 a donc été préférée par la suite.

Le greffage de DDA sur LSMO a été réalisé dans une solution éthanolique saturée de DDA. Le nettoyage et le greffage ont été réalisés sous sorbonne en salle propre (ISO 6, humidité relative de 50 %, T=22°C). Le temps de greffage a été fixé à 24h. Pendant la durée du greffage la solution est isolée de toute source de lumière extérieure. La procédure de nettoyage 1 décrite ci-avant est répétée à la suite du greffage pour désorber de la surface d'éventuelles molécules non-greffées.

4.1.3.2 Caractérisation du greffage de DDA sur LSMO par ellipsométrie

Les SAMs de DDA sur LSMO ainsi formées ont été caractérisées par ellipsométrie avec un ellipsomètre UVISEL contrôlé avec le logiciel DeltaPsi2 (Horiba Jobin Yvon, FR). Les données ont été traitées avec le même logiciel. Afin d'assurer la reproductibilité de la mesure de l'épaisseur de la SAM, L_{SAM} , trois spectres ont été réalisés sur différentes zones de l'échantillon. Ces trois spectres ont ensuite été associés à trois spectres réalisés avant fonctionnalisation du même échantillon suivant la même procédure. Neuf valeurs d'épaisseur ont ainsi été obtenues, chacune associée aux différents couples avant-après greffage. Les valeurs de L_{SAM} et leurs incertitudes ici rapportées correspondent respectivement à la moyenne et à l'écart-type des 9 couples.

Avec la procédure de greffage décrite précédemment, des épaisseurs de SAMs entre $1,7 \pm 0,4$ et $2,0 \pm 0,1$ nm ont été mesurées. Considérant la longueur de 1,9 nm d'une molécule de DDA isolée (déterminée par minimisation de l'énergie par l'interface *Molecular Orbital PACkage* (MOPAC) avec la méthode Parametrized Model number 3 (PM3) implémentée au logiciel ChemOffice, CambridgeSoft Corporation, US-MA) (Figure 27, [B]), les valeurs de L_{SAM} obtenues par ellipsométrie sont en accord avec la formation de SAMs où les molécules de DDA sont greffées par un seul groupe acide phosphonique et orientées suivant un angle θ compris entre 47 et 0°, correspondant respectivement aux valeurs minimales et maximales de

L_{SAM} , compte tenu de l'incertitude (Figure 28, [A, B]).

Nos faibles valeurs de θ comparées à la littérature pour les SAMs d'acides diphosphoniques indiquent que la molécule de DDA parvient à former des SAMs denses à la surface du LSMO. Ce résultat est contre-intuitif, compte tenu de la géométrie non-planaire de DDA. Néanmoins, d'un point de vue électrostatique, la molécule DDA porte des moments dipolaires $\vec{\mu}$ importants, *ca.* 6 D, à chaque extrémité suivant la direction de la liaison C-P (calcul MOPAC avec PM3) (Figure 27, [B]). L'alignement de dipôles dans le plan favorisant l'ordre de la SAM [170], la structure de DDA serait favorable à un empilement dense de molécules.

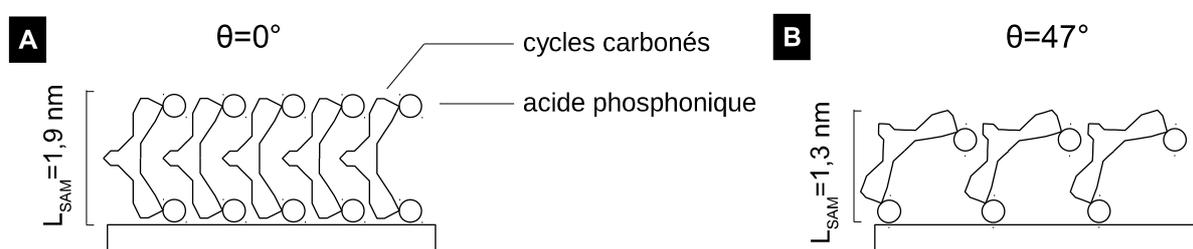


Figure 28: Représentation schématique de l'organisation de la SAM de DDA sur LSMO, [A] : pour $\theta=0^\circ$, [B] : pour $\theta=47^\circ$.

4.1.3.3 Caractérisation du greffage de DDA sur LSMO par angle de contact

Le greffage des SAMs de DDA a également été caractérisé par WDCA au moyen d'un goniomètre DIGIDROP (GBX, FR) déposant des gouttes d'eau déionisée (*ca.* 10 μL) sur la surface. La mesure de l'angle de contact a été réalisée sur les photographies des gouttes au moyen du logiciel Windrop++ (GBX, FR) de manière automatique par détection de bord ou manuellement. La valeur de chaque angle de contact correspond à la moyenne des deux angles de 4 à 6 gouttes.

Avant greffage, la surface de LSMO nettoyée est hydrophile, la goutte d'eau se détachant immédiatement de la seringue après avoir touché la surface pour former un angle de contact compris entre 27 et 37° pour les échantillons nettoyés suivant la procédure 1 et de 10° suivant la procédure 2 (Figure 29, [A]). Après greffage de la SAM de DDA, l'angle de contact est compris entre 45 et 68° pour les échantillons nettoyés suivant la procédure 1 et de 71° suivant la procédure 2 (Figure 29, [B]).

Un WDCA élevé semble contradictoire avec la présence d'une SAM ordonnée

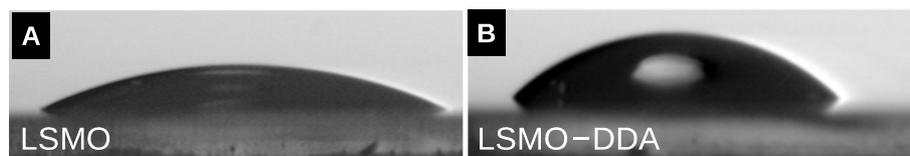


Figure 29: [A] : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface du LSMO, [B] : Photographie d'une goutte d'eau déposée à la surface du LSMO fonctionnalisé par une SAM de DDA.

terminée par un groupe hydrophile et portant un plan de dipôles en surface [171]. Cependant, il apparaît au vu de la géométrie non-linéaire de la molécule, que les cycles carbonés hydrophobes sont exposés en surface malgré un assemblage dense de DDA avec un θ faible ou élevé (Figure 28, [A, B]). Dans le cas présent, l'augmentation du WDCA après fonctionnalisation valide la présence d'une SAM plutôt que de donner des informations sur sa structure.

4.1.3.4 Caractérisation par XPS du LSMO

Afin de contrôler la composition du LSMO avant puis après greffage, ainsi que la composition de la SAM, la surface d'un échantillon a été analysée par Spectrométrie photoélectronique X (*X-Ray Photoelectron Spectrometry*, XPS). Les spectres ont été réalisés au moyen d'un spectromètre Physical Electronics 5600 (Ulvac-phi, US-MN) sous ultravide (P ca. 10^{-10} mbar) avec une source de rayons X Al K α ($h\nu=1486,6$ eV) et un angle de détection de 45° . Les spectres à haute résolution obtenus ont été traités avec le logiciel MultiPak (Ulvac-phi, US-MN) par soustraction du signal de fond par la méthode de Shirley et ajustement de courbe par la méthode des moindres carrés avec plusieurs pics (fonctions de Voigt ou Gaussiennes). L'interprétation des pics a été réalisée avec l'aide des bases de données *XPS simplified* (Thermo Fisher Scientific, US-MA) [172], *National Institute of Standards and Technology X-ray Photoelectron Spectroscopy Database* [173] et des références bibliographiques citées ci-après.

Les spectres haute résolution de C1s (292-281 eV), La3d (862-827 eV), Sr3d (140-129 eV), Mn2p (662-634 eV) et O1s (537-526 eV) ont été mesurés à la surface d'un échantillon de LSMO vierge (Figure 30, [A-F]).

C1s (Figure 30, [B], Tableau 2). Le spectre de C1s a été décomposé en trois

pics : b_1 (284,7 eV), b_2 (285,8 eV) et b_3 (288,4 eV) correspondant respectivement aux liaisons C-C, C-O-C et O-C=O présentes dans la couche de contamination carbonée de surface.

La3d (Figure 30, [C], Tableau 2). Sept pics ont été identifiés dans le spectre de La3d. Les pics c_1 (833,9 eV), c_2 (835,9 eV), c_3 (838,1 eV) et c_4 (847,3 eV) sont attribués à la composante spin-orbite 5/2 avec c_1 pic principal, c_2 et c_3 ses pics satellites et c_4 associé à la contribution d'électrons Auger et d'un plasmon [174]. De même, le pic c_5 (850,6 eV) est identifié comme le pic principal de la composante spin-orbite 3/2 avec comme satellites c_6 (852,6 eV) et c_7 (855,0 eV). La position de c_1 ca. 834 eV et l'écart relatif à c_5 de 17eV est en accord avec d'autres travaux sur le LSMO [175,176].

Sr3d (Figure 30, [D], Tableau 2). Deux pics sont présents dans le spectre de Sr3d, d_1 (132,4 eV) et d_2 (134,1 eV) associés respectivement aux composantes spin-orbite 5/2 et 3/2. Néanmoins, plusieurs travaux déconvoluent chaque composante spin-orbite en deux pics associés chacun à un état chimique différent : pour Sr dans le LSMO massif et pour Sr en surface non-stœchiométrique riche en strontium [166,177,178]. Ici, l'ajustement de courbe satisfaisant de chaque composante spin-orbite par un pic indique au contraire la présence d'un seul état chimique pour Sr correspondant au matériau massif de l'analyse de Galbiati *et al.* [166].

Mn2p (Figure 30, [E], Tableau 2). Chaque composante spin-orbite de Mn2p a été associée à deux pics, respectivement e_1 (641,3 eV) et e_2 (643,1 eV) pour Mn2p 3/2 et e_3 (652,8 eV) et e_4 (655,0 eV) pour Mn2p 1/2. Si l'énergie des pics donne peu d'information sur l'état chimique de Mn [179], pour chaque composante spin-orbite, le pic de plus basse énergie est associée à la valence Mn^{3+} tandis que le pic de plus haute énergie est associé à Mn^{4+} [176]. Si le rapport attendu est de 0,30:0,70, ici le ratio entre l'intensité des pics e_1 et e_2 est de 0,48:0,52, similairement aux observations de Monsen *et al.* pour des surfaces de LSMO présentant une déplétion en Mn et un excès de Sr.

O1s (Figure 30, [F], Tableau 2). Le spectre de O1s a été déconvolué en trois pics : f_1 (529,1 eV), f_2 (530,7 eV) et f_3 (532,4 eV). L'énergie de liaison de f_1 , f_2 et f_3 pouvant être respectivement attribuée aux oxydes de Mn, La et Sr [180].

L'analyse quantitative de l'échantillon a été réalisée à partir de la somme des

intensités des pics de chaque spectre, à l'exception de La3d ou le pic associé au plasmon et aux électrons Auger a été soustrait de la somme. La somme des aires a ensuite été divisée par le facteur de sensibilité atomique (*Atomic Sensitivity Factor*, ASF) correspondant. Les ratios atomiques ont été calculés par rapport à la concentration de La fixée à 0,7 (Tableau 2).

La stœchiométrie obtenue, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,35}\text{Mn}_{0,91}\text{O}_{3,03}$, montre peu de déviation par rapport aux quantités attendues pour le LSMO HMF ($x=0,30$ et $\delta=0$). L'excès de Sr de 16 % et le manque de Mn de 9 % sont relativement faibles comparés aux valeurs rapportées pour des surfaces de LSMO non-stœchiométriques [175,176,181,182] où la déplétion en Mn est de l'ordre de 25-50 % et l'excès de Sr jusque 128 %. Néanmoins, dans le cas présent, cela semble suffisant pour influencer le ratio $\text{Mn}^{3+}:\text{Mn}^{4+}$. Compte tenu que l'ensemble des analyses XPS publiées sur le LSMO concluent à une surface chimiquement différente du matériau massif, la composition trouvée ici apparaît anormale. Une hypothèse serait la migration de La et Mn vers la surface lors du vieillissement de l'échantillon laissé à l'air libre. Concernant l'oxygène, le ratio La:O de 0,70 :3,03 peut être surévalué, compte tenu de l'apport d'oxygène par la contamination de surface.

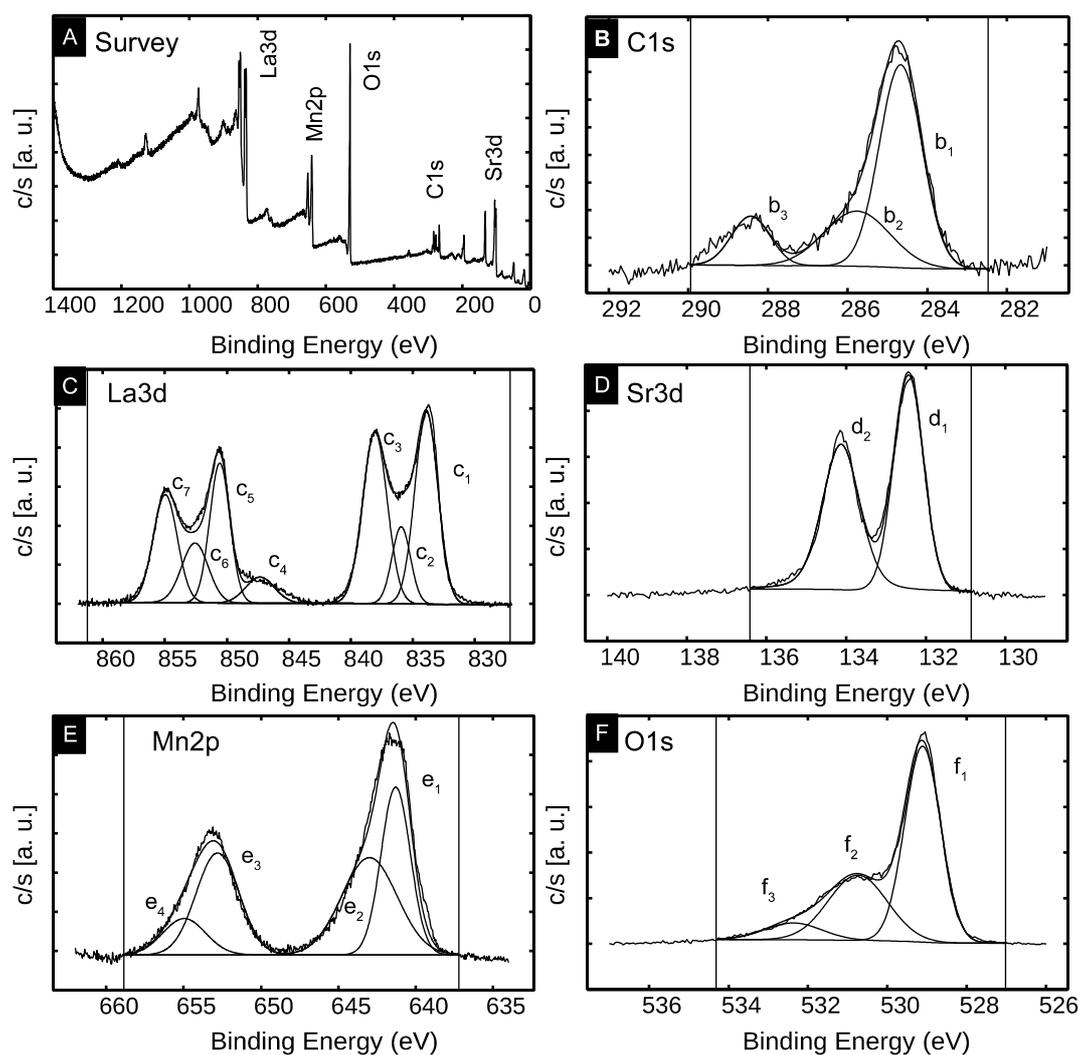


Figure 30: [A] : Spectre XPS *survey* de la surface du LSMO vierge et spectres haute résolution déconvolués de [B] : C1s, [C] : La3d, [D] : Sr3d, [E] : Mn2p, [F] : O1s. Les lignes verticales délimitent l'intervalle où l'ajustement de courbe a été réalisé.

Spectre	Pic	Identification	Énergie [eV]	Aire [a. u.]	ASF	Aire/ASF [a. u.]	0,70 × Ratio La
C1s	b ₁	C-C	284,7	994			
C1s	b ₂	C-O-C	285,8	405			
C1s	b ₃	O-C=O	288,4	215			
La3d 5/2	c ₁	La (LSMO)	833,9	11466			
La3d 5/2	c ₂	satellite	835,9	3697			
La3d 5/2	c ₃	satellite	838,1	10854			
La3d 3/2	c ₄	Auger, plasmon	847,3	1952			
La3d 3/2	c ₅	La (LSMO)	850,6	7291			
La3d 3/2	c ₆	satellite	852,6	4099			
La3d 3/2	c ₇	satellite	855,0	6708			
La3d 5/2+3/2	Σ c ₁ -c ₄			43067	7,708	5334	0,70
Sr3d 5/2	d ₁	Sr (LSMO)	132,4	2213			
Sr3d 3/2	d ₂	Sr (LSMO)	134,1	2036			
Sr3d 5/2+3/2	Σ d _i			4249	1,578	2693	0,35
Mn2p 3/2	e ₁	Mn ³⁺	641,3	5080			
Mn2p 3/2	e ₂	Mn ⁴⁺	643,0	5556			
Mn2p 1/2	e ₃	Mn ³⁺	652,8	4505			
Mn2p 1/2	e ₄	Mn ⁴⁺	655,0	1599			
Mn2p 3/2+1/2	Σ e _i			16740	2,420	6917	0,91
O1s	f ₁	Mn oxyde	529,1	9740			
O1s	f ₂	La oxyde	530,7	5326			
O1s	f ₃	Sr oxyde	532,4	1331			
O1s	Σ f _i			16397	0,711	23062	3,03

Tableau 2 : Analyse des spectres haute résolution de C1s, La3d, Sr3d, Mn2p et O1s à la surface du LSMO vierge.

4.1.3.5 Caractérisation par XPS du LSMO fonctionnalisé par DDA

L'échantillon analysé a été ensuite fonctionnalisé par une SAM de DDA. Les spectres haute résolution de C1s (289-281 eV), La3d (862-827 eV), Sr3p (282-260 eV), Mn2p (662-634 eV), O1s (537-526 eV), P2s (195-184 eV) et S2p (169-159 eV) ont été mesurés (Figure 31, [A-H]). Le choix de Sr3p plutôt que Sr3d provient d'un recouvrement entre Sr3d et P2p.

C1s (Figure 31, [B], Tableau 3). Il apparaît clairement en comparant les *surveys* avant et après greffage que l'amplitude relative du carbone par rapport aux autres éléments est plus importante après ajout de la SAM (Figure 30, [A], Figure 31, [A]). Le spectre de C1s montre deux pics : b_1' (284,8 eV) associé aux liaisons C-C présentes dans DDA et b_2' (285,9 eV) correspondant à C-O-C provenant de la contamination de surface. Le pic associé à O=C=O dans la contamination n'est plus observé après greffage.

La3d (Figure 31, [C], Tableau 3). De la même manière que pour l'analyse de l'échantillon vierge, le spectre de La3d a été ajusté par sept pics. La composante spin-orbite 5/2 ajustée par c_1' (834,3 eV), pic principal, c_2' (836,5 eV), c_3' (838,4 eV) ses satellites, c_4' (847,9 eV) pour les électrons Auger et le plasmon. La composante spin-orbite 3/2 ajustée par c_5' (850,8 eV), pic principal avec comme satellites c_6' (852,9 eV) et c_7' (855,3 eV). Comparé au spectre avant greffage, l'intensité relative de c_2' et c_7' est plus élevée que c_2 et c_7 , indiquant une modification de l'état chimique de La. L'écrantage de La par la SAM empêche ici de déterminer si le changement d'environnement chimique de La est limité à la surface ou provient également des couches inférieures.

Sr3p (Figure 31, [D], Tableau 3). Le spectre de Sr3p montre deux pics, d_1' (268,2 eV) pour la composante spin-orbite 3/2 et d_2' (278,4 eV) pour la composante spin-orbite 1/2. La position des pics d_1' et d_2' correspond à des valeurs rapportées pour SrO [183].

Mn2p (Figure 31, [E], Tableau 3). Mn2p 3/2 et Mn2p 1/2 ont été déconvolués en deux pics respectivement e_1' (641,2 eV) et e_2' (643,1 eV) pour Mn2p 3/2, e_3' (653,2 eV) et e_4' (655,6 eV) pour Mn2p 1/2. Le ratio de valence Mn³⁺ : Mn⁴⁺ calculé sur Mn2p 3/2 passe de 0,48:0,52 à 0,55:0,45 après greffage de DDA, soit une

variation non-significative en XPS [166].

O1s (Figure 31, [F], Tableau 3). Trois pics apparaissent dans le spectre de O1s : f_1' (529,1 eV), f_2' (531,3 eV) et f_3' (533,4 eV). Les amplitudes relatives de f_2' et f_3' sont beaucoup plus grandes que celles de f_2 et f_3 . En effet, si les pics f_i étaient associés à des oxydes avant greffage, f_2' et f_3' contiennent également une contribution des groupes PO(OH)₂ liés et non-liés à la surface [125,184,185].

P2s (Figure 31, [G], Tableau 3). Le spectre de P2s présente un seul pic, g_1' centré sur 190,6 eV, en accord avec PO(OH)₂. Similairement aux résultats de Pathak *et al.* [78], le signal ne peut pas être décomposé par les contributions des groupes acides phosphoniques liés ou libres.

S2p (Figure 31, [H], Tableau 3). L'ajustement de courbe du spectre S2p a été réalisé par deux pics, h_1' (164 eV) et h_2' (165,3 eV) associés à S2p 3/2 et S2p 1/2. Les spectres obtenus ici sont en accord avec l'état chimique de S-C-S thiophène dans un dérivé de diaryléthène de forme ouverte [186–188].

L'analyse du LSMO après greffage a été réalisée par la même méthode que pour l'échantillon vierge (Tableau 3). Les ratios La:Sr, et La:Mn sont respectivement de 0,70:0,31 et 0,70:0,70. Encore une fois, l'analyse montre peu de déviation pour le taux de dopage. Si le ratio La:Mn est diminué après greffage (La:Mn = 0,70:0,91 avant greffage), compte tenu de l'écrantage de la SAM, le ratio La:Mn mesuré après greffage rend d'avantage compte de la composition de la dernière couche atomique du LSMO que le ratio La:Mn avant greffage. Les deux valeurs ne peuvent alors pas être simplement comparées. Concernant le ratio La:O, l'oxygène étant présent dans le LSMO et sur les deux groupes terminaux de DDA avec des énergies de liaisons proches, il n'est pas possible ici de déterminer δ à partir de O1s. La composition de la SAM a été déterminée relativement à l'aire de P2s divisée par son ASF (Tableau 3). Le ratio S:C a été calculé à partir de la différence d'intensité du pic associé à C-C dans C1s avant et après greffage ($b_2'-b_2$). Le ratio ainsi obtenu pour S:C est de 2,00:31,77 pour 2,00:27,00 attendu. La déviation de 18 % par rapport à la stœchiométrie de la molécule est relativement faible mais suggère tout de même la présence de davantage de contamination carbonée en surface après greffage, ne résultant pas de DDA non-greffées car le ratio S:C serait alors inchangé. Le ratio S:P calculé est de 2,00:2,01, en accord avec la formulation de DDA (2,00:2,00).

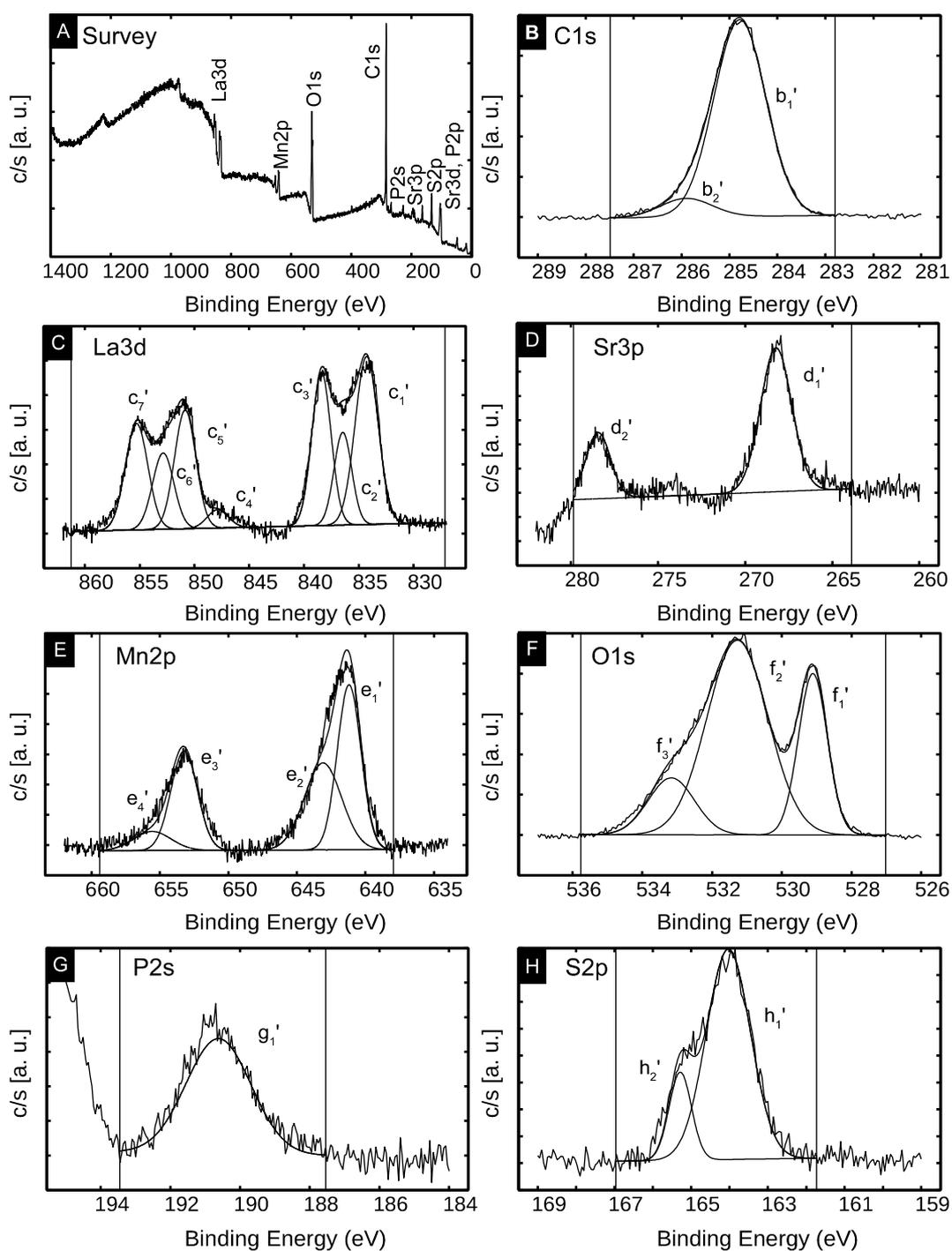


Figure 31: [A] : Spectre XPS *survey* de la surface du LSMO fonctionnalisé par une SAM de DDA et spectres haute résolution déconvolués de [B] : C1s, [C] : La3d, [D] : Sr3d, [E] : Mn2p, [F] : O1s, [G] : P2s, [H] : S2p. Les lignes verticales délimitent l'intervalle où l'ajustement de courbe a été réalisé.

Spectre	Pic	Identification	Énergie [eV]	Aire [a. u.]	ASF	Aire/ASF [a. u.]	0,70 × Ratio La	2,00 × Ratio S
C1s	b ₁ '	C-C	284,8	6636				
C1s	b ₂ '-b ₂	C-C		5642	0,296	19061		31,77
C1s	b ₂ '	C-O-C	285,9	593				
La3d 5/2	c ₁ '	La (LSMO)	834,3	2543				
La3d 5/2	c ₂ '	satellite	836,5	1084				
La3d 5/2	c ₃ '	satellite	838,4	1936				
La3d 3/2	c ₄ '	Auger, plasmon	847,9	255				
La3d 3/2	c ₅ '	La (LSMO)	850,8	1662				
La3d 3/2	c ₆ '	satellite	852,9	1070				
La3d 3/2	c ₇ '	satellite	855,3	1583				
La3d 5/2+3/2	Σ c _i '-c ₄ '			10133	7,708	1315	0,70	
Sr3p 3/2	d ₁ '	Sr oxyde	268,2	668				
Sr3p 1/2	d ₂ '	Sr oxyde	278,4	241				
Sr3p 5/2+3/2	Σ d _i '			909	1,536	592	0,31	
Mn2p 3/2	e ₁ '	Mn ³⁺	641,2	1177				
Mn2p 3/2	e ₂ '	Mn ⁴⁺	643,1	972				
Mn2p 1/2	e ₃ '	Mn ³⁺	653,2	796				
Mn2p 1/2	e ₄ '	Mn ⁴⁺	655,6	217				
Mn2p 3/2+1/2	Σ e _i '			3162	2,420	1307	0,70	
O1s	f ₁ '	Mn oxyde	529,1	2081				
O1s	f ₂ '	La oxyde PO(OH) ₂	531,3	5286				
O1s	f ₃ '	Sr oxyde PO(OH) ₂	533,2	1171				
O1s	Σ f _i '			6196	0,711	8717		
P2s	g ₁ '	PO(OH) ₂	190,6	388	0,355	1093		1,82
S2p 3/2	h ₁ '	C-S-C	164,0	564				
S2p 1/2	h ₂ '	C-S-C	165,3	120				2,00
S2p 3/2+1/2	Σ h _i '			684	0,570	1200		

Tableau 3 : Analyse des spectres haute résolution de C1s, La3d, Sr3d, Mn2p, O1s, P2s et S2p à la surface du LSMO fonctionnalisé par une SAM de DDA.

Pour conclure sur la caractérisation du greffage des SAMs de DDA sur LSMO, les analyses présentées ici valident la présence de la molécule par l'augmentation de l'hydrophobicité après greffage et la détection de phosphore et de soufre par XPS. L'ellipsométrie indique la formation de SAMs denses en surface. Si l'analyse XPS révèle de légères déviations de la stœchiométrie du LSMO vierge par rapport à la formulation attendue, elle révèle également que le greffage de la SAM ne modifie pas drastiquement la composition de surface du LSMO. Néanmoins, il est attendu que l'adjonction d'une monocouche organique puisse modifier ses propriétés électriques ou sa morphologie de surface. Ces attributs ont donc été ensuite caractérisés par microscopie à force atomique, pour le LSMO vierge et le LSMO fonctionnalisé.

4.2 Influence du greffage de DDA sur le LSMO

4.2.1 Caractérisation du LSMO par AFM

4.2.1.1 Morphologie et conductivité locale des dépôts de LSMO

Concernant la topographie de la surface du LSMO déposé par PLD sur STO, l'observation par AFM montre une large hétérogénéité parmi les échantillons utilisés dans ces travaux. Ceci est illustré par l'imagerie en mode *tapping* de deux échantillons représentatifs. La surface du premier dépôt (échantillon 1) montre une structure désordonnée parsemée d'excroissances ($0,4 \pm 0,2$ nm de hauteur) (Figure 32, [A]). L'imagerie en phase présente seulement un contraste aux positions de ces défauts (Figure 32, [B]), suggérant une composition différente du reste de la surface. L'analyse de rugosité indique une surface relativement lisse (RMS=0,19 nm). Au contraire, le second dépôt (échantillon 2) présente une surface plus rugueuse (RMS=0,27 nm) (Figure 32, [C]) avec une structure en îlots *ca.* 60 nm de diamètre cependant homogène en phase (Figure 32, [D]).

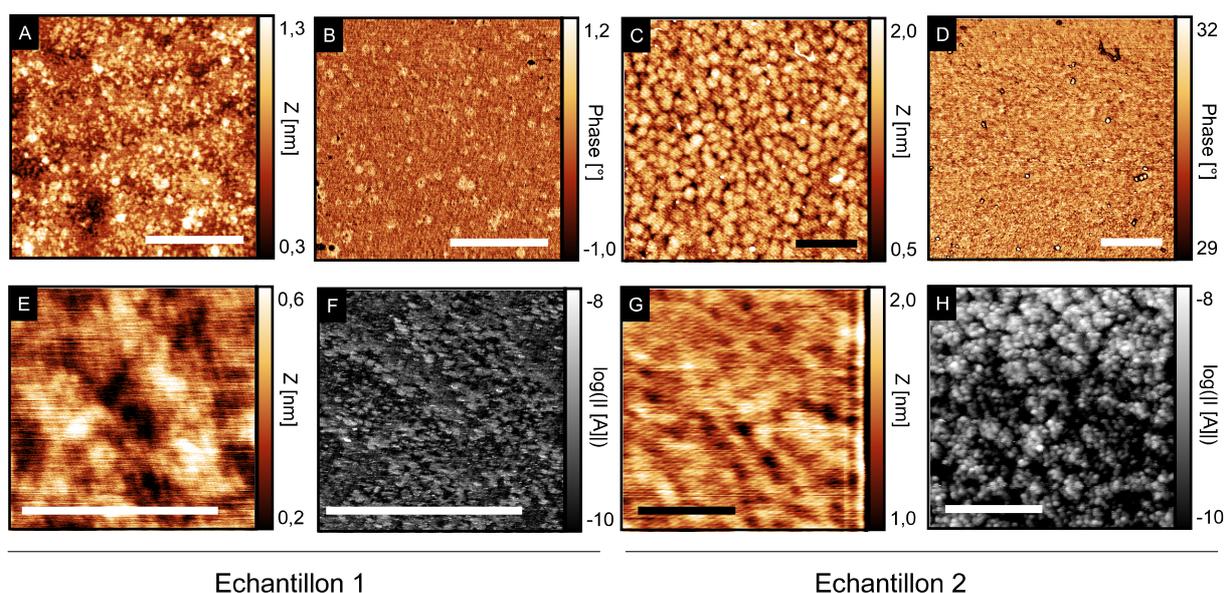


Figure 32: [A, C] : Topographie et [B, D] : phase par imagerie en mode *tapping* (échantillon 1 : $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, échantillon 2 : $1,6 \times 1,6 \mu\text{m}^2$). [E, G] : Topographie et [F, H] : $\log(|I [A]|)$ par imagerie en mode C-AFM (échantillon 1 : $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$, $V=+2,0 \text{ V}$, $F=110 \text{ nN}$, échantillon 2 : $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, $V=+0,5 \text{ V}$, $F=30 \text{ nN}$). Les barres d'échelle mesurent 400 nm.

L'imagerie en mode C-AFM, réalisée en une autre zone de la surface, révèle également une différence de conductivité entre les deux échantillons. Pour une tension de $+2,0 \text{ V}$, avec une force élevée (110 nN), des courants de l'ordre de 100 pA sont mesurés sur l'échantillon 1 avec des points chauds de l'ordre de 1 nA . Les mêmes valeurs de courant sont mesurés à seulement $+0,5 \text{ V}$ et 30 nN pour l'échantillon 2.

4.2.1.2 Spectroscopie courant-tension des dépôts de LSMO

La différence de conductivité entre les deux dépôts est également constatée par spectroscopie I-V. Des courants supérieurs au niveau du bruit ne sont pas atteints avant $\pm 0,8 \text{ V}$ pour le premier échantillon (Figure 33, [B]). La distribution de $\log(|I [A]|)$ est mono-disperse et centrée sur $-9,34$ ($\sigma=0,24$) à $-1,0 \text{ V}$ (Figure 33, [A]). À $+1,0 \text{ V}$, la distribution statistique de $\log(|I [A]|)$ présente deux pics centrés sur $-9,46$ ($\sigma=0,16$) et $-8,87$ ($\sigma=0,34$) (Figure 33, [C]). Le second spécimen présente quant à lui des courants de l'ordre de 10 nA à seulement $\pm 0,5 \text{ V}$ (Figure 33, [E]) (distribution de $\log(|I [A]|)$ centrée respectivement sur $-7,97$ ($\sigma=0,35$) et $-7,77$ ($\sigma=0,37$) à $-0,5$ (Figure

33, [D]) et +0,5 V (Figure 33, [F])), soit une différence de plus de deux ordres de grandeurs par rapport à la première surface. Cependant, dans les deux cas, la distribution de $\log(|I [A]|)$ présente une dispersion de l'ordre d'une décade, associée aux inhomogénéités spatiales de conductance en surface (Figure 32, [F, H]).

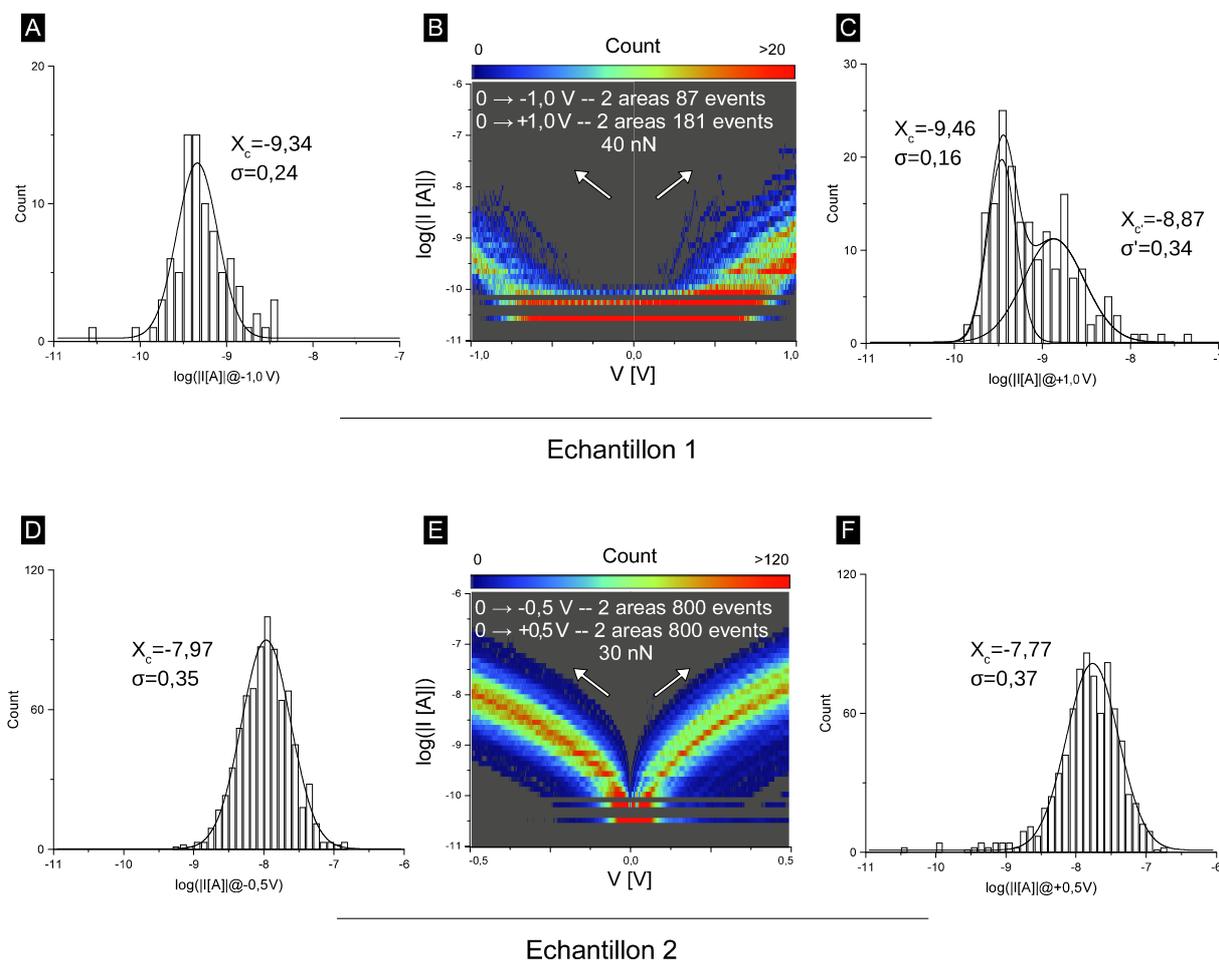


Figure 33: [A, C] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I [A]|@-1,0$ V), de $\log(|I [A]|@+1,0$ V), [B] : Histogramme de $\log(|I(V) [A]|)$, pour l'échantillon 1. [D, F] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I [A]|@-0,5$ V), de $\log(|I [A]|@+0,5$ V), [E] : Histogramme de $\log(|I(V) [A]|)$, pour l'échantillon 2.

4.2.1.3 Découplage de la morphologie et de la conductance du LSMO

Si le contraste de $\log(|I [A]|)$ peut être associé à la morphologie de la surface (Figure 32, [C, H]), cette relation n'est pas toujours vérifiée. Le découplage entre la morphologie et la conductivité est clairement visible sur le troisième dépôt (échantillon 3) où la conductivité locale, semblant suivre des marches atomiques (Figure 34, [A]), est indépendante de la structure désordonnée en surface

(RMS=0,16 nm) (Figure 34, [D]). Il est à noter cependant que les images en courant et en topographie ont été obtenues séparément, les courants élevés provoquant des artefacts en z.

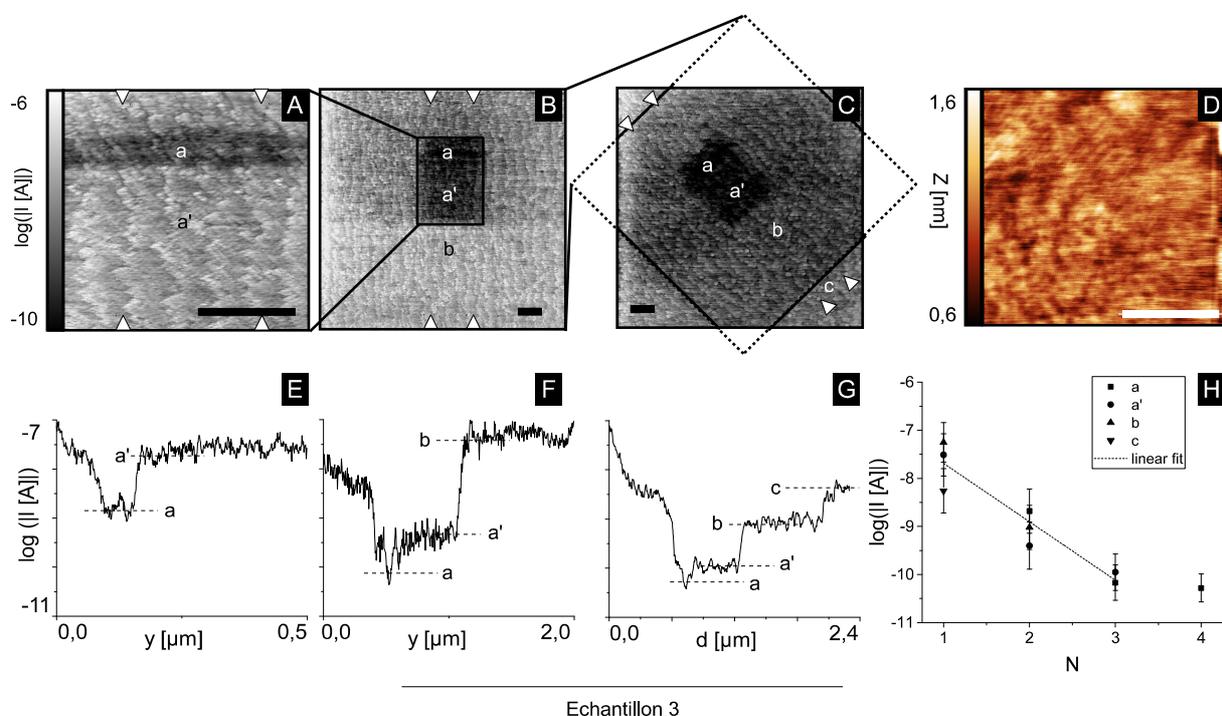


Figure 34: $\log(|I| [A])$ ($V=+0,5$ V, $F=30$ nN) [A] : $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$, [B] : $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ [C] : $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$, rotation de 45° . Les rectangles noirs indiquent la position du balayage précédent sur le suivant. [D] : Topographie en mode contact ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$, $V=0$ V, $F=30$ nN). Les barres d'échelle mesurent 200 nm. [E, F, G] : Sections moyennes respectives de [A, B, C] dans les zones délimitées par des curseurs triangulaires. [H] : $\log(|I| [A])$ en fonction du nombre de balayages et régression linéaire pour $N=1-3$.

La différence de morphologie peut être attribuée à des régimes de croissance différents : un régime de croissance couche par couche pour les échantillons 1 et 3 et une croissance en régime permanent à partir de nucléation localisée pour le second [189,190]. Or, si il a été rapporté que le mode de croissance par PLD du LSMO sur STO dépend des paramètres de dépôt (e.g. Température, pression partielle de dioxygène et épaisseur de LSMO) [189,190], ces paramètres sont normalement identiques pour chaque échantillon. La variabilité de la morphologie des surfaces de LSMO serait alors le reflet de celle des surfaces de STO sous-jacentes. En effet, il est connu que la structure de la surface du STO, chimiquement et physiquement traitée ou non, présente dans tous les cas une grande variabilité

d'un échantillon à l'autre [191]. Si cette hypothèse rend compte des variations de morphologie, les variations de conductivité demeurent inexpliquées à ce stade de la discussion. En effet, à partir de ces observations, la conductivité du dépôt de LSMO ne saurait être liée à la morphologie de la surface, étant donné que les échantillons 1 et 3 de morphologie similaire montrent une grande différence de conductance tandis que 2 et 3, de morphologie différente ont des propriétés électriques semblables.

4.2.1.4 Commutation de résistance du LSMO

Néanmoins, pour le troisième échantillon, on distingue dans la première image en courant une zone, notée a , moins conductrice que le reste de l'échantillon, noté a' , avec un ratio entre les courants mesurés dans les zones a' et a , $I_{a'}/I_a$, de 20 (Figure 34, [A, E]). La zone a correspond à l'endroit où la surface a déjà été imagée une première fois afin d'ajuster la boucle de rétroaction après engagement de la pointe au centre de l'image. Cet effet de commutation de résistance est vérifié également en élargissant la taille du balayage : les courants dans les zones préalablement imagées, a' et a , étant respectivement 120 et 426 fois plus faibles que dans la zone b balayée une seule fois (Figure 34, [B, F]). De même, après rotation de la direction de balayage de 45° afin de comparer les zones vierges, c , aux zones préalablement imagées des ratios I_c/I_b , I_c/I_a et $I_c/I_{a'}$, de 5, 37 et 78 sont observés (Figure 34, [C, G]). La décroissance du courant en fonction du nombre N de balayages calculée à partir des images de courant (Figure 34, [H]) illustre l'ampleur du phénomène : un ratio de commutation typique de $-1,2 \pm 0,2$ décades par balayage a été extrait à partir d'une régression linéaire pour $N = 1, 2, 3$, les courants mesurés pour $N=4$ correspondant au niveau de bruit de la mesure.

Quelques travaux rapportent la modification des propriétés électriques du LSMO sous l'action d'une pointe SPM. Moreno *et al.* ont montré la commutation de résistance de films minces de LSMO, déposés par épitaxie sol-gel sur STO, par l'application d'une tension par une pointe C-AFM, notée ici V_{tip} , afin de réaliser des mémoires non-volatiles [192,193]. Le groupe rapporte la commutation de résistance pour de faibles forces à partir de $V_{tip}=+1$ V et des ratios ON/OFF supérieurs à 100 pour V_{tip} ca. +5 V. L'analyse des mécanismes de commutation montre que le phénomène n'est pas limité à la surface, le LSMO massif pouvant être modifié jusque

10 nm de profondeur à des tensions élevées. Les zones de haute résistances présentent en microscopie atomique à sonde Kelvin (*Kelvin Probe Atomic force microscopy*, KPFM) un travail de sortie plus faible que les zones non-commutées associé à une déplétion en trous. L'analyse de la composition des zones commutées révèle de plus une modification chimique du LSMO. Leurs travaux mettent alors en évidence un mécanisme de commutation impliquant la mobilité des ions dans la pérovskite. De plus, la réversibilité du phénomène a été démontrée en spectroscopie I-V sur un grand nombre de cycles et en imagerie C-AFM : les zones dans l'état OFF pouvant être commutées ON par l'application d'un V_{tip} de signe opposé supérieur en valeur absolue à celui utilisé pour la commutation OFF. Récemment, Gonzalez-Rosillo *et al.* ont observé le phénomène dans une configuration similaire à la notre, *i.e.* tension appliquée à l'échantillon et pointe à la masse, et rapportent la commutation réversible du matériau, après des balayages à $V < -1$ V ainsi que par spectroscopie I-V, et sa transposition dans un dispositif micrométrique [194]. Les auteurs proposent une perte d'oxygène du LSMO lorsqu'une tension négative est appliquée à l'échantillon, l'incorporation de lacunes d'oxygène diminuant la densité de trous dans le matériau et un ajout d'oxygène depuis l'air ambiant lorsqu'une tension positive est appliquée au substrat.

En opposition, Chen *et al.* [195] ont observé la commutation ON \rightarrow OFF de films de LSMO sur iridium en réponse à un pulse de tension négatif appliqué par une *top electrode* évaporée et en C-AFM avec des tensions de l'ordre de -3 V et des ratios ON/OFF *ca.* 4. La transition OFF \rightarrow ON étant obtenue après une impulsion positive. Les auteurs proposent la migration d'ions oxygène loin de la surface sous l'action d'un pulse négatif. La conductivité du LSMO étant assurée par la délocalisation des porteurs de charge entre Mn et O, la présence de lacunes d'oxygène serait responsable de l'état OFF.

Si les commutations de résistance rapportés ci-avant ne nécessitent pas d'*electroforming* préalable de la jonction, *i.e.* l'application d'une tension élevée entre les électrodes pour établir un contact électrique stable, cette étape a été rapportée nécessaire avant d'observer la commutation de résistance pour d'autres jonctions macroscopiques métal/LSMO/métal [196,197]. Cette étape suggère alors l'existence d'autres mécanismes de commutations que la migration d'ions dans le matériau

massif, e.g. la formation de filaments [196] ou le piégeage de charges aux interfaces [197].

De plus, il a été montré par Kelly *et al.* que la contrainte mécanique appliquée par la sonde en l'absence de tension provoque également une commutation de résistance du LSMO et une augmentation du travail de sortie [198]. La contrainte exercée par la pointe étant analogue à un V_{tip} positif. Ce phénomène est également attribué à la migration de lacunes d'oxygènes, mais considérées ici comme des donneurs de trous dont l'éloignement de la surface augmente la résistance.

Les auteurs alertent sur le fait que les caractérisations électriques du LSMO doivent être interprétées avec précaution, étant donné l'instabilité du matériau. Cette commutation de résistance intempestive pourrait expliquer la différence de conductivité en spectroscopie I-V entre les échantillons 1 et 2 (Figure 33 [A-F]). Étant donné que les forces appliquées sont du même ordre de grandeur, et que l'échelle de temps du phénomène ne peut pas être connu a priori pour un échantillon donné, une transition ON \rightarrow OFF du premier dépôt plus rapide que celle du second rendrait compte des faibles courants mesurés, le LSMO sous la pointe étant dans l'état OFF avant même le début de la mesure.

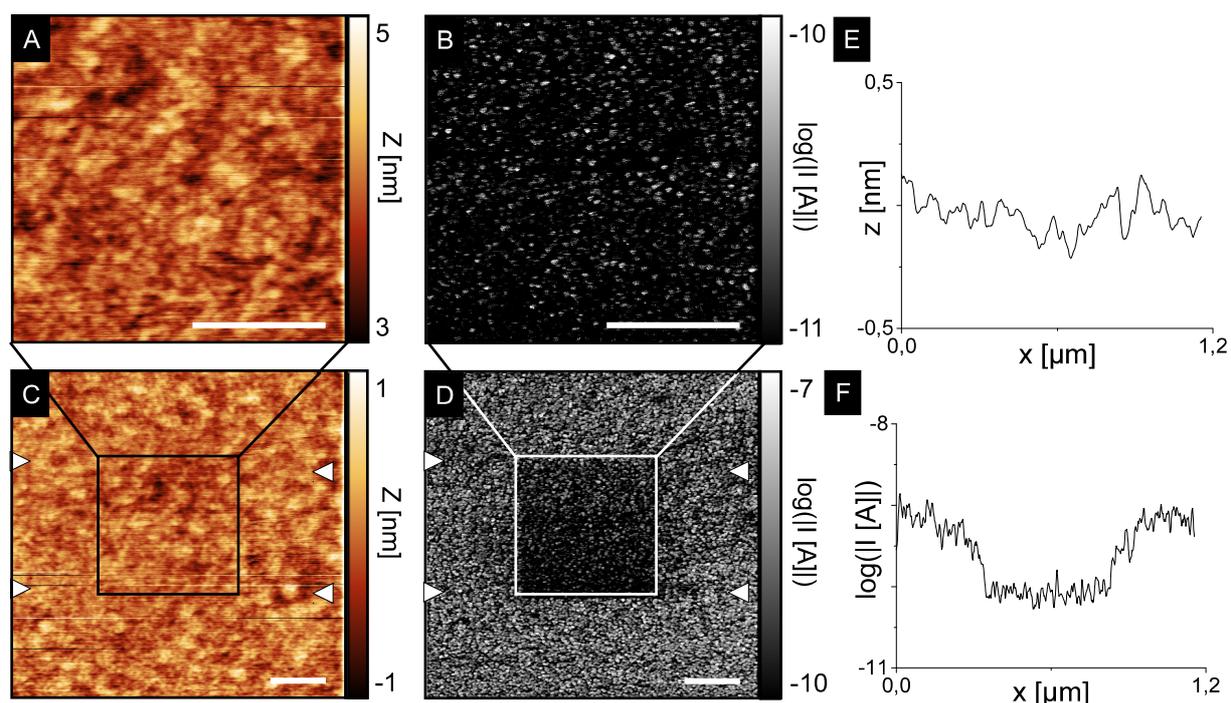


Figure 35: [A, C] : Topographie et [B, D] : $\log(|I| [A])$ ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$, $V=0,0 \text{ V}$, $F=30 \text{ nN}$ et $1,2 \times 1,2 \mu\text{m}^2$, $V=+0,1 \text{ V}$, $F=30 \text{ nN}$). Les rectangles indiquent la position du balayage précédent sur le suivant. Les barres d'échelle mesurent 200 nm . [E, F] : Sections moyennes respectives de [C, D] dans la zone délimitée par des curseurs triangulaires.

En comparant l'analyse par C-AFM présentée ici avec la littérature, suivant le raisonnement de Moreno *et al.*, étant donné que les courants mesurés dans des zones concentriques balayées entre 2 et 4 fois sont différents (Figure 34, [C, G]), la commutation de résistance n'a pas lieu sur toute l'épaisseur des 20 nm de LSMO. Néanmoins, la transition ON \rightarrow OFF sous l'action de la pointe est systématique dans notre cas, ayant été observée pour 8 échantillons vierges. Les ratios de commutations sont compris entre 1,4 et 1260 pour des forces entre 20 et 50 nN et V entre 0 et 2 V. La commutation du LSMO en balayant la surface sans appliquer de tension sur l'échantillon (Figure 35, [A, B]) atteste de la contribution mécanique à la commutation de résistance, ici d'un ordre de grandeur (Figure 35, [D, F]), sans modification apparente de la surface (Figure 35, [C, E]). Malgré un grand nombre de tentatives, la réversibilité du phénomène n'a pas été observée. De même, il n'a pas été trouvé un équilibre entre F et V empêchant la commutation. Il est à noter

également que l'application d'une tension négative en imagerie a systématiquement conduit à la contamination de la pointe, aussi bien à l'air libre que sous flux d'azote.

4.2.2 Caractérisation par AFM de SAMs de DDA sur LSMO

4.2.2.1 Passivation du LSMO par DDA en conditions ambiantes

L'échantillon de LSMO étudié ici (échantillon 4) présente une structure en grains (RMS=0,59 nm) où la conductivité locale est corrélée à la topographie (Figure 36, [A, B, E, F]). La transition ON \rightarrow OFF du LSMO a lieu sur la zone balayée préalablement pour ajuster la boucle de rétroaction (notée *a*, similairement à la figure 34). Les courants dans la zone *a* sont 8 fois moins élevés que dans la zone *a'* balayée une première fois (Figure 36 [B, I]). De même, en élargissant la taille du balayage, trois états distincts de conductance sont observés dans les zones *a*, *a'* et *b* balayées respectivement 3, 2 et 1 fois avec des ratios I_b/I_a et $I_b/I_{a'}$ de 151 et 9 (Figure 36 [C, J]). Après greffage de la mono-couche de DDA suivant la procédure décrite plus avant (4.1.3.1), la commutation de résistance n'est plus observée, pour *F* restant inchangée à 30 nN et *V* passant de +0,1 à +0,3 V afin de détecter des courants supérieurs au niveau de bruit. En effet, le centre de l'image de courant ne montre pas de trace des lignes balayées lors du réglage de l'asservissement (Figure 36, [D, K]), et contrairement à la surface avant fonctionnalisation (Figure 34, [A, B]), l'élargissement du balayage révèle que la zone préalablement imagée, notée ici *a*, est trois fois plus conductrice que le reste de l'échantillon, *b* (Figure 36 [H, L]). La faible augmentation des niveaux de courant dans la zone *a* peut être due au déplacement de molécules non-greffées toujours présentes en surface, où d'une légère diminution de la densité de la SAM à cause du détachement de quelques molécules. Toujours est-il qu'aucune variation significative de l'épaisseur de la SAM n'est détectée sur la topographie. La modification de la SAM, en moyenne, serait alors inférieure à la résolution verticale de l'AFM, *i.e.* de l'ordre de 0,1 nm (Figure 36, [G]). Concernant la morphologie de la surface après greffage, la structure en grains est toujours visible après greffage et la rugosité de l'échantillon est identique (RMS=0,58 nm).

Néanmoins, la modification des propriétés électriques du LSMO peut

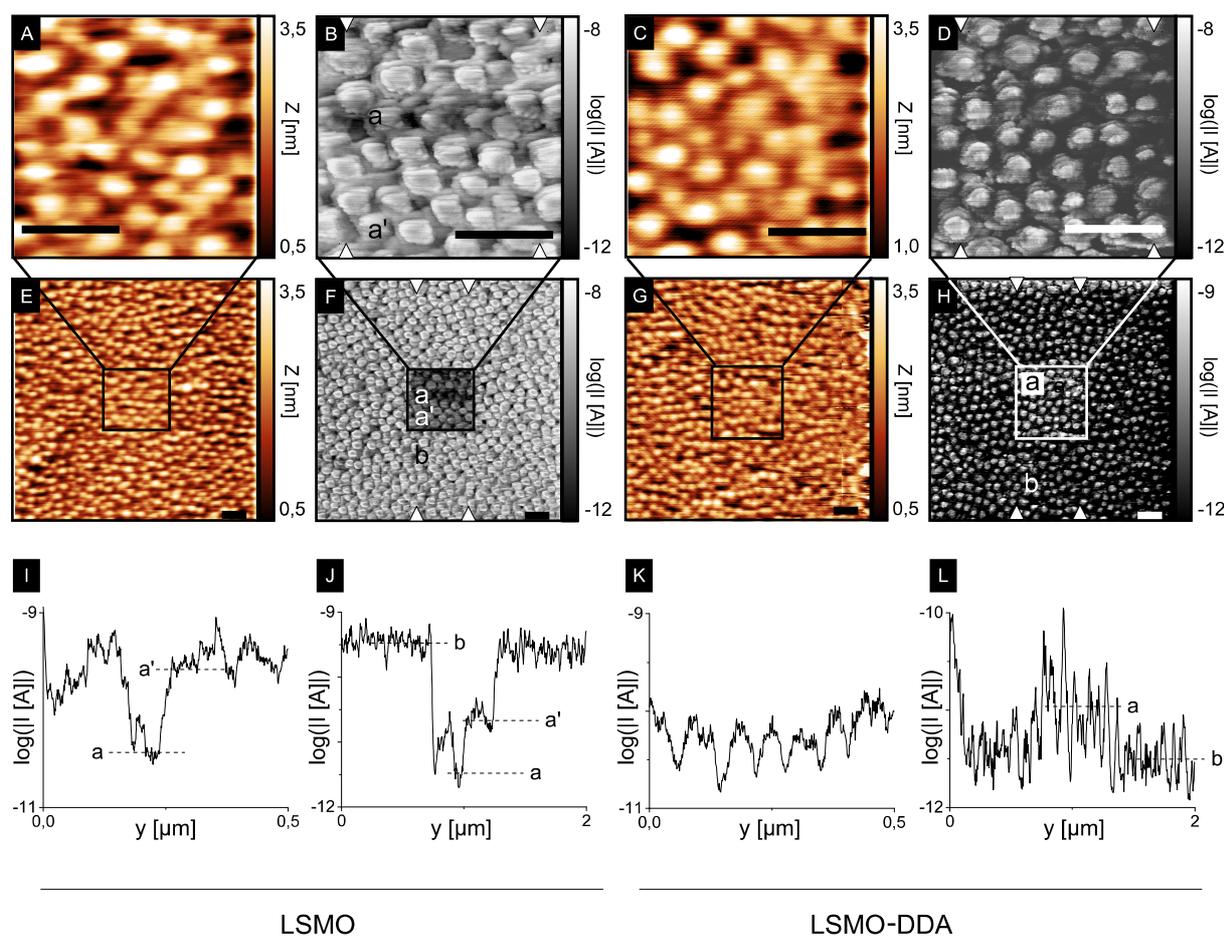


Figure 36: ($V=+0,1$ V, $F=30$ nN) [A, E] : Topographie et [B, F] : $\log(|I| [A])$ ($0,5 \times 0,5 \mu m^2$, $2,0 \times 2,0 \mu m^2$) de l'échantillon avant greffage. ($V=+0,3$ V, $F=30$ nN) [C, G] : Topographie et [D, H] : $\log(|I| [A])$ ($0,5 \times 0,5 \mu m^2$, $2,0 \times 2,0 \mu m^2$) de l'échantillon après greffage. Les rectangles indiquent la position du balayage précédent sur le suivant. Les barres d'échelle mesurent 200 nm. [I, J, K, L] : Sections moyennes respectives de [B, F, D, H] dans la zone délimitée par des curseurs triangulaires.

également provenir d'une réaction électrochimique du LSMO avec l'eau adsorbée en surface sous l'effet de V entre la surface et la sonde. Pour exclure cette hypothèse, Moreno *et al.* [192,193] et Gonzalez-Rosillo *et al.* [194] ont réalisé leurs mesures sous atmosphère contrôlée (respectivement $<2\%$ et $<6\%$ d'humidité) tandis que Kelly *et al.* ont travaillé sous ultravide. Ce scénario rendrait également compte de la stabilité de la surface du LSMO fonctionnalisé par DDA : la surface étant plus hydrophobe, une moindre quantité d'eau serait présente en surface, et en contact avec le LSMO seulement à l'endroit des défauts de la SAM.

4.2.2.2 Passivation du LSMO par DDA sous UHV

Pour évaluer le rôle de la couche d'eau, l'expérience a donc été répétée sous ultravide. Il est à noter ici que la tension est appliquée par la pointe et l'échantillon est connecté à la masse, à l'inverse de la configuration précédente. La transition ON \rightarrow OFF du LSMO vierge (échantillon 5) a également lieu sous UHV avec $F=30$ nN et $V=-0,5$ V. Les courants dans la zone préalablement imagée, a , sont divisés par 4,4 par rapport au reste de l'échantillon, b , (Figure 37, [F, J]). Ce ratio doit néanmoins être majoré, étant donné que les courants détectés sont en dessous du niveau de bruit pour la calibration de l'amplificateur de courant à 33 nA/V.

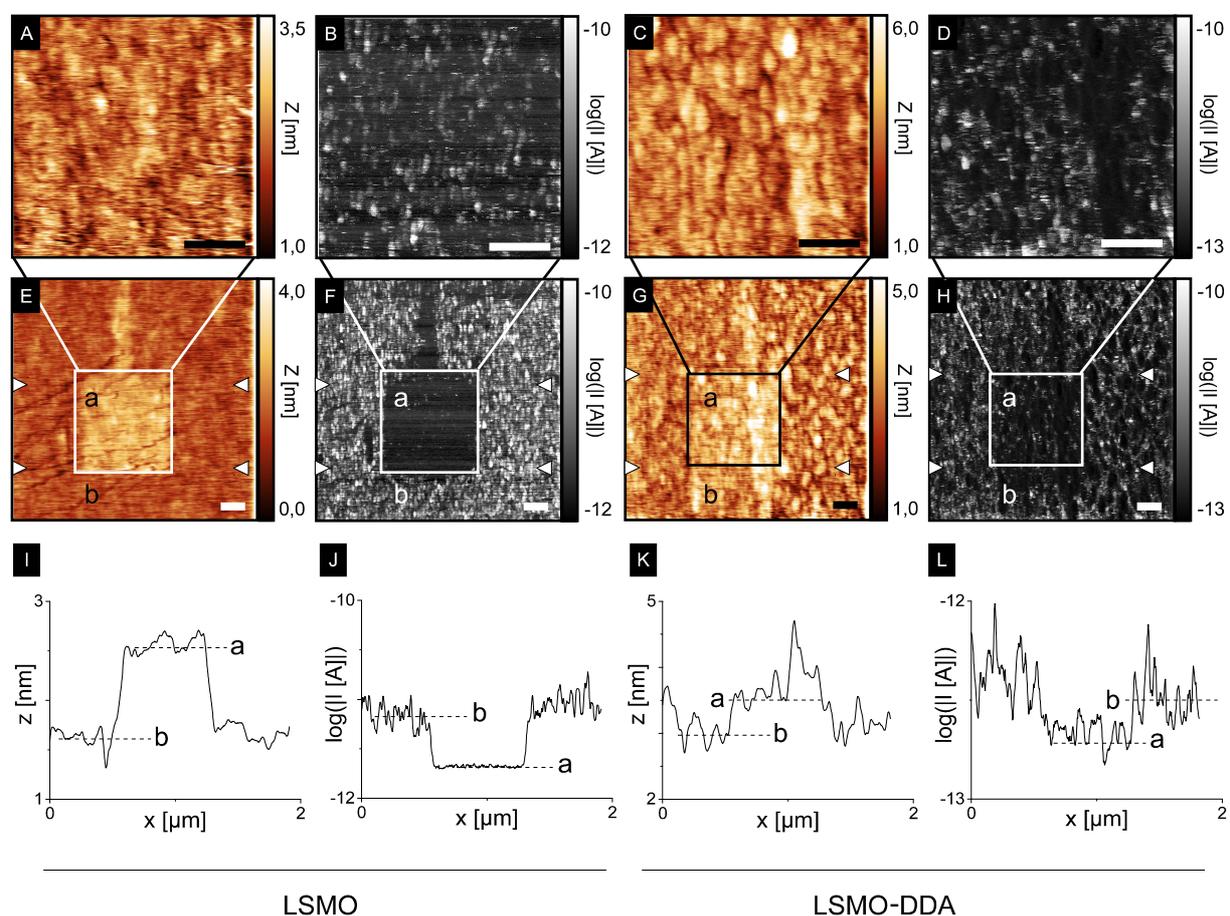


Figure 37: ($V=-0,5$ V, $F=30$ nN) [A, E] : Topographie et [B, F] : $\log(|I| [A])$ ($0,8 \times 0,8 \mu\text{m}^2$, $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$) de l'échantillon avant greffage. ($V=-1,0$ V, $F=30$ nN) [C, G] : Topographie et [D, H] $\log(|I| [A])$: ($0,8 \times 0,8 \mu\text{m}^2$, $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$) de l'échantillon après greffage. Les rectangles indiquent la position du balayage précédent sur le suivant. Les barres d'échelle mesurent 200 nm. [I, J, K, L] : Sections moyennes respectives de [E, F, G, H] dans la zone délimitée par des curseurs triangulaires.

Dans le cas présent, la commutation de résistance est accompagnée par une augmentation significative de la hauteur de la zone *a* par rapport à la zone *b* (+0,96 nm) (Figure 37, [E, I]). L'expansion du LSMO est visible dans les travaux de Moreno *et al.* [192] et est également rapportée par Kelly *et al.* [198]. Cependant, ces derniers indiquent qu'il peut s'agir d'un artefact dû à une différence de forces électrostatiques entre les régions ON et OFF. Après greffage de la SAM de DDA, contrairement au précédent échantillon (Figure 36, [A, C]), la fonctionnalisation s'accompagne d'une augmentation de la rugosité, passant d'un RMS de 0,40 nm avant greffage à 0,60 nm après greffage de la SAM (Figure 37, [A, C]). Après fonctionnalisation, le facteur de calibration de l'amplificateur de courant a été augmenté (330 pA/V) et la tension appliquée sur la pointe accrue (-1,0 V) afin de mesurer des valeurs de courant supérieures au niveau de bruit. Après élargissement de la taille du balayage, la zone une première fois imagée, *a*, apparaît légèrement plus haute (+0,56 nm) que le reste de l'échantillon, *b*, (Figure 37, [G, K]) et un contraste en courant est ici détecté avec un ratio I_b/I_a de seulement 1,4 (Figure 37, [H, L]).

L'expansion de la surface préalablement balayée et la commutation de résistance sont ainsi significativement réduits après greffage de DDA sur la surface. À partir de ces observations, l'écrantage par la SAM, *i.e.* l'éloignement de l'apex de la pointe du substrat de LSMO, diminuant l'intensité des interactions mécaniques et électriques responsables de la commutation du LSMO rend compte des comportements différents de la surface avant et après greffage. La reproductibilité du phénomène sous UHV permettant d'exclure un effet électrochimique avec l'eau présente à l'air libre.

4.2.2.3 Spectroscopie courant-tension de LSMO fonctionnalisé par DDA

Cependant, les images en C-AFM présentées jusqu'alors, à V différents sans ou avec SAM, ne permettent pas de quantifier précisément la différence de conductance avant et après greffage, c'est-à-dire entre des jonctions LSMO/PtIr et des jonctions LSMO--DDA//PtIr dans le cas présent. Les conductances respectives de telles jonctions ont été caractérisées par spectroscopie I-V, toujours sur le cinquième dépôt, sous ultravide.

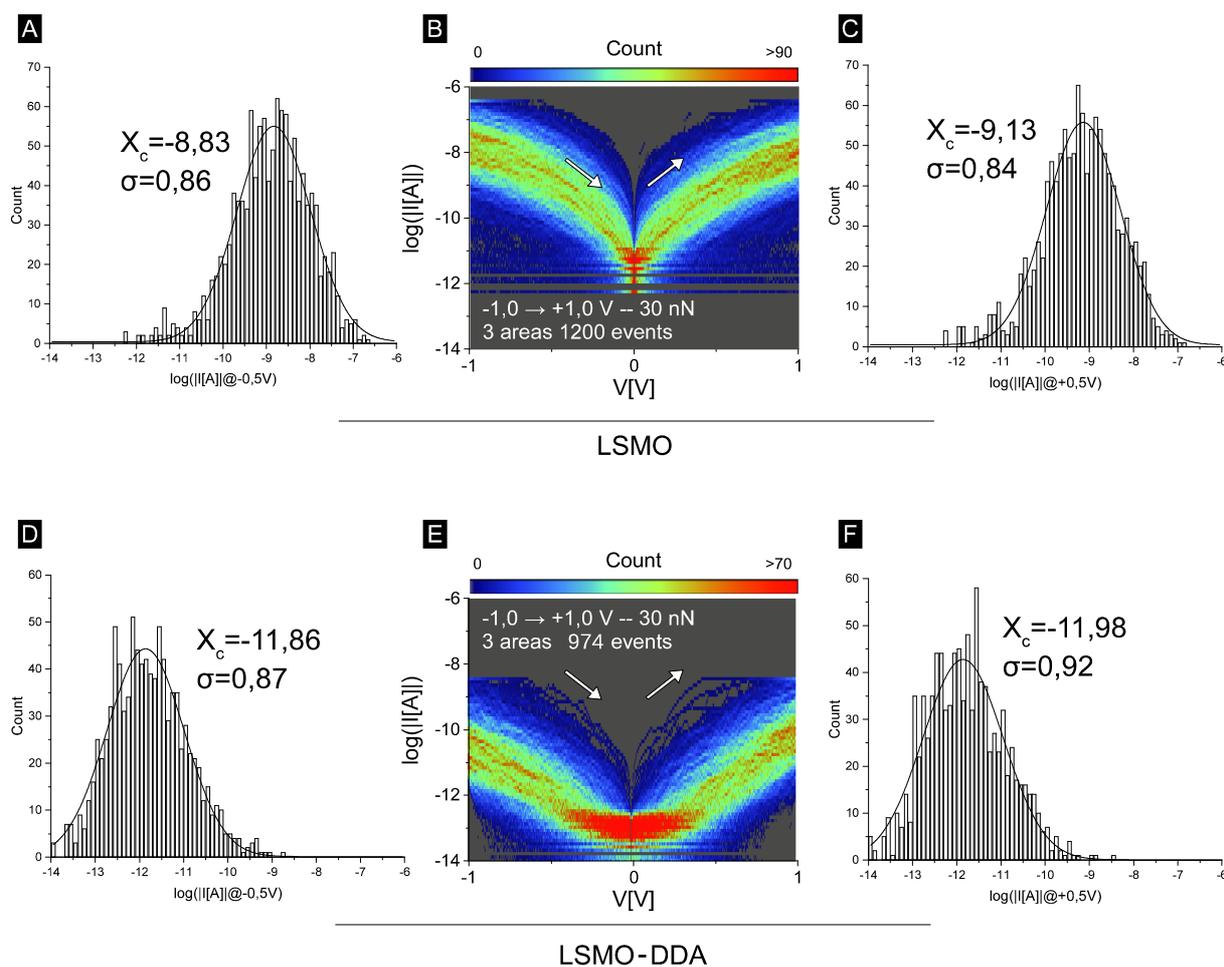


Figure 38: [A, C] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I[A]|@-0,5 V)$, de $\log(|I[A]|@+0,5 V)$, [B] : Histogramme de $\log(|I(V)[A]|)$, avant greffage de la SAM de DDA. [D, F] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I[A]|@-0,5 V)$, de $\log(|I[A]|@+0,5 V)$, [E] : Histogramme de $\log(|I(V)[A]|)$, après greffage de la SAM de DDA.

Afin de ne pas atteindre la saturation de l'amplificateur de courant lors de la caractérisation du LSMO seul, et de mesurer des courants supérieurs au niveau de bruit pour le LSMO fonctionnalisé, la calibration de l'amplificateur a été encore une fois réglée à 33 nA/V dans le premier cas et 330 pA/V dans le second.

Après fonctionnalisation, les courants détectés sont diminués de trois ordres de grandeur par rapport au LSMO vierge (Figure 38 [B, E]), *e.g.* la distribution de $\log(|I [A]|)$ est centrée sur -8,83 ($\sigma=0,86$) et -9,13 ($\sigma=0,84$) à -0,5 et +0,5 V respectivement avant greffage de DDA (Figure 38 [A, C]), et sur -11,86 ($\sigma=0,87$) et -11,98 ($\sigma=0,92$) aux mêmes tensions après l'ajout de la SAM (Figure 38 [D, F]). Encore une fois, à cause des inhomogénéités spatiales de conductance du LSMO, les mesures électriques sont largement dispersées, ici sur deux ordres de grandeur.

4.3 Conclusions générales du chapitre

En résumé de ce chapitre, le greffage de SAMs de DDA sur LSMO en solution éthanolique conduit à la formations de monocouches denses à la surface du LSMO, caractérisées par WDCA, ellipsométrie et XPS. L'investigation par C-AFM des propriétés électriques du système à l'échelle nanométrique s'avère une tâche complexe compte tenu du phénomène de commutation de résistance incontrôlable du matériau. Toutefois, l'étude du LSMO fonctionnalisé par des SAMs de DDA révèle que la commutation intempestive du substrat est amoindrie ou absente lorsque l'échantillon est fonctionnalisé. Cependant, le LSMO montre de grandes variabilités en terme de morphologie de surface et de conductance entre différents spécimens et une large dispersion des mesures électriques sur une même surface. Ce dernier point apparaît alors comme un obstacle de taille pour la suite de ces travaux, visant à constater des différences de conductivité, dont l'amplitude est encore inconnue, en réponse à un stimulus externe.

Chapitre V : Photo-isomérisation et commutation de DDA

Après avoir greffé et caractérisé les SAMS de DDA sur LSMO, ce chapitre porte sur les propriétés de photo-commutation de résistance du système par la photo-isomérisation réversible de DDA, mise en évidence en solution par spectrophotométrie UV-Visible. À la suite d'une revue des propriétés de photo-commutation de résistance des dérivés de diaryléthène dans des jonctions moléculaires, la réponse à l'éclairement du système LSMO-DDA a été étudié par C-AFM. Un phénomène de *switch-off* est observé après éclairage UV, cependant, après des expériences de contrôle, il apparaît que son origine provient vraisemblablement d'une modification du LSMO lors du chauffage provoqué par l'irradiation.

large spectre d'applications nécessitant des éléments photo-isomérisables tels que les mémoires optiques ou les matériaux photosensibles, avec une endurance jusque 10^4 cycles de photo-isomérisation et des temps de réponse de l'ordre de la picoseconde [199,201]. Pour la plupart de ces composés, la photo-isomérisation DAE-o \rightarrow DAE-c est induite par irradiation UV et DAE-c \rightarrow DAE-o par irradiation Vis. L'étude de la réaction de photo-isomérisation de DAE-o a révélé par résonance magnétique nucléaire du proton que la forme ouverte possède deux conformères (Figure 39, [A, B]), l'un où les cycles sont dans une orientation parallèle (*diarylethene open parallel*, DAE-o P) et l'autre où les cycles sont orientés antiparallèlement (*diarylethene open antiparallel*, DAE-o AP) [202]. DAE-o P et DAE-o AP sont en général présents dans un ratio 1:1 et seul DAE-o AP est photo-isomérisable en DAE-c à cause de l'encombrement stérique de DAE-o P [202]. Si la forme DAE-o P représente un désavantage certain à l'emploi de DAE dans des matériaux photochromiques, il a été cependant montré que DAE-o P n'est pas présent lorsque DAE se trouve dans un espace confiné, tel que dans un polymère [203]. À notre connaissance, la présence de DAE-o P en SAM n'a pas été rapportée.

5.1.1.2 Isomérisation non-réversible des dérivés de diaryléthène

La réaction photochromique DAE-o \rightarrow DAE-c s'accompagne également de la formation de sous-produits de dérivés de diarylethene bloqués (*diarylethene byproduct*, DAE-b) (Figure 39, [D]). Ces composés sont formés à partir de DAE-c après irradiation UV, possèdent également une structure π -conjuguée étendue et absorbent la lumière dans le domaine visible, mais ne sont pas convertibles en une forme ouverte après irradiation Vis. La présence de DAE-b est responsable du phénomène de fatigue de la réaction de photo-isomérisation DAE-o \rightleftharpoons DAE-c sur plusieurs cycles [204,205]. En spectrophotométrie UV-Visible, le phénomène de fatigue se traduit par une diminution de l'absorbance dans le domaine visible sous irradiation UV au fur et à mesure de la formation de DAE-b, son absorbance dans le visible étant inférieure à celle de DAE-o [204,205]. Après illumination visible, DAE-b ne pouvant être convertie de DAE-o, l'absorption dans le domaine visible persiste [204,205]. Contrairement à DAE-o AP, absent dans les assemblages supra-moléculaires, la formation de DAE-b au cours de l'irradiation UV d'un dépôt de DAE

sur sur graphite pyrolytique hautement orienté a été observée par STM [206].

5.1.2 Isomères de DDA

5.1.2.1 Isomérisation DDA-o → DDA-c

Suivant ces considérations sur l'isomérisation des DAE, la photo-isomérisation de la molécule de DDA, dont le greffage sur LSMO a été précédemment caractérisé (4.1.3.1), a été étudiée en solution. Les spectres d'absorption UV-visible d'une solution éthanolique de DDA ont été obtenus au moyen d'un spectrophotomètre Lambda 800 (PerkinElmer, US-MA) sur l'intervalle 200-900 nm. Aux spectres obtenus a été soustrait le spectre d'absorption de la cuvette de quartz contenant uniquement de l'éthanol. L'irradiation de la solution a été réalisée hors du spectrophotomètre au moyen d'une source UV VL-6.LC (Vilber, DE) (densité de puissance : 2,7mW/cm² à 365 nm) et d'une lampe halogène à large spectre KL 2500 LCD (SCHOTT, DE) (densité de puissance : 74mW/cm² sur le spectre visible). Les densités de puissance des sources ont été mesurées au moyen d'un wattmètre PM200 avec une photodiode S120VC (Thorlabs, US-NJ) dans une géométrie semblable aux conditions expérimentales. La température de la solution n'a pas été régulée au cours des irradiations. Il convient de noter que l'absorption optique de la solution pour $\lambda < 330$ nm après la mesure de référence n'a pas pu être déterminée avec notre protocole expérimental consistant à éclairer la cuvette hors de la chambre d'analyse pour la replacer ensuite. En effet, après déplacement de la cuvette, la soustraction du signal de l'éthanol dans la position originelle du contenant provoque des artefacts, non-représentés ici (Figure 40, [D]).

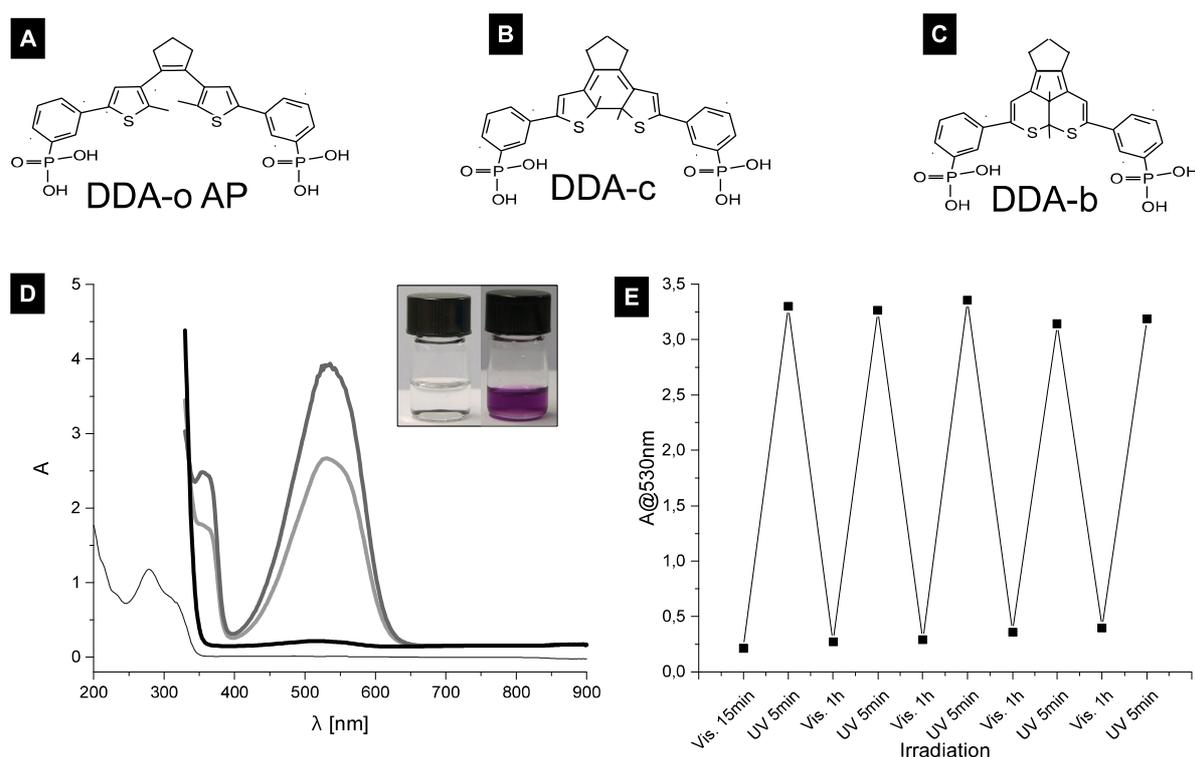


Figure 40: Représentations schématiques : [A] : du conformère DDA-o AP de la forme ouverte de DDA, [B] : isomère DDA-c et [C] : DDA-b, sous-produit de la réaction de photo-isomérisation DDA-o \rightarrow DDA-c. [D] : Spectres d'absorbance optique de la solution éthanolique de DDA : trait fin : référence avant irradiation, trait épais, gris clair : après 2 min d'irradiation UV, gris foncé : après 3 min supplémentaires d'irradiation UV, noir : après 15 min d'irradiation Vis. Encart : Photographies d'une solution éthanolique de DDA avant (gauche) et après irradiation UV (droite). [E] : Absorbance optique à 530 nm au cours de 5 cycles UV/Vis.

Le spectre de la solution dans l'état initial montre une seule bande d'absorbance dans l'UV centrée sur 277 nm (Figure 40, [D]). L'absence d'absorbance dans le domaine visible est associée à la présence de la forme ouverte de DDA (DDA-o) (Figure 40, [A]). Après irradiation UV (365 nm) durant 2 min, la solution se colore en violet et une large bande d'absorbance est présente dans le domaine visible, centrée sur 530 nm ($A_{@530\text{nm}} = 2,67$ (Figure 40, [D])), associée à la transformation de DDA photo-isomérisables (DDA-o AP) (Figure 40, [A]) en la forme fermée de DDA (DDA-c) (Figure 40, [B]). Une irradiation UV supplémentaire de 3 min conduit à une augmentation de l'absorbance à 530 nm de 46 % ($A_{@530\text{nm}} = 3,90$ (Figure 40, [D])).

5.1.2.2 Réversibilité et endurance de la photo-isomérisation de DDA

Après irradiation Vis. durant 15 min, l'état initial n'est pas entièrement retrouvé et la solution présente une bande d'absorbance de faible amplitude dans le visible ($A_{@530 \text{ nm}} = 0,21$, soit une diminution de 95% (Figure 40, [D])) attribuée à la présence de la forme bloquée, DDA-b (Figure 40, [C]) [205].

Le phénomène de fatigue de la solution de DDA a été constaté sur cinq cycles supplémentaires (UV 5 min – Vis. 1h) (Figure 40, [E]) où $A_{@530 \text{ nm}}$ après irradiation Vis. passe de 0,21 à 0,40 entre le premier et le cinquième cycle, conséquence de la formation de DDA-b coloré tandis que $A_{@530 \text{ nm}}$ après irradiation UV passe de 3,30 à 3,19, également en accord avec la formation de DDA-d. Au cours de cette expérience, les cycles ont été interrompus laissant la solution dans l'obscurité. Des spectres identiques ont été obtenus pour l'état coloré à 65h d'intervalle au cours du premier cycle et à 18h d'intervalle après irradiation Vis. au cours du deuxième cycle.

En résumé, la molécule de DDA montre des propriétés de photo-isomérisation réversibles en solution dont les deux formes sont stables thermodynamiquement. Néanmoins, la réaction s'accompagne de la formation du sous-produit DDA-b [205]. La photo-isomérisation de DDA organisée en SAM sur LSMO a également été étudiée par suivi de l'absorbance dans le domaine visible au cours de cycles UV-Vis. réalisés in-situ. De faibles variations d'absorbance à 505 nm, de l'ordre de 10^{-3} après soustraction du signal du LSMO, sont observées en réponse à l'éclairement suivant la même évolution que pour la molécule en solution. Cependant, après des expériences de contrôle, le même phénomène a été observé avec des substrats de LSMO épitaxiés sur STO et un substrat de STO seul. Les variations d'absorbance observées ont été attribuées à des artefacts résultant de la saturation du détecteur lors des irradiations à l'intérieur de la chambre du spectrophotomètre.

5.2 Commutation de résistance de DDA

5.2.1 Commutation de résistance des DAEs

5.2.1.1 Modification des orbitales moléculaires après isomérisation de DAE

Si la photo-isomérisation DAE-o \rightarrow DAE-c conduit à une délocalisation électronique étendue modifiant les propriétés optiques du composé, il est également attendu que la meilleure conjugaison électronique de DAE-c réduise le gap HOMO/LUMO de la molécule [207,208]. Placé dans une jonction moléculaire, DAE est alors susceptible de présenter deux états de conductance distincts, un état de plus haute résistance lorsque le cœur diaryléthène est ouvert (Figure 41, [A]) et un état de plus basse résistance le cœur est fermé (Figure 41, [B]). La modélisation de jonctions incluant des DAE dithiolés Au-DAE-Au par Li *et al.* prédit une différence de gap HOMO/LUMO entre DAE-o et DAE-c comprise entre 1,1 et 1,4 eV, conduisant à une réduction de hauteur de barrière $|E_F - E_{\text{HOMO}}|$, responsable d'une diminution de la résistance d'un facteur entre 10 et 109 pour différents espaceurs [207]. Des résultats similaires ont été obtenus par Van Dyck *et al.*, montrant que la transmission de telles jonction ne dépend pas des substituants de cœur mais que les ratios de commutation dépendent des espaceurs. Ces ratios sont compris entre *ca.* 10 et 100 avec des réductions de gap HOMO/LUMO entre 0,41 et 0,85 eV entre les formes ouvertes et fermées [208]. Si ce scénario permet l'interprétation de nombreux résultats expérimentaux, il a été proposé à partir d'ajustements de courbe sur des I-Vs, que pour certains DAEs, la barrière tunnel serait au contraire plus haute pour DAE-c que DAE-o, mais la HOMO de la forme DAE-c (ON) serait tout de même plus élargie que celle de DAE-o (OFF) [209].

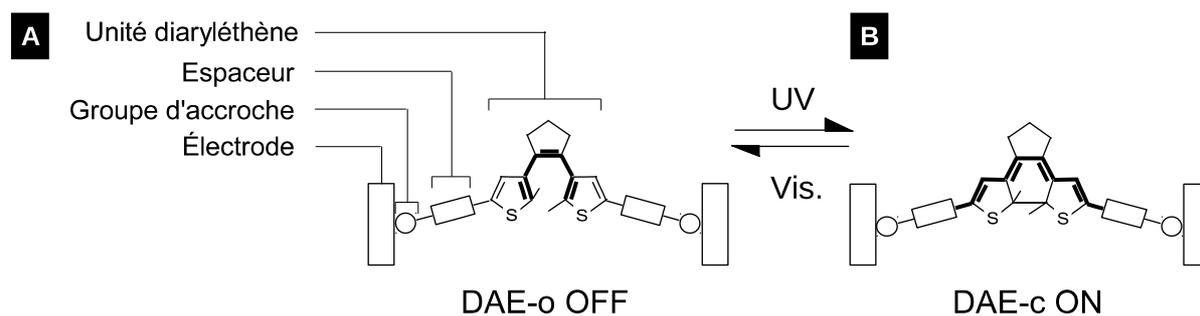


Figure 41: Représentation schématique d'un DAE dans une jonction moléculaire : [A] : DAE-o, [B] : DAE-c. La délocalisation électronique sur l'unité diaryléthène est représentée en trait épais. Le DAE représenté ici possède l'unité diaryléthène présente dans la molécule étudiée de DDA.

Compte tenu que de nombreux DAE-o et DAE-c sont stables thermodynamiquement et peuvent endurer un grand nombre de cycles d'isomérisation, les DAEs sont donc de bons candidats pour réaliser des photo-commutateurs en électronique moléculaire. De plus, les géométries de DAE-o et DAE-c étant semblables, *i.e.* les variations de longueur entre les deux isomères sont de l'ordre de 0,1 nm seulement [201], l'isomérisation serait possible lorsque la molécule de DAE est contrainte entre deux électrodes immobiles.

Plusieurs DAEs ont alors été synthétisés, avec différents cycles hétéroatomiques, substituants de cœur, espaceurs et groupes d'accroche, pour réaliser un tel dispositif. Néanmoins, l'effort de recherche a surtout été concentré sur le système de référence thiol-or.

5.2.1.2 Commutation de résistance de DAEs dans des jonctions thiol-or

En 2003, Dulić *et al.* ont rapporté la réduction de trois ordres de grandeur de la conductance après éclairage Vis. de jonctions Au-DAE-Au constituées d'un DAE dithiolé dans une M-BJ [140]. Cependant, les auteurs montrent également que la fermeture de l'unité diaryléthène n'est pas permise dans cette jonction. En effet, si la spectrophotométrie UV-Vis. révèle que la photo-isomérisation du DAE étudié est bien réversible en solution, lorsque DAE-o est lié à des Au NPs, le spectre d'absorbance de la solution colloïdale est inchangé après irradiation UV. À partir de calculs semi-empiriques, il est proposé que la fermeture de DAE-o soit inhibée par la présence de

l'or à cause de la proximité du premier état excité permettant le passage à la forme DAE-c avec le niveau de Fermi de l'or. De même, Van der Molen *et al.* ont observé par STM la commutation de résistance ON \rightarrow OFF non-réversible d'un DAE-c monothiolé greffé sur Au inclus dans une SAM de dodécane-thiol ($C_{12}S$) après irradiation Vis. [210]. Un ratio ON/OFF de 200 a été calculé à partir de la différence de hauteur apparente de +0,3 nm entre DAE-c et DAE-o, indistinguable de $C_{12}S$. En opposition, Sendler *et al.* ont étudié l'isomérisation DAE-o \rightarrow DAE-c de DAEs dithiolés en configuration M-BJ en milieu liquide. L'analyse des courbes G/G_0 en fonction du déplacement montre l'apparition d'un plateau après irradiation UV, associé à la transition OFF \rightarrow ON non-réversible malgré un découplage de l'unité diaryléthène par de longs espaceurs (2 nm) [211].

Cependant, l'inhibition des réactions photochromiques réversibles n'est pas systématique. Katsonis *et al.* [212] et Arramel *et al.* [213] ayant observé par STM la photo-commutation réversible d'un DAE dans une matrice de $C_{12}S$ sur or avec une variation de hauteur apparente entre les formes fermées et ouvertes de 0,4 et 0,5 nm respectivement. En utilisant le STM pour former des STM-BJ à partir de solutions de DAE-o et DAE-c, He *et al.* rapportent une différence de deux ordres de grandeur entre la résistance de jonctions Au-DAE-o-Au et Au-DAE-c-Au [214]. L'isomérisation réversible de la molécule greffée en SAM sur Au a été mise en évidence par spectrophotométrie UV-Vis et STM-BJ [214]. Employant de longues molécules, Taherinia et Frisbie ont inclus des DAEs dans des fils moléculaires d'oligophénylénimine où le transport de charge est assuré par effet tunnel et *hopping* et rapportent la commutation de résistance réversible par C-AFM des jonctions Au/DAE//Au ainsi formées avec des ratios de résistances ON/OFF compris entre 6 et 8 [215].

Dans des dispositifs intégrés, la commutation de résistance réversible avec des ratios ON/OFF d'un ordre de grandeur a été rapportée pour un dérivé de DAE connectant des nanogaps formés dans des fils d'or micrométriques [152,216]. Le phénomène a été également observé pour des DAEs se trouvant inclus dans un assemblage de Au NPs déposé entre des électrodes avec des ratios ON/OFF compris entre *ca.* 1,02 et 25 [217–220]. La commutation de résistance réversible de SAMs de DAEs en réponse à l'éclairement a également été rapportée dans des

structures verticales Au-DAE//poly(3,4-éthylènedioxythiophène): poly(4-acide styrènesulphonique) (PEDOT:PSS)/Au avec des ratios de courant à 0,75 V de l'ordre de 16 [221]. Dans des jonctions similaires, un ratio 10 entre la conductance de DAE-c et DAE-o a été rapportée pour des dispositifs flexibles endurant jusque 1000 cycles de pliage [222]. Néanmoins, si les auteurs n'ont pas été capables d'irradier in-situ la SAM de DAE dans cette configuration, ces derniers rapportent la commutation réversible du système avec des ratios de courant à 1 V *ca.* 3 en remplaçant PEDOT:PSS/Au par du graphène oxydé réduit [223].

5.2.1.3 Commutation de résistance de DAEs dans d'autres jonctions

L'utilisation d'autres groupes d'accroche que les thiols pour former des jonctions Au-DAE-Au a été exploré. Kim *et al.* ont étudié la différence de conductance entre les formes DAE-o et DAE-c en M-BJ et rapportent des ratios 38 et 10 pour des DAEs liés à Au par des groupes pyridine et soufre-amine. Les auteurs rapportent également des ratios de conductance 11 et 6 pour des groupes d'accroche S [209]. Tam *et al.* ont étudié des DAEs terminés par des groupes pyridine en configuration similaire au STM-BJ en solution et rapportent une différence de conductance d'un ratio 30 entre la forme ouverte et la forme fermée [224].

En dehors de Au comme électrode, l'emploi de DAEs comme unité photo-commutable a également été rapportée dans des composants réalisés avec des matériaux carbonés. Les travaux de Jia *et al.* avec des jonctions Gr-DAE-Gr pour des DAEs comportant des groupes d'accroche amine rapportent une commutation de résistance réversible avec des ratios compris entre 60 et 300 [147,225]. Des ratios élevés ont été également atteints par Whalley *et al.* avec des rapports ON/OFF de 25 et 10^5 pour des DAEs inclus dans des jonctions CNT-DAE-CNT [226]. Néanmoins, les auteurs rapportent que dans le premier cas le phénomène n'est pas réversible, et dans le second la transition ON \rightarrow OFF a lieu thermiquement dans l'obscurité. Concernant l'emploi de matériaux semi-conducteurs, la photo-commutation de DAE a été rapportée pour des SAMs de DAE sur Si où les jonctions Si-DAE//Rh formées par C-AFM montrent des ratios ON/OFF de courant à 2 V maximums de l'ordre de 2 [227].

5.2.1.4 Commutation de résistance inverse de DAEs

Si les travaux passés en revue jusqu'ici associent respectivement DAE-o à l'état OFF et DAE-c à l'état ON, le cas opposé a été rapporté. Dans un assemblage de Au NPs, en détournant la conjugaison électronique de la molécule liant les NPs entre elles par une unité diaryléthène, Toyama *et al.* ont observé des ratios ON/OFF de courant à 1 V de l'ordre de 1,2 [218]. Également dans un assemblage de Au NPs, Matsuda *et al.* ont également observé le phénomène avec un ratio 3,8 pour un DAE dont les hétéroatomes sont placés de telle sorte à ce que la molécule soit π -conjuguée sur toute sa longueur en DAE-o [220]. Dans les deux cas, la photo-commutation de résistance « inversée » résulte d'une intention dans la conception de la molécule.

5.2.2 Étude par C-AFM de la commutation de résistance de DDA sur LSMO

5.2.2.1 Réponse du système LSMO-DDA à l'irradiation UV

La photo-isomérisation de DDA en SAM sur LSMO a été étudiée par C-AFM en conditions ambiantes. Les SAMs ont été préparées suivant la procédure de greffage en solution éthanolique de DDA-o décrite au chapitre IV (4.1.3.1).

Un échantillon de LSMO fonctionnalisé par DDA, l'échantillon 4, dont l'imagerie C-AFM est présentée au chapitre précédent (4.2.2.1) a été irradié sous UV à l'air libre au moyen d'une source LED M365F1 couplée à une fibre optique (Thorlabs, US-NJ) ($\lambda=365$ nm, densité de puissance : 4,4 mW/cm²). Compte tenu que l'irradiation UV assure la transformation DDA-o \rightleftharpoons DDA-c, il est alors attendu une augmentation de l'intensité du courant à travers la SAM.

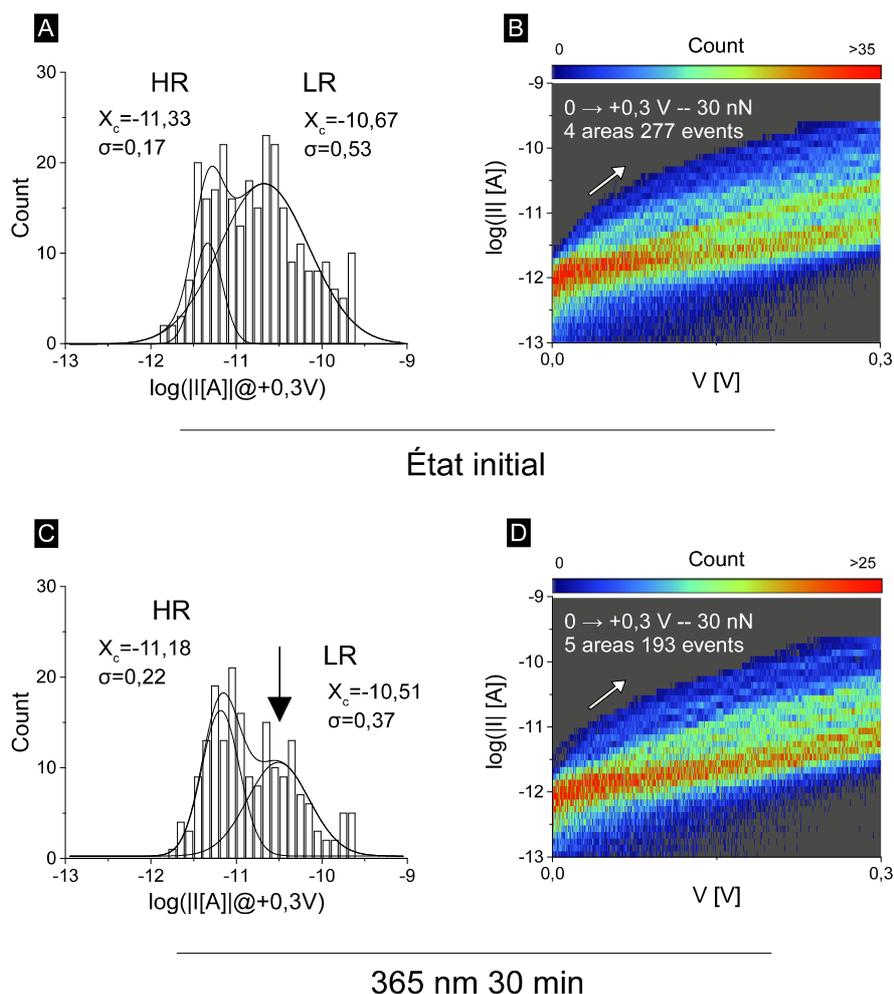


Figure 42: Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I [A]|@+0,3 V)$ et histogramme de $\log(|I(V) [A]|)$, [A, B] : état initial. [C, D] : après 30 min d'irradiation UV.

Dans l'état initial, la distribution statistique du logarithme du courant à +0,3 V présente deux pics, associés respectivement à un état de haute résistance (*high resistance*, HR) et basse résistance (*low resistance*, LR) centrés sur -11,33 ($\sigma=0,17$) et -10,67 ($\sigma=0,53$) dont le ratio des aires HR:LR est de 5:23 à partir d'un ajustement de courbes avec deux gaussiennes (Figure 42, [A, B]). Après 30 minutes d'irradiation sous UV, le centre des distributions gaussiennes de HR et LR est quasi-inchangé (respectivement -11,18 ($\sigma=0,22$) et -10,51 ($\sigma=0,37$)). Néanmoins, un phénomène de *switch-off* partiel est constaté : l'occurrence de l'état LR est fortement diminuée et le ratio HR:LR est de 9:9 (Figure 42, [C, D]).

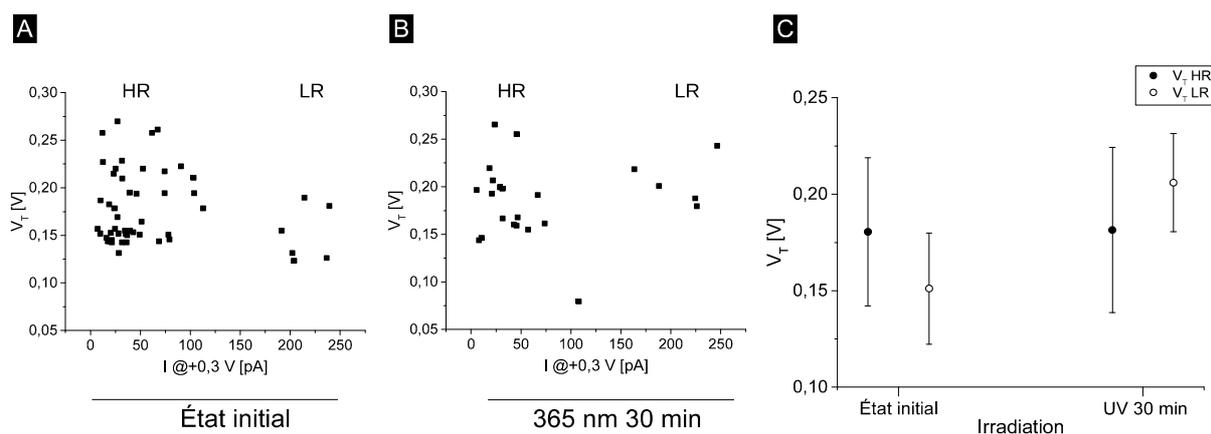


Figure 43: V_T en fonction de $I@ +0,3$ V, [A] : dans l'état initial, [B] après 30 min d'irradiation UV. [C] : V_T correspondant aux états HR (cercles pleins) et LR (cercles vides) avant et après irradiation UV.

Afin de déterminer plus en détail les caractéristiques des jonctions LSMO-DDA/Pt avant et après irradiation, une analyse par TVS a été réalisée sur les spectres I-V. Dans l'état initial, l'ajustement de courbe des graphes de Fowler-Nordheim par la méthode des moindres carrés à partir d'un modèle semi-empirique converge de manière satisfaisante pour 51 occurrences. La représentation de V_T en fonction de $I @+0,3$ V (Figure 43, [A]) permet d'identifier deux populations associées aux états HR et LR des histogrammes de courant en échelle logarithmique (Figure 42, [A, B]). Selon ici une valeur seuil de 125 pA pour discriminer les états HR et LR, les tensions de transition moyennes V_T HR et V_T LR sont de $0,18 \pm 0,04$ V et $0,15 \pm 0,03$ V respectivement. L'incertitude de V_T HR et V_T LR est ici l'écart-type de leurs distributions statistiques respectives (45 valeurs de V_T HR et 6 de V_T LR). Il est à noter ici que le faible nombre d'évènement pour l'état LR, comparativement à HR, provient du fait que les I-Vs avec des courants élevés présentent souvent des instabilités ne permettant pas de réaliser l'ajustement de courbe sur les graphes de Fowler-Nordheim de manière satisfaisante. Après irradiation UV, deux populations associées à HR (18 évènements) et LR (5 évènements) sont toujours observées (Figure 43, [B]). Cependant, si la valeur de V_T HR demeure inchangée ($0,18 \pm 0,05$ V), V_T LR passe de $0,15 \pm 0,03$ à $0,21 \pm 0,03$ V (Figure 43, [C]). Si une augmentation de V_T suggère une augmentation de hauteur de barrière tunnel, *i.e.* un éloignement de l'orbitale moléculaire contribuant au transport du niveau de Fermi, ou une diminution

de son élargissement, l'interprétation de la TVS dans des jonctions réalisées avec des oxydes peut être complexe. Il a été rapporté par Ricœur *et al.* [228] des V_T plus faibles lorsque des chaînes carbonées sont greffées sur SiO_2 plutôt que sur Si, attribuée à la présence d'états d'oxydes. Ainsi, l'augmentation de V_T LR observée ici pourrait avoir pour origine un changement du degré d'oxydation du LSMO en surface.

L'expérience a été répétée avec un autre échantillon : Dans l'état initial, un grand nombre de spectres I-V (521 événements) distinguables du niveau de bruit ont été mesurés sur deux zones de l'échantillon. La distribution statistique de $\log(|I| [A])$ est centrée sur -10,43 ($\sigma=1,01$) et -10,38 ($\sigma=1,19$) à - et +0,45 V respectivement (Figure 44, [A-C]). L'échantillon a ensuite été irradié sous UV durant 6h ($\lambda=365$ nm, densité de puissance : 7,6 mW/cm²). Afin de prévenir l'endommagement de la SAM par la formation d'ozone sous irradiation UV, l'irradiation a été réalisée sous vide ($P=10^{-7}$ - 10^{-3} mbar). Contrairement à la mesure dans l'état initial du système, très peu d'acquisitions montrent des signaux détectables, *i.e.*, seulement 46 spectres ont été collectés sur sept zones. Les courants à travers la SAM sont de l'ordre de 10 pA, soit une diminution d'un ratio 5, rapporté au centre de la distribution statistique de $\log(|I| [A])$ à $\pm 0,45$ V (Figure 44, [D-F]). Néanmoins, ce ratio doit être majoré étant donné que la plupart des spectres après irradiation UV sont à la limite de la résolution en courant de l'appareil.

5.2.2.2 Réponse du système LSMO-DDA à l'irradiation dans le domaine visible

Afin d'examiner la réversibilité du phénomène, l'échantillon a été éclairé 6h dans les mêmes conditions par une source LED Vis. M470F1 ($\lambda=470$ nm, densité de puissance : 6,0 mW/cm²). La caractérisation par C-AFM montre cependant des résultats identiques avant et après éclairage à 470 nm : seulement quelques spectres I-V sont distinguables du bruit et la statistique de $\log(|I| [A])$ est centrée sur -11,23 ($\sigma=0,48$) -11,03 ($\sigma=0,54$) à + et - 0,45 V respectivement (Figure 44, [F-I]). Suivant l'hypothèse d'une photo-commutation de DDA provoquée par l'éclairage UV, le système LSMO-DDA-o serait alors plus conducteur que LSMO-DDA-c et la transformation DDA-o \rightarrow DDA-c ne serait alors pas réversible.

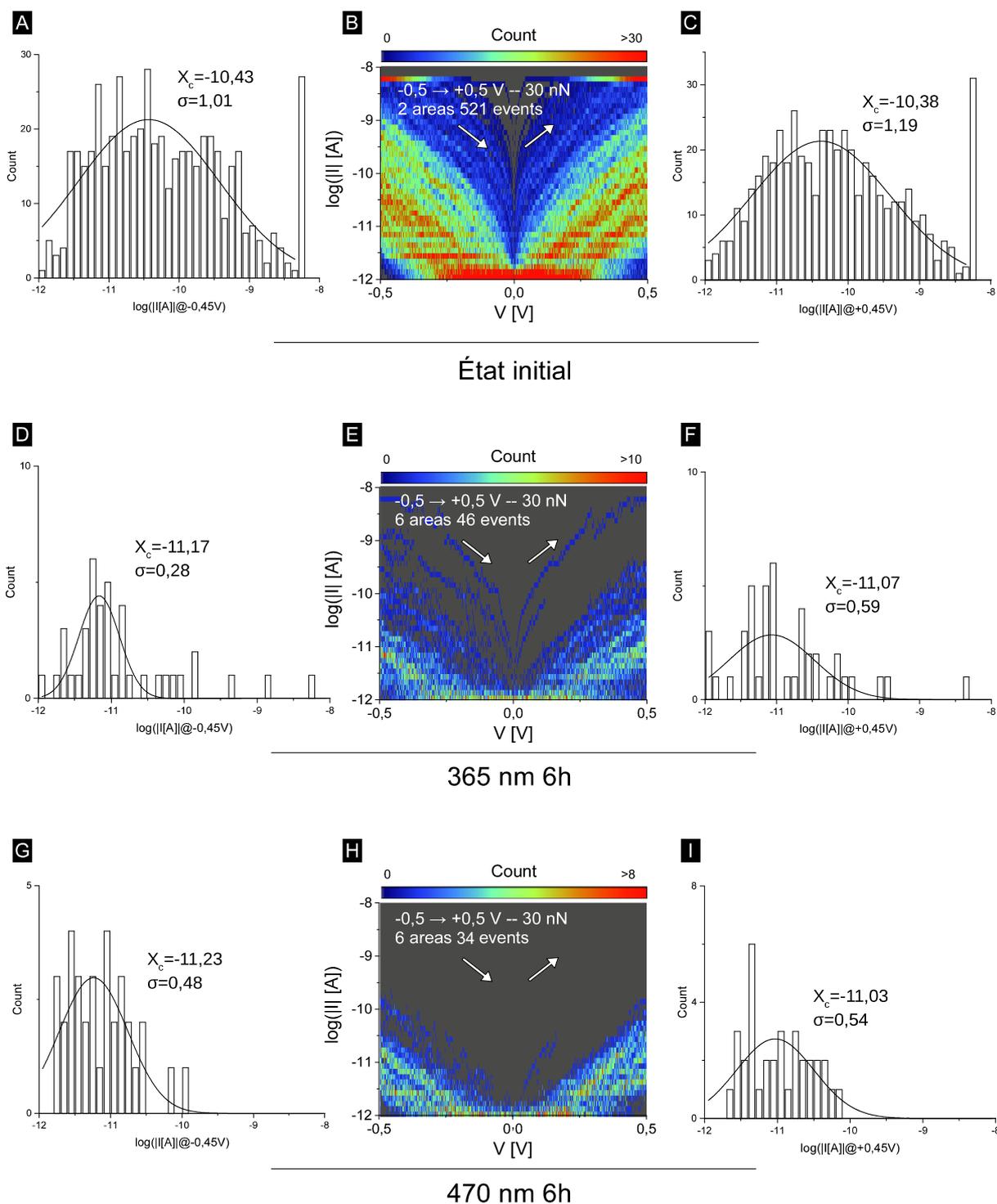


Figure 44: Histogramme et ajustement de courbe gaussienne de $\log(|I[A]|@-0.45\text{ V})$, de $\log(|I[A]|@+0.45\text{ V})$ et histogramme de $\log(|I(V)[A]|)$, [A-C] : état initial. [D-F] : après 6 h d'irradiation UV, [G-H] : après 6 h d'irradiation Vis.

5.2.2.3 Réponse du LSMO à l'irradiation

Néanmoins, dans le but de vérifier si l'effet observé provient bien de la molécule de DDA, une expérience de contrôle a été réalisée avec un échantillon de LSMO vierge. Dans l'état initial, à basse tension, ($\pm 0,1$ V) les courants mesurés à la surface du LSMO sont de l'ordre du nA (Figure 45, [A-C]). Après irradiation UV, pendant la même durée et dans les mêmes conditions que pour l'échantillon fonctionnalisé par DDA, les courants à $\pm 0,1$ V ne sont plus que de l'ordre de 100 pA (Figure 45, [D-E]).

Ainsi, la commutation de résistance observée aurait pour origine la modification des propriétés électriques du LSMO à la suite de l'irradiation. Si la modification permanente de la résistance du LSMO sous l'effet de l'irradiation a été rapportée à basse température, il s'agit non pas d'une augmentation mais d'une diminution de la résistance, disparaissant au-delà de 110 K, attribuée à la formation de paires électron-trou dont l'électron serait piégé par une lacune d'oxygène, augmentant alors la densité de porteurs de charges dans le matériau [229]. En revanche, la diminution de la conductivité du LSMO de ca. 10 % après recuit sous atmosphère inerte à des températures aussi basses que 50°C durant 8 h conduisant à une perte d'oxygène du matériau a été rapportée par Šimkevičius *et al.* [230].

Dans le cas présent, la température de l'échantillon au cours de l'irradiation n'est pas connue et les variations de résistance sont supérieures d'un ordre de grandeur aux observations de Šimkevičius *et al.*, même à 200°C. Néanmoins, il est attendu qu'une atmosphère inerte soit moins favorable à la perte d'oxygène qu'un vide poussé. En effet, il est craint que le LSMO puisse subir une déplétion en oxygène à température ambiante sous vide [231].

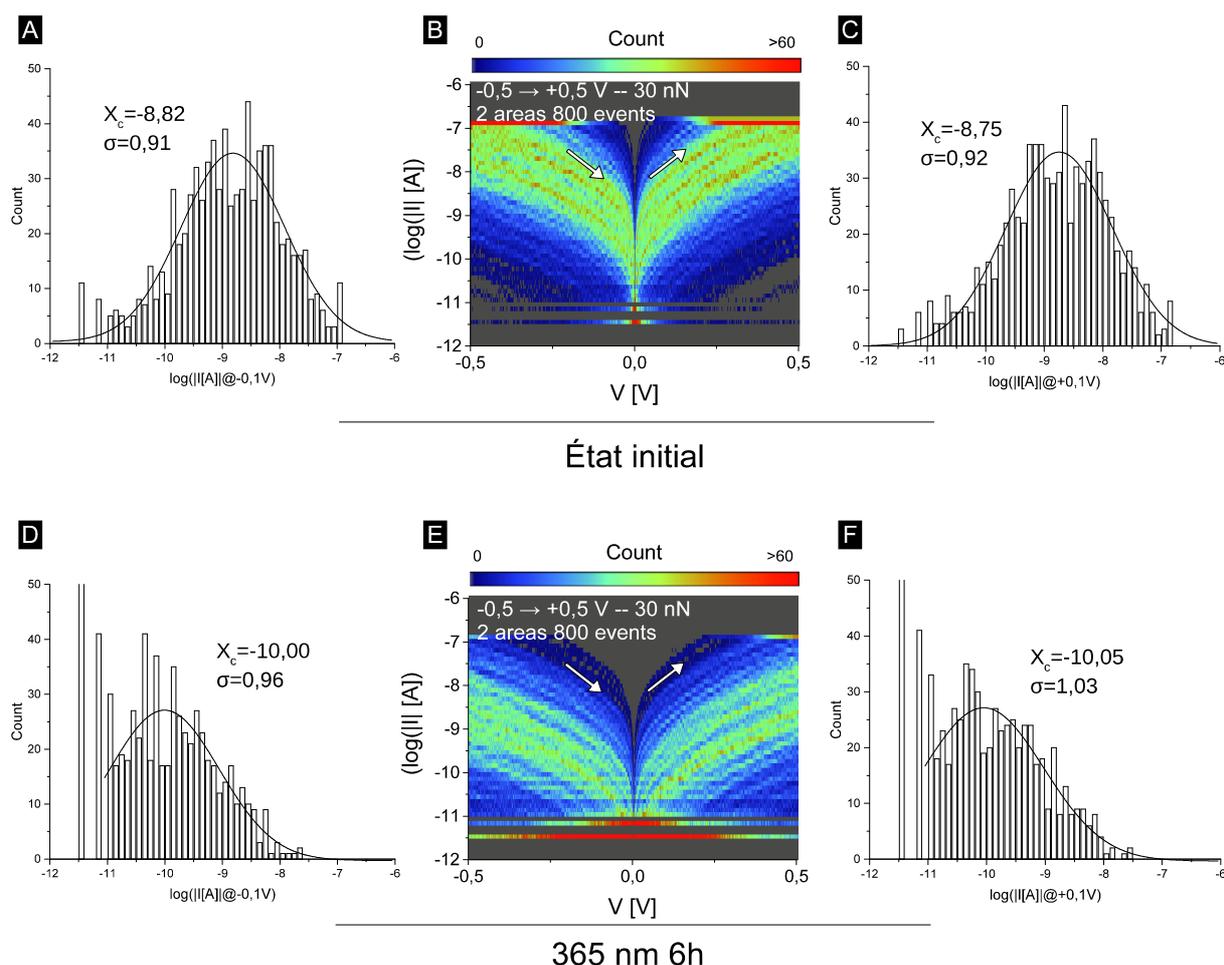


Figure 45: Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I[A]|@-0,1 V)$, de $\log(|I[A]|@+0,1 V)$ et histogramme de $\log(|I(V)[A]|)$, [A-C] : état initial. [D-F] : après 6h d'irradiation UV.

5.3 Conclusions générales du chapitre

En conclusion de ce chapitre, malgré des propriétés photochromiques attrayantes en solution, la photo-commutation de résistance de DDA une fois greffée sur LSMO n'a pas pu être mise en évidence. Si des variations de conductance après éclaircissement sont observées, les expériences de contrôle révèlent que la sensibilité du LSMO aux variations de température lors de l'éclaircissement en sont vraisemblablement la cause. Cette étape nécessiterait alors une régulation précise de la température du substrat lors de l'irradiation, réalisée alors sous atmosphère inerte.

Partie III: Étude du système Co-AzBT

Cette troisième partie porte sur la fonctionnalisation du cobalt par des SAMs et l'étude de leur propriétés électriques par C-AFM sous ultravide. Des molécules passives, l'octanethiol et l'octadécane-thiol sont étudiées dans un premier chapitre, préambule à la caractérisation de molécules plus complexes. En parallèle, des surfaces de cobalt non-fonctionnalisées ont été étudiées, également sous ultravide. Le second chapitre rapporte le greffage et la caractérisation par C-AFM de SAMs d'un dérivé photo-commutable d'azobenzène à la surface du cobalt. Après avoir passé en revue la commutation de résistance de cette classe de molécule, la réponse du système aux stimulus optiques est rapportée.

Chapitre VI : Greffage et caractérisation de SAMs sur cobalt

Ce chapitre traite de la fonctionnalisation du cobalt par des SAMs et de leur caractérisation électrique. Il est présenté dans un premier temps une revue de la littérature portant sur les protocoles de greffage, leurs résultats, et des caractérisations électriques de SAMs sur cobalt, mettant en évidence la difficulté à employer ce matériau de part sa réactivité. Le protocole de fonctionnalisation du cobalt employé dans ces travaux est ensuite décrit, avant une étude par C-AFM sous UHV de surfaces de cobalt, fonctionnalisées ou non, préparées et transférées sous atmosphère contrôlée. Les différences entre les caractérisations par C-AFM des deux types d'échantillons sont ensuite discutées. La caractérisation du greffage des SAMs est ici limitée au *nanoshaving* sous UHV. En effet, la mesure de l'épaisseur par ellipsométrie ou l'analyse XPS requérant l'exposition des échantillons à l'air ambiant, et à l'eau dans le cas de la mesure d'angle de contact, ne refléteraient pas l'état du système caractérisé sous ultravide. Deux alcanes ont été employés ici, l'octanethiol et l'octadécane-thiol. À partir de la spectroscopie I-V, un facteur de décroissance du courant tunnel a été extrait ainsi que des valeurs de tension de transition, permettant de comparer le système thiol-cobalt avec le système de référence thiol-or.

6.1 Fonctionnalisation du cobalt par des SAMs

6.1.1 Propriétés, avantages et inconvénients du cobalt

6.1.1.1 Emploi du cobalt en spintronique

Le cobalt est un métal de transition ferromagnétique. Il ne s'agit pas d'un HMF : au niveau de Fermi, des électrons participants à la conduction de spin majoritaires et minoritaires sont présents avec une polarisation en spin de 45 % [14]. Néanmoins, le cobalt reste largement utilisé comme électrode FM en spintronique, de par sa température de Curie élevée (1388 K). Cependant, l'interprétation de la TMR dans des jonctions tunnel employant du cobalt comme électrode peut se révéler complexe. Il a été montré que dans des jonctions LSMO/isolant/Co que la TMR peut être positive ou négative selon l'isolant utilisé comme barrière tunnel [26]. Le signe de la TMR dépendant alors de l'interface isolant/Co favorisant le transport par effet tunnel vers les bandes d de Co polarisées négativement en spin ou s polarisées positivement en spin.

6.1.1.2 Réactivité du cobalt

Malgré ses propriétés attrayantes, le matériau est cependant rapidement passivé à l'air ambiant par une couche d'oxyde isolante d'épaisseur inhomogène [232]. L'analyse XPS de surfaces de Co laissées à l'air ambiant et à température ambiante par Brundle *et al.* révèle la formation d'oxyde de cobalt (CoO_x , de composition CoO ou Co_3O_4) sous-jacente à une couche d'hydroxyde de cobalt ($\text{Co}(\text{OH})_2$) [233]. De manière similaire, Tompkins et Augis rapportent par spectroscopie d'électrons Auger la formation instantanée de $\text{Co}(\text{OH})_2$ sur 0,8-1,0 nm à la surface de Co exposé à l'air libre à température ambiante [234]. Rice *et al.* rapportent également par XPS la formation d'oxyde et d'hydroxyde de cobalt à l'air ambiant où des agrégats de H_2O servent de sites de nucléation à la corrosion du matériau [235]. La présence de CoO_x est un inconvénient à l'emploi de Co comme injecteur ou analyseur de spin, compte tenu que CoO et Co_3O_4 sont des matériaux antiferromagnétiques [236,237] (températures de Néel respectives de 291 et 40K).

L'emploi de Co nécessite alors de travailler sous vide ou sous atmosphère inerte afin de prévenir la passivation de la surface.

6.1.2 Fonctionnalisation du cobalt par des SAMS thiolées

6.1.2.1 L'interface cobalt-thiol

Étant donné la réactivité de la surface de Co, le greffage et la caractérisation de SAMs protégeant la surface de l'air ambiant et pouvant servir de barrière tunnel dans des jonctions moléculaires a fait l'objet d'un effort de recherche conséquent [114–119,238–243]. Néanmoins, la plupart des SAMs formées à la surface du cobalt métallique sont constituées de molécules portant un groupe d'accroche thiol. Il a été cependant rapporté une tentative de greffage d'un dérivé de ferrocène par un groupe isocyanide sur Co conduisant à un recouvrement très peu dense ou nul de la surface caractérisé par voltamétrie cyclique [114]. De même, Galbiati *et al.* ont montré par mesure de WDCA que l'acide dodécane phosphonique ($C_{12}P$) ne parvient pas à former des SAMs denses à la surface du cobalt [117]. Au contraire, Han *et al.* ont montré par analyse XPS que l'acide fluorobenzoïque ($F-C_6H_4-COOH$) parvenait à former des SAMs sur Co (0001), stables jusque 400K, suivant un processus réalisé entièrement sous UHV [119].

Concernant la liaison Co-S, Caruso *et al.* [115,238] ont montré par spectroscopies de photoémission de surface de cobalt fonctionnalisés par biphenyldiméthylthiol ($HS-CH_2-(C_6H_4)_2-CH_2-SH$) que le groupe thiol formait une liaison forte avec Co, d'énergie de liaison plus élevée que Au-S ($\epsilon-\epsilon_F = -4,8$ eV pour Au-S, $-5,6$ eV pour Co-S). De plus, la modélisation de méthane thiol (CH_3-SH) lié à un atome de cobalt suggère un meilleur transfert de charge entre les atomes de cobalt et de soufre que d'or et de soufre [238]. Également par la modélisation de CH_3-SH greffé sur Co, Wang *et al.* ont montré que l'adjonction de la molécule préserve la polarisation en spin de l'interface [244]. Leurs travaux prédisent également que la molécule se greffe perpendiculairement à la surface du cobalt orientée (0001). Cependant, lorsque le cobalt est déposé en films ultra-minces sur substrat d'or, la modélisation du système par Campiglio *et al.* prédit une inversion de la polarisation en spin au niveau de Fermi après greffage de CH_3-SH sur la surface de cobalt [118].

6.1.2.2 Greffages de thiols sur cobalt

Expérimentalement, la formation de SAMs thiolées sur cobalt est réalisée par sublimation sous vide de molécules [115,118,238] ou en solution liquide [114,116,117,239–243]. La caractérisation de SAMs à partir de sublimation *in vacuo* de chaînes alcanes thiolées, C₁₂S et C₁₈S, par STM dans l'étude de Campiglio *et al.* montre une augmentation de la rugosité de la surface après greffage où la résolution moléculaire ne peut être atteinte, suggérant alors des SAMs désordonnées et rendant difficile l'interprétation des propriétés magnétiques de l'interface [118].

Le greffage en solution a fait l'objet d'études visant à prévenir l'oxydation du substrat et à optimiser la densité des SAMs par Hoertz *et al.* [114] et Devillers *et al.* [116]. Les premiers auteurs ont caractérisé la fonctionnalisation de Co par des SAMs d'hexadecanethiol (C₁₆S) et de thiolundecylferrocène (Fc-(CH₂)₁₁-SH), cette dernière molécule étant employée pour déterminer le taux de couverture de la surface par CV. Les substrats employés dans cette étude présentent soit un oxyde natif, soit un oxyde natif électro-réduit avant greffage ou sont préparés et manipulés sous atmosphère inerte. Le processus étant réalisé en solution éthanolique, à l'air ambiant dans le premier cas, et autrement sous atmosphère inerte. La CV sur les SAMs de dérivés de ferrocènes thiolés indique une faible couverture pour les SAMs réalisées en conditions ambiantes comparées aux autres processus, attribuée à la gravure du substrat, observée par AFM, par le thiolundecylferrocène en solution. Néanmoins le groupe thiol parvient à se greffer tout de même sur l'oxyde natif. Pour C₁₆S, des WDCA élevés (*ca.* 110°) sont rapportés pour la SAM préparée à partir de cobalt non exposé à l'air contre des WDCA <80° pour les autres processus, le faible WDCA étant attribué à une rugosité plus grande dans le cas du Co électroréduit. L'XPS révèle également que la présence d'oxygène pour les SAMs formées sous atmosphère inerte est du même ordre de grandeur que pour le cobalt dont l'oxyde natif a été retiré sous vide par bombardement à l'argon, et ce malgré une exposition à l'air ambiant des échantillons [114]. De même, les travaux de Devillers *et al.* montrent par XPS et WDCA que C₁₂S forme des SAMs sur Co possédant un oxyde natif ou électroréduit, avec des monocouches de moindre qualité dans le premier cas. L'optimisation du procédé montre que des SAMs de meilleure qualité, *i.e.* présentant des ratios atomiques S:C nominaux, des ratios S:Co élevés et des ratios

O:Co faibles, déterminés par XPS à partir des spectres de C1s, S2p, O1s et Co2p, ainsi que des WDCA élevés, sont obtenues par électroréduction de Co en milieu acide plutôt qu'en milieu alcalin, par greffage en solution éthanolique plutôt que de toluène ou de tétrahydrofurane, à concentration de soluté élevée et pendant des temps longs (>16 h). L'analyse XPS des SAMs ainsi formées montrent des ratios S:C, S:Co et O:Co inchangés après exposition à l'air ambiant durant 28 jours, la SAM jouant ainsi le rôle de barrière contre l'atmosphère ambiante [116].

Sans avoir pour autant recours à l'électroréduction, Galbiati *et al.* ont montré que l'acide glycolique grave l'oxyde de cobalt et permet ensuite, en solution éthanolique sous atmosphère inerte, la formation de SAMs de C₁₂S denses caractérisées par un WDCA élevé, identique à une SAM formée sur Co sans oxyde [117]. Toujours à partir de substrats de cobalt, ici pelés (*Template Stripped cobalt*, Co^{TS}) présentant un oxyde natif, Pookpanratana *et al.* [239] ont étudié le greffage d'une chaîne alcane terminée par un thiol à une extrémité et un acide à l'autre, l'acide mercaptohexadecanoïc (HS-(CH₂)₁₅-COOH). Lors du greffage en solution éthanolique sous atmosphère inerte, les auteurs proposent que le groupe acide grave l'oxyde présent à la surface de Co^{TS}. Cependant, l'analyse XPS révèle une SAM mixte, liée par des liaisons thiol-métal et acide-oxyde. Néanmoins, comparée à un greffage de C₁₆S où les atomes de soufre sont liés au cobalt ou à l'oxygène, l'amplitude du signal XPS de Co métallique dans le spectre de Co2p est plus importante, indiquant une épaisseur d'oxyde réduite.

6.1.2.3 Jonctions moléculaires incluant des SAMs thiolées sur cobalt

Pookpanratana *et al.* ont également caractérisé électriquement les SAMs de HS-(CH₂)₁₅-COOH ainsi formées dans des jonctions réalisées par transfert sur Si dopé n [239], fabriquées selon un procédé de laminage [98]. La spectroscopie I-V montre que le transport électronique dans de telles jonctions est comparable à des jonctions où Au remplace Co. Les auteurs prévoient ce résultat, étant donné que la différence de travail de sortie entre Au et Co est de seulement 0,1 eV. De manière similaire, Niskala et You [240] ont réalisé le greffage de décanedithiol (HS-(CH₂)₁₀-SH) à la surface du cobalt en solution éthanolique sous atmosphère contrôlée d'azote pour étudier des nano-jonctions verticales Co-S-(CH₂)₁₀-S-Co protégées par

une couche d'or réalisées par transfert sous atmosphère inerte. Les auteurs ont caractérisé leurs dispositifs par C-AFM afin de contacter électriquement les plots nanométriques. Contrairement aux travaux de Pookpanratana *et al.* [239], les niveaux de courant des dispositifs Co-S-(CH₂)₁₀-S-Co sont trois ordres de grandeurs plus faibles que pour Au-S-(CH₂)₁₀-S-Au, suggérant une oxydation de la surface du cobalt. Des résultats similaires ont été obtenus par Fan *et al.* pour des jonctions Co-C₁₀S/Co réalisées à l'air libre [241]. Néanmoins, le remplacement de la *bottom electrode*, immergée lors du greffage, par Au pour former des jonctions Au-S-(CH₂)₁₀-S-Co montre des spectres I-Vs similaires à Au-S-(CH₂)₁₀-S-Au, indiquant alors une oxydation lors du greffage [240]. Également dans des dispositifs verticaux, Burtman *et al.* [242] ont étudié des jonctions Co-SAM-Co incluant des monocouches mixtes de benzènediméthanethiol (HS-CH₂-C₆H₄-CH₂-SH) et de pentanethiol (C₅S) greffées en solution de toluène sous atmosphère d'argon. Néanmoins, des valeurs de WDCA faibles ont été obtenues (65-70° selon le ratio S-CH₂-C₆H₄-CH₂-S :C₅S) avec cependant les épaisseurs de SAMs déterminées par ellipsométrie correspondant à la longueur de S-CH₂-C₆H₄-CH₂-S. Les auteurs attribuent la forte dépendance en température lors de la caractérisation électrique des dispositifs à des états d'oxyde présents à l'interface avec la *top electrode* évaporée [242,243].

En résumé, le greffage de SAMs sur la surface du cobalt et la caractérisation de tels systèmes a fait l'objet de nombreuses études, permettant de mieux cerner les difficultés expérimentales concernant l'oxydation du substrat. Dans les travaux présentés ici, avant d'étudier des SAMs de molécules photo-commutables greffées sur cobalt, le greffage et la caractérisation d'alcanethiols a été exploré. Les molécules étudiées, l'octanethiol (C₈S) et l'octadécaneethiol (C₁₈S) ont été greffées sur Co et caractérisées par C-AFM sous UHV. Préalablement à l'étude des échantillons fonctionnalisés, les propriétés des substrats de cobalt employés dans ces travaux ont été caractérisés par C-AFM.

6.2 Étude par C-AFM de surfaces de cobalt

6.2.1 Préparation et transfert des échantillons

6.2.1.1 Réalisation des substrats de cobalt

Dans le cas présent, afin de prévenir l'oxydation du cobalt, les échantillons de cobalt ont été préparés dans une boîte à gants MB-200B (MBRAUN, DE) en surpression d'azote (+7 mbar, O₂, H₂O <5 ppm). Le cobalt en morceaux (2-6 mm, pureté 99,99 %, Neyco, FR) a été évaporé thermiquement sous vide (P ca. 10⁻⁶ mbar, atmosphère de la boîte à gants) (Creuset S31A-0.01W, RD Mathis, CA, suivi de l'évaporation par une balance à quartz : vitesse de dépôt stabilisée entre 0,2 et 0,5 nm.s⁻¹, épaisseur entre 25 et 40 nm) sur des substrats de silicium avec oxyde natif (Si(100), 400 µm d'épaisseur, dopé n, Siltronix ST, FR) clivés (10×12 mm²). L'évaporateur étant intégré à la boîte à gants, l'échantillon se trouve toujours sous atmosphère contrôlée à la sortie du bâti (Figure 46, [C]). Les échantillons ainsi réalisés ont été maintenus sur des supports métalliques (Scienta Omicron, DE) au moyen d'une pince assurant le contact électrique entre le cobalt et le support.

6.2.1.2 Protocole de transfert des échantillons

Afin de protéger l'échantillon de l'air ambiant lors de son transfert vers l'AFM sous UHV (Figure 46, [A]), un conteneur de transport étanche a été réalisé (Figure 46, [B]), permettant le transfert, sous atmosphère d'azote, d'un passe-parois de la boîte à gants vers le sas du VT SPM. L'étanchéité du conteneur a été vérifiée avant chaque transfert lors de sa mise sous vide (P ca. 10⁻⁵ mbar) par les pompes du sas du VT SPM avant sa connexion à la boîte à gants. Cependant, la connexion du conteneur contenant l'échantillon récupéré depuis la boîte à gants, et donc rempli d'azote, vers le sas du VT SPM est plus complexe.

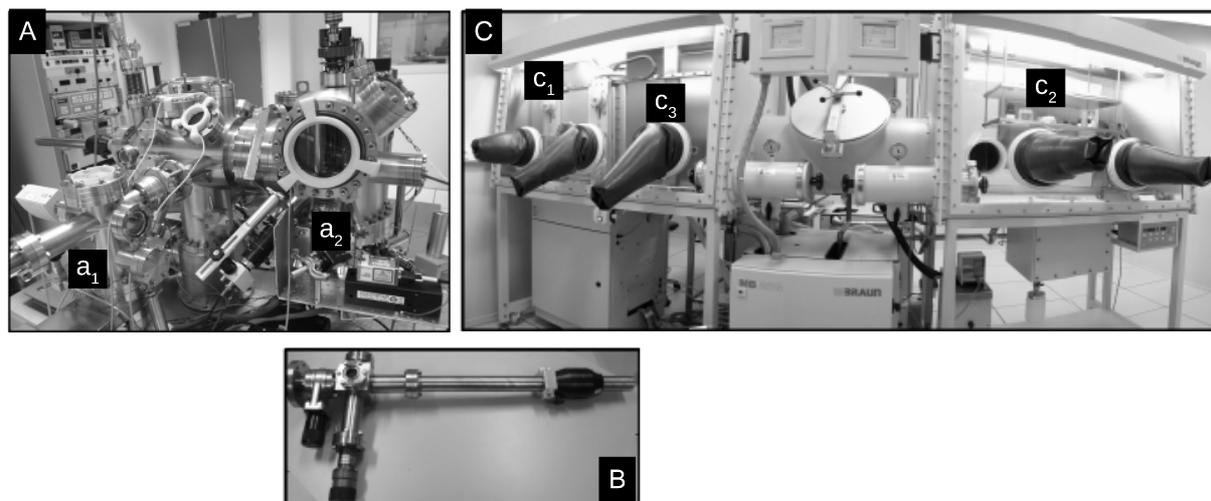


Figure 46: Photographies : [A] : du système VT SPM, a_1 : sas, a_2 : chambre d'analyse sous UHV, [B] : du conteneur de transfert étanche, [C] : de la boîte à gants sous atmosphère d'azote, c_1 : bâti d'évaporation, c_2 : zone dédiée au stockage des solvants et à la préparation des solutions, c_3 : zone dédiée à la fonctionnalisation des substrats.

En effet, injecter le volume du conteneur en surpression d'azote dans le sas sous vide poussé dont la pompe turbomoléculaire est en marche conduirait à l'endommagement de cette dernière. Ainsi, avant d'ouvrir le conteneur la pompe turbomoléculaire est arrêtée, le vide du sas n'est plus maintenu que par la pompe primaire (P ca. 10^{-2} mbar). Le conteneur est ensuite ouvert sur le sas et la pompe turbomoléculaire immédiatement remise en route. Entre l'ouverture du conteneur et la stabilisation de la pression dans le sas à ca. 10^{-5} mbar, environ 4 secondes s'écoulent où l'échantillon est exposé à un mélange de l'atmosphère résiduelle du sas et de l'azote du conteneur. L'échantillon est ensuite transféré sous ultravide (P ca. 10^{-9} - 10^{-11} mbar).

6.2.2 Caractérisation électrique par C-AFM de surfaces de cobalt

6.2.2.1 Caractérisation du cobalt transféré sous azote

Dans un premier temps, afin d'éprouver notre protocole de transfert, un échantillon de Co non-fonctionnalisé (*Co as prepared*, Co_{ap}) a été transféré et caractérisé sous UHV. L'imagerie par C-AFM (Figure 47, [A]) révèle une surface relativement lisse (RMS=0,80 nm) ne présentant pas de défauts, tels que des piqûres de corrosion [235]. Les courants mesurés sont de l'ordre du nA à 0,2 V avec des points chauds atteignant la saturation de l'amplificateur de courant à 10 μ A (Figure 47, [B]).

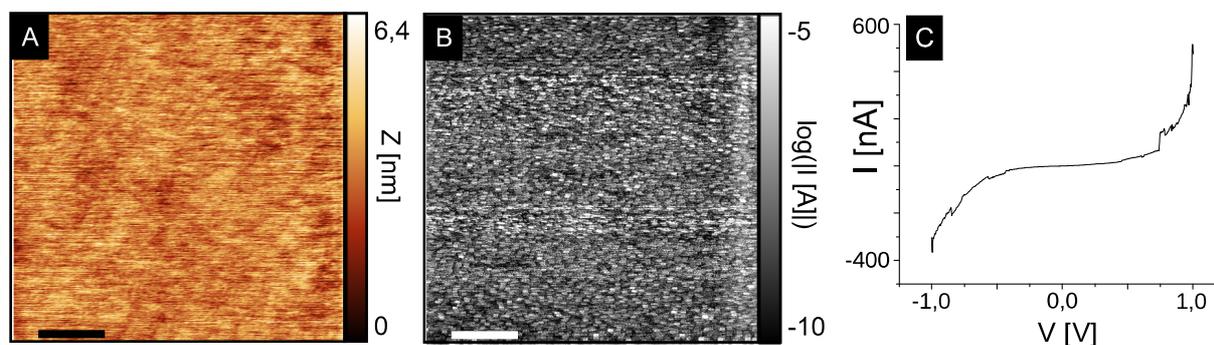


Figure 47: [A] : Topographie et [B] : $\log(|I [A]|)$ de la surface de Co_{ap} ($1,0 \times 1,0 \mu m^2$, $F=30$ nN, $V=0,2$ V). Les barres d'échelle mesurent 200 nm. [C] : Spectre I-V représentatif.

La spectroscopie I-V montre des caractéristiques courant-tension non-linéaires (Figure 47, [C]) suggérant alors la présence d'une couche d'oxyde isolante entre le métal et la pointe. De nombreux court-circuits (292 sur 2000 spectres) ca. -1,0 V ont été observés, indiquant alors la fragilité de la couche. Par souci de clarté, ces spectres ont été exclus de l'analyse statistique des I-Vs.

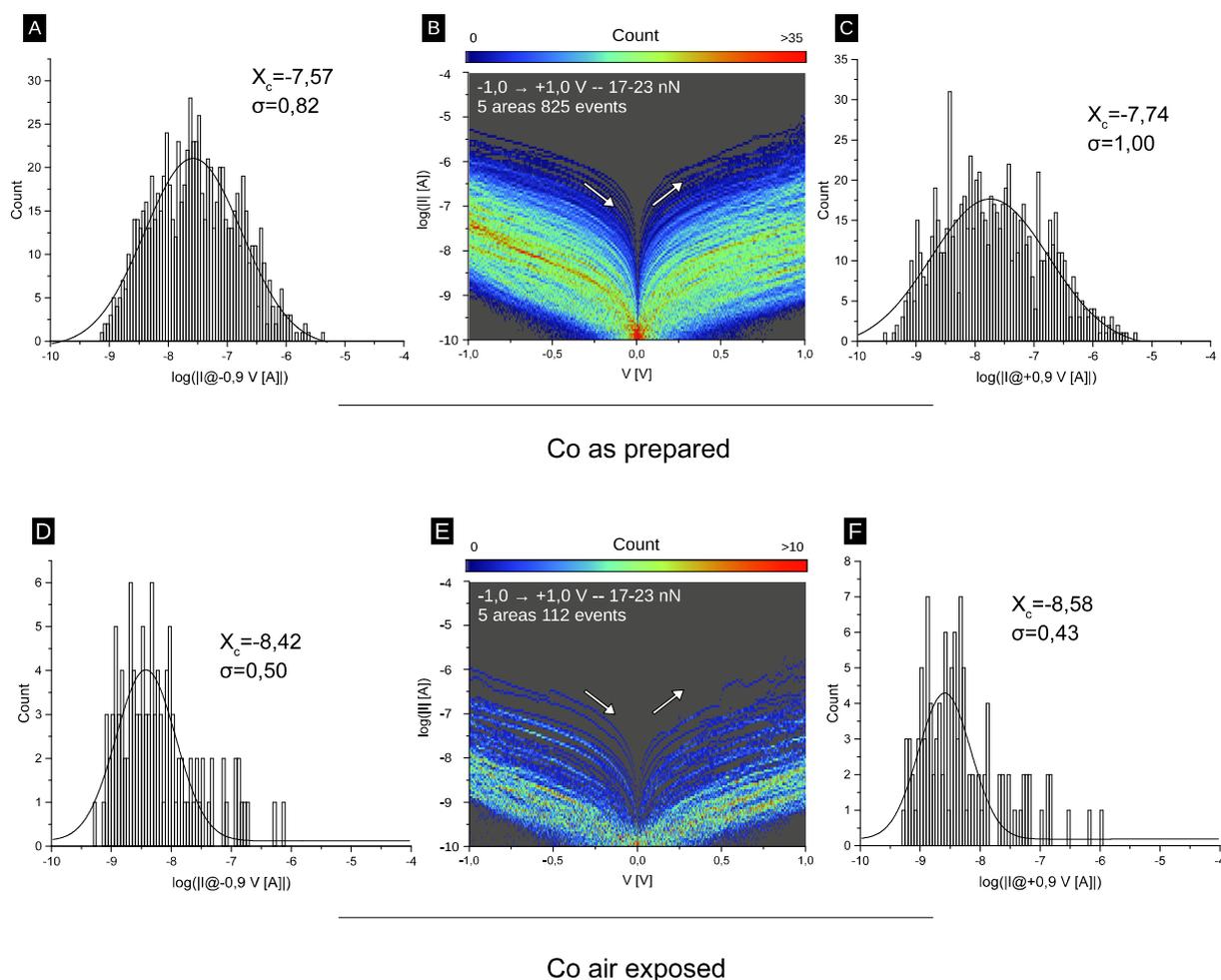


Figure 48: [A, C] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I| \text{ [A]}) @ -0,9 \text{ V}$, de $\log(|I| \text{ [A]}) @ +0,9 \text{ V}$, [B] : Histogramme de $\log(|I(V)| \text{ [A]})$, pour Co_{ap} . [D, F] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I| \text{ [A]}) @ -0,9 \text{ V}$, de $\log(|I| \text{ [A]}) @ +0,9 \text{ V}$, [E] : Histogramme de $\log(|I(V)| \text{ [A]})$, pour Co_{ae} .

Comparé à l'analyse de cobalt exposé trois mois à l'air par Da Costa *et al.* [232] à partir d'images C-AFM à 1,0 V dont les valeurs les plus probables du courant sont de l'ordre de 0,1-1 nA, Co_{ap} présente des niveaux de courants dix fois supérieurs (Figure 48, [A-C]) (distribution statistique de $\log(|I| \text{ [A]})$ centrée sur -7,57 ($\sigma=0,82$) et -7,74 ($\sigma=1,00$) à -0,9 et +0,9 V respectivement). Da Costa *et al.* trouvèrent un accord entre l'épaisseur d'oxyde de 1-2 nm déterminée par XPS et les niveaux de courant à partir du modèle de Simmons [56]. Dans le cas présent, cette épaisseur d'oxyde serait alors inférieure. Les mesures de Da Costa *et al.* présentent également une dispersion sur plus d'un ordre de grandeur, attribuée aux fluctuations

spatiales de l'épaisseur d'oxyde de l'ordre de 0,1 nm seulement [232].

6.2.2.2 Caractérisation du cobalt exposé à l'air

Afin de vérifier si le protocole de transfert sous azote a un effet significatif sur l'oxydation du cobalt, comparé à un transfert sans précaution, l'échantillon Co_{ap} a été exposé 5 min à l'air ambiant (*Co air exposed*, Co_{ae}) puis replacé et caractérisé sous UHV. Contrairement à Co_{ap} , Co_{ae} montre des niveaux de courants de l'ordre du nA à $\pm 0,9$ V (Figure 48, [D-E]) (distribution statistique de $\log(|I| [A])$ centrée sur -8,42 ($\sigma=0,50$) et -8,58 ($\sigma=0,43$) à $-0,9$ et $+0,9$ V respectivement), peu d'événements distinguables du bruit sont collectés et un seul court-circuit est observé en spectroscopie I-V sur 2000 spectres. En résumé, les données sont en accord avec les caractéristiques d'une surface exposée plusieurs mois à l'atmosphère ambiante [232]. Par comparaison des caractéristiques électriques de Co_{ap} et Co_{ae} , les précautions prises lors du transfert de l'échantillon permettent donc de limiter significativement la formation d'oxyde en surface de Co.

6.2.3 Réaction de la surface à l'action de la pointe

6.2.3.1 Commutation de résistance des surfaces de cobalt

Fort de l'expérience acquise sur la caractérisation d'oxydes par C-AFM à la suite de l'étude du LSMO, l'effet du balayage de la pointe sur les surfaces de Co_{ap} et Co_{ae} a été exploré. Similairement au LSMO, les courants détectés sont moins élevés dans la zone préalablement imagée, toujours notée ici a , comparativement au reste de l'échantillon, b . Dans le cas de Co_{ap} , le phénomène se caractérise par un ratio I_b/I_a de 933 entre les courants moyens des deux zones (Figure 49, [F, J]) pour un premier balayage appliquant $+0,2$ V à l'échantillon et une force de 20 nN (Figure 49, [A, B]). L'expansion de la surface est également constatée avec une différence de hauteur de 3,8 nm entre a et b (Figure 49, [E, I]). Pour Co_{ae} , le phénomène est encore observé avec un ratio de commutation I_b/I_a de 190 (Figure 49, [H, L]) et une différence de hauteur de 0,8 nm (Figure 49, [G, K]) en appliquant les mêmes contraintes que lors du premier balayage (Figure 49, [C, D]).

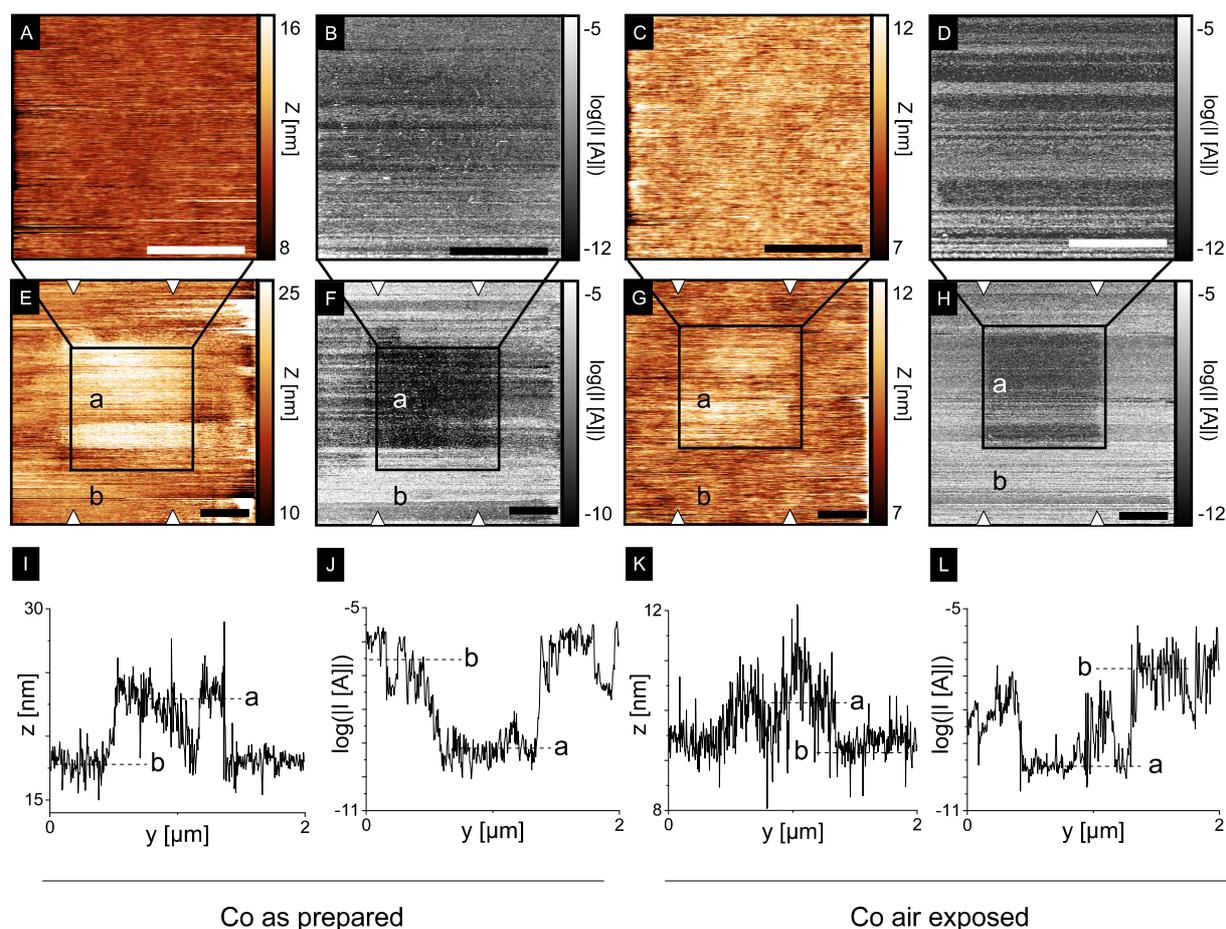


Figure 49: [A, E] : Topographie et [B, F] : $\log(|I[A]|)$ ($1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, $F=20 \text{ nN}$, $V=+0,2 \text{ V}$ et $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$, $F=20 \text{ nN}$, $V=+0,2 \text{ V}$) de Co_{ap} . [C, G] : Topographie et [D, H] $\log(|I[A]|)$: ($1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, $F=20 \text{ nN}$, $V=+0,2 \text{ V}$ et $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$, $F=25 \text{ nN}$, $V=+0,2 \text{ V}$) de Co_{ae} . Les rectangles indiquent la position du balayage précédent sur le suivant. Les barres d'échelle mesurent 400 nm. [I, J, K, L] : Sections moyennes respectives de [E, F, G, H] dans la zone délimitée par des curseurs triangulaires.

6.2.3.2 La commutation de résistance comme témoin de l'oxydation

La modification de la surface sous UHV de Co préparé *in situ* par imagerie en mode contact avec une pointe métallisée par Fe a été observée par Dreyer *et al.* [245]. Les auteurs rapportent l'expansion de la surface de Co jusque 2 nm pour les forces les plus élevées et la formation de domaines dont la magnétisation passe de *in plane* à *out of plane*. Dans un système similaire, l'oxyde de nickel non-stœchiométrique, NiO_{1-x} , déposé en film de 50 nm sur SrRuO_3 , Kim *et al.* [246] rapportent la commutation de résistance du matériau par la force appliquée par la

pointe, entre 40 nN et 6 μ N. En polarisant la pointe, un V_{tip} positif accroît l'amplitude de la commutation de résistance, jusqu'à un facteur *ca.* 2 pour 40 nN et +8 V, tandis qu'une tension négative diminue la résistance de NiO_{1-x} , également d'un ratio *ca.* 2 pour 40 nN et -8 V. L'analyse des zones commutées par KPFM révèle une augmentation du potentiel de surface jusque *ca.* +0,2 ou -0,2 V dans les zones plus ou moins conductrices que l'état initial. Les auteurs rapportent également la modification réversible du phénomène après application d'un V_{tip} négatif, attribuent la commutation de résistance à la migration de lacunes d'oxygène loin de la surface et présagent que ce phénomène soit universel dans les oxydes des métaux de transition [246].

Cependant, il est attendu que les dépôts de cobalt étudiés ici ne soient pas un oxyde où la déficience en oxygène est homogène, mais un métal recouvert d'une fine couche de passivation. Le *switch-OFF* des zones préalablement imagées de Co_{ap} et Co_{ae} apparaît alors contre-intuitif. En effet, les points chauds observés lors du premier balayage des zones *a* ($I > 1 \mu A @ +0,2 V$) suggèrent la création de filaments métalliques à travers la couche de passivation (Figure 49, [A, C]). Ainsi, il est attendu lors du second balayage des niveaux de courants plus élevés dans la zone où l'oxyde aurait été endommagé, laissant le cobalt métallique en surface, l'UHV empêchant sa réoxydation. Cependant, l'endommagement de la couche d'oxyde natif peut également conduire à la création de défauts piégeant des charges. Selon l'analyse de Polspoel et Vandervorst sur Si/SiO₂, cependant sans atteindre le claquage diélectrique du SiO₂ [247], les niveaux de courant plus faibles dans les zones préalablement imagées en C-AFM peuvent provenir du piégeage de charges dans l'oxyde endommagé. Les auteurs indiquent également que les charges piégées peuvent être responsables des variations de topographie à cause de la répulsion entre la pointe et la surface chargée mais n'excluent pas une modification réelle de la topographie. Néanmoins, dans le premier scénario, la répulsion entre la pointe et la surface conduirait alors à la perte du contact électrique. Dans le cas présent, cet artefact rendrait également compte des courants plus faibles de plusieurs ordres de grandeur dans les zones préalablement balayées.

Si l'interprétation du phénomène de *switch-OFF* observé ici demeure ambiguë au vu de la littérature existante, la commutation de résistance réelle ou apparente,

ainsi que les spectres I-V non-linéaires et les niveaux de courant relativement faibles suggèrent la présence d'une couche de passivation. Le comportement des surfaces fonctionnalisées à la suite d'un balayage en C-AFM sera donc exploré par la suite et comparé au substrat non-fonctionnalisé.

6.3 Étude par C-AFM de SAMs d'alkanethiols sur cobalt

6.3.1 Greffage et mesure d'épaisseur de SAMs d'alkanethiols sur Co

6.3.1.1 Protocole de greffage

Les alkanethiols employés, l'octanethiol ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_7\text{-CH}_3$, C_8S) et l'octadécaneethiol ($\text{HS}-(\text{CH}_2)_{17}\text{-CH}_3$, C_{18}S) (Sigma-Aldrich, DE) ont été greffés sur des surfaces de Co préparées selon la procédure décrite précédemment (6.2.1.1) et immédiatement immergées dans une solution millimolaire, sans quitter la boîte à gants sous atmosphère d'azote. Si Devillers *et al.* [116] rapportent l'optimisation du greffage en solution éthanolique, l'hexane anhydre a été employé ici, permettant une bonne solubilité des molécules. Afin de limiter la présence d'eau sur les parois de la verrerie employée lors de la procédure de greffage, tous les contenants ont été préalablement étuvés et laissés sous vide plusieurs minutes dans le sas de la boîte à gant après plusieurs cycles de purge à l'azote. L'hexane anhydre a été obtenu par stockage (> 5 jours) sur tamis moléculaire fraîchement activé (18 h à 250 °C) et préalablement dégazé par bullage d'azote (30 min). La solution a été préparée sous atmosphère contrôlée et le bullage a été répété avant immersion du substrat. Le temps de greffage a été fixé à 24 h, sous atmosphère inerte. À la suite du greffage, les échantillons ont été rincés à l'hexane sec et séchés sous flux d'azote. Les flux d'azote servant aux bullages et aux séchages ont été préalablement laissés ouverts plusieurs minutes afin de purger l'humidité résiduelle de la canalisation. Les échantillons ont ensuite été transférés sous UHV suivant la procédure décrite plus avant (6.2.1.2).

6.3.1.2 Mesure d'épaisseur par *nanoshaving*

De nombreux artefacts (spots clairs en topographie) sont présents lors de l'imagerie par C-AFM de Co-C₈S et Co-C₁₈S (Figure 50, [A, C]) et des courants élevés sont mesurés à la surface de l'échantillon, correspondant à la saturation de l'amplificateur de courant (10 μ A pour Co-C₈S, calibration à 10⁻⁶ A/V, 100 nA pour Co-C₁₈S, calibration à 10⁻⁸ A/V) (Figure 50, [B, D]). L'élargissement du balayage révèle

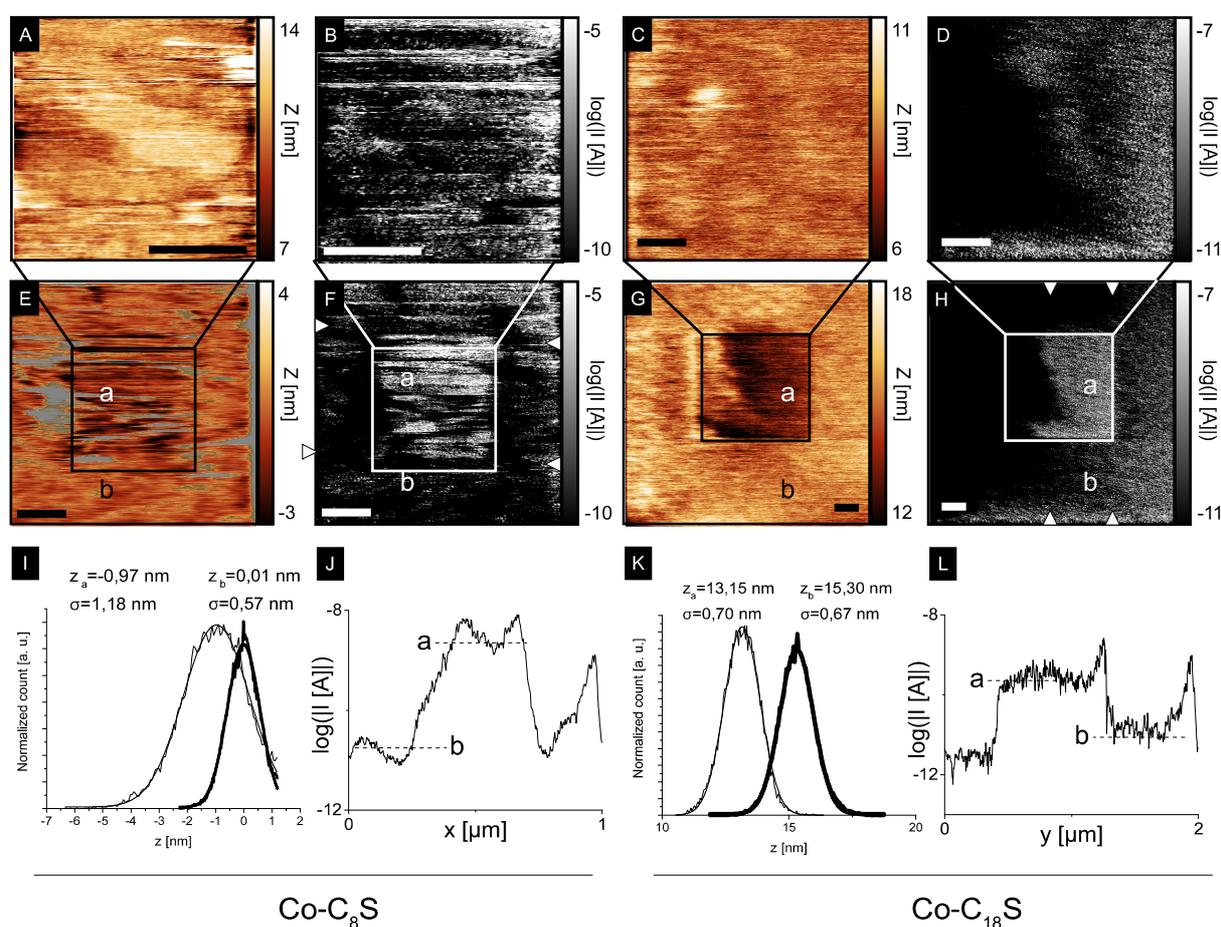


Figure 50: [A, E] : Topographie et [B, F] : $\log(|I| [A])$ ($0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$, $F=15$ nN, $V=+0,1$ V et $1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, $F=30$ nN, $V=+0,1$ V) de Co-C₈S. [C, G] : Topographie et [D, H] $\log(|I| [A])$ ($1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$, $F=20$ nN, $V=+0,5$ V et $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$, $F=30$ nN, $V=+0,5$ V) de Co-C₁₈S. Les rectangles indiquent la position du balayage précédent sur le suivant. Les barres d'échelle mesurent 200 nm. [I, K] : Distributions statistiques des hauteurs respectives de [E, G] et ajustement de courbe gaussien, dans la zone endommagée (trait fin) et non-endommagée (trait épais). Les zones grisées de [E] ont été exclues de l'analyse. [J, L] : Sections moyennes respectives de [F, H] dans la zone délimitée par des curseurs triangulaires.

l'endommagement de la surface à l'endroit de la zone préalablement imagée, notée *a*, (Figure 50, [E, G]) présentant des courants plus élevés que le reste de la surface, *b* (Figure 50, [F, J, H, L]).

L'effet d'un balayage sur la surface des échantillons fonctionnalisés par C₈S et C₁₈S est donc radicalement différent comparé à Co_{ap} et Co_{ae} où les zones préalablement imagées apparaissent plus hautes que le reste de la surface et sont plus isolantes. Ainsi, l'absence de *switch-OFF* de la surface de Co, si ce phénomène est relié à la présence d'une couche d'oxyde formée lors du transfert, indique que la SAM permet de protéger la surface d'une exposition à l'eau et l'oxygène résiduels ayant lieu vraisemblablement lors du passage du sas du VT SPM. La présence des zones endommagées permet, dans l'hypothèse où toutes les molécules ont été retirées, de déterminer l'épaisseur de la SAM. Cependant, dans le cas de Co-C₈S, la présence de dépôts de molécules détachées de la surface sur les bords de la zone *a* et au centre de celle-ci (correspondant aux zones grisées de la figure 50 [E]), ne permet pas de réaliser une coupe satisfaisante de la topographie. À défaut, les distributions statistiques des hauteurs dans les zones *a* et *b*, dépôts exclus, ont été simplement comparées. L'écart entre les centres des ajustements de courbe par une gaussienne des distributions des hauteurs des zones *a* et *b*, z_a et z_b , servant alors à estimer l'épaisseur de la SAM, dans l'hypothèse où toutes les molécules aient été retirées dans la zone préalablement imagée et que le substrat soit intact. Pour Co-C₈S (Figure 50, [I]), la différence $z_b - z_a$ est de 0,98 nm. Suivant la même méthode, une épaisseur de SAM de 2,15 nm a été mesurée pour Co-C₁₈S (Figure 50, [K]). Comparé à la longueur des molécules (calcul MOPAC avec PM3) de 1,21 et 2,40 nm pour C₈S et C₁₈S respectivement, la mesure par *nanoshaving* indique alors des SAMs formées de molécules formant un angle θ avec la normale à la surface de 36 et 26° pour C₈S et C₁₈S respectivement. La différence de θ entre C₈S et C₁₈S peut provenir de la mesure par *nanoshaving* en elle-même. En effet, les différences de hauteur mesurées en C-AFM correspondent à l'épaisseur de la SAM déformée par la pointe, en supposant que la déformation du substrat soit négligeable par rapport à celle de la SAM. Ainsi, la différence de θ proviendrait du fait que les SAMs constituées de chaînes alcanes courtes sont plus facilement déformables que les SAMs constituées de longues chaînes, rigidifiées par davantage de liaisons de Van

der Waals [248].

6.3.2 Caractérisation électrique des SAMs d'alcanethiol sur cobalt

6.3.2.1 Atténuation du courant tunnel à travers les alcanethiols sur cobalt

La caractérisation électrique locale par spectroscopie I-V a été réalisée pour les deux échantillons. Contrairement au balayage en C-AFM, des balayages élargis de la zone où la spectroscopie I-V a été réalisée ne présentent pas de dommages apparents, l'imagerie étant cependant de qualité similaire à la figure 50. La distribution statistique du logarithme du courant des I-Vs à -1,0 V et +1,0 V est centrée respectivement sur -7,96 ($\sigma=1,06$) et -7,96 ($\sigma=1,00$) pour Co-C₈S (Figure 51, [A-C]) et -9,24 ($\sigma=0,55$) et -9,55 ($\sigma=0,57$) pour Co-C₁₈S (Figure 51, [D-E]), soit un écart d'un ratio 19 et 39 à -1,0 V et + 1,0 V entre les deux SAMs.

À partir de la moyenne géométrique (4.1), $I_m(V)$, des N I-Vs, $I_i(V)$, collectés pour C₈S et C₁₈S (Figure 52, [A]), la résistance à basse tension a été calculée à partir d'une régression linéaire sur $I_m(V)$ pour chaque polarité pour C₈S (Figure 52, [B, C]) et C₁₈S (Figure 52, [D, E]) ($|V| < 0,09$ V). Un ratio ca. 50 entre les résistances à basse tension de C₈S et C₁₈S a été extrait, avec $R=0,25$ G Ω pour C₈S et une résistance à basse tension de 12 et 14 G Ω à tension négative et positive pour C₁₈S, respectivement.

$$I_m(V) = \frac{V}{|V|} 10^{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \log(I_i(V))} \quad (4.1)$$

Ramené au facteur de décroissance de l'intensité du courant tunnel par atome de carbone de la chaîne alcane, β exprimé en /C, calculé à partir de l'équation 4.2 où R_0 est la résistance de contact et n_c le nombre de carbones dans la chaîne alcane, le ratio 50 entre les résistances des jonctions Co-C₈S/Pt et Co-C₁₈S/Pt conduit à $\beta=0,4$ /C (ou 3,3 nm⁻¹, à partir des longueurs des alcanes calculées avec MOPAC).

$$R = R_0 e^{\beta n_c} \quad (4.2)$$

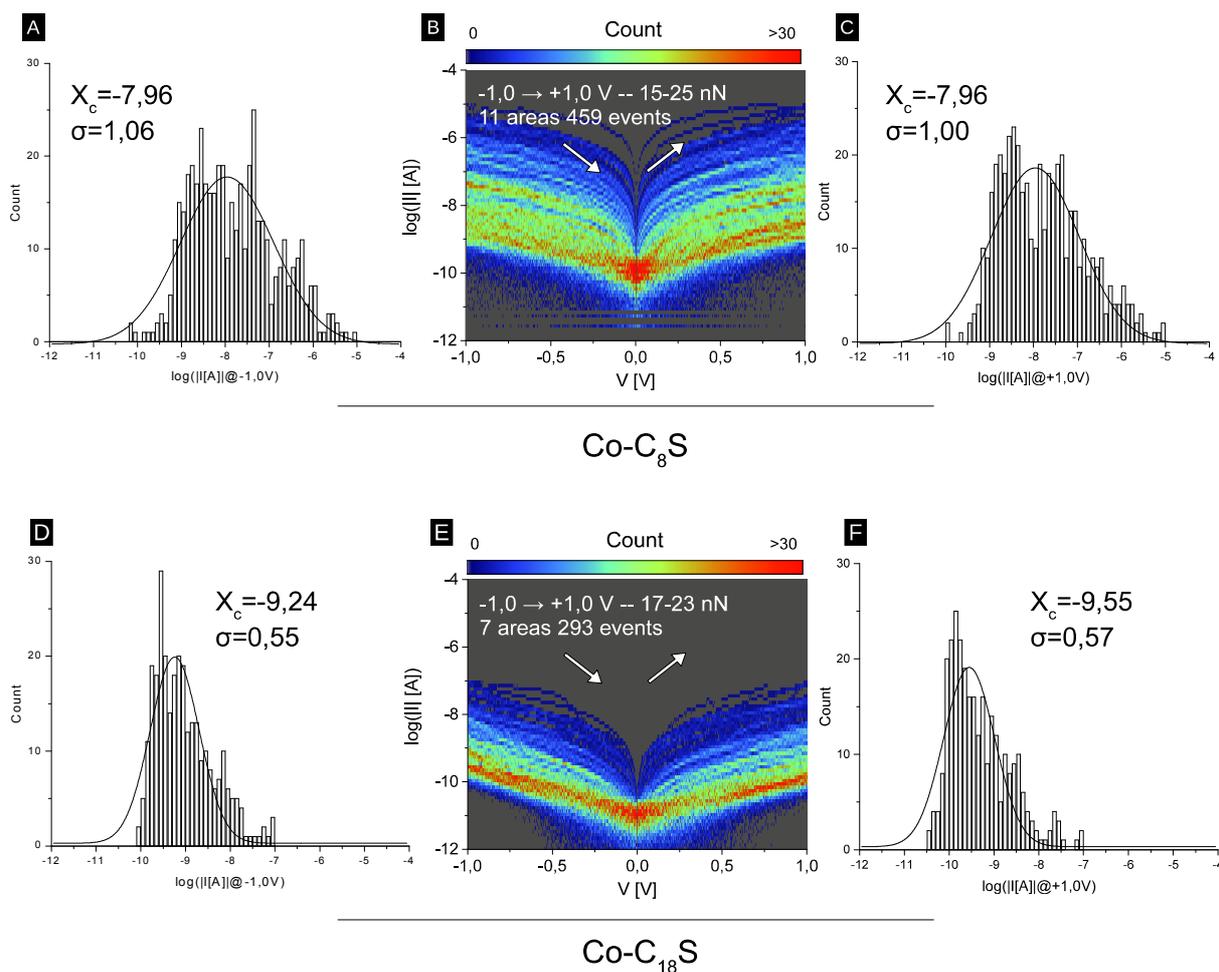


Figure 51: [A, C] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I [A]|@-1,0 V)$, de $\log(|I [A]|@+1,0 V)$, [B] : Histogramme de $\log(|I(V) [A]|)$, pour Co-C₈S. [D, F] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I [A]|@-1,0 V)$, de $\log(|I [A]|@+1,0 V)$, [E] : Histogramme de $\log(|I(V) [A]|)$, pour Co-C₁₈S.

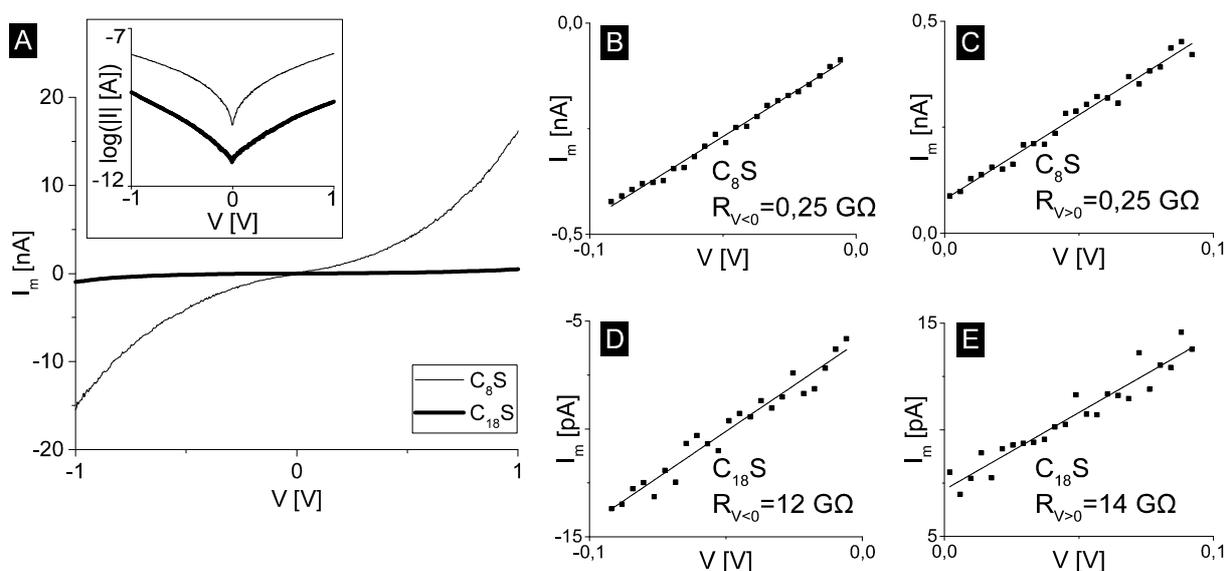


Figure 52: [A] : Moyenne géométrique des spectres I-Vs, encart : moyenne des logarithme des spectres I-Vs, pour Co-C₈S (trait fin) et Co-C₁₈S (trait épais). Régression linéaire de $I_m(V)$ à basse tension, pour Co-C₈S [B] : $V < 0$, [C] : $V > 0$, pour Co-C₁₈S [D] : $V < 0$, [E] : $V > 0$.

Cette valeur de β est faible comparée aux valeurs obtenues pour des chaînes alcanes, greffées sur différents matériaux et caractérisées électriquement selon différentes techniques, typiquement comprises entre 0,8 et 1,2 /C [249]. En limitant notre comparaison avec la littérature aux SAMs d'alcanethiols où β a été déterminé par C-AFM où la pointe est en contact direct avec la SAM, il apparaît que l'effet de la force d'appui F sur β est sujet à controverse. Il convient de noter que tous les travaux cités ci-après portent sur des alcanethiols greffés sur Au. Selon Wold et Frisbie [250], β demeure constant avec F , passant de seulement 1,08 /C pour 2 nN à 0,91 /C à 20 nN. En opposition, Cui *et al.* [88] rapportent une augmentation de β avec F de 0,8 /C pour 4,5 nN à 1,2 /C pour 14 nN. Les auteurs attribuent l'augmentation de β à la meilleure compression des SAMs les plus minces, où l'effet tunnel entre les chaînes est rendu plus difficile. Au contraire, Song *et al.* [77] observent un facteur de décroissance du courant avec le nombre de méthyles diminuant avec F jusque 30 nN [77] et montrent l'accord de leurs mesures avec le modèle de Yamamoto et Waldeck [76] où l'évolution du courant avec θ , dépendant de F , résulte de la contribution d'un β à travers les liaisons et d'un β entre les chaînes. De même, Smaali *et al.* [251]

rapportent la diminution de β avec F , de *ca.* 0,9 /C pour 4 nN à 0,2 /C pour 30 nN pour des alcanethiols greffés sur des nanoplots d'or où la surface de contact est indépendante de F . Il est proposé que F modifie le travail de sortie de la *bottom electrode* par rotation de la liaison Au-S, translatant alors la HOMO vers de plus hautes énergies et diminuant la hauteur de barrière tunnel pour les trous. Si la valeur de β calculée ici à 20 nN est proche de ces derniers travaux, néanmoins, au vu des épaisseurs de SAMs mesurées sous contrainte à 20-30 nN, l'angle formé entre les molécules et la normale à la surface demeure faible. Cependant, l'influence de la rotation de la liaison Co-S sur la structure énergétique des barrières tunnel demeure indéterminée.

6.3.2.2 Analyse TVS et comparaison avec le système thiol-or

De plus, contrairement à cette dernière étude, où Smaali *et al.* rapportent des V_T plus élevés pour des alcanes plus longs, l'analyse par TVS des spectres I-Vs montre des valeurs de V_T *ca.* 0,7 V, (Figure 53, [A-D]), indépendamment de la longueur de la chaîne carbonée, tel que rapporté par Beebe *et al.* [101] par C-AFM pour des jonctions Au-C_nS/Au et par Ricœur *et al.* [228] selon la même méthode, pour F *ca.* 20 nN, où V_T est de l'ordre de 1,2 V. Si Ricœur *et al.* rapportent que la tension de transition est indépendante de F pour C₁₂S jusque 40 nN, Wang *et al.* [252], pour des jonctions Au-C_nS/Pt ont au contraire observé une décroissance de V_T avec F , passant de *ca.* 0,8 V à 50 nN à *ca.* 0,5 V à 100 nN pour C₈S. Les auteurs rapportent également des V_T plus faibles et décroissant moins rapidement avec F pour des chaînes plus longues, contrairement aux travaux de Smaali *et al.* où la décroissance de V_T avec F est indépendante du nombre de méthylènes.

Dans notre cas, V_T est indépendant de n_c , à 20 nN, et les valeurs sont comparables au système Au C₈S, pour des forces de l'ordre de 80 nN d'après les travaux de Wang *et al.* ou $F=20$ nN dans l'étude de Smaali *et al.* Cela peut résulter, similairement aux faibles valeurs de β observées, d'une influence plus prononcée de la contrainte mécanique sur les hauteurs de barrière tunnel à travers la rotation de Co-S.

Comparé aux travaux de Ricœur *et al.* [228] pour des électrodes présentant une couche d'oxyde (SiO₂, Hg, Al, GaIn), présentant des V_T de l'ordre de seulement

0,4-0,2 V, où les faibles V_T sont attribués à la présence d'états d'oxyde dans le gap, les tensions de transition mesurées ici sont supérieures, en valeur absolue, et suggèrent donc une oxydation limitée du substrat.

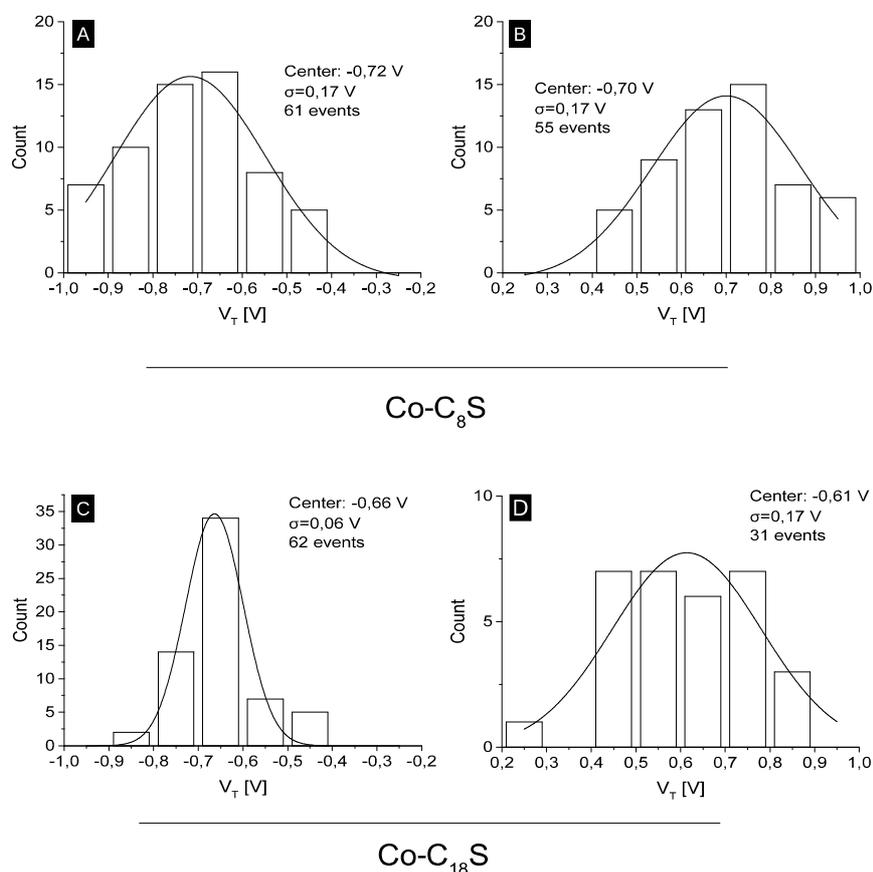


Figure 53: Distribution statistique de V_T et ajustement de courbe gaussien, pour $\text{Co-C}_8\text{S}$, [A] : $V < 0$, [B] : $V > 0$, pour $\text{Co-C}_{18}\text{S}$, [C] : $V < 0$, [D] : $V > 0$.

6.3.2.3 Caractérisation électrique à force variable

Afin d'obtenir plus d'informations sur l'effet de la contrainte mécanique sur les propriétés électriques des SAMs d'alcanethiols greffés à la surface du cobalt, la caractérisation électrique à différentes forces d'appui a été réalisée sur $\text{Co-C}_{18}\text{S}$. La force d'appui a été augmentée par palier de 10 nN, de 10 ± 3 à 100 ± 3 nN et 400 spectres I-Vs ont été enregistrés, sur une zone différente pour chaque palier de force. Seuls les spectres I-Vs distinguables du bruit ou n'atteignant pas la saturation de l'amplificateur de courant (100 nA, calibration à 10^{-8} A/V) ont été analysés. Leur nombre, noté N, pour chaque F est rapporté dans le tableau ci-après (Tableau 4). Il

convient de noter que la valeur de N rend surtout compte du nombre de spectres distinguables du bruit, le nombre de spectres I-Vs atteignant la saturation de l'amplificateur ne dépassant pas 8/400 pour $F=100$ nN. La moyenne géométrique des N I-Vs a ensuite été calculée pour chaque force. Une analyse TVS a également été réalisée pour les N spectres, où l'ajustement de courbe converge de manière satisfaisante pour N' occurrences sur la partie négative de la rampe de tension et N'' occurrences sur la partie positive, à chaque palier de 10 nN (Tableau 4).

F [nN]	N	N'	N''
10	3	2	1
20	7	1	1
30	51	7	6
40	53	11	9
50	105	18	17
60	114	16	11
70	134	36	17
80	60	10	6
90	180	51	34
100	181	47	28

Tableau 4 : Nombre de spectres I-V analysés et de V_T déterminés pour chaque force

Premièrement, il apparaît que augmenter F accroît significativement le nombre de spectres distinguables du niveau de bruit, passant de 3/400 à 181/400 lorsque F passe de 10 à 100 nN (Tableau 4), augmentant alors la fréquence des *bons contacts électriques* entre la pointe et l'échantillon. Cependant, en moyenne, le courant augmente relativement peu avec la force d'appui, passant de -0,7 à -1,8 nA et de 0,2 à 1,0 nA à -1,0 et + 1,0 V, pour F passant de 10 à 100 nN (Figure 54, [A, B]). Par comparaison avec des SAMs d'alcanethiols sur or, ces résultats pour $C_{18}S$ sur cobalt, *i.e.* l'augmentation des courants moyens d'un ratio 2,5 et 5 à -1,0 et +1,0 V entre 10 et 100 nN est en accord avec les travaux de Wold et Frisbie ayant observé une faible dépendance de la résistance à basse tension entre 10 et 70 nN ($R \propto F^{-0,83}$) pour $C_{12}S$ [250], similairement à Wang *et al.* [252], rapportant pour des C_nS ($n= 8, 10, 12$) sur or une augmentation du courant à 1,5 V inférieure à une décade pour F augmentant de 50 à 100 nN. En opposition, Song *et al.* [77] rapportent pour des C_nS ($n= 8, 12, 16$)

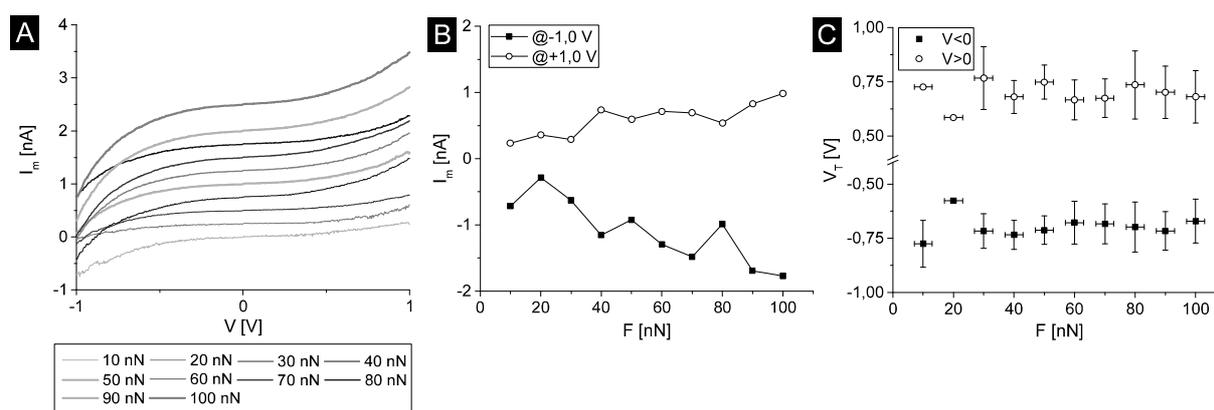


Figure 54: [A]: Moyenne géométrique des N I-Vs pour chaque palier de force, par souci de clarté un offset de 0,25 nA par pas de 10 nN a été ajouté. [B] : Moyenne géométrique du courant pour chaque palier de force, carrés pleins @-1,0 V, cercles vides : @+1,0 V, [C] : carrés pleins : moyenne des N' V_T pour la partie négative de la rampe de tension, cercles vides : moyenne des N'' V_T pour la partie positive de la rampe de tension, pour chaque palier de force.

une augmentation de plus d'un ordre de grandeur des densités de courant pour F passant de 1 à 30 nN tandis que Cui *et al.* [88] ont observé une augmentation exponentielle de *ca.* deux ordres de grandeur du courant, également pour des SAMs de C_nS ($n = 8, 10, 12$), pour F passant de <1 à 5 nN en milieu liquide. Néanmoins, pour F passant de 5 à 16 nN où l'augmentation n'est plus que de *ca.* un ordre de grandeur après un changement de régime [88], Cui et al. trouvent un accord entre leurs observations et les travaux de Wold et Frisbie [250]. Dans leur étude sur nanocristaux fonctionnalisés, Smaali et al. [251] rapportent également une augmentation du courant moyen à 0,2 V de plus d'un ordre de grandeur entre 3 et 30 nN pour C_8S , $C_{12}S$ et $C_{18}S$.

Concernant l'analyse TVS, les tensions de transitions mesurées sont constantes de 10 à 100 nN avec $|V_T|$ *ca.* 0,7 V (Figure 54, [C]). Suivant les résultats de Wang *et al.* [252] où V_T décroît de moins en moins rapidement avec F pour des alcanethiols de plus en plus longs (8, 10 et 12 carbones pour F passant de 50 à 100 nN), moins facilement déformables, et où le champ électrique augmente peu avec F , l'indépendance de V_T avec F pour l'octadécane-thiol pouvait être attendue. Ainsi, les faibles valeurs de V_T obtenues pour les SAMs d'alcanethiols sur cobalt, comparées aux valeurs rapportées pour des SAMs d'alcanethiols greffées sur or, résulteraient

non pas de l'effet de la force mais des jonctions Co-alcanethiol/Pt ayant des barrières tunnel moins hautes lorsque Co remplace Au, dans le cas des alcanethiols.

6.4 Conclusions générales du chapitre

Une étude par C-AFM des surfaces de Co_{ap} , $\text{Co-C}_8\text{S}$ et $\text{Co-C}_{18}\text{S}$, préparées, transférées et caractérisées sous atmosphère contrôlée a été menée. Il apparaît que dans le cas du Co non-fonctionnalisé, le protocole de transfert ne protège pas efficacement la surface très réactive de l'oxydation : la passivation de Co est suggérée par la non-linéarité des caractéristiques courant-tension et d'un phénomène de *switch-OFF* accompagné d'une déformation de la surface après un premier balayage, pouvant être attribué à la migration de lacunes d'oxygène ou de piégeage de charges dans l'oxyde natif. Au contraire, lorsque l'échantillon est fonctionnalisé par une SAM d'alcanethiols, l'imagerie par C-AFM révèle la création de défauts conducteurs dans la couche sous l'action de la pointe. Le *switch-OFF* et l'expansion de la surface ne sont pas observés, suggérant la protection du substrat de l'eau et de l'oxygène résiduels par la SAM. La profondeur des défauts coïncide avec la longueur de la molécule et la spectroscopie I-V est en accord avec des résultats sur le système thiol-or.

Chapitre VII : Greffage et caractérisation de SAMs d'AzBT sur Cobalt

Ce chapitre traite de la fonctionnalisation de surfaces de cobalt par un dérivé d'azobenzène, l'azobenzène-bithiophène (AzBT). Cette molécule a déjà été extensivement étudiée et montre des ratios de photo-commutation ON/OFF de plusieurs ordres de grandeur sur la conductance de jonctions où elle est incorporée [139,148]. Après une revue de la littérature portant sur la commutation de résistance des dérivés d'azobenzène dans des jonctions moléculaires, la procédure de greffage sur cobalt et la caractérisation structurale des SAMs ainsi formées par *nanoshaving* et ellipsométrie sont rapportées. Les propriétés électriques de jonctions où la *top electrode* est une pointe AFM de platine iridié Co-AzBT/PtIr, et Au-AzBT/PtIr comme système de référence ont ensuite été comparées par C-AFM. Les propriétés de photo-isomérisation d'AzBT en SAM accompagnées d'une commutation de résistance électrique ont ensuite été explorées, toujours par C-AFM et ellipsométrie au cours de cycles d'irradiation UV/Vis. L'interprétation du phénomène est ensuite discutée et comparée avec la littérature existante sur les dérivés d'azobenzène.

7.1 Commutation de résistance des dérivés d'azobenzène

7.1.1 Isomères des dérivés d'azobenzène

7.1.1.1 Photoisomérisation du groupe azobenzène

Le groupe azobenzène ($C_6H_5-N=N-C_6H_5$) est composé de deux cycles benzéniques reliés par une double liaison entre deux atomes d'azote. Ce groupe possède deux isomères : le *trans*-azobenzène (Figure 55, [A]) et le *cis*-azobenzène (Figure 55, [B]). La découverte des propriétés de photoisomérisation de l'azobenzène remonte à 1937 avec les travaux de Hartley [253]. Le phénomène de photoisomérisation du groupement azobenzène a été depuis largement étudié et de nombreux dérivés d'azobenzène ont été synthétisés (désignés ici, en général, par AZs et dont les isomères *trans* et *cis* sont respectivement notés *trans*-AZ et *cis*-AZ).

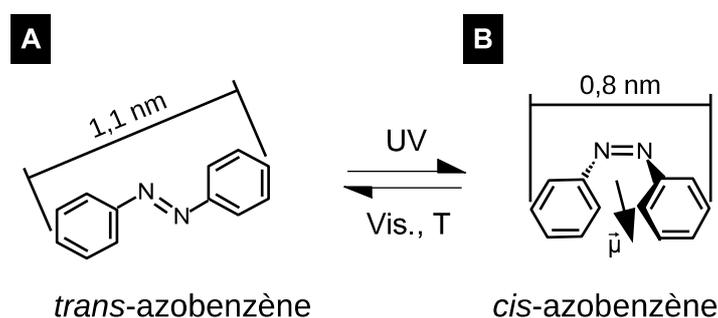


Figure 55: Représentation schématique du groupe azobenzène, [A] : dans la forme *trans*, [B] : dans la forme *cis*.

En général, la transformation de *trans*-AZ à *cis*-AZ a lieu après irradiation dans l'UV et la réaction inverse après irradiation dans le domaine visible, ou thermiquement dans l'obscurité, *cis*-AZ étant métastable [254]. La réaction *cis*-AZ \rightarrow *trans*-AZ thermiquement induite a cependant lieu sur des échelles de temps plus longues que la photo-isomérisation [254], dépendantes de l'environnement de la molécule [255]. Les réactions d'isomérisation des AZs peuvent être suivies par spectrophotométrie UV-Visible, l'isomère *trans*-AZ absorbant davantage dans l'UV que *cis*-AZ, et inversement pour le domaine visible, [254]. La réaction de

photoisomérisation est réversible et l'endurance d'AZs sur un grand nombre de cycles a été démontré en solution, e.g. pour l'AZ dihydrodibenzodiazocine par Siewertsen *et al.* [256].

7.1.1.2 Propriétés des isomères du groupe azobenzène

Concernant les propriétés des isomères *trans* et *cis* de l'azobenzène, la forme *trans* est apolaire, contrairement à la forme *cis* portant un moment dipolaire $\vec{\mu}$ de ca. 3 D [253], orienté presque perpendiculairement à la liaison N=N (calcul MOPAC avec PM3 (Figure 55, [B])). De plus, contrairement aux diaryléthènes, les photoisomères sont de géométrie radicalement différente. L'isomère *trans* est planaire et mesure 1,1 nm tandis que la forme *cis* est non-planaire et mesure 0,8 nm (calcul MOPAC avec PM3). Ainsi, l'isomérisation des dérivés d'azobenzène dans des assemblages supra-moléculaires nécessite de réduire l'encombrement stérique afin de permettre la photoisomérisation. Malgré cette contrainte, la photoisomérisation de dérivés d'azobenzène dans un espace réduit a été de nombreuses fois mise en évidence et employée afin de réaliser, par exemple, des films de polymères photo-sensibles pour le stockage optique de l'information [257] ou des cristaux moléculaires possédant des propriétés photo-mécaniques [258]. L'emploi de SAMs d'AZs a permis de réaliser des surfaces photo-sensibles sur de nombreux matériaux, adaptant leurs propriétés en réponse à l'irradiation, e.g. absorbance optique, hydrophobie, réactivité chimique [259].

7.1.2 Jonctions moléculaires incluant des dérivés d'azobenzène

7.1.2.1 Modélisation de jonctions moléculaires incluant des AZs

Les AZs sont également employés en électronique moléculaire pour former des jonctions moléculaires photo-commutables. En effet, suivant les travaux de modélisation de Zhang *et al.* [260], compte tenu de la non-planéité de l'isomère *cis*, il est attendu que cette forme soit moins favorable au passage par effet tunnel des électrons entre deux électrodes que l'état *trans*. La forme *cis* serait alors associée à l'état de basse conductance et la forme *trans* à l'état de haute conductance. Les auteurs ont étudié un AZ dithiolé chimiquement lié à deux électrodes d'or adaptant

leur espacement aux géométries *trans* et *cis* de la molécule et prédisent une réduction de deux ordres de grandeur de la conductance à tension nulle dans l'état *cis*. Cependant, comme il le sera discuté plus tard, expérimentalement, l'association de la forme *cis* à l'état OFF et de la forme *trans* à l'état ON de jonctions moléculaires incluant des AZs n'est pas une règle générale. En effet, au vu de la variabilité de géométrie de telles jonctions (Figure 56, [A, C]), et des changements de conformation de la molécule après irradiation (Figure 56, [B, D]), l'interprétation de la commutation de résistance est parfois difficile. Face aux contradictions apparentes des études expérimentales au regard du critère de planéité du groupe azobenzène, Osella *et al.* [261] ont mené une étude théorique sur la conductivité de jonctions verticales incluant d'autres AZs entre des électrodes d'or, dans différentes géométries. Leurs travaux montrent des courants plus élevés dans l'état *trans* que dans l'état *cis* lorsque la molécule est chimisorbée aux deux électrodes, en accord avec Zhang *et al.*, avec cependant des ratios ON/OFF inférieurs à 100 et décroissant avec la tension appliquée jusqu'à intervertir les états ON/OFF aux alentours de $\pm 1,2$ V. En outre, lorsque AZ n'est chimisorbée qu'à la *bottom electrode*, le ratio maximum est de *ca.* 3. De plus, dans cette dernière configuration, l'état *cis* peut être plus conducteur que l'état *trans* (ratios de courant *ca.* 10) si la partie supérieure de la molécule est parallèle à la *top electrode* dans l'état *cis*-AZ, rendant ainsi compte des résultats expérimentaux disparates.

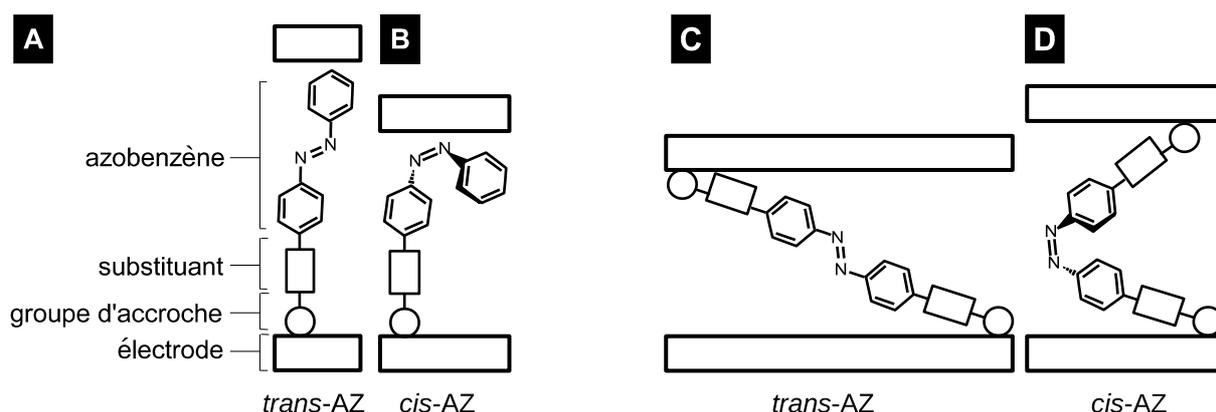


Figure 56: Représentation schématique de jonctions moléculaires, où les électrodes sont supposées mobiles, incluant des AZs : [A] : un AZ asymétrique chimiquement lié à une électrode dans la forme *trans*, [B] : dans la forme *cis*, [C] : un AZ symétrique chimiquement lié aux deux électrodes dans la forme *trans*, [D] : dans la forme *cis*.

7.1.2.2 Jonctions moléculaires incluant des AZs en *test bed*

La caractérisation électrique de jonctions moléculaires photo-commutables incluant des AZs montre en effet que l'attribution des états ON et OFF aux conformations de la molécule dépend du système étudié et de la méthode de caractérisation.

Dans le cas des AZs, peu de travaux ont été réalisés dans des systèmes se rapprochant des jonctions modélisées, *i.e.* M-BJ ou STM-BJ. Kim *et al.* [262] se sont cependant penchés sur l'étude par M-BJ d'un AZ dithiolé entre deux électrodes d'or et rapportent une augmentation de la conductance d'un ratio *ca.* 3 entre les formes *cis* (ON) et *trans* (OFF) photoisomérisées *ex-situ*. La commutation est associée à une barrière tunnel plus élevée dans ce dernier état selon l'ajustement de courbe des spectres I-Vs, en accord avec la modélisation de leur système.

Toujours à l'échelle de la molécule unique, dans le cas d'AZs, possédant de courts substituants tert-butyle, physisorbés sur une surface et organisés en réseau, un contraste entre *trans* et *cis* en STM-CCM après irradiation a été plusieurs fois rapporté. À Berkeley, les travaux de Comstock *et al.* [263–265], Levy *et al.* [266] et Cho *et al.* [267] sur des substrats Au (111) se concentrent sur l'apparition de points chauds en STM-CCM dans le réseau de molécules après irradiation UV, associés à l'isomère *cis* dont l'un des cycles benzéniques est soulevé de la surface (Figure 57, [A]). Cependant, la capacité des AZs à photo-commuter dans de tels assemblages dépend de la position des substituants [263,267] et de l'organisation du réseau [266]. De la même manière, Xu et Wan [268] ont observé par STM en milieu liquide l'apparition de points brillants après irradiation UV, attribués à la transformation *trans* → *cis* aux bords des domaines d'un réseau d'AZs comportant des couronnes d'éther assemblé sur Au (111).

Au contraire, pour des SAMs d'AZs, le contraste de hauteur apparente entre *cis* et *trans* est inversé (Figure 57, [B]). Yasuda *et al.* [269] ont montré par imagerie STM en mode courant constant pour un AZ greffé sur or inclus dans une SAM de C₁₂S que l'état *trans* présentait une hauteur apparente plus élevée que l'état *cis* au cours de trois cycles d'irradiation UV/Vis. Également pour des SAMs mixtes d'AZ et de C₁₀S sur or, Kumar *et al.* [270] ont observé la commutation réversible du dérivé d'azobenzène où la forme *trans* apparaît plus haute que la forme *cis*. Similairement, à plus grande échelle, pour des SAMs d'AZ thiolé non-mixtes greffées sur or, Micheletto *et al.* [271] ont observé une variation de hauteur négative en STM sur ca. $2 \cdot 10^3 \text{ nm}^2$ après isomérisation *trans* → *cis* de l'AZ provoquée par l'exaltation du champ optique dans l'UV sous la pointe. Également pour des SAMs d'AZ thiolé sur Au, Pace *et al.* [272] ont observé en STM la photo-isomérisation *trans* → *cis* coopérative de larges domaines de la SAM, ca. 100 molécules, où l'isomère *trans* apparaît plus haut que l'isomère *cis*. Néanmoins, comme souligné par Kumar *et al.* [270], l'imagerie STM-CCM résultant des contributions de la hauteur réelle de la molécule, de sa LDOS, et l'énergie de l'orbitale moléculaire contribuant au transport, l'attribution d'un état ON et d'un état OFF à chaque photo-isomère est ambiguë.

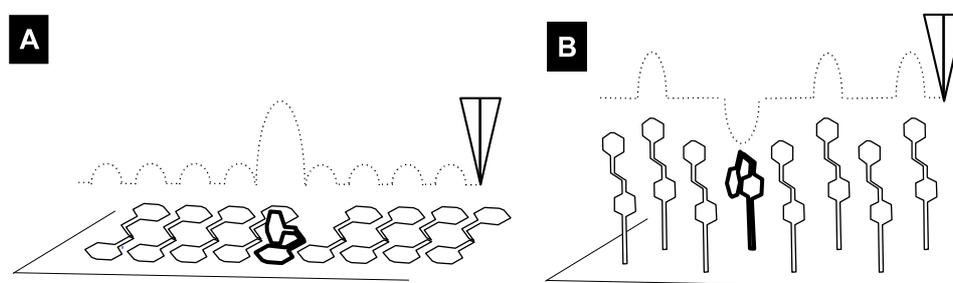


Figure 57: Représentation schématique de l'imagerie par STM en mode courant constant, [A] : d'un AZ organisé en réseau où les molécules sont à plat sur la surface, [B] : d'une SAM d'Az. Trait fin : *trans*-AZ, trait épais : *cis*-AZ, en pointillé : topographie.

Toujours par microscopie à sonde locale, d'autres groupes se sont penchés sur l'étude de SAMs d'AZ par C-AFM où, contrairement au STM-CCM, la topographie et le courant à travers la SAM ne sont pas interdépendants dans la boucle de rétroaction du microscope. Pour des SAMs d'AZ thiolé sur or, Mativetsky *et al.* [273]

rapportent une réduction d'un facteur 30 de la résistance à basse tension après irradiation UV, attribué à une largeur de barrière tunnel réduite dans l'état *cis*, causée par la diminution d'épaisseur de la SAM lors de l'isomérisation *cis* → *trans* (Figure 56, [A, B]). Également pour des SAMs d'AZ thiolé greffées sur or, Smaali *et al.* [148] attribuent après irradiation UV puis Vis. les formes *cis* et *trans* respectivement aux états ON et OFF, avec le support de la modélisation du système. Les auteurs rapportent des ratios de courant à $\pm 1,5$ V supérieurs à 10^3 et des réductions de V_T de l'ordre de 0,5 V. Leurs travaux montrent également que la SAM de l'AZ étudié, dans l'état initial avant irradiation forme des SAMs mixtes *cis/trans* de conductivité, hydrophobie et épaisseur mesurée par ellipsométrie intermédiaires par rapport au système après irradiation UV ou visible.

En opposition, le dérivé d'azobenzène étudié en SAMs sur or par Cho *et al.* [274] montre par C-AFM une augmentation de la résistance après irradiation UV, réversible après irradiation Vis., et reproductible sur deux cycles avec des ratios de résistance *ca.* 1,5. Les auteurs montrent également que l'état OFF présente des fluctuations de résistance plus importantes que l'état ON, pouvant être associées à un désordre plus important dans la SAM, constituée de *trans*-AZ et de *cis*-AZ. Pour des SAMs mixtes d'un dérivé d'azobenzène, parmi trois AZs différant par leur groupe terminal, et de sulfanylundécaneol (HS-(CH₂)₁₁-OH) greffées sur or, Ely *et al.* [275] ont observé par C-AFM avec une pointe d'or la commutation réversible du système après irradiation UV et Vis. Les auteurs rapportent également des courants plus élevés dans l'état *trans* que dans l'état *cis* et attribuent la forme *trans* à l'état ON grâce à une meilleure délocalisation des orbitales moléculaires de par sa planéité. Pour les trois AZ étudiés, les ratios de courant maximums sont de *ca.* 15, 20 et 10 pour des SAMs dont l'AZ est terminé par un groupe azobenzène-thiol, un azobenzène-thiol protégé par un acétyle et un azobenzène respectivement.

Également pour des SAMs mixtes d'AZ sur or, les travaux de Margapoti *et al.* [276,277] se sont concentrés sur l'étude d'hétérojonctions Au-SAM mixte/matériaux 2D caractérisés par C-AFM. Pour une SAMs mixte d'AZ thiolé et de mercaptohexanol (HS-(CH₂)₆-OH) sur or recouverte par du graphène [276], les niveaux de courant sont jusque *ca.* deux ordres de grandeur plus élevés après irradiation UV dans l'état *cis*-AZ (contre seulement *ca.* 10 sans graphène) et le phénomène est partiellement

réversible après irradiation Vis. De surcroît, dans l'état *cis*, les interactions entre la SAM et le graphène sont accrues, permettant l'observation d'oscillations de résonance dans les spectres I-Vs résultant de la modification locale du graphène. Dans un système similaire où le graphène est remplacé par MoS₂ [277], l'hétérostructure présente des propriétés de rectification avec des ratios $I_{(V>0)}/I_{(V<0)}$ jusque 10⁴ pour *trans*-AZ tandis que les I-Vs sont symétriques pour *cis*-AZ avec des ratios de courant ON/OFF à tension positive de 1,5 décades. Les auteurs montrent également une réversibilité partielle du phénomène après irradiation dans le domaine visible.

Dans des jonctions à plus grande échelle, Ferri *et al.* [278] ont étudié une SAM d'AZ thiolé sur or contactée électriquement au moyen d'une HDME recouverte de C₁₂S et rapportent la commutation réversible du système avec des ratios ON/OFF de 1,4 décades entre les états *cis* (ON) et *trans* (OFF). Les auteurs attribuent la meilleure conductivité de l'état *cis* à une diminution de la largeur de la barrière tunnel. Toujours avec une *top electrode* liquide, Lenfant *et al.* [279] rapportent la photo-commutation de SAMs de dérivés d'azobenzène sur or sous une électrode d'e-GalIn. Néanmoins, l'AZ étudié dans ces travaux consiste en une chaîne d'oligothiophènes où le groupe azobenzène est lié parallèlement à celle-ci. L'isomérisation *trans* → *cis* augmentant alors l'angle de torsion de la chaîne et diminuant la conjugaison électronique du système, conduisant à une diminution des niveaux de courant d'un ratio ca. 3-10. Cependant, les auteurs ont également observé davantage de courant dans l'état *cis* que dans l'état *trans*, attribué, avec le support d'une étude théorique, à la variabilité des SAMs formées et au grand nombre de degrés de liberté du système.

En dehors d'AZs physisorbés ou chemisorbés sur des surfaces d'or, quelques travaux se sont penchés sur l'emploi de substrats semi-conducteurs. Pechenezhskiy *et al.* [280] ont étudié par STM la photo-commutation d'AZ possédant des substituants tert-butyl organisés en réseau sur GaAs (110) et ont observé l'apparition de lobes brillants à l'endroit de défauts dans l'assemblage associés à l'isomère *cis* après irradiation UV. Sur Si hydrogéné dopé n, Wen *et al.* [281] rapportent le greffage d'AZ en SAM par une liaison Si-O où la caractérisation du système par spectroscopie I-V en STM montre une réduction des niveaux de courant dans l'état *cis* après

irradiation UV. Dans un système similaire, pour un AZ greffé sur n-Si:H par une liaison Si-C, Zhang *et al.* [282] rapportent une diminution des niveaux de courants dans l'état *cis* d'un ratio 6 lors de la caractérisation par C-AFM.

7.1.2.3 Jonctions moléculaires incluant des AZs dans des dispositifs intégrés

Les jonctions moléculaires à base de dérivés d'azobenzène ont également été employées dans des composants possédant des fonctions de photo-commutation. Dans un réseau de nanoparticules d'or fonctionnalisées par un AZ déposées dans des gaps nanométriques (30-100 nm), Viero *et al.* [139] ont mesuré des ratios ON (*cis*)/OFF (*trans*) moyens de 30 et jusque 620 sur plusieurs cycles d'irradiation. L'AZ utilisé étant cependant le même que dans les travaux de Smaali *et al.* [148] avec des ratios ON (*cis*)/OFF (*trans*) *ca.* 10^3 en C-AFM, les auteurs attribuent à partir de simulations en dynamique moléculaire la diminution du ratio dans cette configuration à l'inter-digitation entre les molécules reliant les Au NPs dans l'état *trans*. Également dans des structures horizontales, Faramarzi *et al.* [283] ont piégé des microsphères de silice métallisées par une couche de nickel puis d'or dans des gaps entre deux électrodes de nickel recouvertes d'or. Dans un ce dispositif, un AZ thiolé est greffé sur Au sur la microsphère ainsi que sur les électrodes, formant ainsi des jonctions Au-Az//Az-Au-Az//Az-Au. Les auteurs rapportent la photo-commutation réversible du système sur plusieurs dizaines de cycles où la forme *trans* est associée à l'état OFF et la forme *cis* à l'état ON avec des ratios de résistance ON/OFF compris entre 1,1 et 3. Dans des composants cette fois verticaux, Kim *et al.* [284] ont fabriqué des jonctions Au-AZ/PEDOT:PSS/Au, où la photoisomérisation a lieu avant la fabrication de la *top electrode*, avec des ratios de *ca.* 3 entre l'état *cis* (ON) et *trans* (OFF) à 1 V. Les auteurs attribuent la meilleure conductivité dans l'état *cis*-AZ à une largeur réduite de barrière tunnel par rapport à l'état *trans*-AZ, la TVS donnant des résultats similaires dans les deux conformations. Dans des jonctions incluant une SAM Au//Gr-AZ//Gr//Au sur substrats flexibles, Seo *et al.* [285] sont parvenus à irradier l'AZ *in situ* et rapportent des ratios de courant ON (*cis*) /OFF (*trans*) *ca.* 10 sur 50 cycles UV/Vis et attribuent la meilleure conductivité de l'état *cis* à une distance plus courte entre les électrodes dans cette conformation. Dans une jonction similaire, où des

hétérostructures Gr-AZ/Gr reliant des électrodes d'or interdigitées, Döbbelin *et al.* [286] rapportent au contraire des ratios de courant ON (*trans*) /OFF (*cis*) *ca.* 1,01 au cours de plusieurs cycles UV/Vis. Les auteurs attribuent la diminution du courant dans l'état *cis* à une plus grande distance entre les feuillets de graphène si la molécule se trouve à plat sur la surface. La comparaison des travaux de Seo *et al.* et Döbbelin *et al.* illustre bien la variabilité de comportement des jonctions incluant des AZs sous irradiation, où à partir de considérations géométriques sur la structure de la SAM, l'attribution des états ON et OFF peut être renversé.

En résumé, les systèmes en électronique moléculaire à base d'AZs ont démontré des propriétés de photo-commutation de résistance attractives (ratios ON/OFF jusque *ca.* 10^3 [148]), de photo-contrôle de phénomènes physiques originaux [276,277] et promettent d'être de bons candidats pour l'opto-spintronique moléculaire [153,154]. Il apparaît néanmoins, au vu des réalisations expérimentales et des travaux théoriques, que le comportement électrique des jonctions moléculaires incluant des AZs ne peut pas être déterminé *a priori*.

7.2 Commutation de résistance d'AzBT

7.2.1 Greffage de SAMs d'AzBT sur cobalt

7.2.1.1 Isomères d'AzBT

Le dérivé d'azobenzène utilisé dans ces travaux est l'azobenzène-bithiophène (Figure 58, [A, B]). Ce composé, synthétisé dans le cadre d'une collaboration avec l'Université d'Angers [287], a montré des ratios de conductance ON/OFF élevés par C-AFM [148] en SAM greffé sur Au et dans des réseaux de nanoparticules [139]. La molécule d'AzBT se compose d'un groupe d'accroche thiol, d'un court espaceur saturé découplant l'unité photo-commutable du substrat, d'un groupe bithienyle et du groupe azobenzène terminé par un méthyle. Il est attendu que le groupe bithiophène donneur d'électrons contrebalance l'effet de l'espaceur sur la résistivité des jonctions moléculaires incluant AzBT.

Après photoisomérisation, la différence de longueur entre les isomères *trans*-

AzBT (Figure 58 [A]) (3,1) nm et *cis*-AzBT (Figure 58 [B]) (3,6 nm) est de 0,5 nm [148]. Le moment dipolaire total $\vec{\mu}$ dans la conformation *trans* est de 1,6 D, orienté presque perpendiculairement au plan des cycles thiophènes contre 4,9 D pour l'isomère *cis*-AzBT, orienté presque perpendiculairement à la liaison N=N dans le plan des cycles thiophènes (calcul MOPAC avec PM3) (Figure 58, [A,B]).

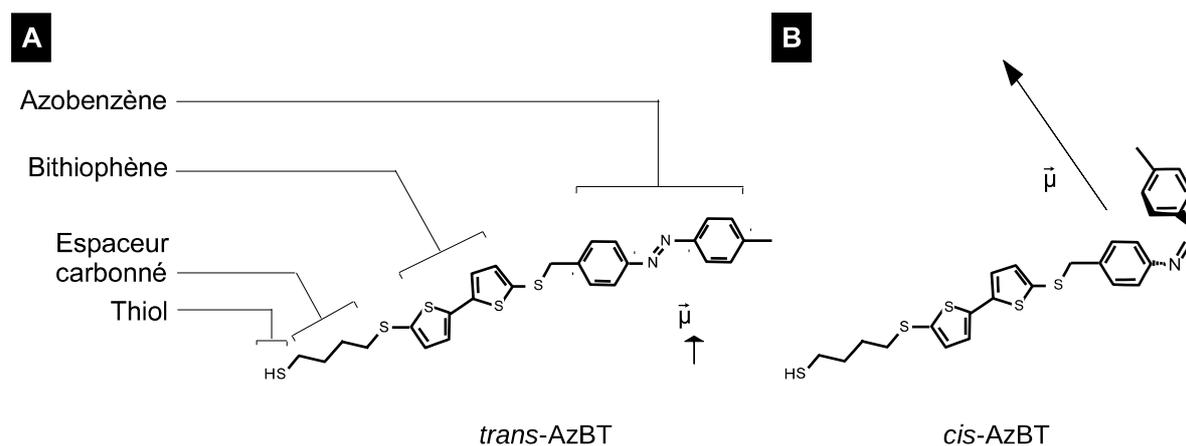


Figure 58: Représentation schématique de la molécule d'AzBT [A] : *trans*-AzBT, [B] : *cis*-AzBT.

7.2.1.2 Greffage et transfert de SAMs d'AzBT sur cobalt

La molécule d'AzBT a été greffée en SAM sur les surfaces de cobalt suivant la procédure de greffage sous atmosphère inerte décrite plus avant (6.3.1.1). Néanmoins, contrairement aux alcanethiols greffés en solution d'hexane, le solvant employé pour le greffage d'AzBT est le toluène anhydre, également stocké plusieurs jours sur tamis moléculaire, permettant une meilleure solubilité de la molécule. De plus, compte tenu des propriétés photochromiques de l'AzBT, le greffage a été réalisé dans l'obscurité. Les échantillons (10×12 mm²) ont été transférés vers le VT SPM, suivant la procédure décrite au chapitre précédent (6.2.1.2).

7.2.2 Caractérisation du greffage de SAMs d'AzBT sur cobalt

7.2.2.1 Caractérisation par *nanoshaving*

La caractérisation du greffage d'AzBT sur Co a été réalisée par *nanoshaving*. Contrairement à Co-C₈S et Co-C₁₈S, l'imagerie par C-AFM pour des valeurs de F et V similaires, ici 20 nN et 0,1 V, permet d'imager la topographie et le courant de manière

stable (Figure 59, [A, B]) sans endommager l'échantillon (Figure 59, [E, F, I, J]). L'imagerie révèle une surface relativement plane (RMS=0,62 nm) parsemée de quelques impuretés (points brillants en topographie), montrant une distribution spatialement homogène des courants, compris entre 1 et 100 nA à 0,1 V. Afin d'endommager volontairement la SAM, l'expérience a été alors répétée à quatre endroits différents de l'échantillon où une première zone, ($1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$) notée *a*, a été imagée à force d'appui F_a et tension V_a de plus en plus élevés. Le balayage a été ensuite élargi ($2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$) avec $F=20$ nN et $V=0,01$ V, permettant ainsi de n'observer en courant que les points chauds à l'endroit des défauts de la SAM. La différence entre la hauteur de la zone *a* balayée une première fois et le reste du balayage, noté *b*, a été comparé ainsi que le ratio de courants (Tableau 5). Les défauts ainsi créés sont peu profonds pour les trois premières tentatives (différence de hauteur $z_b - z_a > -0,7$ nm) et l'augmentation de courant entre les zones *a* et *b* ne dépasse pas un facteur 10.

Zone	F_a [nN]	V_a [V]	$z_b - z_a$ [nm]	I_b/I_a
1	50	0,01	0,0	2
2	100	0,01	-0,7	3
3	100	0,30	0,0	10
4	140	0,50	-1,1	37

Tableau 5 : Résumé des expériences de *nanoshaving* sur Co-AzBT.

absence du phénomène de *switch-OFF* sous l'action de la pointe suggère ainsi la protection des surfaces de cobalt de l'oxydation par les SAMs d'AzBT.

7.2.2.2 Caractérisation par ellipsométrie

À ce stade de nos travaux, nous avons été en mesure de réaliser des mesures d'épaisseur de SAM par ellipsométrie sous atmosphère inerte (atmosphère d'azote de la boîte à gants, H₂O, O₂ < 5 ppm) au moyen d'une cellule étanche (Horiba Jobin Yvon, FR). L'échantillon utilisé dans cette expérience mesure 30×15 mm². La mesure de référence de la surface de cobalt a été réalisée sur un substrat autre que l'échantillon fonctionnalisé, néanmoins préparé lors de la même évaporation.

La mesure de l'épaisseur de la SAM de l'échantillon fonctionnalisé par la molécule d'AzBT, dans l'état initial, est de 0,9±0,2 nm. Cette valeur est en accord avec la profondeur du défaut créé par *nanoshaving*, correspondant à la borne supérieure de l'incertitude de la mesure par ellipsométrie.

À partir de ces mesures, l'angle θ entre la normale à la surface et la molécule est alors compris entre 69 et 77° (calculé à partir de la longueur de la molécule dans l'état *trans*, il est cependant attendu que la SAM puisse être constituée de *trans* et de *cis*-AzBT dans l'état initial suivant les travaux de Smaali *et al.* sur Au [148]). Contrairement à C₈S et C₁₈S orientés avec un angle θ de 36 et 26 degrés respectivement, le greffage d'AzBT sur la surface de Co suivant la procédure décrite plus avant (7.2.1.2) semble conduire à la formation de SAM où les molécules d'AzBT sont presque couchées à plat sur la surface (Figure 60, [A, B]). Ce résultat est en accord avec l'optimisation du greffage de C₁₂S à la surface du cobalt par Devillers *et al.* [116], montrant par XPS et WDCA que les SAMs formées dans le toluène sont de moindre qualité par rapport aux SAMs formées en solution éthanolique, où AzBT est cependant peu soluble.

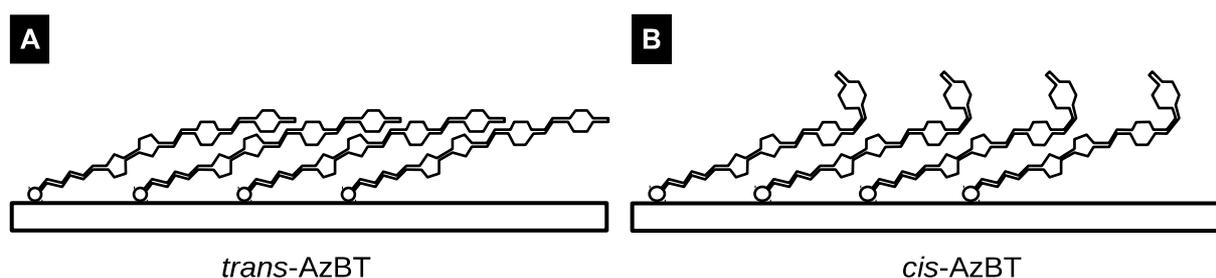


Figure 60: Représentation schématique de l'organisation de la SAM d'AzBT sur Co, pour $\theta=70^\circ$, [A] : dans l'état *trans*, [B] : dans l'état *cis*.

7.2.3 Propriétés électriques des SAMs d'AzBT

7.2.3.1 Greffage et caractérisation d'AzBT sur or pelé

Afin de comparer les propriétés électriques des SAMs d'AzBT sur cobalt avec un greffage sur or, une SAM sur or pelé (*template stripped gold*, Au^{TS}) a été réalisée dans des conditions analogues. Contrairement au cas de l'or évaporé, l'utilisation d'Au^{TS} requiert l'emploi d'un solvant compatible avec l'adhésif optique. Ainsi le greffage d'AzBT a été réalisé dans un mélange 1:1 d'éthanol et de toluène anhydres. Après un temps de greffage relativement long (44 h) sous boîte à gants, le substrat a été retiré de la solution, rincé avec du toluène sec et séché sous flux d'azote. La mesure par ellipsométrie indique une épaisseur de SAM de $3,5 \pm 0,5$ nm, où la borne inférieure de l'incertitude est en accord avec la longueur de forme *trans* d'AzBT (3,1 nm), indiquant un taux de couverture élevé de la surface d'or.

7.2.3.2 Comparaison des propriétés électriques de Co-AzBT et Au-AzBT

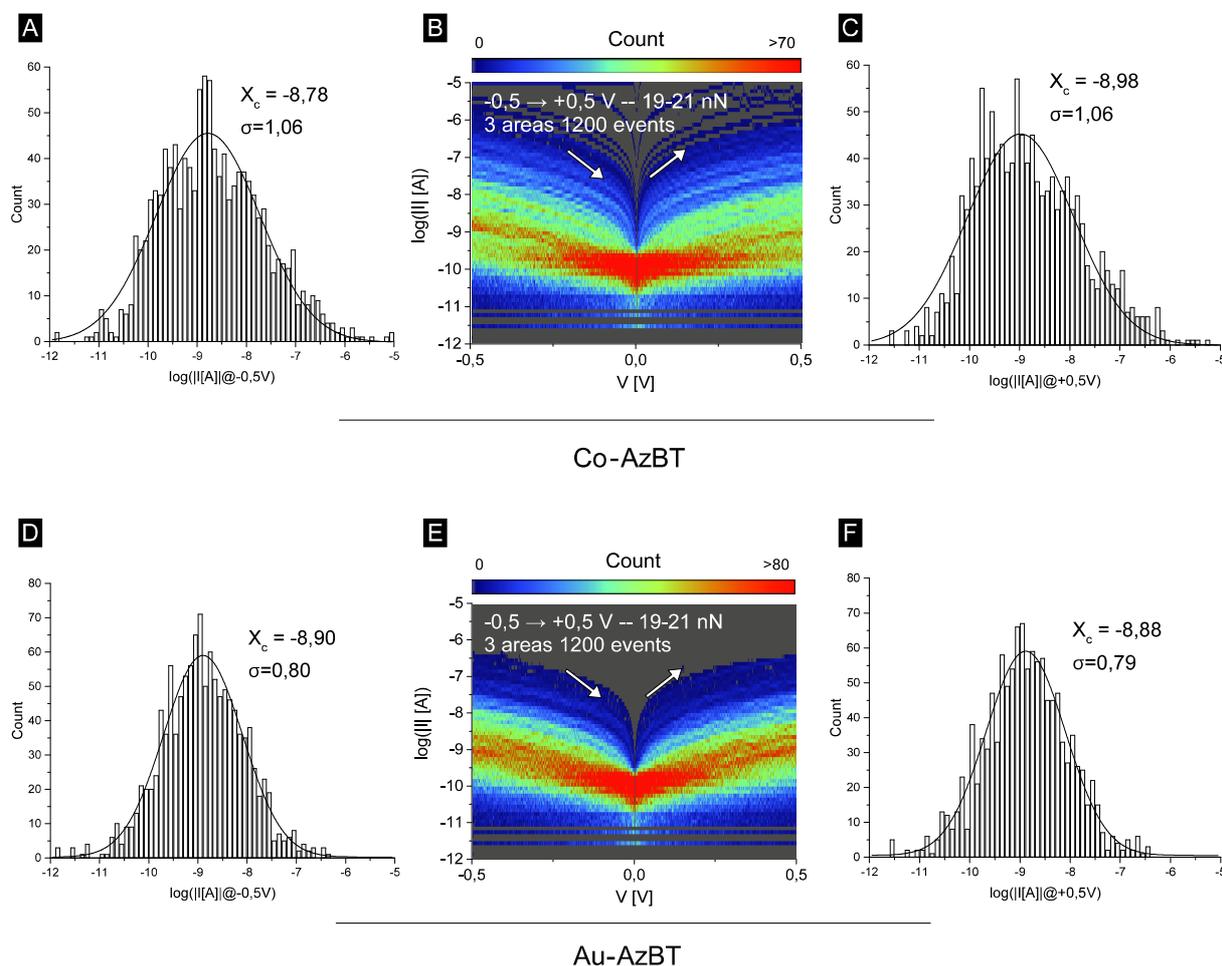


Figure 61: [A, C] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I [A]|@-0,5 V)$, de $\log(|I [A]|@+0,5 V)$, [B] : Histogramme de $\log(|I(V) [A]|)$, pour Co-AzBT. [D, F] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I [A]|@-0,5 V)$, de $\log(|I [A]|@+0,5 V)$, [E] : Histogramme de $\log(|I(V) [A]|)$, pour Au-AzBT.

La caractérisation électrique locale par spectroscopie I-V a été réalisée par C-AFM sous UHV, dans l'état initial avant irradiation pour une SAM d'AzBT greffée sur cobalt et une SAM greffée sur Au^{TS} (Au-AzBT). Malgré la différence d'organisation des molécules, *i.e.* couchées sur la surface dans une SAM peu dense pour Co-AzBT et droites dans une SAM compacte pour Au-AzBT, d'après les mesures par ellipsométrie, l'analyse statistique des spectres courant-tension montre des résultats identiques (Figure 61, [B, E]).

En effet, la distribution statistique de $\log(|I|)$ est centrée sur -8,78 ($\sigma=1,06$) à -0,5 V et sur -8,98 ($\sigma=1,06$) pour Co-AzBT (Figure 61, [A, C]) et sur -8,90 ($\sigma=0,80$) à -0,5 V et sur -8,88 ($\sigma=0,79$) pour Au-AzBT (Figure 61, [D, E]). Si les centres des distributions sont dans les deux cas centrés sur ca. 1 nA @ $\pm 0,5$ V, la dispersion des mesures est cependant plus importante pour Co-AzBT où σ est de l'ordre de 1,1 contre 0,8 pour Au-AzBT, ce phénomène pouvant être attribué à une moins bonne organisation de la SAM sur Co.

Comme indiqué et observé par Pookpanratana *et al.* [239] et rapporté par Niskala et You [240], étant donné que les travaux de sortie de Au et Co ne diffèrent que de 0,1 eV [288], remplacer une électrode de Co par Au dans une jonction moléculaire ne modifie ses caractéristiques électriques. Néanmoins, au vu des mesures d'épaisseur, la SAM greffée sur cobalt est moins dense que la SAM greffée sur or, ce qui conduit à un plus grand courant par molécule pour Co-AzBT/PtIr que pour Au-AzBT/PtIr. Le courant par molécule plus élevé peut avoir pour origine des chemins de conduction par effet tunnel entre les chaînes pour Co-AzBT où les molécules sont obliques par rapport à la surface. Ce mécanisme n'entrerait pas en jeu dans le système Au-AzBT où les molécules sont greffées perpendiculairement au substrat. En outre, si les formes *cis* et *trans* sont présentes dans l'état initial du système, le ratio *cis:trans* serait alors supposé similaire pour Co-AzBT et Au-AzBT.

En dépit de ces considérations, l'observation de niveaux de courant identiques pour les deux systèmes suggère néanmoins que les propriétés électriques du cobalt sont préservées de l'oxydation.

Il convient de noter que l'analyse des I-Vs est limitée ici à une comparaison statistique. En effet, si la rampe de tension de -0,5 à +0,5 V permet d'éviter les courts-circuits, elle ne permet pas une analyse TVS fiable au vu du faible nombre de graphes de Fowler-Nordheim présentant un point d'inflexion bien défini.

7.2.4 Propriétés électriques de Co-AzBT au cours de cycles d'irradiation

7.2.4.1 Irradiation des échantillons sous vide

Après avoir caractérisé le greffage d'AzBT sur cobalt et les propriétés électriques des SAMs formées, la réponse à l'irradiation du système a été étudiée au cours de cycles UV (365 nm) et Vis. (470 nm). Les sources utilisées sont les mêmes que lors des expériences menées sur le système LSMO-DDA. La conception du VT SPM ne permettant pas d'irradier l'échantillon *in-situ* sous UHV avec une puissance suffisante, les cycles d'irradiation ont été réalisés dans le sas, sous vide poussé ($P \text{ ca. } 10^{-6}$ mbar) préalablement purgé à l'azote. Dans cette configuration, la puissance des sources est de 7,6 et 6,0 mW/cm² pour les sources UV et Vis. respectivement. La durée de chaque irradiation a été fixée à 2 h. L'échantillon de Co-AzBT utilisé lors de ces expériences a été réalisé et transféré sous UHV suivant les procédures décrites plus avant (7.2.1.2).

7.2.4.2 Caractérisation de Co-AzBT dans l'état initial

La caractérisation des propriétés électriques de l'échantillon a dans un premier temps été réalisée avant irradiation. Les courants à $\pm 0,5$ V, entre 100 pA et 10 nA (Figure 62, [A-C]), sont du même ordre que lors des mesures réalisées précédemment pour le premier spécimen de Co-AzBT (Figure 61, [A-C]) et sur Au-AzBT (Figure 61, [D-F]). Néanmoins, la distribution statistique de $\log(|I|)$ pour le second échantillon montre une asymétrie prononcée (Figure 62, [A-C]). L'ajustement de courbe de la distribution statistique a été réalisé avec deux gaussiennes, centrées respectivement sur X_{c1} et X_{c2} dont le maximum de la somme, noté X_m , est repéré au cours des cycles d'irradiation comme la valeur de $\log(|I|)$ ayant la plus grande occurrence. Ainsi, avant irradiation les distributions de $\log(|I|)$ [A] présentent un maximum à -8,43 et -8,45 à +0,5 et -0,5 V respectivement (Figure 62, [A, C]).

7.2.4.3 Réponse du système Co-AzBT à l'irradiation UV

Après deux heures d'irradiation UV, une décroissance du courant à travers la SAM est observée (Figure 62, [D-F]). Si dans l'état initial la quasi-totalité des

spectres montrant des niveaux de courant supérieurs au bruit, seulement quelques I-Vs collectés après irradiation en sont clairement distinguables. Pour illustrer l'ampleur du phénomène, les signaux bruités ont tout de même été inclus dans l'analyse statistique. Le maximum des distributions de $\log(|I| [A])$ se trouve ainsi à -9,65 et -9,79 à - et + 0,5 V respectivement (Figure 62, [D, F]), soit légèrement supérieurs à l'amplitude du bruit (ca. 100 pA). Par comparaison avec l'état initial, les courants, au regard des valeurs de X_m , sont divisés par des ratios 16 et 21 à tension négative et positive respectivement.

7.2.4.4 Réponse du système Co-AzBT à l'irradiation dans le domaine visible

À la suite d'une irradiation dans le domaine visible, la quasi-totalité des spectres est à nouveau distinguable du bruit (Figure 62, [H]). La distribution du logarithme du courant présente un maximum pour -8,60 et -8,62 à -0,5 et +0,5 V respectivement (Figure 62, [G, I]), soit une augmentation de X_m d'un ratio 11 et 16 à tension négative et positive respectivement. En terme de niveaux de courant, le système se trouve ainsi dans un état intermédiaire entre l'état initial et après irradiation UV, indiquant une réversibilité partielle du phénomène.

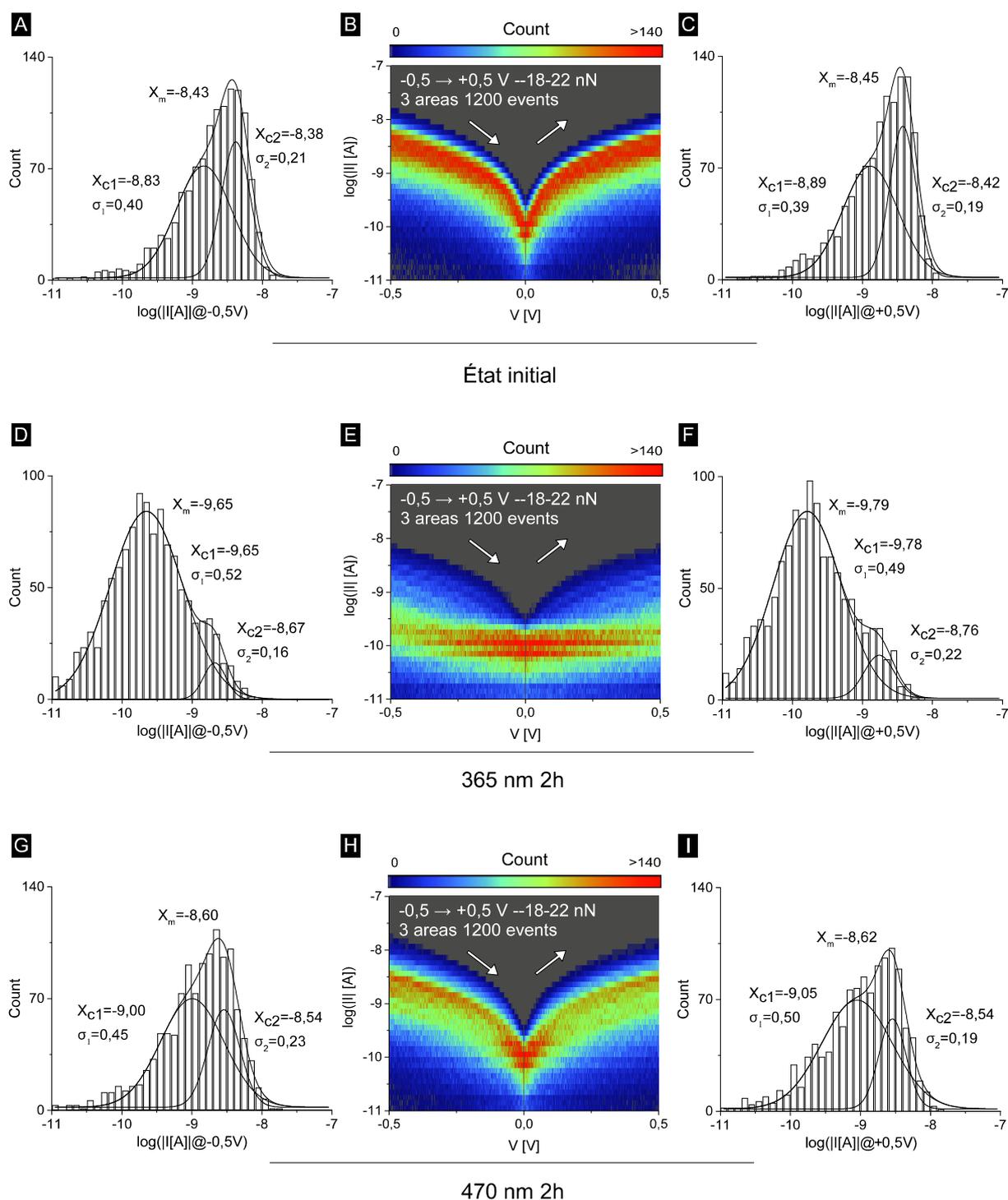


Figure 62: [A, C] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I[A]|@-0,5 V)$, de $\log(|I[A]|@+0,5 V)$, [B] : Histogramme de $\log(|I[V][A]|)$, dans l'état initial. [D, F] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I[A]|@-0,5 V)$, de $\log(|I[A]|@+0,5 V)$, [E] : Histogramme de $\log(|I[V][A]|)$, après 2h d'irradiation UV, [G, I] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I[A]|@-0,5 V)$, de $\log(|I[A]|@+0,5 V)$, [H] : Histogramme de $\log(|I[V][A]|)$, après 2h d'irradiation Vis.

Néanmoins, après irradiation dans le domaine UV puis visible, aucun changement n'est constaté au cours de deux cycles d'irradiation supplémentaires (Figure 63, [A]), le système demeurant dans cet état intermédiaire. L'hypothèse envisagée quant à la fatigue du système étant que l'encombrement stérique empêche davantage d'isomérisations, le suivi de l'épaisseur de la SAM au cours de cycles d'irradiation a été réalisé par ellipsométrie.

7.2.4.5 Mesure de l'épaisseur de SAM au cours de cycles d'irradiation

L'échantillon de Co-AzBT dont la mesure de L_{SAM} a été comparée aux expériences de *nano-shaving* a ainsi été irradié immédiatement après la mesure dans l'état initial ($L_{SAM}=0,9\pm0,2$ nm). L'irradiation a été réalisée à travers un hublot du conteneur étanche permettant les mesures par ellipsométrie sous atmosphère d'azote avec les mêmes sources optiques. La densité de puissance dans cette configuration est de $2,3$ mW/cm² et $1,7$ mW/cm² pour les source UV et visible respectivement et la durée d'irradiation fixée à 2 h.

Après irradiation UV, l'épaisseur mesurée est de $1,5\pm0,2$ nm, soit une augmentation de $0,6\pm0,4$ nm (Figure 63, [B]). Dans l'approximation où l'état initial est composé uniquement de *trans*-AzBT (Figure 60, [A]), formant un angle de 70° avec la normale à la surface, l'augmentation d'épaisseur est en accord avec une isomérisation *trans* \rightarrow *cis* où dans une telle géométrie, le pliement du groupe azobenzène (Figure 60, [B]) conduirait à une augmentation de $0,4$ nm de la hauteur de la molécule *cis*-AzBT projetée sur la normale à la surface (calcul MOPAC avec PM3).

Néanmoins, la mesure de L_{SAM} ne diminue pas après irradiation dans le domaine visible et montre des variations de l'ordre de $0,1$ nm seulement au cours d'un cycle d'irradiation supplémentaire.

7.2.4.6 Interprétation de la commutation de résistance

En mettant en parallèle les variations de courant (Figure 63, [A]) avec les variations d'épaisseur (Figure 63, [A]) au cours de cycles d'irradiation, un scénario se dégage pour interpréter la photo-commutation du système. Néanmoins, comparer ces deux expériences suppose que les deux échantillons subissent des

photoisomérisations similaires à chaque étape, *i.e.* que l'équilibre soit atteint au bout de 2 h dans les deux configurations.

Dans l'état initial, la forme *trans*-AzBT correspond à l'état ON tandis que la forme *cis* correspond à l'état OFF après irradiation UV. Si cela va à l'encontre des travaux expérimentaux et théoriques de Smaali *et al.* [148], la structure de la SAM, au vu des mesures d'épaisseur par *nano-shaving* et ellipsométrie est différente sur cobalt ou sur or. D'après la mesure par ellipsométrie, dans l'état *cis*-AzBT le cycle benzénique ne serait pas parallèle à la *top electrode*, ainsi, la diminution du courant dans une telle géométrie se rapproche de la modélisation de jonctions incorporant des AZs par Osella *et al.* où la forme *cis* est associée à l'état OFF [261].

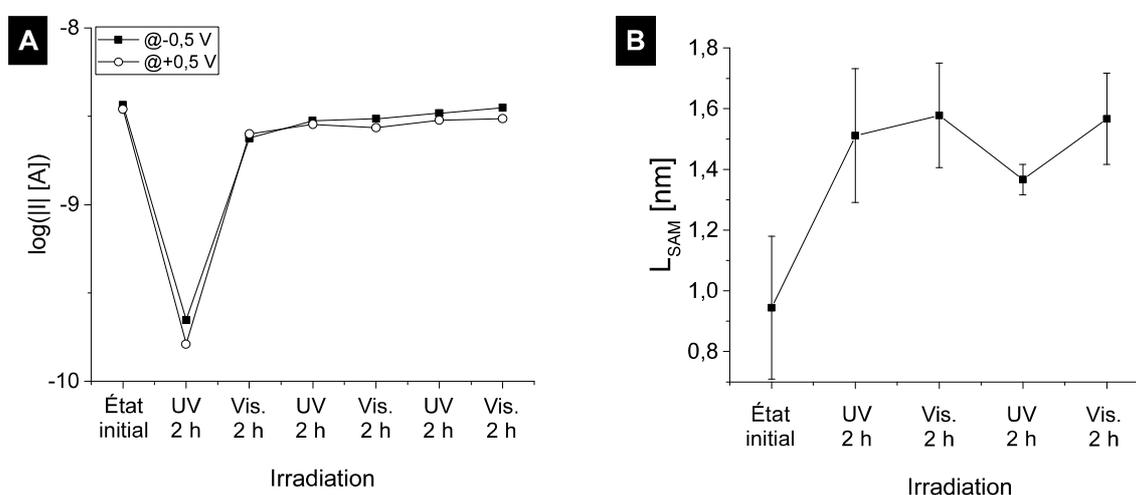


Figure 63: [A] : Maximum de la distribution statistique de $\log(|I| [A])$ repéré par X_m au cours de cycles d'irradiation, carrés pleins : @-0,5 V, cercles vides : @+0,5 V. [B] : Épaisseur de la SAM mesurée par ellipsométrie au cours de cycles d'irradiation.

Si un accord est trouvé entre la diminution du courant et l'augmentation de l'épaisseur de la SAM entre l'état initial et la première irradiation, la réversibilité partielle du phénomène, en terme de courant, n'est pas accompagnée d'une diminution de l'épaisseur de la SAM lors de la mesure par ellipsométrie. Ainsi l'augmentation du courant pourrait provenir de la contribution d'un petit nombre de molécules passant de *cis*-AzBT à *trans*-AzBT, n'ayant pas d'impact notable sur la mesure de l'épaisseur de la SAM, au vu de son incertitude. Le système serait ensuite bloqué à cause de l'encombrement stérique. D'un autre côté, le fait que l'endurance de deux échantillons, *i.e.*, après combien d'irradiations le système ne montre plus de

photochromisme, malgré une préparation identique, ne puisse être simplement comparé au-delà d'une première irradiation est également envisageable.

7.3 Conclusions générales du chapitre

En résumé de ce chapitre, le greffage de SAMs d'AzBT à la surface du cobalt a été réalisé et caractérisé par ellipsométrie et *nanoshaving*. Malgré une organisation différente que sur or, *i.e.* SAMs de *ca.* 1 nm d'épaisseur sur Co contre *ca.* 3 nm sur Au, les jonctions moléculaires ainsi formées substrat-SAM/pointe ont des propriétés électriques identiques. Au cours d'un cycle d'irradiation, le système Co-AzBT montre des ratios ON (*trans*)/OFF (*cis*) de plus d'un ordre de grandeur, en accord avec la modélisation jonctions de géométrie similaire, au vu de la valeur élevée de θ . Néanmoins le système est bloqué ici dans un état de résistance intermédiaire après irradiation dans le domaine visible. Si l'encombrement stérique est responsable du blocage, la réalisation de SAMs mixtes alcanethiol/AzBT saurait accroître l'endurance du système.

Partie IV: Méthodologie

Cette dernière partie se compose de deux courts chapitres dédiés à la méthode de caractérisation par C-AFM employée dans ces travaux. Le premier chapitre se concentre sur les aspects expérimentaux et instrumentaux ainsi que leurs problématiques, en conditions ambiantes et sous ultravide. Le second chapitre détaille le traitement des données collectées lors des expériences par C-AFM.

Chapitre VIII : Mesures par C-AFM

Ce chapitre rapporte le protocole expérimental mis en œuvre et le matériel utilisé lors des mesures par C-AFM en conditions ambiantes et sous ultravide. D'un point de vue instrumental, si dans le premier cas les mesures ont été réalisées avec des microscopes permettant d'obtenir relativement rapidement des résultats, les expériences menées sous UHV nécessitent une procédure d'optimisation, voire de modification, du système optique. Dans les deux cas, l'emploi de sondes conductrices métallisées ou métalliques est également discuté.

8.1 Mesures en conditions ambiantes

8.1.1 Microscopes utilisés

8.1.1.1 Veeco Dimension 3100

Les premières mesures par C-AFM réalisées dans le cadre de cette thèse ont été obtenues avec un microscope Veeco Dimension 3100 (Bruker, US-MA) (Figure 64, [A]) équipé d'un contrôleur Nanoscope IV (Bruker, US-MA) et d'un module C-AFM (Bruker, US-MA) possédant deux calibrations : 0,1 et 1 nA/V permettant la détection de courants allant de ca. 5 pA à 10 nA. Le système est contrôlé au moyen du logiciel Nanoscope v5.3 (Bruker, US-MA). Néanmoins, étant donné que l'amplificateur de courant du module n'est doté que de deux calibrations, un autre système a été préféré par la suite. En effet, pour des échantillons résistifs, tels que du LSMO fonctionnalisé par une SAM, le courant n'est pas détectable à basse tension, malgré l'utilisation du gain le plus élevé.

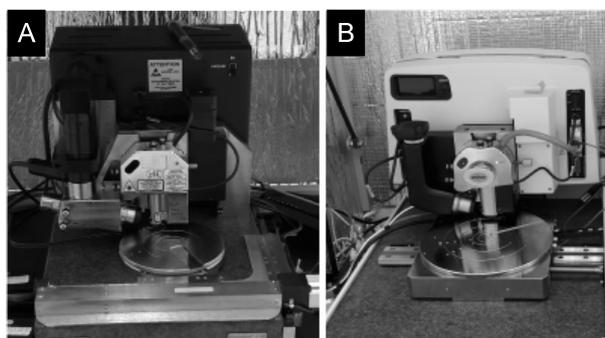


Figure 64: Photographies [A] : du système Veeco Dimension 3100 et [B] : Bruker Icon

8.1.1.2 Dimension Bruker Icon

La suite des mesures en conditions ambiantes a été réalisée avec un microscope Dimension Icon (Bruker, US-MA) (Figure 64, [B]) muni d'un contrôleur Nanoscope V (Bruker, US-MA) et d'un module PF-TUNA (Bruker, US-MA) possédant une large gamme de calibrations, de 20 pA/V à 100 nA/V. Expérimentalement, les premières calibrations de la gamme sont employées pour détecter des courants

faibles, tel que pour des échantillons fonctionnalisés tandis que les dernières sont utilisées lors de l'étude des substrats non-fonctionnalisés. L'appareil est piloté au moyen du logiciel Nanoscope v9.1 (Bruker, US-MA).

8.1.2 Sondes utilisées

8.1.2.1 Pointes métallisées

Dans un premier temps, lors des mesures en conditions ambiantes, des sondes en silicium dopé n (n-Si) ou nitrure de silicium (SiN) métallisées par un alliage de platine iridié (PtIr) montées sur des *cantilevers* de faible constante de raideur ont été employées (Tableau 6) (SCM-PIC, PFTUNA et SCM-PIC-V2, Bruker, US-MA). Cependant, la couche de métal recouvrant la pointe étant très fragile, la durée de vie de telles sondes est parfois courte, surtout lors d'expériences de C-AFM où la pointe demeure en contact avec la surface. Dès lors, des sondes entièrement métalliques ont été utilisées par la suite.

Modèle	Fabricant	Rayon de courbure [nm]	k [N/m]	Matériaux
SCM-PIC	Bruker, US-MA	20	0,2	n-Si / PtIr
PFTUNA	Bruker, US-MA	25	0,4	SiN / PtIr
SCM-PIC-V2	Bruker, US-MA	25	0,1	n-Si / PtIr
RMN-12PT300B	Rocky Mountain Nanotechnology, US-UT	<20	0,8	Pt
RMN-12PT400B	Rocky Mountain Nanotechnology, US-UT	<20	0,3	Pt

Tableau 6 : Caractéristiques des sondes employées selon les données du fabricant.

8.1.2.2 Pointes métalliques

Les pointes métalliques employées lors de ces travaux sont des RMN-12PT300B et RMN-12PT400B (Rocky Mountain Nanotechnology, US-UT) (Tableau 6) constituées de platine. Étant entièrement métalliques, ces sondes peuvent être affinées par *tip shaping* si l'imagerie vient à se dégrader, *i.e.* former un filament métallique entre la pointe et un échantillon métallique sacrificiel en appliquant une tension élevée puis en dégageant brusquement la pointe. Si ces pointes sont bien plus durables, leur géométrie nécessite un réglage précis de l'optique du microscope et d'engager depuis une plus grande distance, par comparaison avec

une sonde classique. Avant de procéder à la transition entre l'utilisation de pointes métallisées et l'emploi de pointes métalliques, il a été vérifié que les deux modèles de sonde produisent des résultats équivalents en terme de spectroscopie I-V. L'expérience a été réalisée sur un échantillon de LSMO résistif avec une sonde SCM-PIC-V2 et une RMN-12PT400B. Les histogrammes de $\log(|I| [A])$ d'une centaine de spectres I-Vs mesurés pour $F= 30 \text{ nN}$ sont similaires (Figure 65, [B, E]) : les distributions statistiques du courant à $-1,0$ et $+1,0 \text{ V}$ sont centrées sur $-9,16$ ($\sigma= 0,55$) et $-8,65$ ($\sigma= 0,43$) respectivement pour la pointe métallisée (Figure 65, [A, C]) et sur $-9,06$ ($\sigma= 0,36$) et $-8,58$ ($\sigma= 0,29$) pour la pointe métallique (Figure 65, [D, F]).

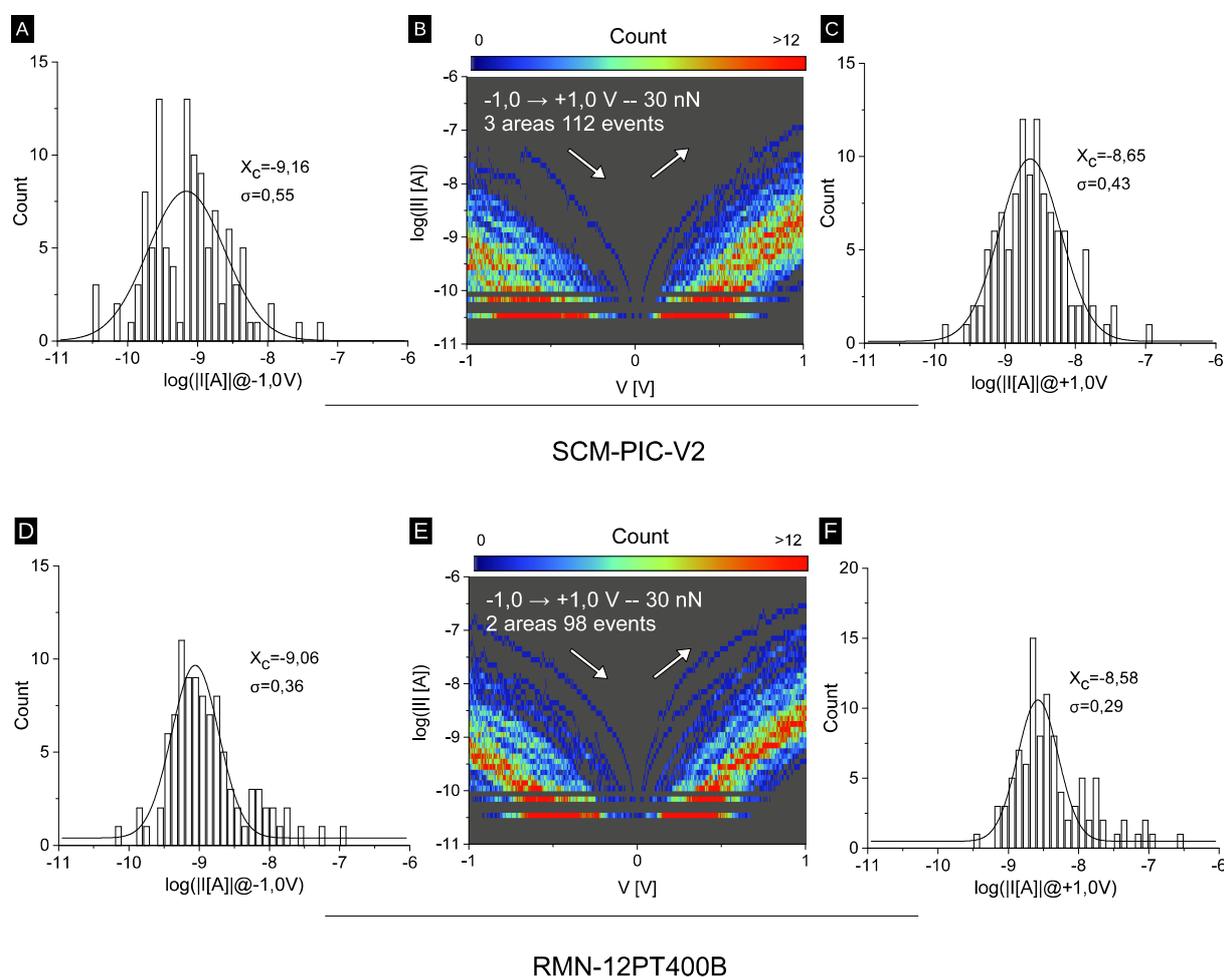


Figure 65: [A, C] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I| [A])$ @ $-1,0 \text{ V}$, de $\log(|I| [A])$ @ $+1,0 \text{ V}$, [B] : Histogramme de $\log(|I(V) [A]|)$, où une pointe SCM-PIC-V2 a été employée. [D, F] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I| [A])$ @ $-1,0 \text{ V}$, de $\log(|I| [A])$ @ $+1,0 \text{ V}$, [E] : Histogramme de $\log(|I(V) [A]|)$, où une pointe RMN-12PT400B a été employée. Les mesures ont été réalisées sur le même échantillon de LSMO.

La différence entre les deux sondes consiste en une dispersion légèrement moins grande des mesures avec la pointe métallique où σ est de l'ordre de 0,3 décades contre 0,4-0,5 décades avec la pointe métallisée.

Avant utilisation d'une pointe, et après un *tip-shaping*, la conductivité de l'apex ainsi que la résolution de la sonde sont vérifiées par imagerie et spectroscopie I-V (obtention d'un contact ohmique) sur un échantillon témoin de Ptlr.

8.1.3 Protocoles de mesure

8.1.3.1 Imagerie

L'imagerie au moyen des AFMs Dimension 3100 et Bruker Icon ne nécessite pas une mise en œuvre complexe. Le contact électrique entre l'échantillon et la platine à laquelle est appliquée une tension est établi au moyen d'une languette métallique et vérifié avec un ohmmètre avant chaque expérience.

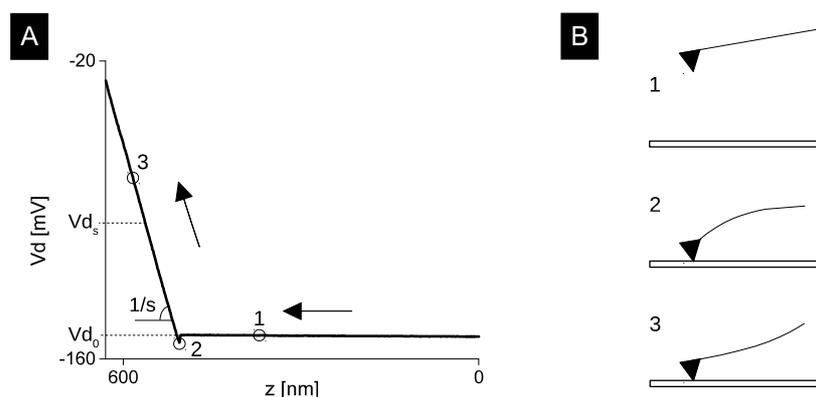


Figure 66: [A] : Courbe d'approche. L'abscisse en z correspond au déplacement du tube piézoélectrique vers l'échantillon, *i.e.* l'opposé de l'échelle en z sur les topographies. [B] : Représentation schématique de la déflexion du *cantilever* aux points numérotés sur [A].

Avant chaque mesure, *i.e.* un ou plusieurs balayages sur une même zone, la consigne de déflection verticale (*Vertical deflection setpoint*, V_{d_s} , en V) relative à la force d'appui (F , en nN) a été calculée à partir de la sensibilité du système optique, notée s , exprimée en nm/V. Ce paramètre est déterminé sur une courbe d'approche (Figure 66 [A, B]) comme l'inverse de la pente du signal de déflection verticale, $V_d(z)$, une fois la sonde en contact. V_{d_s} est calculée pour une force donnée suivant

l'équation 8.1 où Vd_0 , en V, est la déflexion verticale avant engagement et k la constante de raideur du *cantilever*, en N/m. La valeur de k utilisée est, soit la valeur nominale donnée par le constructeur, soit la valeur déterminée par mesure du bruit thermique avec la fonction *Thermal Tune* pour les mesures réalisées avec l'AFM Bruker Dimension Icon. Les valeurs de k déterminées ainsi sont dans l'intervalle donné par le fabricant.

$$Vd_s - Vd_0 = \frac{F}{s k} \quad (8.1)$$

Une partie de la zone balayée est d'abord balayée une première fois afin d'ajuster les gains de la boucle de rétroaction et la calibration de l'amplificateur de courant pour une tension donnée. Tous les paramètres sont ensuite inchangés lors du balayage.

8.1.3.2 Spectroscopie courant-tension

La spectroscopie courant-tension est réalisée à chaque fois en plusieurs zones de l'échantillon espacées de quelques centaines de μm afin de s'assurer de la reproductibilité de la mesure. En chaque zone, les spectres I-Vs sont mesurés sur un réseau de points (10×10 ou 20×20), espacés dans les directions x et y de la même distance (50 ou 100 nm entre deux points adjacents). La boucle de rétroaction est fermée lors du déplacement de la pointe entre les points et est ouverte lors de la mesure. La rampe de tension est appliquée dans le sens direct puis inverse. Avant chaque série de mesures, la consigne de déflexion verticale correspondant à la force choisie est vérifiée selon la méthode précédemment décrite.

Après la mesure sur la première zone, un balayage élargi est réalisé afin de vérifier que la surface n'est pas endommagée par la mesure. Un exemple est donné ici par l'imagerie en C-AFM ($6,0 \times 6,0 \mu\text{m}^2$) d'un échantillon de LSMO fonctionnalisé par une SAM de DDA où 20×20 (sur $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$) spectres I-Vs de 0 à +0,3 V ont été réalisés au centre (Figure 67, [A]). Un léger contraste est observé en topographie, correspondant à une diminution de hauteur de 0,2 nm après le passage de la pointe (Figure 67, [A, B]). Cette modification peut résulter d'un endommagement minime ou du déplacement de contamination de surface. De plus, sur l'image de courant, aucun contraste n'est présent à cet endroit (Figure 67, [C, D]), davantage de courant pouvant être associé à des court-circuits sur une SAM endommagée. L'expérience a été ainsi poursuivie avec les mêmes paramètres.

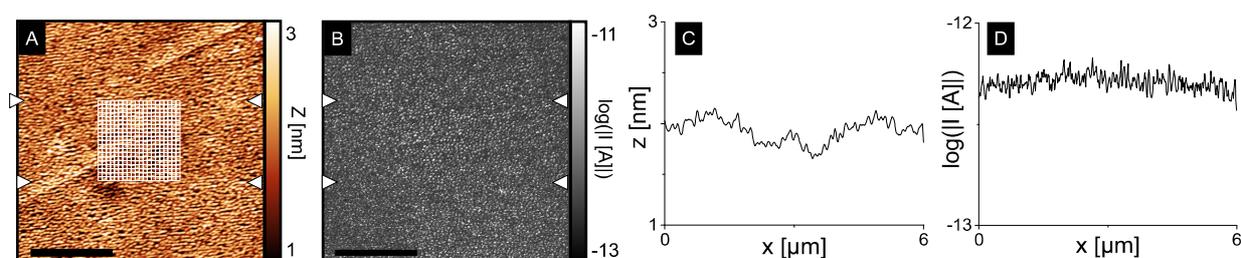


Figure 67: [A] : Topographie et [B] : $\log(|I [A]|)$ ($6,0 \times 6,0 \mu\text{m}^2$, $F=30 \text{ nN}$, $V=+0,3 \text{ V}$) de LSMO-DDA où une série de spectres I-Vs a été réalisée sur un réseau de points, représenté sur [A]. Les barres d'échelle mesurent $2 \mu\text{m}$. [C, D] : Sections moyennes respectives de [A, B] dans la zone délimitée par des curseurs triangulaires.

8.2 Mesures sous ultravide

8.2.1 Système VT SPM

8.2.1.1 Montage électrique

Le système VT SPM est un microscope sous ultravide ($P \text{ ca. } 10^{-9}-10^{-11} \text{ mbar}$) commercialisé par la société Scienta Omicron, DE. Si l'appareil permet de réaliser des caractérisations en champ proche à température variable, toutes les expériences ont été menées ici à température ambiante. Le scanner est piloté par un contrôleur Nanonis et de l'interface logiciel associée (SPECS, DE).

Le montage de la sonde dans la chambre d'analyse sur le tube piézoélectrique nécessite l'emploi de supports spécifiques (Scienta Omicron, DE). Ces supports sont constituées d'un tripode, percé, afin de d'atteindre le *cantilever* avec le laser, dont chaque patte est isolée électriquement du reste du support et permet d'adresser des signaux d'entrée ou de sortie (Figure 68, [A, B]). Dans la configuration standard, la patte sous le *chip* conducteur de la sonde est connectée à un module préamplificateur intégré appliquant une tension sur la pointe (échantillon à la masse) et mesurant le courant (Figure 68, [B]). Ce module possède deux

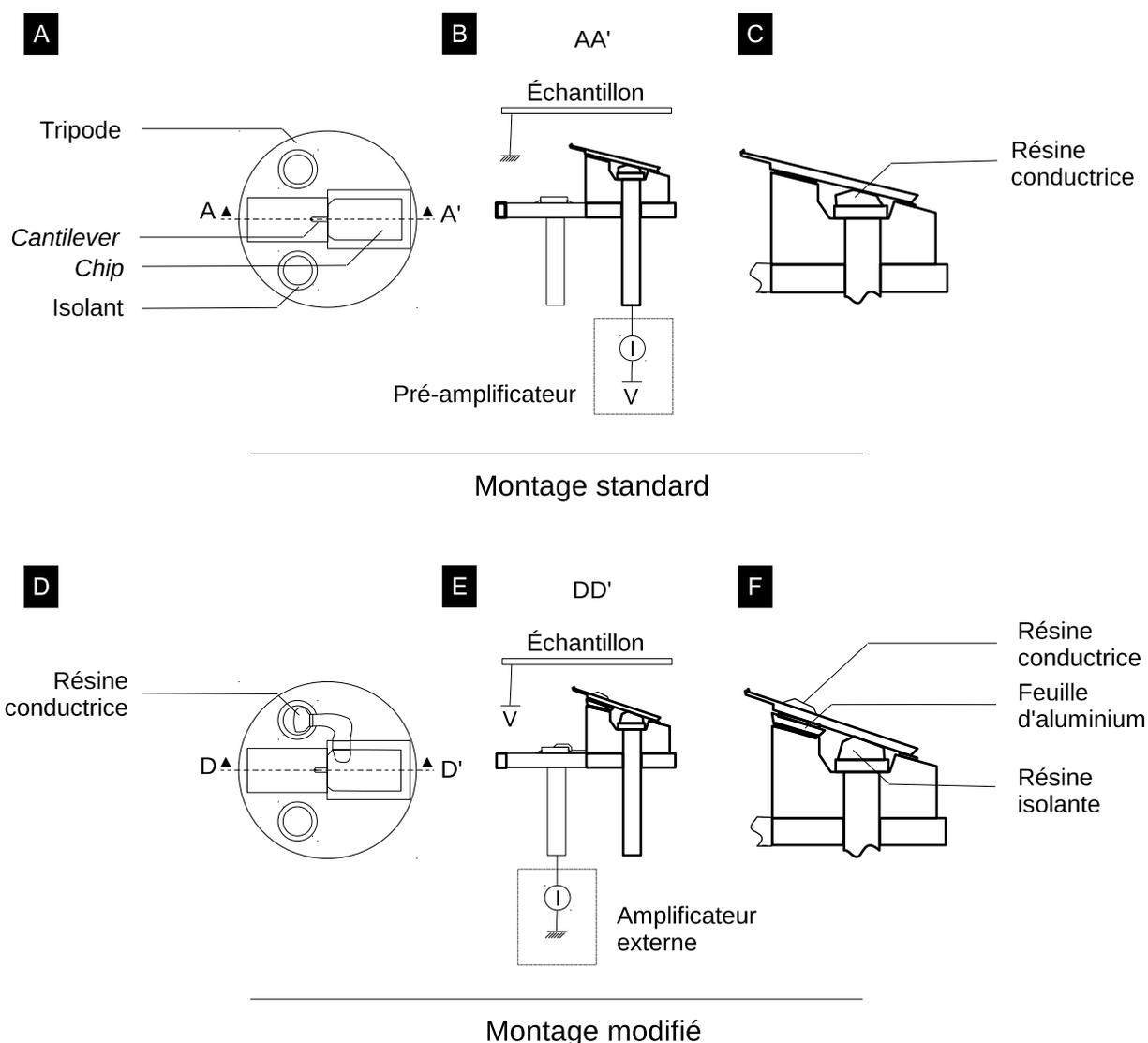


Figure 68: Représentation schématique d'une sonde montée sur son support : [A, B] : vue de dessus, [B, E] : section suivant la ligne de coupe AA' sur [A, D], DD' sur [C, F] : détail de [B, E]. [A-C] : montage standard, [D-F] : montage modifié.

calibrations, 330 pA/V et 33 nA/V afin de mesurer des courants de 1 pA à 330 nA. Dans le montage standard, la sonde est fixée au support et connectée électriquement à la patte au moyen de résine conductrice compatible à l'ultravide EPO-TEK H20E (EPOXY TECHNOLOGY, US-MA) (Figure 68, [C]). L'échantillon est fixé à son support par de la résine conductrice ou une pince métallique si l'échantillon ne peut être cuit avec la résine. Cette configuration a été par la suite modifiée afin de connecter la sonde via un câble coaxial depuis le scanner à un amplificateur externe DLPCA-200 (FEMTO, DE) possédant une gamme de calibrations de 10^{-11} à 10^{-3} A/V.

La patte sous le *chip* est alors isolée électriquement avec de la résine isolante compatible UHV EPO-TEK H70E (EPOXY TECHNOLOGY, US-MA) (Figure 68, [D, E, F]). La sonde est connectée au câble coaxial via une autre patte au moyen de résine conductrice (Figure 68, [C]). La tension est alors appliquée sur l'échantillon via l'alimentation servant à chauffer le support pour des expériences à température variable. Le système a été vérifié en connectant des pointes STM montées sur des supports ainsi modifiés à des résistances fixées verticalement à un porte-échantillon. Avant introduction du support sous UHV, le contact électrique entre le dessus du *chip* et la patte correspondante, ainsi que l'isolation des autres pattes sont vérifiées au moyen d'un ohmmètre. Les pattes sont ensuite nettoyées à l'isopropanol afin d'éviter d'introduire des contaminants dans le scanner où est établie la connexion à l'amplificateur. La raison de la présence d'une feuille de papier aluminium sous la sonde (Figure 68, [F]) est expliquée ci-après.

8.2.1.2 Montage optique

En opération normale, la déflexion du levier est mesurée par la réflexion d'un laser sur sa face inférieure vers une photodiode. La position du laser sur le *cantilever* est ajustée dans l'axe du levier, et perpendiculairement à celui-ci, au moyen de deux miroirs mobiles, non représentés sur la figure 69 par souci de clarté. La position du spot réfléchi sur la photodiode est ajustée au moyen d'un miroir pivotant autour d'un axe (Figure 69, [A]). Cependant, le mécanisme de rotation du miroir est extrêmement fragile. Pour la plupart des résultats présentés ici, le miroir est bloqué en butée haute. Ainsi, le spot du laser n'est pas, ou faiblement, détecté par la photodiode (Figure 69, [B]), rendant alors impossible la rétroaction sur le signal de déflexion

verticale, V_d , et le contrôle de la force d'appui. Le problème a été résolu en modifiant l'angle entre le cantilever et le miroir immobile par l'ajout d'une feuille de papier aluminium ($1,0 \times 2,0 \text{ mm}^2$, 10 ou 30 μm d'épaisseur) sous la partie supérieure du *chip* (Figure 68, [F]). La feuille est fixée au support par de la résine isolante et au *chip* par de la résine conductrice. Grâce à cette modification, le spot est à nouveau détecté par la photodiode (Figure 69 [C]).

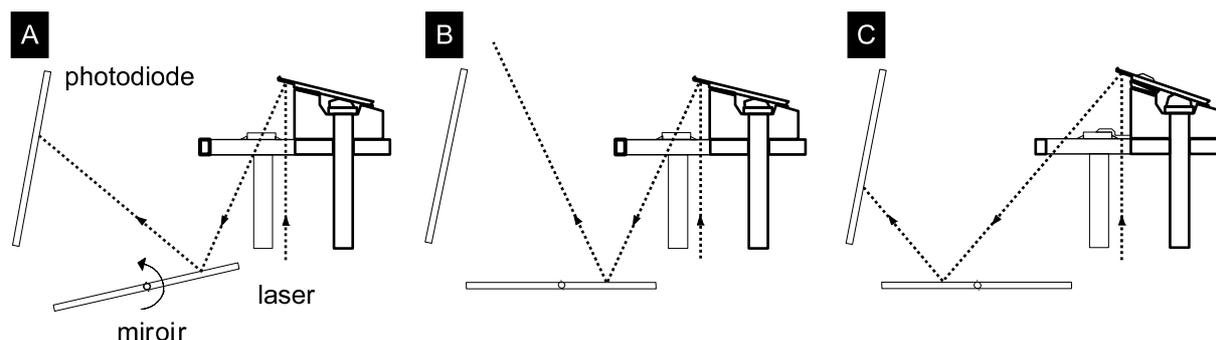


Figure 69: Représentation schématique du chemin optique du laser vers la photodiode : [A] : montage standard où le miroir est mobile, [B] : montage standard où le miroir est immobile, [C] : montage modifié où le miroir est immobile.

Néanmoins, aussi bien avec un support standard ou un support modifié, lors des déplacements de la pointe, le support est déplacé par le tube piézoélectrique et les composants optiques demeurent immobiles. Le chemin optique du laser, et par extension la position du spot sur la photodiode, dépendent alors de la déformation du tube. Cela se traduit, lors d'un balayage à vide où la boucle de rétroaction est ouverte, par une variation de V_{d_0} en fonction de la position de la sonde dans le plan (x, y) (Figure 70, [A]). Avant d'engager la pointe sur la surface, un tel balayage est effectué afin de quantifier les variations de V_{d_0} , linéaires en x et y (Figure 70, [E]). Dans une situation typique, les coefficients de variation de V_{d_0} pour un déplacement en x et y , respectivement notés $\Delta V_{d_{0x}}$ et $\Delta V_{d_{0y}}$ sont, en valeur absolue, de l'ordre de 10 $\text{mV}/\mu\text{m}$. Le coefficient de variation de V_{d_0} dans une direction est indépendant de la position du scanner.

Dès lors, selon l'équation 8.1, la force d'appui F pour une consigne V_{d_s} donnée varie d'une quantité $\Delta F(x, y)$ si la pointe est engagée après un déplacement dans le plan (x, y) . La force, $F'(x, y)$, et la déflexion verticale avant engagement, $V_{d_0}'(x, y)$, dépendants du déplacement sont donnés par l'équation 8.2.

$$\begin{aligned}
 F'(x, y) &= F + \Delta F(x, y) \\
 &= (Vd_s - Vd_0'(x, y)) sk \\
 &= (Vd_s - Vd_0 - x \Delta Vd_{0x} - y \Delta Vd_{0y}) sk
 \end{aligned}
 \tag{8.2}$$

Par identification avec l'équation 8.1, la variation de force d'appui est donnée par l'équation 8.3 :

$$\Delta F(x, y) = -(x \Delta Vd_{0x} + y \Delta Vd_{0y}) sk
 \tag{8.3}$$

Pour l'exemple présenté ici, la différence de déflexion verticale avant engagement entre le coin inférieur gauche et le coin supérieur droit du balayage est de 46 mV (Figure 70, [A]). Pour une sensibilité de l'ordre de 3700 nm/V avec une pointe SCM-PIC-V2 de constante de raideur de 0,1 nN/m, entre ces deux extremums séparés de seulement 1,4 μm , la variation de force est de 18 nN.

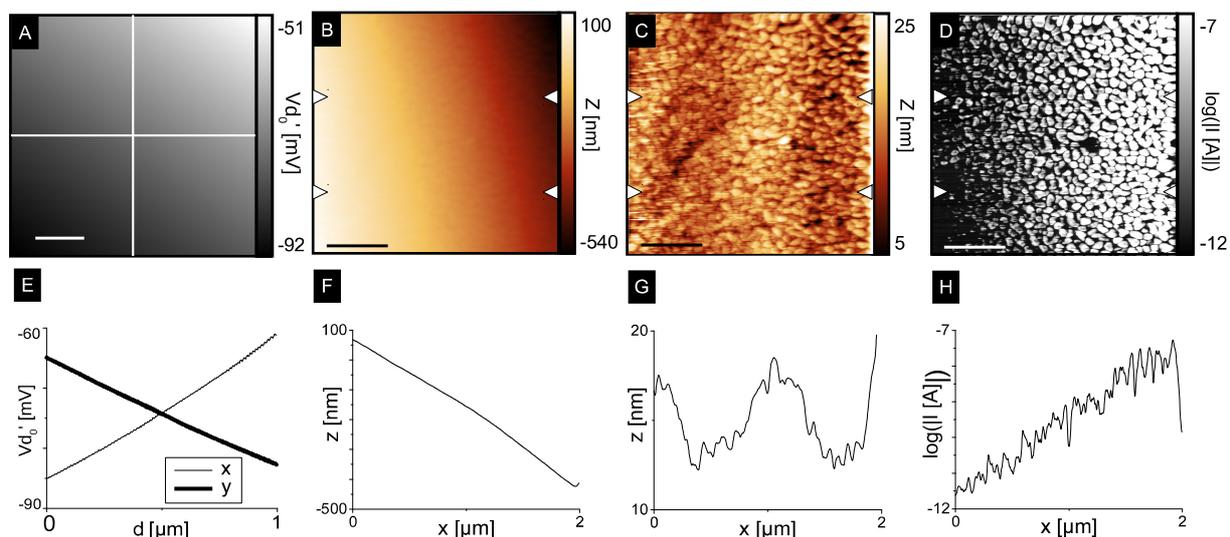


Figure 70: [A] Vd_0' ($1,0 \times 1,0 \mu\text{m}^2$). La barre d'échelle mesure 200 nm. [B] : Topographie, non traitée, [C] : Topographie, traitée et [D] : $\log(|I| [A])$ ($2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$, $F=22 \text{ nN}$, $V=+3,0 \text{ mV}$) d'un échantillon d'or évaporé. Les barres d'échelle mesurent 500 nm. [E] : Trait fin : section horizontale de [A], trait épais : section verticale de [A]. [F-H] : Sections moyennes respectives de [B-D] dans la zone délimitée par des curseurs triangulaires.

Si la pointe est maintenant engagée sur un échantillon, la boucle de rétroaction va « interpréter » les variations de déflexion verticale résultant de la déformation du tube comme une interaction avec la surface. En conséquence, la pointe sera déplacée verticalement de Δz en un temps τ afin de maintenir Vd

constante à la valeur de consigne Vd_s associée à F . Or, cette interaction n'existe pas et la variation en z conduit alors à une variation de force d'appui. L'équation 8.4 est une reformulation de 8.3 où la sensibilité s est exprimée par le ratio de la variation de hauteur Δz et de la variation de déflexion verticale associée ΔVd .

$$\Delta F(x, y, t+\tau) = -(x(t)\Delta Vd_{0x} + y(t)\Delta Vd_{0y}) \frac{\Delta z(\Delta Vd, t+\tau)}{\Delta Vd(t+\tau)} k \quad (8.4)$$

Dans l'approximation où ΔVd et Δz rendent surtout compte de la contribution de l'interaction inexistante, la variation de force est donnée par l'équation 8.5 où $\Delta z(x, y)$ est la variation de hauteur de la sonde relativement au déplacement (x, y) :

$$\Delta F(x, y) \simeq -\Delta z(x, y) k \quad (8.5)$$

En pratique, lors de l'imagerie en mode C-AFM, ici sur un échantillon d'or évaporé sur silicium (Figure 70, [B-D, F-H]), des variations de hauteur élevées lors du balayage sont observées, ici 640 nm pour $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$ (Figure 70, [B, F]), traduisant, en plus de l'inclinaison de l'échantillon et la distorsion du piézoélectrique, les variations de hauteur liées à la correction des variations de Vd résultant de la variation de chemin optique. Si ces variations peuvent être corrigées lors du traitement d'image par soustraction polynomiale (Figure 70, [C, G]), la variation de force a un effet sur le contact électrique entre la pointe et l'échantillon. Dans l'exemple présenté ici, la force F de 22 nN a été fixée au centre de l'image, néanmoins, dans l'approximation de l'équation 8.5, ΔF est de ca. -20 nN en bas à gauche (en clair sur la figure 70, [B]) et de ca. +40 nN en haut à droite (en sombre sur la figure 70, [B]). Sur l'image de courant, une intensité plus élevée est obtenue pour des forces plus grandes, pour une surface de contact plus étendue, et inversement (Figure 70, [D, H]). Il en résulte que le logarithme du courant, à l'échelle du balayage (Figure 70, [D, H]), est surtout anti-corrélé au signal non traité de z (Figure 70, [B, F]) plutôt qu'associé à la structure en grains de l'échantillon observable après traitement d'image (Figure 70, [C, G]), même si une corrélation locale peut être mise en évidence.

Il est cependant possible de minimiser ΔVd_{0x} et ΔVd_{0y} en réglant précisément le laser en jouant sur la position du spot sur le levier et sur l'intensité du courant

délivré à la source lumineuse, I_{laser} . Cette étape de réglage est réalisée après le montage de la sonde sur la tête du scanner. Un compromis est cherché entre de faibles variations de Vd_0 et l'intensité du signal reçu par la photodiode, I_{PSD} . Il est également cherché à minimiser Vd_0 , *i.e.* positionner le spot au centre de la photodiode afin que ΔVd_{0x} et ΔVd_{0y} ne risquent pas de le faire sortir du détecteur, et à minimiser l'amplitude de la composante fréquentielle à 50 Hz sur le signal de la photodiode. En effet, les variations de déflexion verticale résultant de l'interaction entre la pointe et la surface corrigées par la boucle de rétroaction étant de l'ordre du mV pour un échantillon relativement lisse et un *cantilever* flexible, la contribution du bruit au signal d'erreur est retrouvée sur la topographie.

Le tableau ci-après (Tableau 7) est un exemple d'optimisation du réglage du laser pour une pointe SCM-PIC-V2. Le réglage optimal sera obtenu lorsque le spot se trouve près de l'apex du *cantilever*, avec I_{laser} entre 30 et 45 mA. Le positionnement précis du spot sur la largeur et la longueur du levier est effectué par pas micrométriques, le réglage précis de l'alimentation par pas de 5 mA. Étant donné que le montage de la sonde sur son support est réalisé artisanalement, il souffre de variabilité. Ainsi, les paramètres optimaux sont différents pour chaque sonde. De plus, si le miroir de la photodiode est mobile, il ajoute un degré de liberté supplémentaire permettant de régler plus finement le système optique.

Position du spot	I_{laser} [mA]	I_{PSD} [mV]	Vd_0 [V]	ΔVd_{0x} [mV/ μm]	ΔVd_{0y} [mV/ μm]	amplitude @50hz [mV]
apex	60	122	1,31	6	1	1,00
apex	45	62	0,88	7	1	0,10
apex	30	13	0,17	1	1	0,04
base	60	117	1,55	6	2	1,00
base	45	55	0,92	25	1	0,90
base	30	11	0,15	6	1	0,02

Tableau 7 : Exemple de réglage du laser visant à minimiser Vd_0 , ses variations spatiales et le bruit du signal de la photodiode et à maximiser l'intensité lumineuse reçue par le détecteur.

8.2.2 Sondes utilisées

8.2.2.1 Pointes métallisées

Les sondes métallisées utilisées lors des expériences de C-AFM sous UHV sont des pointes SCM-PIC-V2 (Bruker, US-MA). Leurs caractéristiques sont données dans le tableau 6. Compte tenu du montage et du réglage optique fastidieux, les sondes employées ont été préalablement testées en conditions ambiantes avant montage au moyen de l'AFM Dimension Icon sur un échantillon de PtIr. Il a été vérifié qu'un contact ohmique puisse être bien établi entre l'échantillon et la pointe et que le rayon de courbure de la pointe permette une résolution correcte sur un balayage micrométrique. Une fois sous UHV, ces caractéristiques sont à nouveau vérifiées sur un échantillon d'or évaporé ou pelé.

8.2.2.2 Pointes métalliques

Étant donné le temps de préparation nécessaire avant l'utilisation d'une pointe sous ultravide, l'emploi de pointes métalliques a été exploré. Les sondes employées ici sont des RMN-12PT-400B (Rocky Mountain Nanotechnology, US-UT) (Tableau 6). Ces sondes ont une durée de vie plus longue par rapport aux pointes métallisées. Néanmoins, comme ces sondes possèdent une constante de raideur plus élevée que les SCM-PIC-V2 (0,3 N/m contre 0,1 N/m), et que leur géométrie nécessite de régler finement le système optique, un ajustement du laser permettant de faibles variations spatiales de force n'a pas pu être atteint lorsque le miroir de la photodiode est bloqué.

8.2.3 Protocoles de mesure

8.2.3.1 Imagerie

Mis à part la nécessité d'optimiser le réglage optique, l'imagerie avec le VT SPM suit le même protocole qu'en conditions ambiantes. Avant chaque série d'images sur une même zone, la sensibilité est déterminée à partir d'une courbe d'approche, les variations spatiales de Vd_0 sont déterminées à partir d'un balayage à vide au dessus de la zone afin de vérifier que le réglage optique permet toujours de faibles variations de F au vu de k , s et des dimensions du balayage. La boucle de

rétroaction et l'amplificateur de courant sont ensuite paramétrés lors du balayage d'une partie de l'image puis le balayage est recommencé avec ces paramètres gardés constants.

8.2.3.2 Spectroscopie courant-tension

Avant réalisation de spectres I-Vs sur un réseau de points, l'adéquation entre la consigne de déflexion verticale et la force d'appui est vérifiée en déterminant s sur une courbe d'approche et $\Delta V_{d_{0x}}$ et $\Delta V_{d_{0y}}$ sont déterminés sur un balayage où la sonde est dégagée de la surface. Contrairement à la spectroscopie en conditions ambiantes où les points du réseau sont espacés de la même distance en x et y , les paramètres de maille du réseau, entre 10 et 100 nm, sont parfois différents pour x et y afin de réduire les variations spatiales de F lors des mesures, *e.g.* si $\Delta V_{d_{0x}}$ est trop important, le pas sera réduit dans cette direction pour minimiser les variations de F . Comme lors des mesures en conditions ambiantes, la rampe de tension est appliquée dans le sens direct et dans le sens inverse. Plusieurs réseaux de points espacés de quelques centaines de μm sont réalisés. Un balayage élargi de la zone où le premier réseau a été réalisé est effectué afin de vérifier que la mesure est non-destructive.

Chapitre IX : Analyse des données

Le traitement des données obtenues par C-AFM présentées dans cette thèse est ici détaillé. Ce chapitre aborde tout d'abord le traitement d'image. En effet, compte tenu que de nombreux balayages montrent des modifications dues à l'action de la sonde lors d'un précédent balayage, le traitement et l'analyse de telles images nécessite des opérations parfois complexes. Le traitement statistique des spectres I-Vs par la construction d'histogrammes de $\log(|I(V)|)$ et leur interprétation sont ensuite présentés. Pour terminer, la méthode appliquée à la détermination de la tension de transition sur les graphes des Fowler-Nordheim est décrite et commentée. En général, les procédures présentées ici tendent à minimiser le facteur humain et reposent sur des méthodes numériques.

9.1 Traitement des images

9.1.1 Traitement des images en courant

9.1.1.1 Offset de courant et valeur absolue

Le traitement des images réalisées en mode C-AFM a été réalisé au moyen du logiciel Gwyddion [289]. Les images de courant sont traitées en premier, étant donné qu'elles renseignent sur la marche à suivre lors du traitement de la topographie selon la procédure d'analyse décrite ici, à travers l'exemple d'un balayage à la surface de LSMO fonctionnalisé par une SAM de DDA (Figure 71, [A-O]). La valeur absolue de l'image de courant est tout d'abord calculée. L'offset de courant résultant de la mesure par l'amplificateur est ensuite retranché à l'image (Figure 71, [A]). Compte tenu que sur toutes les images réalisées, il existe au moins un point où le signal correspond à l'offset, le minimum de l'image de courant est alors retranché à celle-ci. Il convient de préciser que pour les données obtenues avec les AFM Bruker Icon et VT SPM, l'offset en courant a déjà été préalablement corrigé, automatiquement par le module PF-TUNA dans le premier cas, et artificiellement soustrait dans le logiciel Nanonis dans le second.

9.1.1.2 Opérations sur les images de courant

Le logarithme décimal du courant est ensuite calculé et une échelle de fausses couleurs en niveaux de gris est choisie de telle sorte que le contraste permette la meilleure lecture possible de l'image (Figure 71, [B, M]). Les coupes réalisées sur les images de courant (Figure 71, [O]) sont des sections moyennes de $\log(|I|)$ [A] et correspondent donc au logarithme de la moyenne géométrique du courant de N lignes dans la direction d , $I_m(d)$ définie selon l'équation 9.1 :

$$\log(I_m(d)) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \log(|I(d)|) \quad (9.1)$$

La direction de coupe d est représentée par les curseurs triangulaires face à face sur l'image. Le nombre de lignes est donné par l'espacement entre les curseurs côte à côte. La direction d est de préférence choisie selon l'axe de balayage rapide, *i.e.*

l'axe x, à défaut selon l'axe de balayage lent, y, et dans des cas particuliers selon une direction arbitraire. Si la coupe présente une caractéristique particulière, e.g. un *switch-OFF* ou un *switch-ON* entre des zones distinctes, son amplitude est déterminée sur la coupe par la fonction *critical dimension* du logiciel Gwyddion par ajustement de courbe et retranscrite en ratio de courant. Si la description quantitative de l'image de courant ne peut être réalisée au moyen de sections moyennes auxquelles des courbes sont ajustées, e.g. cas de seulement quelques points chauds dispersés sur l'image, l'ordre de grandeur du courant est alors mesuré manuellement sur l'image en échelle logarithmique ou déterminé à partir de la distribution statistique sur une partie de l'image de courant.

9.1.2 Traitement des topographies

9.1.2.1 Correction grossière des topographies

Concernant les topographies, l'image non traitée (Figure 71, [D]) est tout d'abord dupliquée. Un traitement préliminaire standard par soustraction de la valeur médiane de chaque ligne puis d'un arrière plan polynomial de degré 3 est appliquée sur la copie (Figure 71, [E]). Sur la copie sont marqués les artefacts, i.e., sauts, points aberrants et glissement de la sonde sur le bord du balayage (Figure 71, [F]). Les défauts de la surface tels que les trous et les aspérités bien plus hautes ou basses que la valeur moyenne sont également marqués (Figure 71, [F]).

9.1.2.2 Correction fine des topographies

Le masque sur la copie grossièrement traitée est transposé sur les données brutes originales (Figure 71, [G]). Si un balayage a été précédemment réalisé sur la surface, et que l'image de courant en porte la trace (*switch-ON* ou *switch-OFF*), cette zone est masquée sur l'image de courant (Figure 71, [C]) et le masque est transposé sur la topographie brute (Figure 71, [G]). Le traitement standard est ensuite répété sur les données originales, les zones masquées étant exclues des calculs de la valeur médiane des lignes et de l'arrière plan polynomial (Figure 71, [H]). Il est parfois nécessaire de répéter cette étape si le masque couvre une grande partie de l'image. Le but de cette méthode est d'éviter que artefacts et les défauts ne

contribuent à la correction de l'image et que les zones modifiées par un balayage précédent ne soient par erreur mises à niveau avec le reste de la surface. Cette erreur est visible sur l'image traitée préliminairement (Figure 71, [F]), présentant peu de contraste en topographie pour la zone commutée, contrairement à l'image traitée finement (Figure 71, [H]).

Finalement, pour des balayages de petite dimensions, de l'ordre de $0,5 \times 0,5 \mu\text{m}^2$, si le bord du balayage où la pointe glisse, typiquement sur 25 nm, provoque un artefact en z trop important, cet artefact est corrigé par un polynôme de degré 3 dont les coefficients sont différents du reste de l'image. Pour terminer, une échelle de fausses couleurs en niveaux de orange est ensuite appliquée à la topographie (Figure 71, [L]), le contraste est choisi afin de donner la meilleure lisibilité possible à l'image.

9.1.2.3 Opérations sur les topographies

Les sections moyennes réalisées sur les topographies (Figure 71, [N]) suivent les mêmes conventions que pour les sections moyennes du logarithme du courant. Les variations de hauteur sont également déterminées par la fonction *critical dimension*. De même, si une description satisfaisante n'est pas possible au moyen de sections, les hauteurs et les dimensions des objets caractéristiques sont déterminés manuellement sur la topographie ou par la distribution statistique locale des hauteurs.

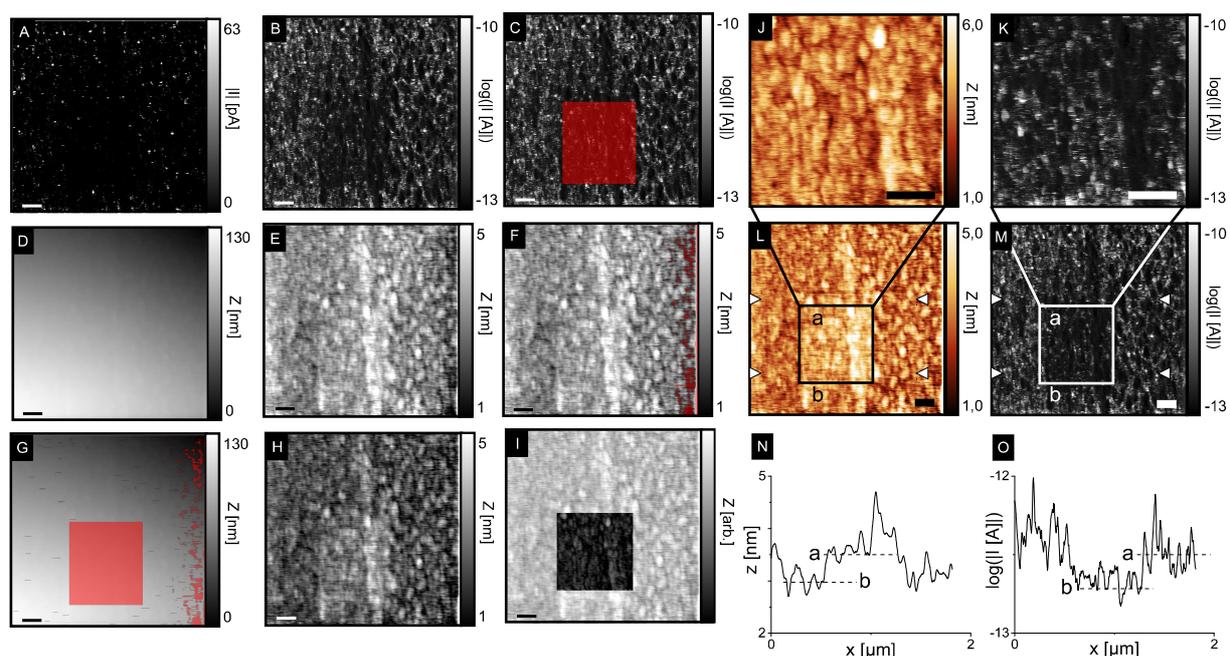


Figure 71: [A-I] : Processus du traitement d'image : ($2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$, $F=30 \text{ nN}$, $V=-1,0 \text{ V}$) [A] : Image de courant où l'offset a été retranché, [B] : $\log(|I| \text{ [A]})$, [C] : $\log(|I| \text{ [A]})$ où la zone commutée a été masquée en rouge, [D] : Topographie non traitée, [E] : Topographie traitée grossièrement, [F] : topographie traitée grossièrement où les artefacts et défauts sont masqués en rouge, [G] : Topographie non traitée où les masques de [C] et [F] ont été reportés, [H] : Topographie traitée finement, [I] : Localisation du détail [J], en sombre, sur [H], en clair. Les barres d'échelle mesurent 200 nm . [J-O] : Présentation des données : [J, L] : Topographie et [K, M] $\log(|I| \text{ [A]})$ ($0,8 \times 0,8 \mu\text{m}^2$ et $2,0 \times 2,0 \mu\text{m}^2$, $F=30 \text{ nN}$, $V=-1,0 \text{ V}$). Les rectangles indiquent la position du balayage précédent sur le suivant. Les barres d'échelle mesurent 200 nm . [N, O] : Sections moyennes respectives de [L, M] dans la zone délimitée par des curseurs triangulaires.

Afin de retrouver sur un balayage élargi (Figure 71, [H]) une image plus petite préalablement traitée (Figure 71, [J]), la fonction *immerse detail* implémentée au logiciel Gwyddion permet de déterminer son emplacement à partir de la meilleure corrélation (Figure 71, [I]). Si le résultat de cette opération n'est pas satisfaisant avec l'ensemble de l'image de plus petite dimension, les artefacts en sont exclus. Si l'opération n'est pas possible car trop d'artefacts sont présents e.g., dans le cas d'une expérience de nanoshaving, il est alors supposé que la zone préalablement imagée correspond à la zone présentant un contraste en courant.

Les topographies et les images de courant ainsi que leurs coupes respectives

sont ensuite annotées et mises en relation dans un modèle (Figure 71, [J-O]). La topographie et l'image de courant sont choisis dans le même sens de balayage, *i.e.* aller ou retour, en fonction du nombre d'artefacts.

9.2 Traitement des spectres I-Vs

9.2.1 Sélection des données

9.1.2.1 Critère d'exclusion des courants faibles

Après avoir collecté des spectres courant-tension par C-AFM, les spectres sont visualisés et triés manuellement au moyen du logiciel WsxM [290]. Les critères développés ici ne s'appliquent qu'à la rampe de tension dans le sens direct. Certains spectres présentent un signal indistinguable du bruit de l'appareil. Ces signaux sont qualifiés d'indistinctibles si la valeur du courant n'est jamais supérieure, en valeur absolue, environ au double de l'amplitude du bruit pour la partie positive et négative de la rampe de tension. Ces signaux sont exclus de l'analyse statistique, sauf si leur nombre n'excède pas *ca.* 10 % du total des spectres ou si leur nombre relatif illustre un changement de conductance important.

9.1.2.2 Critère d'exclusion des courants élevés

Il arrive également que le courant excède la limite de détection de l'amplificateur. Si une analyse TVS est réalisée sur un ensemble de spectres, ces I-Vs sont exclus de l'analyse statistique préalable. Le protocole d'analyse TVS par ajustement de courbe présenté ci-après ne permet pas d'obtenir un résultat correct si le signal sature. De plus, si les spectres atteignant la limite de détection sont des courts-circuits, *i.e.* saturant sur la quasi-totalité de la rampe de tension et ayant une caractéristique ohmique à base tension, ils sont exclus de l'analyse statistique.

9.2.2 Traitement statistique des données

9.2.2.1 Opérations sur les spectres I-Vs

Le traitement statistique, l'analyse TVS, et les opérations préalables sur les spectres courant-tension sont réalisées au moyen d'un programme développé en C+

+ utilisant la GNU Scientific Library. Pour chaque spectre, seule la rampe de tension dans le sens direct est analysée. Tout d'abord, le courant et la tension sont exprimés en ampères et en volts. Ensuite l'offset en courant ($I@ 0 V$) est soustrait au signal (Figure 72, [A]). Si aucune valeur numérique de V ne correspond au zéro de la rampe de tension, le courant du point où la tension est la plus proche de zéro, si possible négative, est choisi comme offset. Afin de calculer le logarithme du courant (Figure 72, [B]) et de réaliser des graphes de Fowler-Nordheim, sa valeur absolue est calculée. Pour terminer, afin de prévenir la divergence du logarithme du courant et de $\ln(|I|/V^2)$, si $|I(V)|$ est nul, la valeur zéro est remplacée par 1 fA, inférieure à la résolution en courant pour toutes les calibrations.

9.2.2.2 Histogrammes des spectres I-Vs

La procédure d'analyse statistique est ici détaillée, illustrée par l'exemple de la mesure de référence sur Co-AzBT avant irradiation. Le jeu de données consiste ici en 1200 spectres I-Vs dont le logarithme décimal de la valeur absolue est calculé (Figure 72, [C]). Au vu de la dispersion des mesures, la représentation de l'ensemble des spectres ne permet pas de déterminer la valeur la plus probable du courant ni même son ordre de grandeur. Le logarithme de la moyenne géométrique de la valeur absolue des N spectres $I_i(V)$, $\log(I_m(V))$ (Figure 72, [C]), donné par l'équation 9.1 permet de quantifier cette valeur, pourvu que le logarithme du courant suive une loi normale, or, cette dernière condition n'est pas toujours satisfaite, comme dans le cas présenté ici.

$$\log(I_m(V)) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \log(|I_i(V)|) \quad (9.1)$$

Il est alors préférable d'étudier la distribution statistique du logarithme du courant. Pour ce faire, un histogramme de $\log(|I| [A])$ est réalisé pour chaque tension (Figure 72, [D, F]). L'amplitude de l'histogramme est choisie de telle sorte à inclure les courants allant de la limite de détection aux valeurs les plus élevées et à pouvoir effectuer des comparaisons entre deux histogrammes si besoin est. Les valeurs hors de l'amplitude sont exclues de la construction. Le nombre de classes par décade est

fixé à 10, de largeur identique d'un dixième de décade et le nombre d'événements pour chaque classe est absolu.

Ces histogrammes sont ensuite assemblés dans un histogramme à deux dimensions de $\log(|I(V)|)$ (Figure 72, [E]). Une échelle de couleur est ensuite appliquée, partant du gris (aucune occurrence) puis suivant un gradient bleu-vert-rouge vers les occurrences plus élevées (Figure 72, [D-F]). La saturation de l'échelle est choisie de telle sorte à optimiser la lisibilité de la figure.

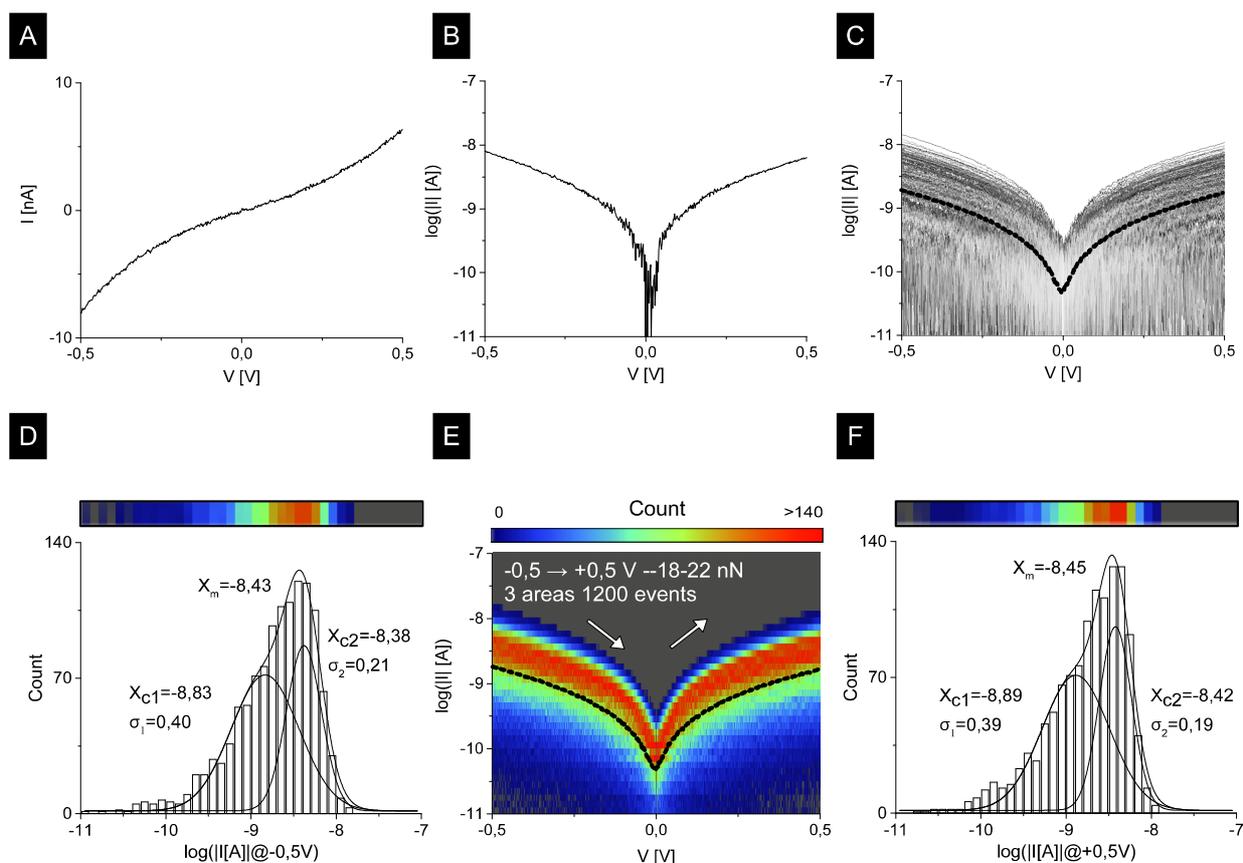


Figure 72: Spectre I-V, [A] : en échelle linéaire, [B] : semi-logarithmique. [C] : traits fins continus gris : $\log(|I [A]|)$ pour 1200 spectres, trait épais en tirets noir : logarithme de la moyenne géométrique des 1200 spectres. [E] : Histogramme de $\log(|I(V) [A]|)$, le logarithme de la moyenne géométrique est superposé en trait épais en tirets noir. [D, F] : Histogramme et ajustement de courbe gaussien de $\log(|I [A]|@-0,5 V)$, de $\log(|I [A]|@+0,5 V)$. La correspondance entre l'échelle de couleur de [E] et la distribution statistique est représentée au dessus des histogrammes.

On constate ici, de part l'asymétrie de la distribution (Figure 72, [D-F]), que la moyenne géométrique du courant de rend pas compte des valeurs de $\log(|I|)$ ayant la

plus grande occurrence, *i.e.* le tracé de $\log(|I_m(V)|)$ est en dessous de la zone en rouge sur l'histogramme de $\log(|I(V)|)$ (Figure 72, [E]).

Pour quantifier le courant à une tension donnée, un ajustement de courbe par une ou plusieurs gaussiennes sur la distribution du logarithme du courant (Figure 72, [D, F]) est alors réalisé avec le logiciel Origin (OriginLab, US-MA). L'ajustement par une ou plusieurs gaussiennes rend compte d'une distribution normale ou de la contribution de plusieurs distributions normales dans le second cas. Il convient de préciser qu'il ne s'agit pas de lois log-normales de distribution du courant mais de lois normales sur le logarithme du courant, plus aisées à interpréter. Pour une variable suivant une loi log-normale, en calculant une loi normale sur le logarithme de la variable, la moyenne, la médiane et le maximum de la distribution coïncident au point $\log(X_c)$ tandis que ces moments ne sont pas identiques pour une loi log-normale.

Si la caractérisation par spectroscopie a été réalisée séparément pour la partie négative et la partie positive de la rampe de tension, les deux histogrammes de $\log(|I(V)|)$ sont calculés avec les mêmes paramètres puis assemblés.

Pour terminer, les graphes sont disposés dans un modèle (Figure 72, [D-F]) et annotés. Sur les histogrammes de $\log(|I(V)|)$ (Figure 72, [E]), le nombre d'événements correspond au nombre de spectres sélectionnés. Si les mesures ont été réalisées avec le VT-AFM les valeurs de force données correspondent au minimum et au maximum, au vu de ΔF résultant du mouvement du piézoélectrique.

9.2.3 Analyse par TVS des données

9.2.3.1 Graphes de Fowler-Nordheim et ajustement de courbe

L'analyse par TVS consiste à déterminer le point d'inflexion au point $1/V_T$, où V_T est la tension de transition, sur les spectres I-Vs (Figure 73, [B]) représentés dans un graphe de Fowler-Nordheim, $\ln(|I|/V^2)$ en fonction de $1/V$ (Figure 73, [A]).

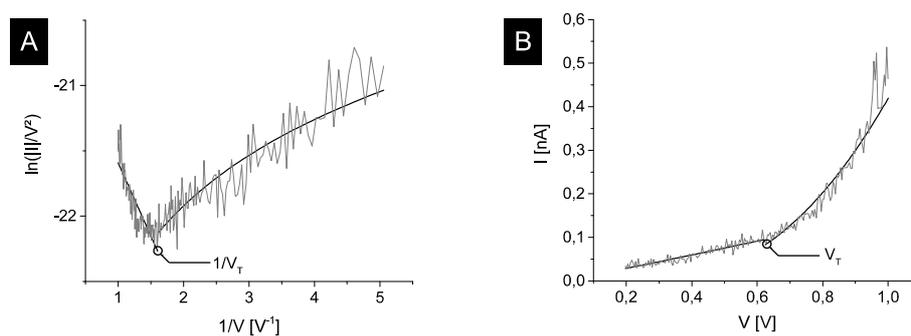


Figure 73: Gris : Spectre I-V, noir : ajustement de courbe, [A] : représenté dans un graphe de Fowler-Norheim, [B] : linéairement.

Les graphes de Fowler-Norheim sont obtenus de la manière suivante : Premièrement, pour un spectre I-V dont l'offset a été soustrait, la valeur absolue calculée et les valeurs nulles remplacées par 1 fA, la partie négative et la partie strictement positive de la rampe de tension sont séparées et traitées indépendamment. Pour la partie négative, par commodité, il est calculé $|I(|V|)|$ afin de pouvoir utiliser le même code que pour la partie positive. La valeur de $|V_T|$ obtenue sur la partie négative est alors multipliée ensuite par -1. Le graphe de Fowler-Nordheim est ensuite réalisé. Compte tenu du fait que l'abscisse des graphes de Fowler-Norheim soit en $1/V$, afin de pouvoir représenter commodément les graphes et de diminuer le temps de calcul par la suite, les premiers points des parties négatives et positives de la rampe de tension ne sont pas pris en compte. Typiquement, les points exclus correspondent au premier tiers de la rampe de tension le plus proche de 0 V où, après examen des spectres I-Vs, le signal ne montre pas de signe changement de régime.

L'inverse de la tension de transition est ensuite déterminée sur les graphes de Fowler-Nordheim tronqués. Si en représentation avec une échelle linéaire le spectre I-V présenté en exemple présente un ratio signal/bruit acceptable (Figure 73, [B]), sa représentation dans un graphe de Fowler-Norheim amplifie les variations parasites (Figure 73, [A]). Ainsi, en général, $1/V_T$ ne peut être déterminé automatiquement comme l'abscisse du minimum de $\ln(|I|/V^2)$. Il a alors été choisi de réaliser un ajustement de courbe par la méthode des moindres carrés pour identifier le point d'inflexion.

Suivant l'interprétation de Beebe *et al.* [101] de la TVS à partir du modèle de Simmons [56], et comme montré par Huisman *et al.* [102], pour une barrière tunnel rectangulaire :

À basse tension ($V \approx 0$) :

$$I \propto V \quad (9.2)$$

Ainsi, en divisant l'équation 9.2 par V^2 :

$$\frac{I}{V^2} \propto \frac{1}{V} \quad (9.3)$$

et

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \ln\left(\frac{1}{V}\right) + k \quad (9.4)$$

$\ln(I/V^2)$ est alors égal au logarithme de $(1/V)$, à une constante k près.

Tandis que pour une tension élevée ($eV > \Phi$), où Φ est la hauteur de barrière tunnel, le courant tunnel est donné par l'équation 9.5 [102] :

$$I \propto V^2 \exp\left(\frac{-c}{V}\right) \quad (9.5)$$

Où c est une constante positive. Ainsi, une relation linéaire existe entre $\ln(I/V^2)$ et $1/V$, à une constante k' près :

$$\ln\left(\frac{I}{V^2}\right) = \frac{-c}{V} + k' \quad (9.6)$$

Suivant les équations 9.4 et 9.6, un ajustement de courbe à partir de la fonction $f(1/V)$ définie par partie donnée par l'équation 9.7 a été réalisé sur les graphes de Fowler-Nordheim (Figure 73, [A]).

$$f\left(\frac{1}{V}\right) = \begin{cases} a\left(\frac{1}{V}\right) + b & \text{si } \frac{1}{V} \leq \frac{1}{V_T} \\ a' \ln\left(\frac{1}{V}\right) + b' & \text{si } \frac{1}{V} > \frac{1}{V_T} \end{cases} \quad (9.7)$$

Cette méthode peut être qualifiée de semi-empirique car, si elle se base sur le modèle de Simmons, la partie décrivant $0 < eV < \Phi$ n'est pas implémentée dans l'algorithme. De plus, il n'est pas cherché de signification physique aux paramètres a , b et b' , pouvant être exprimés en fonction de constantes du modèle de Simmons. Il convient de préciser que le paramètre a' multipliant $\ln(1/V)$ n'apparaît pas dans l'équation 9.4 et ne sert qu'à améliorer l'ajustement de courbe. Également dans ce

but, l'ajustement de $f(1/V)$ sur le graphe de Fowler-Nordheim est pondéré proportionnellement à $1/V$ pour contrebalancer l'espacement non-uniforme des points en $1/V$. Au vu du bruit sur le graphe de Fowler-Nordheim, il est permis à f de ne pas être continue en $1/V_T$. En résumé, cette méthode sert surtout à déterminer le point d'inflexion en $1/V_T$. Néanmoins, lorsque f est comparée avec le spectre I-V en échelle linéaire, la fonction permet tout de même de reproduire correctement l'allure de la caractéristique courant-tension (Figure 73, [B]).

9.2.3.2 Sélection des ajustements de courbe

Une fois cette méthode appliquée sur chaque spectre I-V du jeu de données, ne sont prises en compte que les valeurs de V_T obtenues par des ajustements de courbe où le paramètre a est négatif et a' positif, éliminant ainsi les spectres ne possédant pas de point d'inflexion et les spectres ayant un point d'inflexion mal défini. Les graphes de Fowler-Nordheim et leur ajustement respectif restants sont inspectés et comparés avec leur représentation en échelle linéaire. Sont éliminés les valeurs de V_T où l'ajustement de courbe est aberrant. Si le nombre de valeurs de V_T est suffisant, un histogramme est réalisé et ajusté par une gaussienne dont le centre et σ sont rapportés respectivement comme la valeur de V_T la plus probable et son incertitude, sinon la valeur moyenne et l'écart type sont utilisés.

Conclusions et perspectives

La photo-commutation de résistance en réponse à un stimulus optique a été explorée dans des jonctions moléculaires incluant des SAMs de DDA sur LSMO et d'AzBT sur Co.

Pour le premier système étudié, si le système montre un phénomène de *switch-OFF* après irradiation UV, caractérisé par un ratio de courant à 0,45 V *ca.* 5, cette commutation n'est pas réversible et semble provenir d'une modification du LSMO à la suite de l'échauffement provoqué par l'irradiation. De plus, ces travaux montrent l'instabilité du matériau sous contrainte où les propriétés du électriques du LSMO sont dégradées par l'action de la sonde, conduisant à un phénomène de *switch-OFF* intempestif où le courant mesuré par C-AFM diminue typiquement d'un ordre de grandeur entre deux mesures consécutives à basse tension ($V < 2$ V). Il est cependant montré qu'une SAM dense de DDA à la surface du LSMO passive le matériau et diminue d'au moins 70 % ou empêche la commutation de résistance du substrat. Il est proposé que la SAM écran les interactions mécaniques et électriques responsables du phénomène en éloignant la sonde du LSMO.

Concernant le second système, il a été montré ici une photo-commutation de résistance réversible de Co-AzBT, caractérisée par des ratios de courant ON/OFF maximums de l'ordre de 20 à 0,5 V au cours d'un cycle d'irradiation UV/Vis. Néanmoins, le système demeure bloqué dans un état de conduction intermédiaire après irradiation Vis. Si l'encombrement stérique est responsable de la fatigue du système, l'intégration d'AzBT dans des SAMs mixtes saurait améliorer l'endurance du photo-interrupteur. Il a été également rapporté dans cette thèse la commutation de résistance de l'oxyde de cobalt sous l'action de la pointe du C-AFM, similairement au LSMO. Les ratios de commutation de CoO_x atteignent *ca.* 900 pour le cobalt ayant subi une exposition minimale à l'oxygène. Si l'origine exacte de ce phénomène est cependant indéterminée, il n'a pas été observé, sauf pour une occurrence, lorsque une SAM recouvre la surface du cobalt.

Dès lors, le degré d'oxydation du cobalt et l'effet de la SAM sur la protection

du métal restent à quantifier. Des analyses par XPS de Co-AzBT sont actuellement en préparation.

En conclusion, malgré plusieurs questions en suspens, ces travaux montrent l'intérêt de Co-AzBT et ouvrent de nouvelles voies pour réaliser des dispositifs opto-spintroniques moléculaires photo-commutables. L'étude du transport de spin par SP-STM ou par C-AFM avec une pointe FM des surfaces de Co-AzBT sous champ magnétique sera la continuité de ces recherches.

Bibliographie

- 1 Leuleu-Merviel S, Useille P. Quelques révisions du concept d'information. In: *Problématiques émergentes dans les sciences de l'information*. Papy F, 2008, pp 25–56.
- 2 Shannon C, Weaver W. *The Mathematical Theory of Communication*. The University of Illinois Press. The University of Illinois Press, 1963.
- 3 Hilbert M, López P. The World's Technological Capacity to Store, Communicate, and Compute information. *Science* 2011; **332**(6025):60–65. DOI: 10.1126/science.1200970.
- 4 Poulsen V. Method of recording and reproducing sounds or signals. 1900.
- 5 Baibich MN, Broto JM, Fert A, Van Dau FN, Petroff F, Etienne P, Creuzet G, Friederich A, Chazelas J. Giant magnetoresistance of (001) Fe/(001) Cr magnetic superlattices. *Physical review letters* 1988; **61**(21):2472. DOI: 10.1103/PhysRevLett.61.2472.
- 6 Binasch G, Grünberg P, Saurenbach F, Zinn W. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Physical review B* 1989; **39**(7):4828. DOI: 10.1103/PhysRevB.39.4828.
- 7 Chappert C, Fert A, Van Dau FN. The emergence of spin electronics in data storage. *Nature Materials* 2007; **6**(11):813–823. DOI: 10.1038/nmat2024.
- 8 Gu H, Zhang X, Wei H, Huang Y, Wei S, Guo Z. An overview of the magnetoresistance phenomenon in molecular systems. *Chemical Society Reviews* 2013; **42**(13):5907. DOI: 10.1039/c3cs60074b.
- 9 Trapesinger A, Gerstner E, Wright A, Webb R, Chiao M, Heber J, Cantrill S, Venema L, Rodgers P, Stoddart A, Doerr A, Pulizzi F, Chou I, Ziemelis K. Physics is set spinning. *Nature Physics* 2008; **4**:S5–S20. DOI: 10.1038/nphys856-10.1038/nphys878.
- 10 Waser R, Brügler D, Grünberg P. Spintransfer Phenomena in layered structures. In: *Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices*. Wiley-VCH, 2003.
- 11 Levy PM, Mertig I, Maekawa S, Teruya S. Theory of Giant Magnetoresistance. In: *Spin dependant transport in magnetic nanostructures*. CRS Press, 2002.
- 12 Stöhr J, Siegmann H. *Magnetism: from fundamentals to nanoscale dynamics*. Springer: Berlin, 2006.
- 13 Jonker B, Hanbicki A, Pierce D, Stiles M. Spin Nomenclature for Semiconductors and Magnetic Metals. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2004; **277**(1–2):24–28. DOI: 10.1016/j.jmmm.2003.09.051.

-
- 14 Moodera JS, Mathon G. Spin polarized tunneling in ferromagnetic junctions. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 1999; **200**(1–3):248–273. DOI: 10.1016/S0304-8853(99)00515-6.
- 15 Mott NF. The Electrical Conductivity of Transition Metals. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 1936; **153**(880):699–717. DOI: 10.1098/rspa.1936.0031.
- 16 Valet T, Fert A. Theory of the perpendicular magnetoresistance in magnetic multilayers. *Physical Review B* 1993; **48**(10):7099–7113. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.7099.
- 17 Hsu SY, Barthélémy A, Holody P, Loloee R, Schroeder PA, Fert A. Towards a Unified Picture of Spin Dependent Transport in and Perpendicular Giant Magnetoresistance and Bulk Alloys. *Physical Review Letters* 1997; **78**(13):2652–2655. DOI: 10.1103/PhysRevLett.78.2652.
- 18 Deng Y. What is the future of disk drives, death or rebirth? *ACM Computing Surveys* 2011; **43**(3):1–27. DOI: 10.1145/1922649.1922660.
- 19 Bhatti S, Sbiaa R, Hirohata A, Ohno H, Fukami S, Piramanayagam SN. Spintronics based random access memory: a review. *Materials Today* 2017; **20**(9):530–548. DOI: 10.1016/j.mattod.2017.07.007.
- 20 Dieny B, Nozieres J-P. Magnetic Random Access Memories. In: *Nanoelectronics and Information Technology: Advanced Electronic Materials and Novel Devices*. Waser R, 2003.
- 21 Tedrow PM, Meservey R. Spin-Dependent Tunneling into Ferromagnetic Nickel. *Physical Review Letters* 1971; **26**(4):192–195. DOI: 10.1103/PhysRevLett.26.192.
- 22 Meservey R, Tedrow PM. Spin-polarized electron tunneling. *Physics Reports* 1994; **238**(4):173–243. DOI: 10.1016/0370-1573(94)90105-8.
- 23 Jullière M. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics letters A* 1975; **54**(3):225–226. DOI: 10.1016/0375-9601(75)90174-7.
- 24 Moodera JS, Nassar J, Mathon G. Spin-tunneling in ferromagnetic junctions. *Annual Review of Materials Science* 1999; **29**(1):381–432. DOI: 10.1146/annurev.matsci.29.1.381.
- 25 Yuasa S, Nagahama T, Fukushima A, Suzuki Y, Ando K. Giant room-temperature magnetoresistance in single-crystal Fe/MgO/Fe magnetic tunnel junctions. *Nature Materials* 2004; **3**(12):868–871. DOI: 10.1038/nmat1257.
- 26 De Teresa JM. Role of Metal-Oxide Interface in Determining the Spin Polarization of Magnetic Tunnel Junctions. *Science* 1999; **286**(5439):507–509. DOI: 10.1126/science.286.5439.507.
- 27 Žutić I, Fabian J, Sarma SD. Spintronics: Fundamentals and applications. *Reviews of modern physics* 2004; **76**(2):323. DOI: 10.1103/RevModPhys.76.323.
- 28 Fert A, Jaffrès H. Conditions for efficient spin injection from a ferromagnetic metal into a semiconductor. *Physical Review B* 2001; **64**(18):184420. DOI: 10.1103/physRevB.184420.
-

-
- 29 Naber WJM, Faez S, van der Wiel WG. Organic spintronics. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2007; **40**(12):R205–R228. DOI: 10.1088/0022-3727/40/12/R01.
- 30 Tsukagoshi K, Alphenaar BW, Ago H. Coherent transport of electron spin in a ferromagnetically contacted carbon nanotube. *Nature* 1999; **401**(6753):572–574. DOI: 10.1038/44108.
- 31 Camarero J, Coronado E. Molecular vs. inorganic spintronics: the role of molecular materials and single molecules. *Journal of Materials Chemistry* 2009; **19**(12):1678. DOI: 10.1039/b819594n.
- 32 Zhirnov V, Zadegan RM, Sandhu GS, Church GM, Hughes WL. Nucleic acid memory. *Nature Materials* 2016; **15**(4):366–370. DOI: 10.1038/nmat4594.
- 33 Majumdar S, Laiho R, Laukkanen P, Väyrynen IJ, Majumdar HS, Österbacka R. Application of regioregular polythiophene in spintronic devices: Effect of interface. *Applied Physics Letters* 2006; **89**(12):122114. DOI: 10.1063/1.2356463.
- 34 Dediu V, Murgia M, Maticotta FC, Taliani C, Barbanera S. Room temperature spin polarized injection in organic semiconductor. *Solid State Communications* 2002; **122**(3):181–184. DOI: 10.1016/S0038-1098(02)00090-X.
- 35 Davis AH, Bussmann K. Organic luminescent devices and magnetoelectronics. *Journal of Applied Physics* 2003; **93**(10):7358–7360. DOI: 10.1063/1.1540174.
- 36 Xiong ZH, Wu D, Vardeny ZV, Jing S. Giant magnetoresistance in organic spin-valves. *Nature* 2004; **427**(6977):821–824. DOI: 10.1038/nature02277.
- 37 Sun D, Yin L, Sun C, Guo H, Gai Z, Zhang XG, Ward TZ, Cheng Z, Shen J. Giant Magnetoresistance in Organic Spin Valves. *Physical Review Letters* 2010; **104**(23):236602. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.236602.
- 38 Xu W, Szulczewski GJ, LeClair P, Navarrete I, Schad R, Miao G, Guo H, Gupta A. Tunneling magnetoresistance observed in La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃/organic molecule/Co junctions. *Applied Physics Letters* 2007; **90**(7):072506. DOI: 10.1063/1.2435907.
- 39 Santos TS, Lee JS, Migdal P, Lekshmi IC, Satpati B, Moodera JS. Room-Temperature Tunnel Magnetoresistance and Spin-Polarized Tunneling through an Organic Semiconductor Barrier. *Physical Review Letters* 2007; **98**(1):016601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.98.016601.
- 40 Barraud C, Seneor P, Mattana R, Fusil S, Bouzheouane K, Deranlot C, Graziosi P, Hueso L, Bergenti I, Dediu V, Petroff F, Fert A. Unravelling the role of the interface for spin injection into organic semiconductors. *Nature Physics* 2010; **6**(8):615–620. DOI: 10.1038/nphys1688.
- 41 Bouzheouane K, Fusil S, Bibes M, Carrey J, Blon T, Le Dû M, Seneor P, Cros V, Vila L. Nanolithography Based on Real-Time Electrically Controlled Indentation with an Atomic Force Microscope for Nanocontact Elaboration. *Nano Letters* 2003; **3**(11):1599–1602. DOI: 10.1021/nl034610j.
- 42 Vinzelberg H, Schumann J, Elefant D, Gangineni RB, Thomas J, Büchner B. Low temperature tunneling magnetoresistance on (La,Sr)MnO₃/Co junctions with
-

organic spacer layers. *Journal of Applied Physics* 2008; **103**(9):093720. DOI: 10.1063/1.2924435.

43 Mann B, Kuhn H. Tunneling through Fatty Acid Salt Monolayers. *Journal of Applied Physics* 1971; **42**(11):4398. DOI: 10.1063/1.1659785.

44 Aviram A, Ratner MA. Molecular Rectifiers. *Chemical Physics Letters* 1974; **29**(2). DOI: 10.1016/0009-2614(74)85031-1 doi:10.1016/0009-2614(74)85031-1.

45 Bergren AJ, Zeer-Wanklyn L, Semple M, Pekas N, Szeto B, McCreery RL. Musical molecules: the molecular junction as an active component in audio distortion circuits. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2016; **28**(9):094011. DOI: 10.1088/0953-8984/28/9/094011.

46 Carroll RL, Gorman CB. The genesis of molecular electronics. *Angewandte Chemie International Edition* 2002; **41**(23):4378–4400. DOI: 10.1002/1521-3773(20021202)41:23<4378::AID-ANIE4378>3.0.CO;2-A.

47 Gordon E. Moore. Cramming more components onto integrated circuits. *Electronics* 1965; **38**(8). DOI: 10.1109/JPROC.1998.658762 doi:10.1109/JPROC.1998.658762.

48 Metzger RM, Chen B, Höpfner U, Lakshmikantham MV, Vuillaume D, Kawai T, Wu X, Tachibana H, Hughes TV, Sakurai H, Baldwin JW, Hosch C, Cava MP, Brehmer L, Ashwell GJ. Unimolecular Electrical Rectification in Hexadecylquinolinium Tricyanoquinodimethanide. *Journal of the American Chemical Society* 1997; **119**(43):10455–10466. DOI: 10.1021/ja971811e.

49 Cygan MT, Dunbar TD, Arnold JJ, Bumm LA, Shedlock NF, Burgin TP, Jones L, Allara DL, Tour JM, Weiss PS. Insertion, conductivity, and structures of conjugated organic oligomers in self-assembled alkanethiol monolayers on Au {111}. *Journal of the American Chemical Society* 1998; **120**(12):2721–2732.

50 C. Joachim, J. K. Gimzewski. An electromechanical amplifier using a single molecule. *Chemical Physics Letters* 1997; **265**:353–357. DOI: 10.1016/S0009-2614(97)00014-6.

51 Sanvito S. Molecular spintronics. *Chemical Society Reviews* 2011; **40**(6):3336. DOI: 10.1039/c1cs15047b.

52 Zimbovskaya NA, Pederson MR. Electron transport through molecular junctions. *Physics Reports* 2011; **509**(1):1–87. DOI: 10.1016/j.physrep.2011.08.002.

53 Malen JA, Doak P, Baheti K, Tilley TD, Segalman RA, Majumdar A. Identifying the Length Dependence of Orbital Alignment and Contact Coupling in Molecular Heterojunctions. *Nano Letters* 2009; **9**(3):1164–1169. DOI: 10.1021/nl803814f.

54 Araidai M, Tsukada M. Theoretical calculations of electron transport in molecular junctions: Inflection behavior in Fowler-Nordheim plot and its origin. *Physical Review B* 2010; **81**(23). DOI: 10.1103/PhysRevB.81.235114 doi:10.1103/PhysRevB.81.235114.

55 Moth-Poulsen K, Bjørnholm T. Molecular electronics with single molecules in solid-state devices. *Nature Nanotechnology* 2009; **4**(9):551–556. DOI: 10.1038/nnano.2009.176.

-
- 56 Simmons JG. Generalized Formula for the Electric Tunnel Effect between Similar Electrodes Separated by a Thin Insulating Film. *Journal of Applied Physics* 1963; **34**(6):1793–1803. DOI: 10.1063/1.1702682.
- 57 McCreery RL. Molecular Electronic Junctions. *Chemistry of Materials* 2004; **16**(23):4477–4496. DOI: 10.1021/cm049517q.
- 58 Engelkes VB, Beebe JM, Frisbie CD. Length-Dependent Transport in Molecular Junctions Based on SAMs of Alkanethiols and Alkanedithiols: Effect of Metal Work Function and Applied Bias on Tunneling Efficiency and Contact Resistance. *Journal of the American Chemical Society* 2004; **126**(43):14287–14296. DOI: 10.1021/ja046274u.
- 59 Engelkes VB, Beebe JM, Frisbie CD. Analysis of the Causes of Variance in Resistance Measurements on Metal–Molecule–Metal Junctions Formed by Conducting-Probe Atomic Force Microscopy. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005; **109**(35):16801–16810. DOI: 10.1021/jp052348s.
- 60 Samorí P, Rabe J. Scanning probe microscopy explorations on conjugated (macro)molecular architectures for molecular electronics. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2002; **14**(42):9955–9973. DOI: 10.1088/0953-8984/14/42/309.
- 61 Binnig G, Rohrer H, Gerber C, Weibel E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters* 1982; **49**(1):57–61. DOI: 10.1103/PhysRevLett.49.57.
- 62 Xu B, Tao N. Measurement of Single-Molecule Resistance by Repeated Formation of Molecular Junctions. *Science* 2003; **301**(5637):1221–1223. DOI: 10.1126/science.1087481.
- 63 Reed MA, Zhou C, Muller C, Burgin T, Tour J. Conductance of a Molecular Junction. *Science* 1997; **278**(5336):252–254. DOI: 10.1126/science.278.5336.252.
- 64 Dadosh T, Gordin Y, Krahn R, Khivrich I, Mahalu D, Frydman V, Sperling J, Yacoby A, Bar-Joseph I. Measurement of the conductance of single conjugated molecules. *Nature* 2005; **436**(7051):677–680. DOI: 10.1038/nature03898.
- 65 Song H, Kim Y, Jang YH, Jeong H, Reed MA, Lee T. Observation of molecular orbital gating. *Nature* 2009; **462**(7276):1039–1043. DOI: 10.1038/nature08639.
- 66 Song H, Kim Y, Jeong H, Reed MA, Lee T. Coherent Tunneling Transport in Molecular Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C* 2010; **114**(48):20431–20435. DOI: 10.1021/jp104760b.
- 67 Lindong Q, Sungho P, Lin H, Mirkin CA. On-Wire Lithography. *Science* 2005; **309**(5731):113–115. DOI: 10.1126/science.1112453.
- 68 Cao Y, Dong S, Liu S, He L, Gan L, Yu X, Steigerwald ML, Wu X, Liu Z, Guo X. Building High-Throughput Molecular Junctions Using Indented Graphene Point Contacts. *Angewandte Chemie International Edition* 2012; **51**(49):12228–12232. DOI: 10.1002/anie.201205607.
- 69 Guo X, Small J, Klare J, Wang Y, Purewal M, Tam I, Hong B, Caldwell R, Huang L, O'Brien S, Yan J, Breslow R, Wind S, Hone J, Kim P, Nuckolls C. Covalently Bridging Gaps in Single-Walled Carbon Nanotubes with Conducting Molecules. *Science* 2006; **311**(5759):356–359. DOI: 10.1126/science.1120986.
-

70 Ulman A. *An Introduction to Ultrathin Organic films from Langmuir-Blodgett to Self-assembly*. Academic Press. 1991.

71 Love JC, Estroff LA, Kriebel JK, Nuzzo RG, Whitesides GM. Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology. *Chemical Reviews* 2005; **105**(4):1103–1170. DOI: 10.1021/cr0300789.

72 Schreiber F. Surface modification in microsystems and nanosystems. *Progress in Surface Science* 2000; **65**:151–256. DOI: 10.1016/S0079-6816(00)00024-1.

73 Eckermann AL, Feld DJ, Shaw JA, Meade TJ. Electrochemistry of redox-active self-assembled monolayers. *Coordination Chemistry Reviews* 2010; **254**(15–16):1769–1802. DOI: 10.1016/j.ccr.2009.12.023.

74 Slowinski K, Chamberlain RV, Bilewicz R, Majda M. Evidence for Inefficient Chain-to-Chain Coupling in Electron Tunneling through Liquid Alkanethiol Monolayer Films on Mercury. *Journal of the American Chemical Society* 1996; **118**(19):4709–4710. DOI: 10.1021/ja9601191.

75 Slowinski K, Chamberlain RV, Miller CJ, Majda M. Through-Bond and Chain-to-Chain Coupling. Two Pathways in Electron Tunneling through Liquid Alkanethiol Monolayers on Mercury Electrodes. *Journal of the American Chemical Society* 1997; **119**(49):11910–11919. DOI: 10.1021/ja971921l.

76 Yamamoto H, Waldeck DH. Effect of Tilt-Angle on Electron Tunneling through Organic Monolayer Films. *The Journal of Physical Chemistry B* 2002; **106**(30):7469–7473. DOI: 10.1021/jp014612x.

77 Song H, Lee H, Lee T. Intermolecular Chain-to-Chain Tunneling in Metal–Alkanethiol–Metal Junctions. *Journal of the American Chemical Society* 2007; **129**(13):3806–3807. DOI: 10.1021/ja068875m.

78 Pathak A, Bora A, Liao K, Schmolke H, Jung A, Klages C, Schwartz J, Tornow M. Disorder-derived, strong tunneling attenuation in bis-phosphonate monolayers. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2016; **28**(9):094008. DOI: 10.1088/0953-8984/28/9/094008.

79 Holmlin RE, Haag R, Chabinyc ML, Ismagilov RF, Cohen AE, Terfort A, Rampi MA, Whitesides GM. Electron Transport through Thin Organic Films in Metal–Insulator–Metal Junctions Based on Self-Assembled Monolayers. *Journal of the American Chemical Society* 2001; **123**(21):5075–5085. DOI: 10.1021/ja004055c.

80 Chiechi RC, Weiss EA, Dickey MD, Whitesides GM. Eutectic Gallium–Indium (EGaln): A Moldable Liquid Metal for Electrical Characterization of Self-Assembled Monolayers. *Angewandte Chemie International Edition* 2008; **47**(1):142–144. DOI: 10.1002/anie.200703642.

81 Wan A, Jiang L, Sangeeth CSS, Nijhuis CA. Reversible Soft Top-Contacts to Yield Molecular Junctions with Precise and Reproducible Electrical Characteristics. *Advanced Functional Materials* 2014; **24**(28):4442–4456. DOI: 10.1002/adfm.201304237.

82 Kushmerick JG, Holt DB, Pollack SK, Ratner MA, Yang JC, Schull TL, Naciri J, Moore MH, Shashidhar R. Effect of Bond-Length Alternation in Molecular Wires.

Journal of the American Chemical Society 2002; **124**(36):10654–10655. DOI: 10.1021/ja027090n.

83 Binnig G, Quate CF, Gerber C. Atomic force microscope. *Physical review letters* 1986; **56**(9):930–933. DOI: 10.1103/PhysRevLett.56.930.

84 Beale JP, Pease RFW. Apparatus for studying ultrasmall contacts. In: *Electrical Contacts - 1992 Proceedings of the Thirty-Eighth IEEE Holm Conference on Electrical Contacts*. Philadelphia, 1992 doi:10.1109/HOLM.1992.246935.

85 Klapetek P. *Quantitative data processing in scanning probe microscopy*. Elsevier, 2013.

86 Wold DJ, Frisbie CD. Formation of Metal–Molecule–Metal Tunnel Junctions: Microcontacts to Alkanethiol Monolayers with a Conducting AFM Tip. *Journal of the American Chemical Society* 2000; **122**(12):2970–2971. DOI: 10.1021/ja994468h.

87 Salomon A, Cahen D, Lindsay S, Tomfohr J, Engelkes VB, Frisbie CD. Comparison of Electronic Transport Measurements on Organic Molecules. *Advanced Materials* 2003; **15**(22):1881–1890. DOI: 10.1002/adma.200306091.

88 Cui XD, Zarate X, Tomfohr J, Sankey OF, Primak A, Moore AL, Moore TA, Gust D, Harris G, Lindsay SM. Making electrical contacts to molecular monolayers. *Nanotechnology* 2002; **13**:5–14.

89 Hegner M, Wagner P, Semenza G. Ultralarge atomically flat template-stripped Au surfaces for scanning probe microscopy. *Surface Science* 1993; **1**(2):39–46. DOI: 10.1016/0039-6028(93)91474-4.

90 Smaali K, Clément N, Patriarche G, Vuillaume D. Conductance Statistics from a Large Array of Sub-10 nm Molecular Junctions. *ACS Nano* 2012; **6**(6):4639–4647. DOI: 10.1021/nn301850g.

91 Zhou C, Deshpande MR, Reed MA, Jones L, Tour JM. Nanoscale metal/self-assembled monolayer/metal heterostructures. *Applied Physics Letters* 1997; **71**(5):611–613. DOI: 10.1063/1.120195.

92 Wang W, Lee T, Reed MA. Mechanism of electron conduction in self-assembled alkanethiol monolayer devices. *Physical Review B* 2003; **68**(3):035416. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.035416.

93 Wang G, Kim Y, Choe M, Kim T, Lee T. A New Approach for Molecular Electronic Junctions with a Multilayer Graphene Electrode. *Advanced Materials* 2011; **23**(6):755–760. DOI: 10.1002/adma.201003178.

94 Akkerman HB, Blom PWM, de Leeuw DM, de Boer B. Towards molecular electronics with large-area molecular junctions. *Nature* 2006; **441**(7089):69–72. DOI: 10.1038/nature04699.

95 Puebla-Hellmann G, Venkatesan K, Mayor M, Lörtscher E. Metallic nanoparticle contacts for high-yield, ambient-stable molecular-monolayer devices. *Nature* 2018; **559**(7713):232–235. DOI: 10.1038/s41586-018-0275-z.

96 Loo Y, Lang DV, Rogers JA, Hsu JWP. Electrical Contacts to Molecular Layers by Nanotransfer Printing. *Nano Letters* 2003; **3**(7):913–917. DOI: 10.1021/nl034207c.

97 Niskala JR, Rice WC, Bruce RC, Merkel TJ, Tsui F, You W. Tunneling

Characteristics of Au–Alkanedithiol–Au Junctions formed via Nanotransfer Printing (nTP). *Journal of the American Chemical Society* 2012; **134**(29):12072–12082. DOI: 10.1021/ja302602b.

98 Coll M, Miller LH, Richter LJ, Hines DR, Jurchescu OD, Gergel-Hackett N, Richter CA, Hacker CA. Formation of Silicon-Based Molecular Electronic Structures Using Flip-Chip Lamination. *Journal of the American Chemical Society* 2009; **131**(34):12451–12457. DOI: 10.1021/ja901646j.

99 Long DP, Patterson CH, Moore MH, Seferos DS, Bazan GC, Kushmerick JG. Magnetic directed assembly of molecular junctions. *Applied Physics Letters* 2005; **86**(15):153105. DOI: 10.1063/1.1899772.

100 Liao J, Bernard L, Langer M, Schönenberger C, Calame M. Reversible Formation of Molecular Junctions in 2D Nanoparticle Arrays. *Advanced Materials* 2006; **18**(18):2444–2447. DOI: 10.1002/adma.200601001.

101 Beebe JM, Kim B, Frisbie CD, Kushmerick JG. Measuring Relative Barrier Heights in Molecular Electronic Junctions with Transition Voltage Spectroscopy. *ACS Nano* 2008; **2**(5):827–832. DOI: 10.1021/nn700424u.

102 Huisman EH, Guédon CM, van Wees BJ, van der Molen SJ. Interpretation of Transition Voltage Spectroscopy. *Nano Letters* 2009; **9**(11):3909–3913. DOI: 10.1021/nl9021094.

103 Chen J, Markussen T, Thygesen KS. Quantifying transition voltage spectroscopy of molecular junctions: *Ab initio* calculations. *Physical Review B* 2010; **82**(12):121412. DOI: 10.1103/PhysRevB.82.121412.

104 Bâldea I. Ambipolar transition voltage spectroscopy: Analytical results and experimental agreement. *Physical Review B* 2012; **85**(3):035442. DOI: 10.1103/PhysRevB.85.035442.

105 Emberly EG, Kirczenow G. Molecular spintronics: spin-dependent electron transport in molecular wires. *Chemical Physics* 2002; **281**:311–324. DOI: 10.1016/S0301-0104(02)00566-9.

106 Stefano Sanvito. The rise of spinterface science. *Nature Physics* 2010; **6**:562–564. DOI: 10.1038/nphys1714.

107 Pati R, Senapati L, Ajayan PM, Nayak SK. First-principles calculations of spin-polarized electron transport in a molecular wire: Molecular spin valve. *Physical Review B* 2003; **68**(10):100407. DOI: 10.1103/PhysRevB.68.100407.

108 Dalgleish H, Kirczenow G. Inverse magnetoresistance of molecular junctions. *Physical Review B* 2005; **72**(18):184407. DOI: 10.1103/PhysRevB.72.184407.

109 Rocha AR, García-suárez VM, Bailey SW, Lambert CJ, Ferrer J, Sanvito S. Towards molecular spintronics. *Nature Materials* 2005; **4**(4):335–339. DOI: 10.1038/nmat1349.

110 Atodiresei N, Brede J, Lazić P, Caciuc V, Hoffmann G, Wiesendanger R, Blügel S. Design of the Local Spin Polarization at the Organic-Ferromagnetic Interface. *Physical Review Letters* 2010; **105**(6):066601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.066601.

-
- 111 Yamada R, Noguchi M, Tada H. Magnetoresistance of single molecular junctions measured by a mechanically controllable break junction method. *Applied Physics Letters* 2011; **98**(5):053110. DOI: 10.1063/1.3549190.
- 112 Li J, Bai M, Chen Z, Zhu X, Shi Z, Zhang M, Ding S, Hou S, Schwarzacher W, Nichols R, Mao B. Giant Single Molecule Anisotropic Magnetoresistance at roomtemperature. *Journal of the American Chemical Society* 2015; **137**(18):5923–5929. DOI: 10.1021/ja512483y.
- 113 Bode M. Spin-polarized scanning tunneling microscopy. *Reports on Progress in Physics* 2003; **66**:523–582. DOI: 10.1088/0034-4885/66/4/203.
- 114 Hoertz PG, Niskala JR, Dai P, Black HT, You W. Comprehensive Investigation of Self-Assembled Monolayer Formation on Ferromagnetic Thin Film Surfaces. *Journal of the American Chemical Society* 2008; **130**(30):9763–9772. DOI: 10.1021/ja800278a.
- 115 Caruso AN, Wang LG, Jaswal SS, Tsymbal EY, Dowben PA. The interface electronic structure of thiol terminated molecules on cobalt and gold surfaces. *Journal of Materials Science* 2006; **41**(19):6198–6206. DOI: 10.1007/s10853-006-0362-7.
- 116 Devillers S, Hennart A, Delhalle J, Mekhalif Z. 1-Dodecanethiol Self-Assembled Monolayers on Cobalt. *Langmuir* 2011; **27**(24):14849–14860. DOI: 10.1021/la2026957.
- 117 Galbiati M, Delprat S, Mattera M, Mañas-Valero S, Forment-Aliaga A, Tatay S, Deranlot C, Seneor P, Mattana R, Petroff F. Recovering ferromagnetic metal surfaces to fully exploit chemistry in molecular spintronics. *AIP Advances* 2015; **5**(5):057131. DOI: 10.1063/1.4921241.
- 118 Campiglio P, Breitwieser R, Repain V, Guitteny S, Chacon C, Bellec A, Lagoute J, Girard Y, Rousset S, Sassella A, Imam M, Narasimhan S. Change of cobalt magnetic anisotropy and spin polarization with alkanethiolates self-assembled monolayers. *New Journal of Physics* 2015; **17**(6):063022. DOI: 10.1088/1367-2630/17/6/063022.
- 119 Han R, Blobner F, Bauer J, Duncan DA, Barth JV, Feulner P, Allegretti F. Toward interfacing organic semiconductors with ferromagnetic transition metal substrates: enhanced stability via carboxylate anchoring. *Chemical Communications* 2016; **52**(63):9805–9808. DOI: 10.1039/C6CC05009C.
- 120 Z. Mekhalif, J. Riga, Pireaux J, J. Delhalle. Self-Assembled Monolayers of n-dodecanethiol on Electrochemically Modified Polycrystalline Nickel Surfaces. *Langmuir* 1997; **13**:2285–2290. DOI: 10.1021/la960528a.
- 121 Lee Y, Morales GM, Yu L. Self-Assembled Monolayers of Isocyanides on Nickel Electrodes. *Angewandte Chemie International Edition* 2005; **44**(27):4228–4231. DOI: 10.1002/anie.200500942.
- 122 Bengió S, Fonticelli M, Benítez G, Creus AH, Carro P, Ascolani H, Zampieri G, Blum B, Salvarezza RC. Electrochemical Self-Assembly of Alkanethiolate Molecules on Ni(111) and Polycrystalline Ni Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005; **109**(49):23450–23460. DOI: 10.1021/jp052915b.

-
- 123 Blobner F, Abufager PN, Han R, Bauer J, Duncan DA, Maurer RJ, Reuter K, Feulner P, Allegretti F. Thiolate-Bonded Self-Assembled Monolayers on Ni(111): Bonding Strength, Structure, and Stability. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015; **119**(27):15455–15468. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b04351.
- 124 Kumar S, van Herpt JT, Gengler RYN, Feringa BL, Rudolf P, Chiechi RC. Mixed Monolayers of Spiropyrans Maximize Tunneling Conductance Switching by Photoisomerization at the Molecule-Electrode Interface in EGaIn Junctions. *Journal of the American Chemical Society* 2016; 12519–12526. DOI: 10.1021/jacs.6b06806.
- 125 Tatay S, Barraud C, Galbiati M, Seneor P, Mattana R, Bouzehouane K, Deranlot C, Jacquet E, Forment-Aliaga A, Jegou P, Fert A, Petroff F. Self-Assembled Monolayer-Functionalized Half-Metallic Manganite for Molecular Spintronics. *ACS Nano* 2012; **6**(10):8753–8757. DOI: 10.1021/nn302458z.
- 126 Tatay S, Galbiati M, Delprat S, Barraud C, Bouzehouane K, Collin S, Deranlot C, Jacquet E, Seneor P, Mattana R, Petroff F. Self-assembled monolayers based spintronics: from ferromagnetic surface functionalization to spin-dependent transport. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2016; **28**(9):094010. DOI: 10.1088/0953-8984/28/9/094010.
- 127 Petta JR, Slater SK, Ralph DC. Spin-Dependent Transport in Molecular Tunnel Junctions. *Physical Review Letters* 2004; **93**(13):136601. DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.136601.
- 128 Wang W, Richter CA. Spin-polarized inelastic electron tunneling spectroscopy of a molecular magnetic tunnel junction. *Applied Physics Letters* 2006; **89**(15):153105. DOI: 10.1063/1.2360908.
- 129 Galbiati M, Barraud C, Tatay S, Bouzehouane K, Deranlot C, Jacquet E, Fert A, Seneor P, Mattana R, Petroff F. Unveiling Self-Assembled Monolayers' Potential for Molecular Spintronics: Spin Transport at High Voltage. *Advanced Materials* 2012; **24**(48):6429–6432. DOI: 10.1002/adma.201203136.
- 130 Szulczewski G. Spin Polarized Electron Tunneling and Magnetoresistance in Molecular Junctions. In: Metzger RM (ed). *Unimolecular and Supramolecular Electronics I*. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2011, pp 275–302.
- 131 van der Molen S, Liljeroth P. Charge transport through molecular switches. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2010; **22**(13):133001. DOI: 10.1088/0953-8984/22/13/133001.
- 132 Quek SY, Kamenetska M, Steigerwald ML, Choi HJ, Louie SG, Hybertsen MS, Neaton JB, Venkataraman L. Mechanically controlled binary conductance switching of a single-molecule junction. *Nature Nanotechnology* 2009; **4**(4):230–234. DOI: 10.1038/nnano.2009.10.
- 133 Li L, Lo WY, Cai Z, Zhang N, Yu L. Proton-triggered switch based on a molecular transistor with edge-on gate. *Chemical Science* 2016; **7**(5):3137–3141. DOI: 10.1039/C6SC00152A.
- 134 Albrecht T, Guckian A, Ulstrup J, Vos JG. Transistor-like Behavior of Transition Metal Complexes. *Nano Letters* 2005; **5**(7):1451–1455. DOI: 10.1021/nl050818o.
- 135 Sun L, Diaz-Fernandez YA, Gschneidner TA, Westerlund F, Lara-Avila S,
-

Moth-Poulsen K. Single-molecule electronics: from chemical design to functional devices. *Chem. Soc. Rev.* 2014; **43**(21):7378–7411. DOI: 10.1039/C4CS00143E.

136 Seo K, Konchenko AV, Lee J, Bang GS, Lee H. Molecular Conductance Switch-On of Single Ruthenium Complex Molecules. *Journal of the American Chemical Society* 2008; **130**(8):2553–2559. DOI: 10.1021/ja077089u.

137 Liao J, Agustsson JS, Wu S, Schönenberger C, Calame M, Leroux Y, Mayor M, Jeannin O, Ran YF, Liu SX, Decurtins S. Cyclic Conductance Switching in Networks of Redox-Active Molecular Junctions. *Nano Letters* 2010; **10**(3):759–764. DOI: 10.1021/nl902000e.

138 O'Driscoll LJ, Hamill JM, Grace I, Nielsen BW, Almutib E, Fu Y, Hong W, Lambert CJ, Jeppesen JO. Electrochemical control of the single molecule conductance of a conjugated bis(pyrrolo)tetrathiafulvalene based molecular switch. *Chemical Science* 2017; **8**(9):6123–6130. DOI: 10.1039/C7SC02037F.

139 Viero Y, Copie G, Guérin D, Krzeminski C, Vuillaume D, Lenfant S, Cleri F. High Conductance Ratio in Molecular Optical Switching of Functionalized Nanoparticle Self-Assembled Nanodevices. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015; **119**(36):21173–21183. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b05839.

140 Dulić D, van der Molen SJ, Kudernac T, Jonkman HT, de Jong JJD, Bowden TN, van Esch J, Feringa BL, van Wees BJ. One-Way Optoelectronic Switching of Photochromic Molecules on Gold. *Physical Review Letters* 2003; **91**(20). DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.207402 doi:10.1103/PhysRevLett.91.207402.

141 Kudernac T, van der Molen SJ, van Wees BJ, Feringa BL. Uni- and bi-directional light-induced switching of diarylethenes on gold nanoparticles. *Chemical Communications* 2006; (34):3597. DOI: 10.1039/b609119a.

142 Qiu XH, Nazin GV, Ho W. Mechanisms of Reversible Conformational Transitions in a Single Molecule. *Physical Review Letters* 2004; **93**(19). DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.196806 doi:10.1103/PhysRevLett.93.196806.

143 Lara-Avila S, Danilov AV, Kubatkin SE, Broman SL, Parker CR, Nielsen MB. Light-Triggered Conductance Switching in Single-Molecule Dihydroazulene/Vinylheptafulvene Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C* 2011; **115**(37):18372–18377. DOI: 10.1021/jp205638b.

144 Broman SL, Lara-Avila S, Thisted CL, Bond AD, Kubatkin S, Danilov A, Nielsen MB. Dihydroazulene Photoswitch Operating in Sequential Tunneling Regime: Synthesis and Single-Molecule Junction Studies. *Advanced Functional Materials* 2012; **22**(20):4249–4258. DOI: 10.1002/adfm.201200897.

145 Li T, Jevric M, Hauptmann JR, Hviid R, Wei Z, Wang R, Reeler NEA, Thyraug E, Petersen S, Meyer JAS, Bovet N, Vosch T, Nygård J, Qiu X, Hu W, Liu Y, Solomon GC, Kjaergaard HG, Bjørnholm T, Nielsen MB, Laursen BW, Nørgaard K. Ultrathin Reduced Graphene Oxide Films as Transparent Top-Contacts for Light Switchable Solid-State Molecular Junctions. *Advanced Materials* 2013; **25**(30):4164–4170. DOI: 10.1002/adma.201300607.

146 Roldan D, Kaliginedi V, Cobo S, Kolivoska V, Bucher C, Hong W, Royal G, Wandlowski T. Charge Transport in Photoswitchable Dimethyldihydropyrene-Type

Single-Molecule Junctions. *Journal of the American Chemical Society* 2013; **135**(16):5974–5977. DOI: 10.1021/ja401484j.

147 Jia C, Migliore A, Xin N, Huang S, Wang J, Yang Q, Wang S, Chen H, Wang D, Feng B, Liu Z, Zhang G, Qu DH, Tian H, Ratner MA, Xu HQ, Nitzan A, Guo X. Covalently bonded single-molecule junctions with stable and reversible photoswitched conductivity. *Science* 2016; **352**(6292):1443–1445. DOI: 10.1126/science.aaf6298.

148 Smaali K, Lenfant S, Karpe S, Oçafrain M, Blanchard P, Deresmes D, Godey S, Rochefort A, Roncali J, Vuillaume D. High On–Off Conductance Switching Ratio in Optically-Driven Self-Assembled Conjugated Molecular Systems. *ACS Nano* 2010; **4**(4):2411–2421. DOI: 10.1021/nn100295x.

149 Alemani M, Peters MV, Hecht S, Rieder K-H, Moresco F, Grill L. Electric Field-Induced Isomerization of Azobenzene by STM. *Journal of the American Chemical Society* 2006; **128**(45):14446–14447. DOI: 10.1021/ja065449s.

150 Min M, Seo S, Lee SM, Lee H. Voltage-Controlled Nonvolatile Molecular Memory of an Azobenzene Monolayer through Solution-Processed Reduced Graphene Oxide Contacts. *Advanced Materials* 2013; **25**(48):7045–7050. DOI: 10.1002/adma.201303335.

151 Reecht G, Lotze C, Sysoiev D, Huhn T, Franke KJ. Visualizing the Role of Molecular Orbitals in Charge Transport through Individual Diarylethene Isomers. *ACS Nano* 2016; **10**(11):10555–10562. DOI: 10.1021/acsnano.6b06559.

152 Meng F, Hervault YM, Shao Q, Hu B, Norel L, Rigaut S, Chen X. Orthogonally modulated molecular transport junctions for resettable electronic logic gates. *Nature Communications* 2014; **5**:3023. DOI: 10.1038/ncomms4023.

153 Wang Y, Che JG, Fry JN, Cheng HP. Reversible Spin Polarization at Hybrid Organic–Ferromagnetic Interfaces. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2013; **4**(20):3508–3512. DOI: 10.1021/jz401800m.

154 Zeng J, Chen KQ, Deng X, Long M. Light-driven strong spin valve effects in an azobenzene-based spin optoelectronic device. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2016; **49**(41):415104. DOI: 10.1088/0022-3727/49/41/415104.

155 Ulman K, Narasimhan S, Delin A. Tuning spin transport properties and molecular magnetoresistance through contact geometry. *The Journal of Chemical Physics* 2014; **140**(4):044716. DOI: 10.1063/1.4862546.

156 Zener C. Interaction between the d-shells in the transition metals. II. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *Physical Review* 1951; **82**(3):403.

157 Bowen M, Maurice J-L, Barthélémy A, Bibes M, Imhoff D, Bellini V, Bertacco R, Wortmann D, Seneor P, Jacquet E, Vaurès A, Humbert J, Contour JP, Colliex C, Blügel S, Dederichs PH. Using half-metallic manganite interfaces to reveal insights into spintronics. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2007; **19**(31):315208. DOI: 10.1088/0953-8984/19/31/315208.

158 Ju HL, Krishnan KM. Effect of vacuum annealing on oxygen stoichiometry and resistivity of sol-gel derived La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_{3-δ} films. *Solid state communications*

1997; **104**(7):419–423. DOI: 10.1016/S0038-1098(97)00340-2.

159 Fujishiro H, Fukase T, Ikebe M. Charge Ordering and Sound Velocity Anomaly in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ ($x \geq 0.5$). *Journal of the Physical Society of Japan* 1998; **67**(8):2582–2585. DOI: 10.1143/JPSJ.67.2582.

160 J.H. Park, E. Vescovo, H.J. Kim, C.Kwon, R. Ramesh, T. Venkatesan. Direct evidence for a half-metallic ferromagnet. *Nature* 1998; **392**:794–796.

161 De Groot RA, Mueller FM, Van Engen PG, Buschow KHJ. New class of materials: half-metallic ferromagnets. *Physical Review Letters* 1983; **50**(25):2024. DOI: 10.1103/PhysRevLett.50.2024.

162 Bowen M, Bibes M, Barthélémy A, Contour J-P, Anane A, Lemaître Y, Fert A. Nearly total spin polarization in $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ from tunneling experiments. *Applied Physics Letters* 2003; **82**(2):233. DOI: 10.1063/1.1534619.

163 Garcia V, Bibes M, Barthélémy A, Bowen M, Jacquet E, Contour JP, Fert A. Temperature dependence of the interfacial spin polarization of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$. *Physical Review B* 2004; **69**(5). DOI: 10.1103/PhysRevB.69.052403 doi:10.1103/PhysRevB.69.052403.

164 Varyukhin VN, Medvedev YV, Nikolaenko YM, Mukhin AB, Belyaev BV, Gritskikh VA, Zhikharev IV, Kara-Murza SV, Korchikova NV, Tikhii AA. Conductivity of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3 - \delta$ films with small deviations from stoichiometry with respect to oxygen. *Technical Physics Letters* 2009; **35**(10):937–940. DOI: 10.1134/S1063785009100186.

165 Calderón MJ, Brey L, Guinea F. Surface electronic structure and magnetic properties of doped manganites. *Physical Review B* 1999; **60**(9):6698–6704. DOI: 10.1103/PhysRevB.60.6698.

166 Galbiati M, Tatay S, Delprat S, Barraud C, Cros V, Jacquet E, Coloma F, Choueikani F, Otero E, Ohresser P, Haag N, Cinchetti M, Aeschlimann M, Seneor P, Mattana R, Petroff F. Influence of alkylphosphonic acid grafting on the electronic and magnetic properties of $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$ surfaces. *Applied Surface Science* 2015; **353**:24–28. DOI: 10.1016/j.apsusc.2015.06.051.

167 Van Alsten JG. Self-Assembled Monolayers on Engineering Metals: Structure, Derivatization, and Utility. *Langmuir* 1999; **15**(22):7605–7614. DOI: 10.1021/la981694g.

168 Cattani-Scholz A, Liao KC, Bora A, Pathak A, Hundschell C, Nickel B, Schwartz J, Abstreiter G, Tornow M. Molecular Architecture: Construction of Self-Assembled Organophosphonate Duplexes and Their Electrochemical Characterization. *Langmuir* 2012; **28**(20):7889–7896. DOI: 10.1021/la301610a.

169 Danahy MP, Avaltroni MJ, Midwood KS, Schwarzbauer JE, Schwartz J. Self-assembled Monolayers of α,ω -Diphosphonic Acids on Ti Enable Complete or Spatially Controlled Surface Derivatization. *Langmuir* 2004; **20**(13):5333–5337. DOI: 10.1021/la036084h.

170 Ulman A. Formation and structure of self-assembled monolayers. *Chemical reviews* 1996; **96**(4):1533–1554. DOI: 10.1021/cr9502357.

171 Rosario R, Gust D, Hayes M, Jahnke F, Springer J, Garcia AA. Photon-

Modulated Wettability Changes on Spiropyran-Coated Surfaces. *Langmuir* 2002; **18**(21):8062–8069. DOI: 10.1021/la025963l.

172 Thermo Scientific XPS: Knowledge Base. <https://xpssimplified.com/periodictable.php> (accessed 4 May 2018).

173 NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Database, Version 3.5. <https://srdata.nist.gov/xps/> (accessed 4 May 2018).

174 Sunding MF, Hadidi K, Diplas S, Løvvik OM, Norby TE, Gunnæs AE. XPS characterisation of in situ treated lanthanum oxide and hydroxide using tailored charge referencing and peak fitting procedures. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 2011; **184**(7):399–409. DOI: 10.1016/j.elspec.2011.04.002.

175 Decorse P, Quenneville E, Poulin S, Meunier M, Yelon A, Morin F. Chemical and structural characterization of La_{0.5}Sr_{0.5}MnO₃ thin films prepared by pulsed-laser deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 2001; **19**(3):910–915. DOI: 10.1116/1.1368200.

176 Monsen AF, Song F, Li ZS, Boschker JE, Tybell T, Wahlström E, Wells JW. Surface stoichiometry of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ during in vacuo preparation; A synchrotron photoemission study. *Surface Science* 2012; **606**(17–18):1360–1366. DOI: 10.1016/j.susc.2012.04.018.

177 Bertacco R, Contour JP, Barthélemy A, Olivier J. Evidence for strontium segregation in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films grown by pulsed laser deposition: consequences for tunnelling junctions. *Surface science* 2002; **511**(1–3):366–372. DOI: 10.1016/S0039-6028(02)01546-7.

178 Poggini L, Ninova S, Graziosi P, Mannini M, Lanzilotto V, Cortigiani B, Malavolti L, Borgatti F, Bardi U, Totti F, Bergenti I, Dediu VA, Sessoli R. A Combined Ion Scattering, Photoemission, and DFT Investigation on the Termination Layer of a La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Spin Injecting Electrode. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014; **118**(25):13631–13637. DOI: 10.1021/jp5026619.

179 Saitoh T, Bocquet AE, Mizokawa T, Namatame H, Fujimori A, Abbate M, Takeda Y, Takano M. Electronic structure of La_{1-x}Sr_xMnO₃ studied by photoemission and x-ray-absorption spectroscopy. *Physical Review B* 1995; **51**(20):13942. DOI: 10.1103/PhysRevB.51.13942.

180 Liang JJ, Weng HS. Catalytic properties of lanthanum strontium transition metal oxides (La_{1-x}Sr_xBO₃; B= manganese, iron, cobalt, nickel) for toluene oxidation. *Industrial & engineering chemistry research* 1993; **32**(11):2563–2572. DOI: 10.1021/ie00023a020.

181 Dulli H, Dowben PA, Liou SH, Plummer EW. Surface segregation and restructuring of colossal-magneto-resistant manganese perovskites La_{0.65}Sr_{0.35}MnO₃. *Physical Review B* 2000; **62**(22):R14629. DOI: 10.1103/PhysRevB.62.R14629.

182 Gunasekaran N, Bakshi N, Alcock CB, Carberry JJ. Surface characterization and catalytic properties of perovskite type solid oxide solutions, La_{0.8}Sr_{0.2}BO₃ (B= Cr, Mn, Fe, Co or Y). *Solid State Ionics* 1996; **83**(1–2):145–150. DOI: 10.1016/0167-2738(95)00232-4.

183 Sosulnikov MI, Teterin YA. X-ray photoelectron studies of Ca, Sr and Ba and their oxides and carbonates. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 1992; **59**(2):111–126. DOI: 10.1016/0368-2048(92)85002-O.

184 Textor M, Ruiz L, Hofer R, Rossi A, Feldman K, Hähner G, Spencer ND. Structural Chemistry of Self-Assembled Monolayers of Octadecylphosphoric Acid on Tantalum Oxide Surfaces. *Langmuir* 2000; **16**(7):3257–3271. DOI: 10.1021/la990941t.

185 Zorn G, Gotman I, Gutmanas EY, Adadi R, Salitra G, Sukenik CN. Surface Modification of Ti45Nb Alloy with an Alkylphosphonic Acid Self-Assembled Monolayer. *Chemistry of Materials* 2005; **17**(16):4218–4226. DOI: 10.1021/cm050477f.

186 Mendoza SM, Lubomska M, Walko M, Feringa BL, Rudolf P. Characterization by X-ray Photoemission Spectroscopy of the Open and Closed Forms of a Dithienylethene Switch in Thin Films. *The Journal of Physical Chemistry C* 2007; **111**(44):16533–16537. DOI: 10.1021/jp0751662.

187 Nickel F, Bernien M, Herder M, Wrzalek S, Chittas P, Kraffert K, Arruda LM, Kipgen L, Krüger D, Hecht S, Kuch W. Light-induced photoisomerization of a diarylethene molecular switch on solid surfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2017; **29**(37):374001. DOI: 10.1088/1361-648X/aa7c57.

188 Pijper TC, Ivashenko O, Walko M, Rudolf P, Browne WR, Feringa BL. Position and Orientation Control of a Photo- and Electrochromic Dithienylethene Using a Tripodal Anchor on Gold Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015; **119**(7):3648–3657. DOI: 10.1021/jp512424d.

189 Wang K, Tang MH, Xiong Y, Li G, Xiao YG, Zhang WL, Wang ZP, Li Z, He J. Epitaxial growth and magnetic/transport properties of La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ thin films grown on SrTiO₃ with optimized growth conditions. *RSC Advances* 2017; **7**(50):31327–31332. DOI: 10.1039/C7RA04356B.

190 Boschker H, Huijben M, Vailionis A, Verbeeck J, Van Aert S, Luysberg M, Bals S, Van Tendeloo G, Houwman EP, Koster G, Blank DHA, Rijnders G. Optimized fabrication of high-quality La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ thin films considering all essential characteristics. *Journal of Physics D: Applied Physics* 2011; **44**(20):205001. DOI: 10.1088/0022-3727/44/20/205001.

191 Wang X, Fei Y, Lu H, Jin KJ, Zhu X, Chen Z, Zhou Y, Yang G. Atomic force microscopy studies of SrTiO₃ (001) substrates treated by chemical etching and annealing in oxygen. *Science in China Series G* 2005; **48**(4):459. DOI: 10.1360/04yw0181.

192 Moreno C, Munuera C, Valencia S, Kronast F, Obradors X, Ocal C. Reversible Resistive Switching and Multilevel Recording in La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ Thin Films for Low Cost Nonvolatile Memories. *Nano Letters* 2010; **10**(10):3828–3835. DOI: 10.1021/nl1008162.

193 Moreno C, Munuera C, Obradors X, Ocal C. The memory effect of nanoscale memristors investigated by conducting scanning probe microscopy methods. *Beilstein Journal of Nanotechnology* 2012; **3**:722–730. DOI: 10.3762/bjnano.3.82.

-
- 194 Gonzalez-Rosillo JC, Ortega-Hernandez R, Jareño-Cerulla J, Miranda E, Suñe J, Granados X, Obradors X, Palau A, Puig T. Volume Resistive Switching in metallic perovskite oxides driven by the Metal-Insulator Transition. *Journal of Electroceramics* 2017; **39**(1–4):185–196. DOI: 10.1007/s10832-017-0101-2.
- 195 Chen X, Wu N, Strozier J, Ignatiev A. Spatially extended nature of resistive switching in perovskite oxide thin films. *Applied Physics Letters* 2006; **89**(6):063507. DOI: 10.1063/1.2236213.
- 196 Lau HK, Leung CW. Nonvolatile multilevel memory effect by resistive switching in manganite thin films. *Journal of Applied Physics* 2008; **104**(12):123705. DOI: 10.1063/1.3043801.
- 197 Xie YW, Sun JR, Wang DJ, Liang S, Shen BG. Reversible electroresistance at the Ag / La_{0.67}Sr_{0.33}MnO₃ interface. *Journal of Applied Physics* 2006; **100**(3):033704. DOI: 10.1063/1.2222069.
- 198 Kelly SJ, Kim Y, Eliseev E, Morozovska A, Jesse S, Biegalski MD, Mitchell JF, Zheng H, Aarts J, Hwang I, Oh S, Sik Choi J, Choi T, Ho Park B, Kalinin SV, Maksymovych P. Controlled mechanical modification of manganite surface with nanoscale resolution. *Nanotechnology* 2014; **25**(47):475302. DOI: 10.1088/0957-4484/25/47/475302.
- 199 Irie M. Diarylethenes for Memories and Switches. *Chemical Reviews* 2000; **100**(5):1685–1716. DOI: 10.1021/cr980069d.
- 200 Irie M, Mohri M. Thermally irreversible photochromic systems. Reversible photocyclization of diarylethene derivatives. *The Journal of Organic Chemistry* 1988; **53**(4):803–808. DOI: 10.1021/jo00239a022.
- 201 Irie M, Fukaminato T, Matsuda K, Kobatake S. Photochromism of Diarylethene Molecules and Crystals: Memories, Switches, and Actuators. *Chemical Reviews* 2014; **114**(24):12174–12277. DOI: 10.1021/cr500249p.
- 202 Uchida K, Nakayama Y, Irie M. Thermally Irreversible Photochromic Systems. Reversible Photocyclization of 1,2-Bis(benzo[b]thiophen-3-yl)ethene Derivatives. *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 1990; **63**(5):1311–1315. DOI: 10.1246/bcsj.63.1311.
- 203 Stellacci F, Bertarelli C, Toscano F, C.Gallazzi M, Zotti G, Zerbi G. A High Quantum Yield Diarylethene-Backbone Photochromic Polymer. *Advanced Materials* 1999; **11**(4):292–295. DOI: 10.1002/(SICI)1521-4095(199903)11:4<292::AID-ADMA292>3.0.CO;2-V.
- 204 Irie M, Lifka T, Uchida K, Kobatake S, Shindo Y. Fatigue resistant properties of photochromic dithienylethenes: by-product formation. *Chemical Communications* 1999; (8):747–750. DOI: 10.1039/a809410a.
- 205 Herder M, Schmidt BM, Grubert L, Pätzelt M, Schwarz J, Hecht S. Improving the Fatigue Resistance of Diarylethene Switches. *Journal of the American Chemical Society* 2015; **137**(7):2738–2747. DOI: 10.1021/ja513027s.
- 206 Frath D, Sakano T, Imaizumi Y, Yokoyama S, Hirose T, Matsuda K. Diarylethene Self-Assembled Monolayers: Cococrystallization and Mixing-Induced Cooperativity Highlighted by Scanning Tunneling Microscopy at the Liquid/Solid

Interface. *Chemistry - A European Journal* 2015; **21**(32):11350–11358. DOI: 10.1002/chem.201500804.

207 Li J, Speyer G, Sankey OF. Conduction Switching of Photochromic Molecules. *Physical Review Letters* 2004; **93**(24). DOI: 10.1103/PhysRevLett.93.248302 doi:10.1103/PhysRevLett.93.248302.

208 Van Dyck C, Geskin V, Kronemeijer AJ, de Leeuw DM, Cornil J. Impact of derivatization on electron transmission through dithienylethene-based photoswitches in molecular junctions. *Physical Chemistry Chemical Physics* 2013; **15**(12):4392. DOI: 10.1039/c3cp44132f.

209 Kim Y, Hellmuth TJ, Sysoiev D, Pauly F, Pietsch T, Wolf J, Erbe A, Huhn T, Groth U, Steiner UE, Scheer E. Charge Transport Characteristics of Diarylethene Photoswitching Single-Molecule Junctions. *Nano Letters* 2012; **12**(7):3736–3742. DOI: 10.1021/nl3015523.

210 van der Molen SJ, van der Vegte H, Kudernac T, Amin I, Feringa BL, van Wees BJ. Stochastic and photochromic switching of diarylethenes studied by scanning tunnelling microscopy. *Nanotechnology* 2006; **17**(1):310–314. DOI: 10.1088/0957-4484/17/1/053.

211 Sendler T, Luka-Guth K, Wieser M, Lokamani, Wolf J, Helm M, Gemming S, Kerbusch J, Scheer E, Huhn T, Erbe A. Light-Induced Switching of Tunable Single-Molecule Junctions. *Advanced Science* 2015; **2**(5):1500017. DOI: 10.1002/advs.201500017.

212 Katsonis N, Kudernac T, Walko M, van der Molen SJ, van Wees BJ, Feringa BL. Reversible Conductance Switching of Single Diarylethenes on a Gold Surface. *Advanced Materials* 2006; **18**(11):1397–1400. DOI: 10.1002/adma.200600210.

213 Arramel, Pijper TC, Kudernac T, Katsonis N, van der Maas M, Feringa BL, van Wees BJ. Reversible light induced conductance switching of asymmetric diarylethenes on gold: surface and electronic studies. *Nanoscale* 2013; **5**(19):9277. DOI: 10.1039/c3nr00832k.

214 He J, Chen F, Liddell PA, Andréasson J, Straight SD, Gust D, Moore TA, Moore AL, Li J, Sankey OF, Lindsay SM. Switching of a photochromic molecule on gold electrodes: single-molecule measurements. *Nanotechnology* 2005; **16**(6):695–702. DOI: 10.1088/0957-4484/16/6/012.

215 Taherinia D, Frisbie CD. Photoswitchable Hopping Transport in Molecular Wires 4 nm in Length. *The Journal of Physical Chemistry C* 2016; **120**(12):6442–6449. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00925.

216 Meng F, Hervault YM, Norel L, Costuas K, Van Dyck C, Geskin V, Cornil J, Hng HH, Rigaut S, Chen X. Photo-modulable molecular transport junctions based on organometallic molecular wires. *Chemical Science* 2012; **3**(10):3113. DOI: 10.1039/c2sc20323e.

217 van der Molen SJ, Liao J, Kudernac T, Agustsson JS, Bernard L, Calame M, van Wees BJ, Feringa BL, Schönenberger C. Light-Controlled Conductance Switching of Ordered Metal–Molecule–Metal Devices. *Nano Letters* 2009; **9**(1):76–80. DOI: 10.1021/nl802487j.

218 Toyama T, Higashiguchi K, Nakamura T, Yamaguchi H, Kusaka E, Matsuda K. Photoswitching of Conductance of Diarylethene–Gold Nanoparticle Network Based on the Alteration of π -Conjugation. *The Journal of Physical Chemistry Letters* 2016; **7**(11):2113–2118. DOI: 10.1021/acs.jpcclett.6b00993.

219 Ikeda M, Tanifuji N, Yamaguchi H, Irie M, Matsuda K. Photoswitching of conductance of diarylethene-Au nanoparticle network. *Chemical Communications* 2007; (13):1355. DOI: 10.1039/b617246f.

220 Matsuda K, Yamaguchi H, Sakano T, Ikeda M, Tanifuji N, Irie M. Conductance Photoswitching of Diarylethene–Gold Nanoparticle Network Induced by Photochromic Reaction. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008; **112**(43):17005–17010. DOI: 10.1021/jp807479g.

221 Kronemeijer AJ, Akkerman HB, Kudernac T, van Wees BJ, Feringa BL, Blom PWM, de Boer B. Reversible Conductance Switching in Molecular Devices. *Advanced Materials* 2008; **20**(8):1467–1473. DOI: 10.1002/adma.200800053.

222 Kim D, Jeong H, Lee H, Hwang W-T, Wolf J, Scheer E, Huhn T, Jeong H, Lee T. Flexible molecular-scale electronic devices composed of diarylethene photoswitching molecules. *Advanced Materials* 2014; **26**(23):3968–3973. DOI: 10.1002/adma.201306316.

223 Kim D, Jeong H, Hwang WT, Jang Y, Sysoiev D, Scheer E, Huhn T, Min M, Lee H, Lee T. Reversible Switching Phenomenon in Diarylethene Molecular Devices with Reduced Graphene Oxide Electrodes on Flexible Substrates. *Advanced Functional Materials* 2015; **25**(37):5918–5923. DOI: 10.1002/adfm.201502312.

224 Tam ES, Parks JJ, Shum WW, Zhong YW, Santiago-Berrios MB, Zheng X, Yang W, Chan GK-L, Abruña HD, Ralph DC. Single-Molecule Conductance of Pyridine-Terminated Dithienylethene Switch Molecules. *ACS Nano* 2011; **5**(6):5115–5123. DOI: 10.1021/nn201199b.

225 Jia C, Wang J, Yao C, Cao Y, Zhong Y, Liu Z, Liu Z, Guo X. Conductance Switching and Mechanisms in Single-Molecule Junctions. *Angewandte Chemie International Edition* 2013; **52**(33):8666–8670. DOI: 10.1002/anie.201304301.

226 Whalley AC, Steigerwald ML, Guo X, Nuckolls C. Reversible Switching in Molecular Electronic Devices. *Journal of the American Chemical Society* 2007; **129**(42):12590–12591. DOI: 10.1021/ja073127y.

227 Uchida K, Yamanoi Y, Yonezawa T, Nishihara H. Reversible On/Off Conductance Switching of Single Diarylethene Immobilized on a Silicon Surface. *Journal of the American Chemical Society* 2011; **133**(24):9239–9241. DOI: 10.1021/ja203269t.

228 Ricœur G, Lenfant S, Guérin D, Vuillaume D. Molecule/Electrode Interface Energetics in Molecular Junction: A “Transition Voltage Spectroscopy” Study. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012; **116**(39):20722–20730. DOI: 10.1021/jp305739c.

229 Cauro R, Gilabert A, Contour JP, Lyonnet R, Medici M-G, Grenet JC, Leighton C, Schuller IK. Persistent and transient photoconductivity in oxygen-deficient La 2 / 3 Sr 1 / 3 MnO 3 – δ thin films. *Physical Review B* 2001; **63**(17):174423. DOI:

10.1103/PhysRevB.63.174423.

230 Šimkevičius č., Keršulis S, Stankevič V, Pavilionis D, Žurauskienė N, Balevičius S, Tolvaišienė S. Accelerated ageing effects in nanostructured La_{0.83}Sr_{0.17}MnO₃ films. *Thin Solid Films* 2015; **589**:331–337. DOI: 10.1016/j.tsf.2015.05.054.

231 Becker T, Streng C, Luo Y, Moshnyaga V, Damaschke B, Shannon N, Samwer K. Intrinsic Inhomogeneities in Manganite Thin Films Investigated with Scanning Tunneling Spectroscopy. *Physical Review Letters* 2002; **89**(23):237203. DOI: 10.1103/PhysRevLett.89.237203.

232 Da Costa V, Bardou F, Béal C, Henry Y, Bucher JP, Ounadjela K. Nanometric cartography of tunnel current in metal–oxide junctions. *Journal of Applied Physics* 1998; **83**(11):6703–6705. DOI: 10.1063/1.367814.

233 Brundle CR, Chuang TJ, Rice DW. X- ray photoemission study of the interaction of oxygen and air with clean cobalt surfaces. *Surface Science* 1976; **60**(2):286–300. DOI: 10.1016/0039-6028(76)90318-6.

234 Tompkins HG, Augis JA. The Oxidation of Cobalt in Air From Room Temperature to 467 °C. *Oxidation of Metals* 1981; **16**(5–6):355–369. DOI: 10.1007/BF00611349.

235 Rice DW, Phipps PBP, Tremoureux R. Atmospheric Corrosion of Cobalt. *Journal of The Electrochemical Society* 1979; **126**(9):1459–1465. DOI: 10.1149/1.2129307.

236 Roth WL. Magnetic Structures of MnO, FeO, CoO, and NiO. *Physical Review* 1958; **110**(6):1333–1341. DOI: 10.1103/PhysRev.110.1333.

237 Roth WL. The magnetic structure of Co₃O₄. *J. Phys. Chem. Solids* 1964; **25**(1):1–10. DOI: 10.1016/0022-3697(64)90156-8.

238 Caruso AN, Rajesh R, Gallup G, Redepenning J, Dowben PA. Orientation and bonding of biphenyldimethyldithiol. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2004; **16**(6):845–860. DOI: 10.1088/0953-8984/16/6/014.

239 Pookpanratana S, Lydecker LK, Richter CA, Hacker CA. Self-Assembled Monolayers Impact Cobalt Interfacial Structure in Nanoelectronic Junctions. *The Journal of Physical Chemistry C* 2015; **119**(12):6687–6695. DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b00816.

240 Niskala JR, You W. Metal–Molecule–Metal Junctions via PFPE Assisted Nanotransfer Printing (nTP) onto Self-Assembled Monolayers. *Journal of the American Chemical Society* 2009; **131**(37):13202–13203. DOI: 10.1021/ja9047152.

241 Fan X, Rogow DL, Swanson CH, Tripathi A, Oliver SRJ. Contact printed Co/insulator/Co molecular junctions. *Applied Physics Letters* 2007; **90**(16):163114. DOI: 10.1063/1.2728741.

242 Burtman V, Ndobe AS, Jiang X, Vardeny ZV. Single molecule electrical transport using self-assembled-monolayers. *Synthetic Metals* 2005; **154**(1–3):329–332. DOI: 10.1016/j.synthmet.2005.07.083.

243 Burtman V, Ndobe AS, Vardeny ZV. Optical and transport studies of single

molecule tunnel junctions based on self-assembled monolayers. *Solid State Communications* 2005; **135**(9–10):563–573. DOI: 10.1016/j.ssc.2005.04.036.

244 Wang LG, Tsymbal EY, Jaswal SS. Structural and magnetic properties of clean and methylthiolate-adsorbed Co(0001) surfaces: a first-principles study. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 2005; **286**:119–123. DOI: 10.1016/j.jmmm.2004.09.050.

245 Dreyer M, Löhndorf M, Wadas A, Wiesendanger R. Ultra-high-vacuum magnetic force microscopy of the domain structure of ultra-thin Co films. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* 1998; **66**:1209–1212.

246 Kim Y, Kelly SJ, Morozovska A, Rahani EK, Strelcov E, Eliseev E, Jesse S, Biegalski MD, Balke N, Benedek N, Strukov D, Aarts J, Hwang I, Oh S, Choi JS, Choi T, Park BH, Shenoy VB, Maksymovych P, Kalinin SV. Mechanical Control of Electroresistive Switching. *Nano Letters* 2013; **13**(9):4068–4074. DOI: 10.1021/nl401411r.

247 Polspoel W, Vandervorst W. Evaluation of trap creation and charging in thin SiO₂ using both SCM and C-AFM. *Microelectronic Engineering* 2007; **84**(3):495–500. DOI: 10.1016/j.mee.2006.10.074.

248 Xiao X, Hu J, Charych DH, Salmeron M. Chain Length Dependence of the Frictional Properties of Alkylsilane Molecules Self-Assembled on Mica Studied by Atomic Force Microscopy. *Langmuir* 1996; **12**(2):235–237. DOI: 10.1021/la950771u.

249 Akkerman HB, de Boer B. Electrical conduction through single molecules and self-assembled monolayers. *Journal of Physics: Condensed Matter* 2008; **20**(1):013001. DOI: 10.1088/0953-8984/20/01/013001.

250 Wold DJ, Frisbie CD. Fabrication and Characterization of Metal–Molecule–Metal Junctions by Conducting Probe Atomic Force Microscopy. *Journal of the American Chemical Society* 2001; **123**(23):5549–5556. DOI: 10.1021/ja0101532.

251 Smaali K, Desbief S, Foti G, Frederiksen T, Sanchez-Portal D, Arnau A, Nys JP, Leclère P, Vuillaume D, Clément N. On the mechanical and electronic properties of thiolated gold nanocrystals. *Nanoscale* 2015; **7**(5):1809–1819. DOI: 10.1039/C4NR06180B.

252 Wang G, Kim T-W, Jo G, Lee T. Enhancement of Field Emission Transport by Molecular Tilt Configuration in Metal–Molecule–Metal Junctions. *Journal of the American Chemical Society* 2009; **131**(16):5980–5985. DOI: 10.1021/ja900773h.

253 G.S. Hartley. The cis-form of Azobenzene. *Nature* 1937; **140**(3537):281. DOI: 10.1038/140281a0.

254 Bandara HMD, Burdette SC. Photoisomerization in different classes of azobenzene. *Chem. Soc. Rev.* 2012; **41**(5):1809–1825. DOI: 10.1039/C1CS15179G.

255 Moldt T, Przyrembel D, Schulze M, Bronsch W, Boie L, Brete D, Gahl C, Klajn R, Tegeder P, Weinelt M. Differing Isomerization Kinetics of Azobenzene-Functionalized Self-Assembled Monolayers in Ambient Air and in Vacuum. *Langmuir* 2016; **32**(42):10795–10801. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b01690.

256 Siewertsen R, Neumann H, Buchheim-Stehn B, Herges R, Näther C, Renth F,

Temps F. Highly Efficient Reversible *Z-E* Photoisomerization of a Bridged Azobenzene with Visible Light through Resolved S_1 ($n\pi^*$) Absorption Bands. *Journal of the American Chemical Society* 2009; **131**(43):15594–15595. DOI: 10.1021/ja906547d.

257 Oliveira ON, dos Santos DS, Balogh DT, Zucolotto V, Mendonça CR. Optical storage and surface-relief gratings in azobenzene-containing nanostructured films. *Advances in Colloid and Interface Science* 2005; **116**(1–3):179–192. DOI: 10.1016/j.cis.2005.05.008.

258 Koshima H, Ojima N. Photomechanical bending of 4-aminoazobenzene crystals. *Dyes and Pigments* 2012; **92**(2):798–801. DOI: 10.1016/j.dyepig.2011.05.003.

259 Klajn R. Immobilized azobenzenes for the construction of photoresponsive materials. *Pure and Applied Chemistry* 2010; **82**(12):2247–2279. DOI: 10.1351/PAC-CON-10-09-04.

260 Zhang C, Du MH, Cheng HP, Zhang XG, Roitberg AE, Krause JL. Coherent Electron Transport through an Azobenzene Molecule: A Light-Driven Molecular Switch. *Physical Review Letters* 2004; **92**(15):158301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.92.158301.

261 Osella S, Samori P, Cornil J. Photoswitching Azobenzene Derivatives in Single Molecule Junctions: A Theoretical Insight into the I/V Characteristics. *The Journal of Physical Chemistry C* 2014; **118**(32):18721–18729. DOI: 10.1021/jp504582a.

262 Kim Y, Garcia-Lekue A, Sysoiev D, Frederiksen T, Groth U, Scheer E. Charge Transport in Azobenzene-Based Single-Molecule Junctions. *Physical Review Letters* 2012; **109**(22):226801. DOI: 10.1103/PhysRevLett.109.226801.

263 Comstock MJ, Levy N, Kirakosian A, Cho J, Lauterwasser F, Harvey JH, Strubbe DA, Fréchet JMJ, Trauner D, Louie SG, Crommie MF. Reversible Photomechanical Switching of Individual Engineered Molecules at a Metallic Surface. *Physical Review Letters* 2007; **99**(3):038301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.99.038301.

264 Comstock MJ, Levy N, Cho J, Berbil-Bautista L, Crommie MF, Poulsen DA, Fréchet JMJ. Measuring reversible photomechanical switching rates for a molecule at a surface. *Applied Physics Letters* 2008; **92**(12):123107. DOI: 10.1063/1.2901877.

265 Comstock MJ, Strubbe DA, Berbil-Bautista L, Levy N, Cho J, Poulsen D, Fréchet JMJ, Louie SG, Crommie MF. Determination of Photoswitching Dynamics through Chiral Mapping of Single Molecules Using a Scanning Tunneling Microscope. *Physical Review Letters* 2010; **104**(17):178301. DOI: 10.1103/PhysRevLett.104.178301.

266 Levy N, Comstock MJ, Cho J, Berbil-Bautista L, Kirakosian A, Lauterwasser F, Poulsen DA, Fréchet JMJ, Crommie MF. Self-Patterned Molecular Photoswitching in Nanoscale Surface Assemblies. *Nano Letters* 2009; **9**(3):935–939. DOI: 10.1021/nl802632g.

267 Cho J, Berbil-Bautista L, Levy N, Poulsen D, Fréchet JMJ, Crommie MF. Functionalization, self-assembly, and photoswitching quenching for azobenzene derivatives adsorbed on Au(111). *The Journal of Chemical Physics* 2010;

133(23):234707. DOI: 10.1063/1.3519557.

268 Xu LP, Wan LJ. STM Investigation of the Photoisomerization of an Azobis-(benzo-15-crown-5) Molecule and Its Self-assembly on Au(111). *The Journal of Physical Chemistry B* 2006; **110**(7):3185–3188. DOI: 10.1021/jp055198u.

269 Yasuda S, Nakamura T, Matsumoto M, Shigekawa H. Phase Switching of a Single Isomeric Molecule and Associated Characteristic Rectification. *Journal of the American Chemical Society* 2003; **125**(52):16430–16433. DOI: 10.1021/ja038233o.

270 Kumar AS, Ye T, Takami T, Yu BC, Flatt AK, Tour JM, Weiss PS. Reversible photo-switching of single azobenzene molecules in controlled nanoscale environments. *Nano letters* 2008; **8**(6):1644–1648. DOI: 10.1021/nl080323+.

271 Micheletto R, Yokokawa M, Schroeder M, Hobara D, Ding Y, Kakiuchi T. Real time observation of trans–cis isomerization on azobenzene SAM induced by optical near field enhancement. *Applied Surface Science* 2004; **228**(1–4):265–270. DOI: 10.1016/j.apsusc.2004.01.014.

272 Pace G, Ferri V, Grave C, Elbing M, von Hanisch C, Zharnikov M, Mayor M, Rampi MA, Samori P. Cooperative light-induced molecular movements of highly ordered azobenzene self-assembled monolayers. *Proceedings of the National Academy of Sciences* 2007; **104**(24):9937–9942. DOI: 10.1073/pnas.0703748104.

273 Mativetsky JM, Pace G, Elbing M, Rampi MA, Mayor M, Samori P. Azobenzenes as Light-Controlled Molecular Electronic Switches in Nanoscale Metal–Molecule–Metal Junctions. *Journal of the American Chemical Society* 2008; **130**(29):9192–9193. DOI: 10.1021/ja8018093.

274 Cho D, Yang M, Shin N, Hong S. Mapping reversible photoswitching of molecular resistance fluctuations during the conformational transformation of azobenzene-terminated molecular switches. *Nanotechnology* 2018; **29**(36):365704. DOI: 10.1088/1361-6528/aacb17.

275 Ely T, Das S, Li W, Kundu PK, Tirosh E, Cahen D, Vilan A, Klajn R. Photocontrol of Electrical Conductance with a Nonsymmetrical Azobenzene Dithiol. *Synlett* 2013; **24**:2370–2374. DOI: 10.1055/s-0033-1340087.

276 Margapoti E, Strobel P, Asmar MM, Seifert M, Li J, Sachsenhauser M, Ceylan Ö, Palma CA, Barth JV, Garrido JA, Cattani-Scholz A, Ulloa SE, Finley JJ. Emergence of Photoswitchable States in a Graphene–Azobenzene–Au Platform. *Nano Letters* 2014; **14**(12):6823–6827. DOI: 10.1021/nl503681z.

277 Margapoti E, Li J, Ceylan Ö, Seifert M, Nisic F, Anh TL, Meggendorfer F, Dragonetti C, Palma CA, Barth JV, Finley JJ. A 2D Semiconductor-Self-Assembled Monolayer Photoswitchable Diode. *Advanced Materials* 2015; **27**(8):1426–1431. DOI: 10.1002/adma.201405110.

278 Ferri V, Elbing M, Pace G, Dickey MD, Zharnikov M, Samori P, Mayor M, Rampi MA. Light-Powered Electrical Switch Based on Cargo-Lifting Azobenzene Monolayers. *Angewandte Chemie International Edition* 2008; **47**(18):3407–3409. DOI: 10.1002/anie.200705339.

279 Lenfant S, Viero Y, Krzeminski C, Vuillaume D, Demeter D, Dobra I, Oçafrain M, Blanchard P, Roncali J, Van Dyck C, Cornil J. New Photomechanical Molecular

Switch Based on a Linear π -Conjugated System. *The Journal of Physical Chemistry C* 2017; **121**(22):12416–12425. DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01240.

280 Pechenezhskiy IV, Cho J, Nguyen GD, Berbil-Bautista L, Giles BL, Poulsen DA, Fréchet JMJ, Crommie MF. Self-Assembly and Photomechanical Switching of an Azobenzene Derivative on GaAs(110): Scanning Tunneling Microscopy Study. *The Journal of Physical Chemistry C* 2012; **116**(1):1052–1055. DOI: 10.1021/jp209835n.

281 Wen Y, Yi W, Meng L, Feng M, Jiang G, Yuan W, Zhang Y, Gao H, Jiang L, Song Y. Photochemical-Controlled Switching Based on Azobenzene Monolayer Modified Silicon (111) Surface. *The Journal of Physical Chemistry B* 2005; **109**(30):14465–14468. DOI: 10.1021/jp044256t.

282 Zhang X, Wen Y, Li Y, Li G, Du S, Guo H, Yang L, Jiang L, Gao H, Song Y. Molecularly Controlled Modulation of Conductance on Azobenzene Monolayer-Modified Silicon Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* 2008; **112**(22):8288–8293. DOI: 10.1021/jp711808p.

283 Faramarzi V, Raimondo C, Reinders F, Mayor M, Samorì P, Doudin B. Optically switchable molecular device using microsphere based junctions. *Applied Physics Letters* 2011; **99**(23):233104. DOI: 10.1063/1.3665940.

284 Kim Y, Wang G, Choe M, Kim J, Lee S, Park S, Kim DY, Lee BH, Lee T. Electronic properties associated with conformational changes in azobenzene-derivative molecular junctions. *Organic Electronics* 2011; **12**(12):2144–2150. DOI: 10.1016/j.orgel.2011.08.017.

285 Seo S, Min M, Lee SM, Lee H. Photo-switchable molecular monolayer anchored between highly transparent and flexible graphene electrodes. *Nature Communications* 2013; **4**:1920. DOI: 10.1038/ncomms2937.

286 Döbbelin M, Ciesielski A, Haar S, Osella S, Bruna M, Minoia A, Grisanti L, Mosciatti T, Richard F, Prasetyanto EA, De Cola L, Palermo V, Mazzaro R, Morandi V, Lazzaroni R, Ferrari AC, Beljonne D, Samorì P. Light-enhanced liquid-phase exfoliation and current photoswitching in graphene–azobenzene composites. *Nature Communications* 2016; **7**:11090. DOI: 10.1038/ncomms11090.

287 Karpe S, Oçafrain M, Smaali K, Lenfant S, Vuillaume D, Blanchard P, Roncali J. Oligothiophene-derivatized azobenzene as immobilized photoswitchable conjugated systems. *Chemical Communications* 2010; **46**(21):3657. DOI: 10.1039/c002072a.

288 Michaelson HB. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics* 1977; **48**(11):4729–4733. DOI: 10.1063/1.323539.

289 Nečas D, Klapetek P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. *Open Physics* 2012; **10**(1). DOI: 10.2478/s11534-011-0096-2 doi:10.2478/s11534-011-0096-2.

290 Horcas I, Fernández R, Gómez-Rodríguez JM, Colchero J, Gómez-Herrero J, Baro AM. WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology. *Review of Scientific Instruments* 2007; **78**(1):013705. DOI: 10.1063/1.2432410.

Ce manuscrit traite du transport à travers des monocouches auto-assemblées (*self-assembled monolayers*, SAMs) de molécules photoisomérisables greffées sur des matériaux ferromagnétiques (FMs) pour des applications à la frontière de l'électronique moléculaire et de la spintronique. Ces systèmes sont étudiés par le mode conducteur du microscope à force atomique, à l'air et sous ultravide. Il est attendu que les jonctions FM-SAM/pointe présentent une photo-commutation de résistance au cours de cycles d'irradiation. Un premier couple FM-SAM allie le manganite de lanthane dopé au strontium (LSMO) à un dérivé de diaryléthène (DDA). Il est montré que la diminution des courants à travers la SAM après irradiation UV, d'un ratio 5, ne saurait être liée à la photoisomérisation de DDA mais à la modification du LSMO par échauffement. De même, le champ électrique et la force appliqués par la sonde conduisent au *switch-off* intempestif du LSMO. Cet effet est cependant fortement diminué lorsque le substrat est passivé par une SAM de DDA. Le second système étudié est un dérivé d'azobenzène (AzBT) greffé sur cobalt. Co-AzBT montre une photo-commutation de résistance partiellement réversible avec un ratio de courant de 21 à +0,5 V. Le cobalt exposé à l'air ambiant montre également une commutation de résistance sous l'action de la sonde. Ce phénomène est quasi-absent lorsque le métal est protégé par une SAM. Ces travaux illustrent les difficultés inhérentes à l'emploi de FMs mais ouvrent cependant de nouvelles voies vers des dispositifs opto-spintroniques hybrides exploitant les couplages entre conformation moléculaire et transport polarisé en spin.

This thesis focuses on electrical transport through self-assembled monolayers (SAMs) of photoisomerisable compounds grafted on ferromagnetic materials (FMs) for applications at the frontier between molecular electronics and spintronics. These systems have been characterized by conductive atomic force microscopy under ambient conditions and ultra-high vacuum. FM-SAM/tip junctions are expected to show resistance photoswitching during irradiation cycles. The first FM-SAM couple consists of lanthanum strontium manganite (LSMO) and a diarylethene derivative (DDA). We show that the switch-off of LSMO-DDA after UV irradiation, characterized by a ratio 5 of current, does not result from DDA isomerization but rather from LSMO heating. Similarly, electric field and strain applied by the tip also lead to the switch-off of the LSMO. Nevertheless, this last effect is disrupted when LSMO is protected by a DDA SAM. The second system studied is an azobenzene derivative grafted on cobalt. Co-AzBT exhibits an ON/OFF current ratio up to 21 at +0,5 V, partially reversible. Tip-induced switch-off was also observed on air exposed cobalt but is quasi-absent when the substrate is protected by a SAM. Despite showing the difficulties inherent to the use of FMs, this work sheds light on new ways to realize hybrid opto-spintronics molecular devices, triggered by isomerization and spin-polarized transport.