

Détection d'un spin nucléaire unique à l'aide d'un transistor de spin

Romain Vincent

Décembre 2012

Table des matières

1	Fabrication d'un transistor moléculaire	1
1.1	Réalisation d'une grille locale	1
1.1.1	Les différentes géométries	2
1.1.2	Création de l'électrode de grille	4
1.1.3	Le dépôt par ALD	6
1.2	Réalisation d'un nanofil	8
1.2.1	Lithographie optique	8
1.2.2	Lithographie électronique	8
1.3	Réalisation d'un interstice nanométrique	12
1.3.1	L'electromigration	12
1.3.2	Etat de l'art	13
1.3.3	Notre technique	15
1.4	Fabrication d'un transistor à molécule unique	16
1.4.1	Dépôt des molécules	16
1.4.2	Caractérisation des jonctions	17

Chapitre 1

Fabrication d'un transistor moléculaire

L'une des étapes essentielles dans la caractérisation d'un aimant moléculaire consiste à fabriquer un transistor à molécule unique (SMT - Single Molecule Transistor). Du fait de la petite taille de ces dernières (1 nm environ), il est impossible de faire appel à des techniques lithographiques classiques. Nous avons déjà abordé les différentes solutions développées dans le cadre de la spintronique. Nous avons fait le choix d'utiliser la technique d'électromigration développé par H. Park *et al.* avec quelques adaptations.

Deux éléments sont prépondérants dans la qualité d'un SMT : l'efficacité de la grille et la bonne qualité des interstices. Nous présenterons dans une première partie les différentes étapes nous permettant d'obtenir une grille efficace, après avoir défini les critères définissant cette efficacité. Ensuite, nous montrerons comment il est possible, en utilisant le phénomène d'électromigration, de produire des interstices nanométriques. Nous verrons enfin la technique de déposition ainsi que les premières étapes de caractérisation électrique des dispositifs obtenus.

1.1 Réalisation d'une grille locale

La grille est un élément essentiel du transistor et c'est également vrai d'un transistor moléculaire [45, 46]. Dans ce dernier cas, elle permet notamment

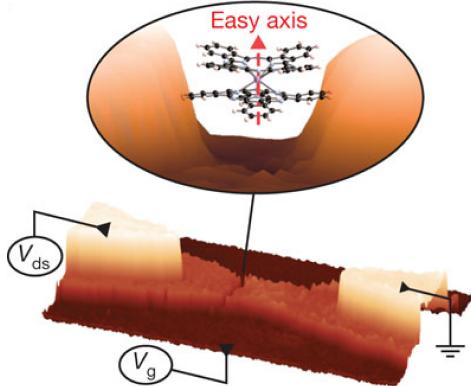


FIGURE 1.1 – Extrapolation 3D d'une image obtenue par microscopie électronique à balayage. Elle correspond à la structure finale que l'on souhaite obtenir : les électrodes de source et de drain, l'électrode de grille, ainsi qu'un interstice nanométrique dans lequel une molécule est piégée (extrait de [44]).

de moduler le potentiel chimique de la molécule allant jusqu'à modifier son état de charge [47, 48, 49] (cf annexe sur le transport mésoscopique). Elle permet également de contrôler la conductance du système (avec le concours de la tension source-drain), et donc de choisir des points de fonctionnement adaptés. Nous détaillerons ce dernier point dans le chapitre résultat.

L'efficacité intrinsèque d'une grille peut être résumée en un seul critère : la charge induite. Celle-ci s'exprime simplement par $Q = CV_g^{max}$ où Q est la charge induite et C est la capacité associée à la grille, V_g^{max} étant la tension maximale applicable à la grille. Elle dépend essentiellement de trois paramètres physiques : le champ électrique maximum applicable, l'épaisseur et la permittivité de l'oxyde [50].

Outre les paramètres que l'on vient de voir, il existe plusieurs géométries de grille susceptibles d'avoir une influence sur l'efficacité de cette dernière. On peut identifier trois géométries : la grille au-dessus ou “*top-gate*”, la grille latérale et la grille arrière ou “*back-gate*”.

1.1.1 Les différentes géométries

Je ne donnerai ici qu'un rapide présentation des différents grilles existantes. Pour une comparaison plus détaillé entre ces différentes géométrie est disponible dans la thèse de ??.

La “*top-gate*”

Cette configuration est utilisée dans l’industrie en ce qui concerne les transistors à effet de champ conventionnels. On la retrouve également dans les dispositifs expérimentaux faisant appel à des nanofils [51] ou bien encore à des nanotubes [52]. Elle a également pu être implémentée dans le cas de nanotubes suspendus donnant des résultats plus que convaincant [53].

Cette configuration est cependant difficilement compatible avec l’électromigration. En effet, dans ce cas, le gap formant la source et le drain se fait après les étapes de lithographie, ce qui serait impossible si le fil d’or était recouvert par une grille. Pour produire une grille compatible avec l’électromigration, il faut se tourner vers d’autres géométries comme la configuration latérale.

La grille latérale

Cette configuration consiste à placer la grille latéralement vis à vis du gap obtenu par électromigration [54]. De plus, accompagnée d’une grille arrière, elle permet d’avoir deux moyens d’action sur le potentiel chimique de la molécule située dans la gap.

Il est en revanche très difficile de contrôler précisément la position de cette grille et elle se trouve donc souvent située à plusieurs dizaines de nanomètres du gap. De plus, le rôle de l’oxyde est, dans ce cas, joué par l’air qui possède une permittivité proche de l’unité. Cette configuration abouti donc, de manière générale, à une grille moins efficace que la configuration grille arrière [55] que nous allons voir maintenant.

La grille arrière

Dans cette configuration, la grille se situe sous le dispositif. Cette configuration a notamment été adoptée pour la réalisation du premier transistor à molécule unique [29]. Elle est bien sûr compatible avec l’électromigration et, implantée en grille locale, elle permet d’obtenir des grilles très efficaces. Pour ces raisons, nous avons choisi d’adopter cette configuration pour nos échantillons. De plus, sa fabrication peut être grandement facilitée par l’utilisation de la technique ALD que nous allons présenter dans la suite.

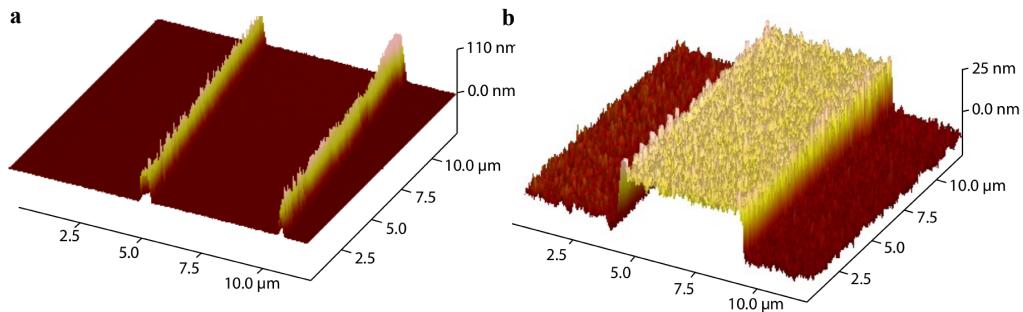


FIGURE 1.2 – **a** : image AFM d'une électrode de grille présentant des bords trop relevés dû fait d'un problème de lift-off. **b** : image AFM montrant une électrode de grille après lift-off ne présentant pas d'anomalie après lift-off (extrait de [56]).

1.1.2 Création de l'électrode de grille

La première étape de la fabrication de notre grille locale consiste en l'obtention de l'électrode de grille. Compte tenu des tailles caractéristiques de cette dernière, cette électrode peut être obtenu à l'aide d'une lithographie optique ultra-violet profond (DUV - Deep Ultra-Violet). A cette fin, une méthode bicouche LOR3A/UV3 est utilisée en suivant les instructions du Tab.1.1, avec pour seule différence, l'épaisseur d'or déposé : 20 nm .

Cette étape permet également d'obtenir les marques d'alignements nécessaire à la fabrication des lignes d'aménés. Une première série de marques (cf carré bleu de la Fig. ??) permet d'effectuer un alignement grossier. Ce dernier est ensuite affiné à l'aide d'une deuxième série de repères (cf carré vert de la Fig ??).

La technique bicouche a été préféré à la technique usuelle monocouche, car elle a l'avantage de prévenir la formation de bords lors de l'étape de lift-off (cf Fig.1.2) qui pourraient entraîner une perte de contact entre la jonction et le plot correspondant lors du passage de marche (i.e. lorsque la ligne d'améné passe de la surface de silicium à la grille, la hauteur de marche étant donnée par l'épaisseur de la grille).

Cette première étape est suivie du dépôt d'oxyde par une méthode de dépôt par couche atomique ou ALD (Atomic Layer Déposition) que nous allons détailler maintenant.

	étape	procédé	paramètres
1	nettoyage du wafer	acétone, ethanol, isopropanol et plasma oxygène (RIE)	2 min
2	étalement de LOR 3A pour une épaisseur de 400 nm	tournette	$v : 2000 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$, $a : 2000 \text{ tr}.\text{min}^{-2}$, $t : 30 \text{ s}$
3	cuisson	plaqué chauffante	1 min à 170 °C
4	étalement de UV3	tournette	$v : 4000 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$, $a : 2000 \text{ tr}.\text{min}^{-2}$, $t : 30 \text{ s}$
5	cuisson	plaqué chauffante	1 min à 130 °C
6	insolation	aligneur d'UV MJB3	5.5 s à 0.3 mW.cm ⁻²
7	recuisson	plaqué chauffante	1 min à 130 °C
8	développement	MF-CD-26	30 – 40 s
9	neutralisation du développeur	eau DI	1 min
10	dépôt de la couche d'accroche métallique	évaporateur à canon à électron PLASSYS	5 nm de Ti à 0.1 nm.s ⁻¹
11	dépôt de la couche métallique principale	évaporateur à canon à électron PLASSYS	100 nm de Au à 0.1 nm.s ⁻¹
12	<i>lift-off</i>	acétone	10 min à 1 h, on peut l'assister par ultra-son à 80% de la puissance maximum.
13	dissolution de LOR3A	PG-Remover	1 h à 80 °C
14	rinçage	acétone et isopropanol	1 min de chaque sous la pissette
15	séchage	azote sec	wafer posé sur du papier absorbant, pistolet à la verticale du wafer, ne pas toucher le wafer avec des pinces
16	nettoyage	plasma oxygène (RIE)	10 min

TABLE 1.1 – Recette du double couche LOR3A/UV3 : celle-ci permet de ne plus avoir d'effet de bord lors des lift-off.

6 CHAPITRE 1. FABRICATION D'UN TRANSISTOR MOLÉCULAIRE

1.1.3 Le dépôt par ALD

Comme nous l'avons déjà précisé en introduction, le choix de l'oxyde est très important et, en particulier, la permittivité de ce dernier doit être la plus élevée possible.

Parmi les oxydes à haute permittivité, les plus couramment utilisés sont l'alumine ($\kappa \sim 8$), l'hafnia ($\kappa \sim 17$) et l'oxyde de zirconium ($\kappa \sim 26$) [50]. De manière générale, le premier est obtenu par dépôt d'une électrode d'aluminium, puis exposition à une atmosphère riche en oxygène ou bien par ALD. Les deux derniers sont en général obtenus par ALD ou, plus rarement, par MOCVD (Metalorganic Chemical Vapour Deposition). Lorsque je suis arrivé en thèse, la technique par oxydation naturelle était en usage. Bien que relativement facile à mettre en œuvre, il est difficile de connaître avec exactitude l'épaisseur d'oxyde. De plus, nous avons observé une grande variabilité dans la qualité des grilles obtenues par ce procédé.

Nous avons donc développé un nouveau procédé inspiré de [50] , en utilisant une méthode ALD, nous permettant d'obtenir une grille avec un oxyde de 8 nm environs. Parmi les trois oxydes précédemment cités, nous avons choisi l'oxyde d'hafnium. Celui si à l'avantage d'être fortement documenté et présente des performances supérieures à l'alumine pour ce qui est de la charge induite [50].

La technique d'ALD originellement appelée ALE (pour Atomic Layer Epitaxie) a été breveté dans les années 1970 et remise au goût du jour pour les besoins toujours plus grands de la microélectronique [57]. Elle consiste en une succession de deux réactions auto-limitantes, aboutissant à la formation d'un oxyde comme le montre la Fig.1.3.

Le premier avantage de la technique est sa facilité de mise en œuvre. Le contrôle du procédé, couche par couche, permet de choisir l'épaisseur d'oxyde déposé avec une grande précision. De plus, la nature de ce dernier est uniquement déterminée par les précurseurs utilisés, ce qui donne un large choix de matériaux. Afin d'obtenir un oxyde de qualité pour les applications électroniques, celui-ci doit remplir deux critères : il doit contenir peu d'impuretés et être de préférence amorphe [58].

Pour remplir le premier critère, l'idéal est de chauffer de façon suffisante le

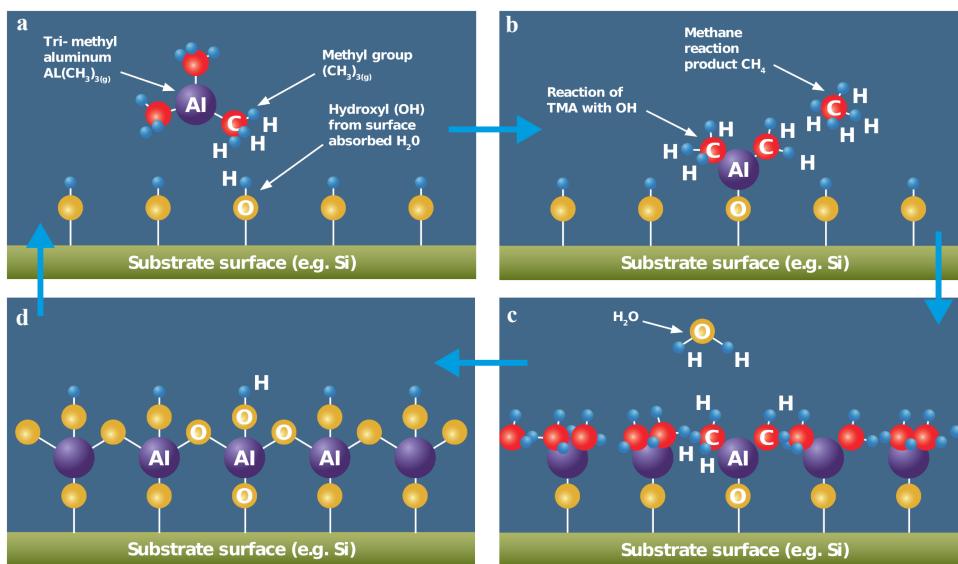


FIGURE 1.3 – Première étape du cycle ALD : le premier précurseur, ici du $\text{Al}(\text{CH}_3)_3(g)$, se fixe à la surface (a) et le produit issue la réaction de fixation sont évacués par un flux de gaz inerte (b). Dans un deuxième temps, de l'eau est injecté et réagi avec la première couche de précurseur (c) pour former une couche atomique d'oxyde (d). Le cycle se répète ensuite à raison d'une couche atomique par cycle. (extrait du site CambrigeNanoTech)

Réglages	
élément	paramètres
température du précurseur	90 °C
température du Tee	150 °C
température de la chambre (<i>inner</i> et <i>outer</i>)	100 °C
température du <i>Bellow</i>	150 °C
flux d'azote	20 sccm (pression d'environ 0.5 Torr)

Procédé	
étape	paramètres
1 pluse de TDMAH	0.015 s
2 temps d'attente	120 s
3 pulse d'eau	0.015 s
4 temps d'attente	120 s

TABLE 1.2 – Paramètres et réglages du procédé ALD.

substrat afin de désorber efficacement les déchets produits lors de la fixation du précurseur (cf Fig.1.3). Afin d'obtenir une structure amorphe, il est, au contraire, préférable d'effectuer le dépôt à basse température [59], ce qui a également l'avantage de rendre le procédé compatible avec une étape de lithographie [50] (évitant à la résine de brûler) et de diminuer la rugosité de l'oxyde [59]. Il faut donc arriver à trouver un compromis entre ces deux conditions contradictoires.

Celui-ci été trouvé en laissant un délai conséquent entre les différentes étapes du dépôt, permettant aux produits de réaction de désorber [50]. Cela se traduit par un temps d'attente entre chaque étape de cycle de 2 minutes. Un dépôt de 8 nm (environ 80 cycles) d'hafnia prend donc un peu plus de cinq heures (pour les détails concernant le dépôt ALD, le lecteur peut se référer au Tab.1.2). Si ce temps peut paraître long au premier abord, il ne représente qu'un temps négligeable au regard des autres étapes, et notamment, celle de lithographie électronique que nous allons aborder maintenant.

1.2 Réalisation d'un nanofil

1.2.1 Lithographie optique

La seconde étape de lithographie vise à fabriquer les plots d'or nécessaires à la micro-soudure de notre échantillon, ainsi que les lignes d'améné de courant (cf partie orange de la Fig.??). La recette du Tab.1.1 est utilisée pour obtenir un dépôt de 100 nm d'or avec une couche d'accroche en titane.

Le résultat final est présenté dans la Fig.?? où la partie orange désigne les lignes d'améné de courant et la partie grise la grille locale. La partie centrale va venir accueillir les nanofils d'or comme nous allons le voir dans la suite.

1.2.2 Lithographie électronique

Comme nous l'avons présenté dans l'introduction, notre méthode de fabrication repose sur la technique d'électromigration. Cette dernière, pour fonctionner correctement, a besoin d'être opérée sur des fils d'or très fins, présentant une section de quelques dizaines de nanomètres pour une épaisseur

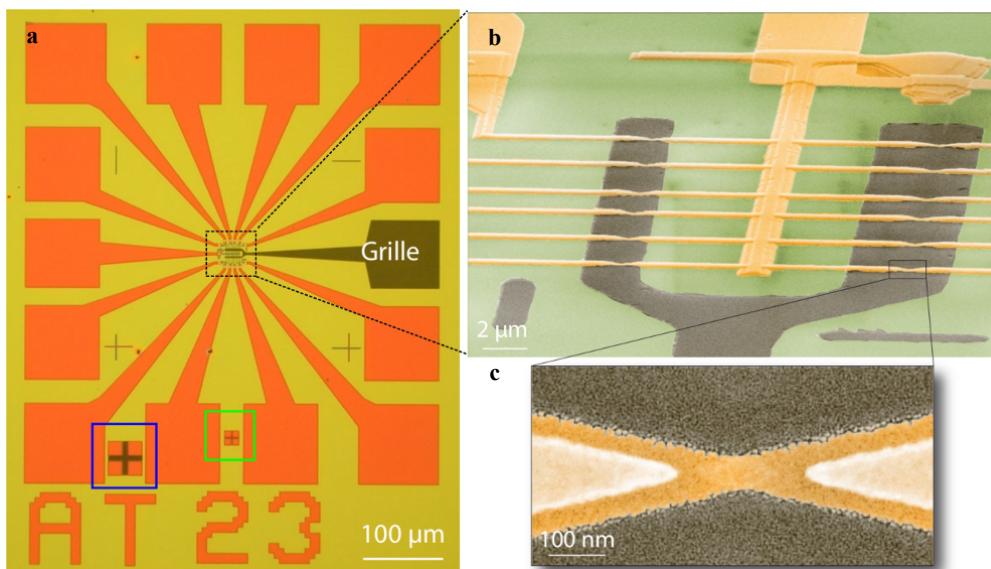


FIGURE 1.4 – **a** : Échantillon après les deux étapes de lithographie optique. Les lignes d'amené de courant sont visibles en orange et la grille locale en gris. Les deux carrés repèrent les marques d'alignement. **b** : Image obtenu par microscopie électronique à balayage montrant la structure centrale de nos échantillons. **c** grossissement présentant une constriction obtenue à l'aide de l'évaporation sous angle. La grille, colorée en gris, est clairement visible au centre (extrait de [56]).

10 CHAPITRE 1. FABRICATION D'UN TRANSISTOR MOLÉCULAIRE

de quelques nanomètres en ce qui concerne la partie la plus fine (cf Fig.1.5).

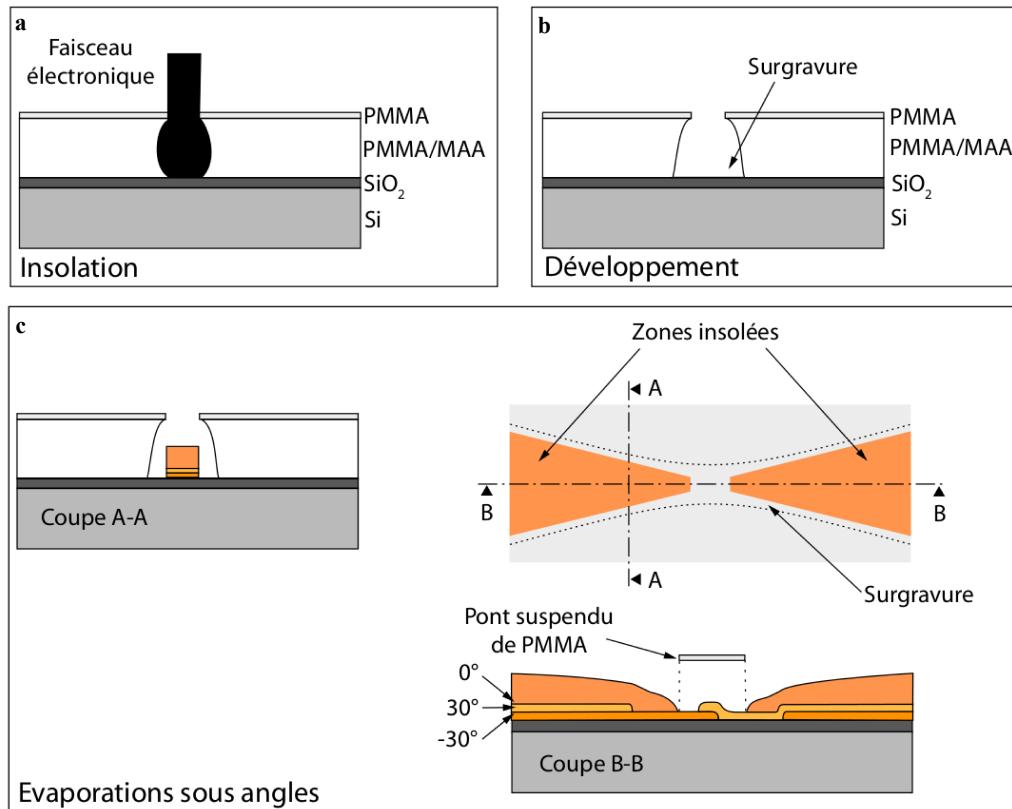


FIGURE 1.5 – **a** : Insolation par lithographie électronique de la bicouche de résine. La partie la plus proche du substrat (PMMA/MAA) se trouve plus insolé depuis une plus grande sensibilité aux électrons et la présence des électrons rétrodiffusés. **b** : résultats après développement montrant clairement la surgravure générée par la surexposition de la partie basse. **c** : Evaporation sous angle : différentes couleurs représentent les différents angles d'évaporation (-30°, 0° et 30° - extrait de [56]).

Le nanofil va également avoir un impact sur le couplage de la molécule à la grille. Cette dépendance se fait de deux manières. Tout d'abord, la forme de pointe, donnée au niveau de la partie fine du nanofil, va minimiser l'écrantage une fois le gap obtenu [45]. Ensuite, en ayant une largeur faible, la surface en vis à vis avec la grille, et donc le risque de fuite de grille à travers un défaut de l'oxyde, est minimisée, augmentant la tension maximale applicable.

Afin d'obtenir des fils répondant à ces critères, nous avons utilisé une

	étape	procédé	paramètres
1	dépôt de résine PMMA/MMA 2 % en masse	tournette	$v : 6000 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$, $a : 4000 \text{ tr}.\text{min}^{-2}$, $t : 30 \text{ s}$
2	recuit (softbake)	plaqué chauffante	5 minutes à 200°C
3	dépôt de résine PMMA 33% en masse	tournette	$v : 1400 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$, $a : 2000 \text{ tr}.\text{min}^{-2}$, $t : 30 \text{ s}$
4	recuit	plaqué chauffante	5 minutes à 180°C
5	insolation	MEB	dose de $350 \mu\text{C.cm}^{-2}$
6	développement	becher MIBK/IPA (1 :3)	30 secondes
7	rinçage	bécher IPA	2 secondes
8	surdéveloppement	bécher IPA	1 minute
9	neutralisation du dévelopeur	bécher d'eau désionisée	1 minute
10	dépot de la couche d'accroche	évaporateur à canon à électron PLASSYS	3 nm de Ti à 0.05 nm.s^{-1} , angle= 0°
11	dépot de la constriction	évaporateur à canon à électron PLASSYS	10 nm de Au à 0.1 nm.s^{-1} , angle= $\pm 30^\circ$
12	dépot des nanofils	évaporateur à canon à électron PLASSYS	100 nm de Au à 0.15 nm.s^{-1} , angle= $\pm 0^\circ$
13	lift-off	bécher d'acétone	1 heure minimum
14	rinçage	acétone, éthanol et isopropanol	
15	séchage	azote sec	
16	nettoyage	plasma oxygène (RIE)	3 min

TABLE 1.3 – Recette du double couche PMMA/MAA : celle-ci permet d'obtenir des constrictions idéales pour l'électromigration.

méthode dite d'évaporation sous-angle. Pour cela, il faut tout d'abord déposer deux couches de résine, la partie supérieure étant constituée de PMMA et la partie inférieure de PMMA-MAA, plus sensible aux électrons. On procède ensuite à la lithographie électronique puis au développement de la résine. Du fait de la plus grande sensibilité de la partie inférieure et la présence d'électrons rétrodiffusés, on obtient une partie sur-insolée entraînant la formation d'un "pont" comme décrit sur la Fig.1.5.

On évapore ensuite une fine couche de titane (3 nm) avec un angle de 0° pour constituer un couche d'accroche, puis sous un angle de $\pm 30^\circ$, 10 nm d'or constituant la constriction. Enfin, 100 nm d'or sont évaporés à 0° afin de venir relier la constriction aux plots de connexion. Cet épaisseur doit être suffisant pour assurer un bon passage entre la partie se situant sur la grille et celle se trouvant sur la surface même du wafer. La structure finale est présentée dans la Fig.??.

1.3 Réalisation d'un interstice nanométrique

Une fois que nous avons obtenu nos constrictions métalliques, il faut procéder à la dernière étape de fabrication : l'électromigration. Cette dernière, qui est effectuée à basse température, va nous permettre d'obtenir les interstices de quelques nanomètres de largeur, nécessaires à la fabrication d'un transistor moléculaire. Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps la technique d'électromigration ainsi que les différentes méthodes de mise en œuvre. Nous finirons par une description de notre technique de contre-réaction rapide à basse température.

1.3.1 L'électromigration

L'électromigration est un phénomène connu depuis plus d'un siècle maintenant [60]. Ce phénomène a connu un regain intérêt avec le développement de la micro-électronique, notamment parce qu'il a été identifié comme étant une cause de panne récurrente [61, 62].

Il se produit lorsqu'une forte densité de courant traverse un conducteur. Les ions du réseau sont alors soumis à deux forces : la première est induite par

le champ électrique générant le courant, la seconde est dû aux électrons qui, du fait de la diffusion, viennent céder un peu de leur moment cinétique [30]. L'action de ces deux forces se résume par la formule suivante :

$$\mathbf{F} = \mathbf{F}_d + \mathbf{F}_v = Z^* e \mathbf{E}$$

où \mathbf{F}_d est la force induite par le champ électrique et \mathbf{F}_v celle induite par la diffusion des électrons. Le terme Z^* est en général utilisé pour représenter la charge effective des ions soumis à un champ électrique et rend compte de l'interaction ions/électrons.

Ce phénomène a été pour la première fois utilisé en électronique moléculaire par le groupe de D.C. Ralph à Cornell [41]. La technique a notamment été mis en oeuvre pour réaliser le premier transistor à molécule unique [29]. Depuis, elle a connu de nombreuses évolutions comme nous allons le voir maintenant

1.3.2 Etat de l'art

On peut classer les techniques d'électromigrations en trois grandes catégories : à rampe unique, à contre-réaction et à cassure-spontanée [63].

À rampe unique

C'est la première technique à avoir été mise en œuvre dans le domaine de l'électronique moléculaire par Park *et al.* [41]. Elle consiste en l'application d'une rampe de tension croissante sur une fin fil de métal (voir Fig.1.6). La simplicité de la méthode est séduisante, mais mal contrôlée, elle peut conduire à une destruction de la jonction, notamment dû au chauffage induit par effet Joule.

À contre-réaction

Cette méthode a été développée par Strachan *et al.* en 2005 [64]. Elle a pour but de réduire le chauffage de la jonction par effet Joule [65] en introduisant une boucle de contre-réaction asservie sur la résistance de la jonction. Si celle-ci dépasse une valeur critique fixée à l'avance, la tension est

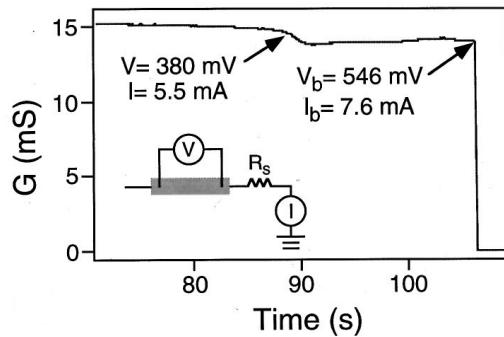


FIGURE 1.6 – Evolution de la conductance d'un nanofil au court du temps lors d'une procédure d'électromigration à rampe unique. Extrait de [41].

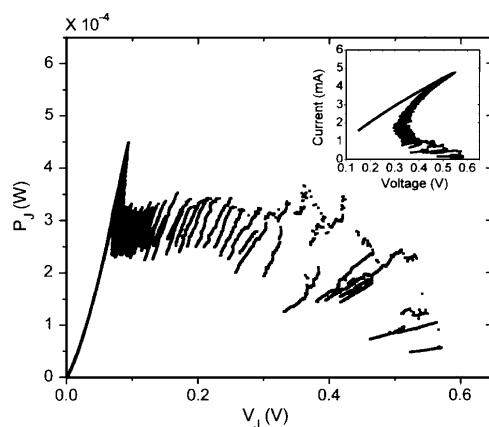


FIGURE 1.7 – Evolution de la puissance dissipée en fonction de la tension appliquée lors d'une procédure d'électromigration à contre-réaction. En encart, caractéristique courant-tension lors de cette même procédure. Extrait de [65].

diminué puis augmente à nouveau. Ceci à pour effet de réduire la puissance dissipée par la jonction lors de l'électromigration (voir Fig.1.7). Le principal inconvénient de cette technique est son temps de mise en œuvre : la formation d'un seul gap peu prendre plusieurs heures.

À cassure spontanée

Cette dernière méthode a été mise au point dans le groupe de H.S.J. van der Zant en 2007 [66]. Une première étape d'électromigration contrôlée est d'abord réalisée à l'aide d'une méthode à contre-réaction jusqu'à ce que la conductance du nanofil atteigne une valeur de quelques kilo-Ohms. On laisse ensuite évoluer la jonction qui, du fait de l'instabilité de la nanoconstriction, va se rompre naturellement. On obtient ainsi un gap de quelques nanomètres. La durée d'une telle procédure varie d'un échantillon à l'autres : de quelques minutes à plusieurs heures (voir Fig.1.8).

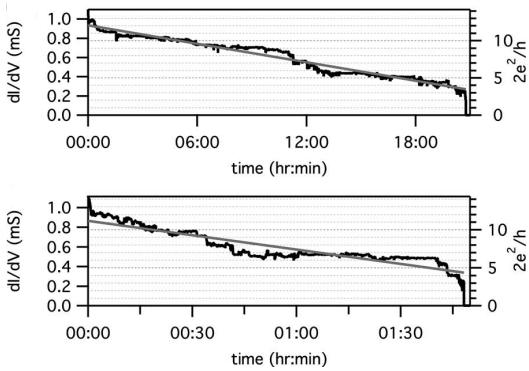


FIGURE 1.8 – Évolution de la conductance de deux nanofils au cours du temps lors d'une procédure d'électromigration à cassure spontanée. Extrait de [66].

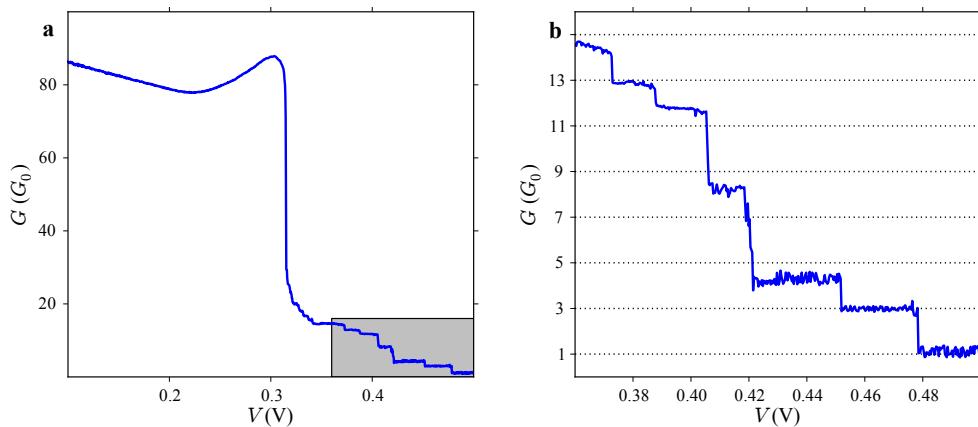


FIGURE 1.9 – **a** : conductance de la jonction durant l'électromigration. **b** : grossissement de la partie grisée de **a** montrant les marches de conductance différentielle témoignant du bon déroulement de l'électromigration.

1.3.3 Notre technique

Notre technique de fabrication a été développée à partir des travaux de Park *et al.* [41] puis améliorée en s'inspirant de travaux ultérieurs.

Afin d'augmenter le rendement de la méthode et la qualité des interstices obtenus, il a fallu apporter quelques modifications. Tout d'abord, la résistance en série avec la jonction a été diminuée au maximum [46, 67, 68]. Cela permet de limiter la puissance dissipée au niveau de la jonction et donc de mieux contrôler l'électromigration.

L'échelle de temps de l'électromigration est du domaine de la centaine de

μs [66]. Afin de pouvoir contrôler parfaitement le déroulement du phénomène, il faut être capable d'agir sur ce dernier en un intervalle de temps du même ordre. Ceci n'est possible que si la procédure d'électromigration se fait à l'aide d'une électronique en temps réel. Nous avons pour cela utilisé un ADWin contrôlé par le programme NanoQT, développé au sein du groupe. Grâce à ce dispositif, l'électromigration peut être détectée et la tension au borne de la jonction ramenée à zéro dans un intervalle de $10 \mu s$.

De plus, l'étape d'électromigration se fait à $4 K$ et sous atmosphère hélium ce qui prévient la contamination de l'interstice et permet d'analyser le dispositif obtenu directement après la procédure.

Ainsi, nous pouvons obtenir des interstices de la taille souhaitée ($\sim 1 nm$) de façon reproductible. La Fig.1.9 présente la mesure en conductance lors d'un procédure d'électromigration. On observe trois régimes : dans un premier temps, la conductance diminue du fait de l'effet Joule ; puis celle-ci augmente à nouveau du fait d'un réarrangement de la jonction ; enfin, la conductance chute brutalement et le phénomène d'électromigration commence. On peut notamment observer, en fin de procédure, les derniers plateaux de conductance, démontrant que l'électromigration est parfaitement contrôlée.

1.4 Fabrication d'un transistor à molécule unique

Pour obtenir un transistor moléculaire, il faut procéder selon trois étapes. La première consiste en la réalisation d'un nanofil reposant sur une grille. On dépose ensuite les molécules sur la puce avant de la micro-souder et de la disposer dans un frigo à dilution. Enfin, on procède à l'électromigration. Dans la partie précédente, nous avons abordé l'étape un et trois. Nous allons maintenant voir comment les molécules sont déposées ainsi que la technique de caractérisation électrique des interstices.

1.4.1 Dépôt des molécules

Les cristaux de $TbPc_2$ sont dissous dans du dichlorométhane à la concentration $10^{-6} mol.L^{-1}$. Une goutte de la solution obtenue est ensuite déposée

sur l'échantillon et séchée par un flux d'azote. L'échantillon obtenu est ensuite microsoudé sur le porte échantillon, disposé dans un frigo à dilution et électromigré à basse température. Les jonctions obtenues (jusqu'à 12 par échantillons) sont ensuite analysées en transport.

1.4.2 Caractérisation des jonctions

Bibliographie

- [1] A. Tsumura, H. Koezuka, and T. Ando. Macromolecular electronic device : Field-effect transistor with a polythiophene thin film. *Appl. Phys. Lett.*, 49(18) :1210–1212, November 1986.
- [2] Gilles Horowitz, Xuezhou Peng, Denis Fichou, and Francis Garnier. The oligothiophene-based field-effect transistor : How it works and how to improve it. *J. Appl. Phys.*, 67(1) :528–532, January 1990.
- [3] Y.-Y. Lin, D.J. Gundlach, S.F. Nelson, and T.N. Jackson. Stacked pentacene layer organic thin-film transistors with improved characteristics. *Electron Device Letters, IEEE*, 18(12) :606–608, 1997.
- [4] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau, F. Petroff, P. Etienne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas. Giant magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, 61(21) :2472–2475, November 1988.
- [5] P. Grünberg, R. Schreiber, Y. Pang, M. B. Brodsky, and H. Sowers. Layered magnetic structures : Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. *Phys. Rev. Lett.*, 57(19) :2442–2445, November 1986.
- [6] KANAI ;Hitoshi, NOMA ;Kenji, and HONG ;Jongill. Advanced spin-valve gmr head, 2001. Anglais.
- [7] David D. Awschalom and Michael E. Flatte. Challenges for semiconductor spintronics. *Nat Phys*, 3(3) :153–159, March 2007.
- [8] Supriyo Datta and Biswajit Das. Electronic analog of the electro-optic modulator. *Appl. Phys. Lett.*, 56(7) :665–667, February 1990.
- [9] Mark Johnson. The bipolar spin transistor. *Nanotechnology*, 7(4) :390–, 1996.

- [10] Biqin Huang, Douwe J. Monsma, and Ian Appelbaum. Experimental realization of a silicon spin field-effect transistor. *Appl. Phys. Lett.*, 91(7) :072501–3, August 2007.
- [11] H. Klauk. *Organic Electronics : Materials, Manufacturing, and Applications*. John Wiley & Sons, 2007.
- [12] Tsuyoshi Sekitani, Ute Zschieschang, Hagen Klauk, and Takao Someya. Flexible organic transistors and circuits with extreme bending stability. *Nat Mater*, 9(12) :1015–1022, December 2010.
- [13] D. Gatteschi, R. Sessoli, and J. Villain. *Molecular Nanomagnets*. OUP Oxford, 2006.
- [14] Lapo Bogani and Wolfgang Wernsdorfer. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nat Mater*, 7(3) :179–186, March 2008.
- [15] Stefano Sanvito. Molecular spintronics. *Chemical Society reviews*, (6) :-, May 2011.
- [16] M. Mannini, F. Pineider, C. Danieli, F. Totti, L. Sorace, Ph. Sainctavit, M.-A. Arrio, E. Otero, L. Joly, J. C. Cezar, A. Cornia, and R. Sessoli. Quantum tunnelling of the magnetization in a monolayer of oriented single-molecule magnets. *Nature*, 468(7322) :417–421, November 2010.
- [17] Jonathan R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, and R. Ziolo. Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 76(20) :3830–3833, May 1996.
- [18] L. Thomas, F. Lioni, R. Ballou, D. Gatteschi, R. Sessoli, and B. Barbara. Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature*, 383(6596) :145–147, September 1996.
- [19] W. Wernsdorfer. Quantum phase interference and parity effects in magnetic molecular clusters. *Science*, 284(5411) :133–135, April 1999.
- [20] Naoto Ishikawa, Miki Sugita, and Wolfgang Wernsdorfer. Quantum tunneling of magnetization in lanthanide single-molecule magnets : Bis(phthalocyaninato)terbium and bis(phthalocyaninato)dysprosium anions. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(19) :2931–2935, 2005.

- [21] Naoto Ishikawa, Miki Sugita, and Wolfgang Wernsdorfer. Nuclear spin driven quantum tunneling of magnetization in a new lanthanide single-molecule magnet : Bis(phthalocyaninato)holmium anion. *J. Am. Chem. Soc.*, 127(11) :3650–3651, February 2005.
- [22] Matteo Mannini, Philippe Sainctavit, Roberta Sessoli, Christophe Cartier dit Moulin, Francesco Pineider, Marie-Anne Arrio, Andrea Cornia, and Dante Gatteschi. Cover picture : XAS and XMCD investigation of Mn₁₂ monolayers on gold (chem. eur. j. 25/2008). *Chem. Eur. J.*, 14(25) :7387–7387, 2008.
- [23] Matteo Mannini, Francesco Pineider, Philippe Sainctavit, Loïc Joly, Arantxa Fraile-Rodríguez, Marie-Anne Arrio, Christophe Cartier dit Moulin, Wolfgang Wernsdorfer, Andrea Cornia, Dante Gatteschi, and Roberta Sessoli. X-ray magnetic circular dichroism picks out single-molecule magnets suitable for nanodevices. *Adv. Mater.*, 21(2) :167–171, 2009.
- [24] Christian Joachim, James K. Gimzewski, Reto R. Schlittler, and Corinne Chavy. Electronic transparency of a single C₆₀ molecule. *Phys. Rev. Lett.*, 74(11) :2102–2105, March 1995.
- [25] C. Zhou, C. J. Muller, M. R. Deshpande, J. W. Sleight, and M. A. Reed. Microfabrication of a mechanically controllable break junction in silicon. *Appl. Phys. Lett.*, 67(8) :1160–1162, August 1995.
- [26] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour. Conductance of a molecular junction. *Science*, 278(5336) :252–254, October 1997.
- [27] Tali Dadosh, Yoav Gordin, Roman Krahne, Ilya Khivrich, Diana Matalu, Veronica Frydman, Joseph Sperling, Amir Yacoby, and Israel Bar-Joseph. Measurement of the conductance of single conjugated molecules. *Nature*, 436(7051) :677–680, August 2005.
- [28] Edmund Leary, M Teresa Gonz, Cornelia Van Der Pol, Martin R Bryce, and Salvatore Filippone. Unambiguous one-molecule conductance measurements under ambient conditions. *Nano*, pages –, 2011.

- [29] Hongkun Park, Jiwoong Park, Andrew K. L. Lim, Erik H. Anderson, A. Paul Alivisatos, and Paul L. McEuen. Nanomechanical oscillations in a single-C₆₀ transistor. *Nature*, 407(6800) :57–60, September 2000.
- [30] P S Ho and T Kwok. Electromigration in metals. *Reports on Progress in Physics*, 52(3) :301–, 1989.
- [31] K. N. Tu. Electromigration in stressed thin films. *Phys. Rev. B*, 45(3) :1409–1413, January 1992.
- [32] Titoo Jain, Fredrik Westerlund, Erik Johnson, Kasper Moth-Poulsen, and Thomas Bjørnholm. Self-assembled nanogaps via seed-mediated growth of end-to-end linked gold nanorods. *ACS Nano*, 3(4) :828–834, March 2009.
- [33] H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, H. S. J. van der Zant, C. Romeike, M. R. Wegewijs, L. Zobbi, D. Barreca, E. Tondello, and A. Cornia. Electron transport through single Mn₁₂ molecular magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 96(20) :206801–, May 2006.
- [34] Moon-Ho Jo, Jacob E. Grose, Kanhayalal Baheti, Mandar M. Deshmukh, Jennifer J. Sokol, Evan M. Rumberger, David N. Hendrickson, Jeffrey R. Long, Hongkun Park, and D. C. Ralph. Signatures of molecular magnetism in single-molecule transport spectroscopy. *Nano Lett.*, 6(9) :2014–2020, August 2006.
- [35] Jacob E. Grose, Eugenia S. Tam, Carsten Timm, Michael Scheloske, Burak Ulgut, Joshua J. Parks, Hector D. Abruna, Wolfgang Harneit, and Daniel C. Ralph. Tunnelling spectra of individual magnetic endofullerene molecules. *Nat Mater*, 7(11) :884–889, November 2008.
- [36] CleuziouJ.-P., WernsdorferW., BouchiatV., OndarcuhuT., and MonthiouxM. Carbon nanotube superconducting quantum interference device. *Nat Nano*, 1(1) :53–59, October 2006.
- [37] Jean-Pierre Cleuziou, Wolfgang Wernsdorfer, Thierry Ondarcuhu, and Marc Monthioux. Electrical detection of individual magnetic nanoparticles encapsulated in carbon nanotubes. *ACS Nano*, 5(3) :2348–2355, February 2011.

- [38] M. Urdampilleta, S. Klyatskaya, J-P. Cleuziou, M. Ruben, and W. Wernsdorfer. Supramolecular spin valves. *Nat Mater*, 10(7) :502–506, July 2011.
- [39] Nicolas Roch, Romain Vincent, Florian Elste, Wolfgang Harneit, Wolfgang Wernsdorfer, Carsten Timm, and Franck Balestro. Cotunneling through a magnetic single-molecule transistor based on N@C₆₀. *Phys. Rev. B*, 83(8) :081407–, February 2011.
- [40] A. Candini, C. Alvino, W. Wernsdorfer, and M. Affronte. Hysteresis loops of magnetoconductance in graphene devices. *Phys. Rev. B*, 83(12) :121401–, March 2011.
- [41] Hongkun Park, Andrew K. L. Lim, A. Paul Alivisatos, Jiwoong Park, and Paul L. McEuen. Fabrication of metallic electrodes with nanometer separation by electromigration. *Appl. Phys. Lett.*, 75(2) :301–303, July 1999.
- [42] Nicolas Roch, Serge Florens, Theo A. Costi, Wolfgang Wernsdorfer, and Franck Balestro. Observation of the underscreened kondo effect in a molecular transistor. *Phys. Rev. Lett.*, 103(19) :197202–, November 2009.
- [43] Nicolas Roch, Serge Florens, Vincent Bouchiat, Wolfgang Wernsdorfer, and Franck Balestro. Quantum phase transition in a single-molecule quantum dot. *Nature*, 453(7195) :633–637, May 2008.
- [44] Romain Vincent, Svetlana Klyatskaya, Mario Ruben, Wolfgang Wernsdorfer, and Franck Balestro. Electronic read-out of a single nuclear spin using a molecular spin transistor. *Nature*, 488(7411) :357–360, August 2012.
- [45] Sujit S. Datta, Douglas R. Strachan, and A. T. Charlie Johnson. Gate coupling to nanoscale electronics. *Phys. Rev. B*, 79(20) :205404–, May 2009.
- [46] Herre S. J. van der Zant, Yann-Vai Kervennic, Menno Poot, Kevin O'Neill, Zeger de Groot, Jos M. Thijssen, Hubert B. Heersche, Nicolai Stuhr-Hansen, Thomas Bjornholm, Daniel Vanmaekelbergh, Cornelis A. van Walree, and Leonardus W. Jenneskens. Molecular three-terminal devices : fabrication and measurements. *Faraday Discuss.*, 131 :347–356, 2006.

- [47] C. W. J. Beenakker. Theory of coulomb-blockade oscillations in the conductance of a quantum dot. *Phys. Rev. B*, 44(4) :1646–1656, July 1991.
- [48] W. G. van der Wiel, S. De Franceschi, J. M. Elzerman, T. Fujisawa, S. Tarucha, and L. P. Kouwenhoven. Electron transport through double quantum dots. *Rev. Mod. Phys.*, 75(1) :1–22, December 2002.
- [49] R. Hanson, L. P. Kouwenhoven, J. R. Petta, S. Tarucha, and L. M. K. Vandersypen. Spins in few-electron quantum dots. *Rev. Mod. Phys.*, 79(4) :1217–1265, October 2007.
- [50] M. J. Biercuk, D. J. Monsma, C. M. Marcus, J. S. Becker, and R. G. Gordon. Low-temperature atomic-layer-deposition lift-off method for microelectronic and nanoelectronic applications. *Appl. Phys. Lett.*, 83(12) :2405–2407, September 2003.
- [51] Carina Fasth, Andreas Fuhrer, Mikael T. Björk, and Lars Samuelson. Tunable double quantum dots in inas nanowires defined by local gate electrodes. *Nano Lett.*, 5(7) :1487–1490, June 2005.
- [52] Ali Javey, Hyoungsub Kim, Markus Brink, Qian Wang, Ant Ural, Jing Guo, Paul McIntyre, Paul McEuen, Mark Lundstrom, and Hongjie Dai. High-[kappa] dielectrics for advanced carbon-nanotube transistors and logic gates. *Nat Mater*, 1(4) :241–246, December 2002.
- [53] Renaud Leturcq, Christoph Stampfer, Kevin Inderbitzin, Lukas Durrer, Christofer Hierold, Eros Mariani, Maximilian G. Schultz, Felix von Oppen, and Klaus Ensslin. Franck-condon blockade in suspended carbon nanotube quantum dots. *Nat Phys*, 5(5) :327–331, May 2009.
- [54] A. Mangin, A. Anthore, M. L. Della Rocca, E. Boulat, and P. Lafarge. Transport through metallic nanogaps in an in-plane three-terminal geometry. *J. Appl. Phys.*, 105(1) :014313–5, January 2009.
- [55] Aurore Mangin. *Transport électronique dans des nanocassures pour la réalisation de transistors à molécule unique*. PhD thesis, Université Paris Diderot - Laboratoire Matériaux et Phénomènes Quantiques, 2009.
- [56] Nicolas Roch. *Transistors à molécule unique : des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire*. PhD thesis, Université de Grenoble - Institut Néel, 2009.

- [57] Markku Leskelä and Mikko Ritala. Atomic layer deposition chemistry : Recent developments and future challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(45) :5548–5554, 2003.
- [58] Hyoungsub Kim, Paul C. McIntyre, and Krishna C. Saraswat. Effects of crystallization on the electrical properties of ultrathin hfo₂ dielectrics grown by atomic layer deposition. *Appl. Phys. Lett.*, 82(1) :106–108, January 2003.
- [59] D. Triyoso, R. Liu, D. Roan, M. Ramon, N. V. Edwards, R. Gregory, D. Werho, J. Kulik, G. Tam, E. Irwin, X.-D. Wang, L. B. La, C. Hobbs, R. Garcia, J. Baker, B. E. White, and P. Tobin. Impact of deposition and annealing temperature on material and electrical characteristics of ald hfo₂. *Journal of The Electrochemical Society*, 151(10) :F220–F227, January 2004.
- [60] M. Gerardin. *Compte Rendu de l'Academie des Sciences*, 53 :727, 1861.
- [61] I. A. Blech and E. S. Meieran. Direct transmission electron microscope observation of electrotransport in aluminum thin films. *Appl. Phys. Lett.*, 11(8) :263–266, October 1967.
- [62] J.R. Black. Electromigration failure modes in aluminum metallization for semiconductor devices. *Proceedings of the IEEE*, 57(9) :1587–1594, 1969.
- [63] Stéphanie Girod. *Vers la mesure de nano-objets uniques, réalisation de nanogaps par électromigration*. PhD thesis, Institut Jean Lamour, Université de Nancy, 2012.
- [64] D. R. Strachan, D. E. Smith, D. E. Johnston, T.-H. Park, Michael J. Therien, D. A. Bonnell, and A. T. Johnson. Controlled fabrication of nanogaps in ambient environment for molecular electronics. *Appl. Phys. Lett.*, 86(4) :043109–3, January 2005.
- [65] G. Esen and M. S. Fuhrer. Temperature control of electromigration to form gold nanogap junctions. *Appl. Phys. Lett.*, 87(26) :263101–3, December 2005.
- [66] K. O'Neill, E. A. Osorio, and H. S. J. van der Zant. Self-breaking in planar few-atom au constrictions for nanometer-spaced electrodes. *Appl. Phys. Lett.*, 90(13) :133109–3, March 2007.

- [67] M. L. Trouwborst, S. J. van der Molen, and B. J. van Wees. The role of joule heating in the formation of nanogaps by electromigration, 2006.
- [68] Thiti Taychatanapat, Kirill I. Bolotin, Ferdinand Kuemmeth, and Daniel C. Ralph. Imaging electromigration during the formation of break junctions. *Nano Lett.*, 7(3) :652–656, February 2007.
- [69] Lorenzo Sorace, Cristiano Benelli, and Dante Gatteschi. Lanthanides in molecular magnetism : old tools in a new field. *Chemical Society reviews*, (6) :–, March 2011.
- [70] K W H Stevens. Matrix elements and operator equivalents connected with the magnetic properties of rare earth ions. *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(3) :209–215, March 1952.
- [71] Naoto Koike, Hidehiro Uekusa, Yuji Ohashi, Chokto Harnoode, Fusao Kitamura, Takeo Ohsaka, and Koichi Tokuda. Relationship between the skew angle and interplanar distance in four bis(phthalocyaninato)lanthanide(iii) tetrabutylammonium salts ([nbn₄][Ln_{iii}pc₂]; Ln = nd, gd, ho, lu). *Inorganic Chemistry*, 35(20) :5798–5804, January 1996.
- [72] C. Zener. Non-adiabatic crossing of energy levels. *Proceedings of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 137(833) :696–702, October 1932.
- [73] B Bleaney and R W Hill. Hyperfine structure in terbium metal. *Proceedings of the Physical Society*, 78(2) :–313, 1961.
- [74] J. H. Van Vleck. Paramagnetic relaxation and the equilibrium of lattice oscillators. *Phys. Rev.*, 59(9) :724–729, May 1941.
- [75] Alexander S. Zyazin, Johan W. G. van den Berg, Edgar A. Osorio, Herre S. J. van der Zant, Nikolaos P. Konstantinidis, Martin Leijnse, Maarten R. Wegewijs, Falk May, Walter Hofstetter, Chiara Danieli, and Andrea Cornia. Electric field controlled magnetic anisotropy in a single molecule. *Nano Lett.*, 10(9) :3307–3311, August 2010.
- [76] Carsten Timm and Florian Elste. Spin amplification, reading, and writing in transport through anisotropic magnetic molecules. *Phys. Rev. B*, 73(23) :–235304, June 2006.

- [77] Carsten Timm. Tunneling through magnetic molecules with arbitrary angle between easy axis and magnetic field. *Phys. Rev. B*, 76(1) :–014421, July 2007.
- [78] R. Jaafar, E. M. Chudnovsky, and D. A. Garanin. Single magnetic molecule between conducting leads : Effect of mechanical rotations. *EPL (Europhysics Letters)*, 89(2) :–27001, 2010.
- [79] S. J. van der Molen, N. Tombros, and B. J. van Wees. Magneto-coulomb effect in spin-valve devices. *Phys. Rev. B*, 73(22) :–220406, June 2006.
- [80] S. Datta, L. Marty, J. P. Cleuziou, C. Tilmaciu, B. Soula, E. Flahaut, and W. Wernsdorfer. Magneto-coulomb effect in carbon nanotube quantum dots filled with magnetic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 107(18) :–186804, 2011.
- [81] Jun Kondo. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Prog. Theor. Phys.*, 32(1) :–37, 1964.
- [82] Kenneth G. Wilson. The renormalization group : Critical phenomena and the kondo problem. *Rev. Mod. Phys.*, 47(4) :773–840, 1975.
- [83] D. Goldhaber-Gordon, Hadas Shtrikman, D. Mahalu, David Abusch-Magder, U. Meirav, and M. A. Kastner. Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature*, 391(6663) :156–159, January 1998.
- [84] LIU W. Y., MANGNIN I. E., and GIMENEZ G. Un nouvel opérateur pour la détection de ruptures dans des signaux bruités, 1995. Anglais.
- [85] W. Wernsdorfer, S. Bhaduri, R. Tiron, D. N. Hendrickson, and G. Christou. Spin-spin cross relaxation in single-molecule magnets. *Phys. Rev. Lett.*, 89(19) :–197201, 2002.