

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

Romain Vincent

Décembre 2012

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| 1 Spintronique moléculaire | 1 |
| 1.1 Spintronique et Électronique moléculaire | 1 |
| 1.1.1 La spintronique | 1 |
| 1.1.2 L'électronique organique | 2 |
| 1.2 Le magnétisme moléculaire | 4 |
| 1.3 La spintronique moléculaire | 7 |
| 1.3.1 État de l'art | 8 |
| 1.3.2 La spintronique dans notre groupe | 12 |
| 2 Fabrication d'un transistor moléculaire | 17 |
| 2.1 Réalisation d'une grille locale | 17 |
| 2.1.1 Les différentes géométries | 18 |
| 2.1.2 Création de l'électrode de grille | 20 |
| 2.1.3 Le dépôt par ALD | 22 |
| 2.2 Réalisation d'un nanofil | 25 |
| 2.2.1 Lithographie optique | 25 |
| 2.2.2 Lithographie électronique | 26 |
| 2.3 Réalisation d'un interstice nanométrique | 29 |
| 2.3.1 L'électromigration | 29 |
| 2.3.2 Etat de l'art | 30 |
| 2.3.3 Notre technique | 31 |
| 2.4 Fabrication d'un transistor à molécule unique | 33 |

Chapitre 1

Spintronique moléculaire

1.1 Spintronique et Électronique moléculaire

La micro-électronique a su évoluer au gré des développements scientifiques. Elle, a tout d'abord, su tirer avantage des travaux sur la magnétorésistance géante au travers d'une nouvelle discipline : la spintronique. Pendant presque deux décennies, celle-ci a permis d'améliorer, de plusieurs ordres grandeurs, les capacités de stockage des composants électroniques. Plus récemment, le développement de molécules organiques semi-conductrices [1, 2, 3] a poussé, encore une fois, l'électronique dans une nouvelle voie : celle de l'électronique organique.

1.1.1 La spintronique

La spintronique est une branche de l'électronique où, en plus de la charge, le degré de liberté du spin de l'électron est utilisé. Elle est notamment à l'origine des avancées technologiques les plus récentes, telles que la MRAM (Magnetic Random Access Memory), ou bien encore, les têtes de lecture des disques durs (cf Fig.1.1.b). Mais le dispositif le plus célèbre, à la base des technologies précédemment citées, reste sans doute la vanne de spin. Celui-ci permet de filtrer les électrons en fonction de l'orientation de leur spin (soit *up*, soit *down*), autorisant un couplage direct entre magnétisme et courant électrique. La découverte du phénomène de magnétorésistance géante (cf

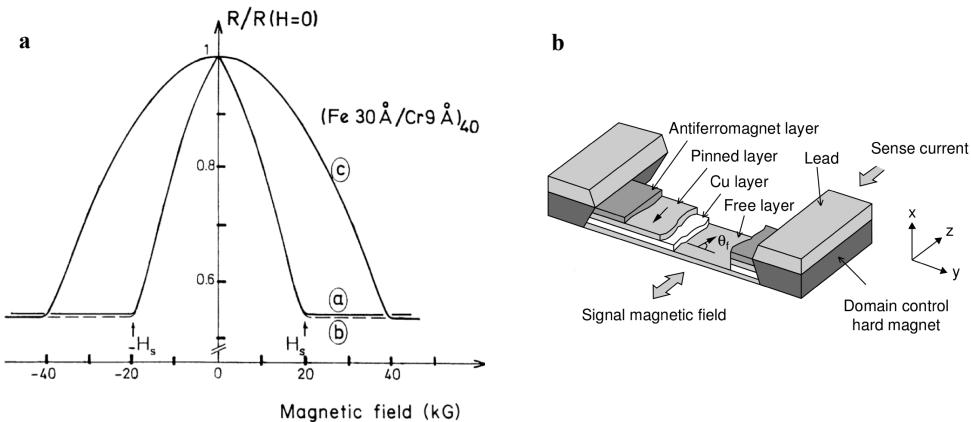


FIGURE 1.1 – **a** : mesure de la résistance d'une vanne de spin mettant en évidence la magnéto-résistance géante (extrait de [4]). **b** : Schéma d'une tête de lecture de disque dur, dont le fonctionnement est basé sur le phénomène de magnéto-résistance (extrait de [6]).

Fig.1.1.a), à l'origine de ce filtrage, a d'ailleurs value à ses découvreurs, Albert Fert [4] et Peter Grünberg [5], le prix Nobel de Physique en 2007.

La spintronique, dans ses applications, reste cependant cantonnée au stockage de l'information [7]. Des propositions de transistors de spin, directement commandés par le spin électronique, ont pourtant été faites [8], et certains dispositifs ont également été réalisés [9, 10]. Mais de tels systèmes n'ont pas, pour l'instant, quitté les laboratoires.

De plus, elle se heurte aux défis de la miniaturisation, qui ne lui sont pas spécifiques, mais qui se posent à l'ensemble de l'électronique. Le salut des futurs dispositifs pourrait bien se trouver dans l'électronique organique.

1.1.2 L'électronique organique

Devant le besoin toujours plus grand de miniaturisation des dispositifs, les chercheurs et les industriels se sont vite rendu compte des limites des techniques de fabrication traditionnelles. Elles consistent à graver, au sein d'un matériau massif, les structures nanométriques nécessaires à la production de l'électronique actuelle. C'est l'approche dite “*Top-Down*”

Devant les progrès récents de la chimie organique, une seconde solution est apparue, faisant appel à cette dernière pour produire les objets

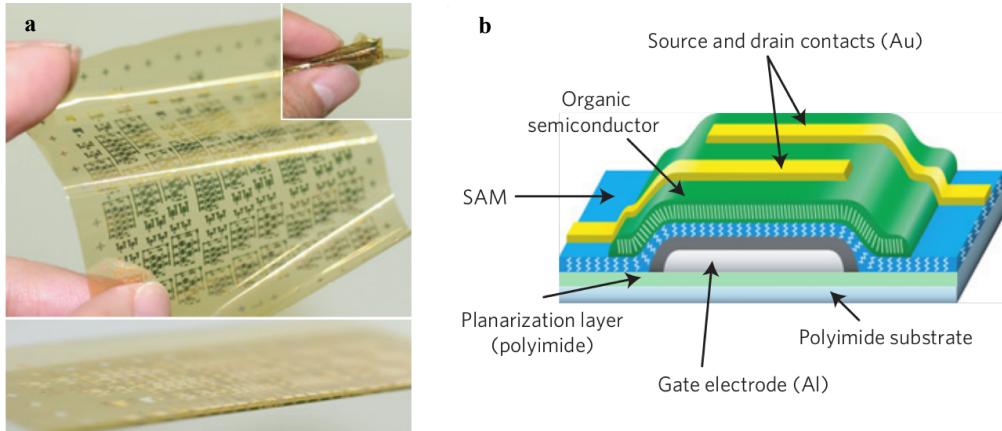


FIGURE 1.2 – **a** : Photographie d'un substrat de polymide contenant des transistors organiques. **b** : Vue en coupe d'un transistor organique (figure extraite de [12]).

de petite taille, et les disposer de manière contrôlée : c'est l'approche dite “*Bottom-Up*”. Dans cette approche, deux caractéristiques des molécules sont exploitées : leur capacité à s'auto-assembler, c'est à dire à adopter une configuration précise, “programmée” à travers les ligands ; la possibilité de fabriquer des milliards de molécules toutes identiques, avec une grande pureté.

L'histoire de l'électronique moléculaire est cependant relativement récente. Comme le rappelle G. Horowitz dans [11], l'industrie s'est finalement intéressée à ce domaine de l'électronique, lorsque les semi-conducteurs organiques sont devenus plus performants, en terme de mobilité électronique, que le silicium amorphe [3].

Depuis, de nombreux dispositifs issus de l'électronique moléculaire ont vu le jour, comme les transistors à base de films fins organiques (ou OFTFs - cf Fig.1.2). Mais aucune application n'a, à ce jour, tiré partie de la taille nanométrique des molécules, et la route est encore longue avant l'obtention de dispositifs commerciaux, ne mettant en jeux que quelques molécules, voire une seule.

Comme le souligne les auteurs de [13] , une conséquence plus inattendue du développement de l'électronique moléculaire, est d'avoir participé à l'essor du magnétisme moléculaire, domaine que nous allons aborder maintenant.

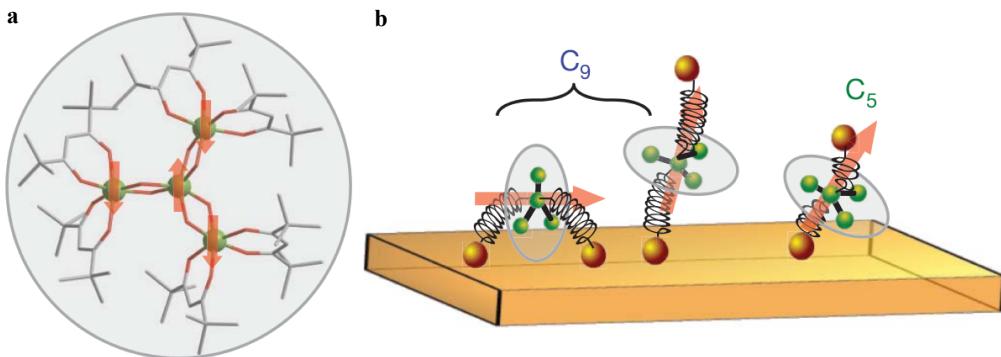


FIGURE 1.3 – **a** : Structure du *cluster* de Fe_4 . **b** : Représentation des différent mode d’ancrage, correspondant à différentes orientations de l’axe facile (extrait de [16]).

1.2 Le magnétisme moléculaire

L’intérêt réciproque entre l’électronique organique et le magnétisme moléculaire, réside dans le fait que les aimants moléculaires sont de très bons candidats pour la réalisation de dispositifs de spintronique [14, 15].

La première raison, déjà évoquée, est la possibilité qu’ils offrent d’implémenter une approche “Bottom-Up”. Notamment, par l’ajout de ligand, les molécules peuvent s’auto-assembler pour former des structures parfois complexes, sans la mise en œuvre de techniques lithographiques conventionnelles. Par exemple, l’équipe de Roberta Sessoli a récemment montré, qu’il était possible de contrôler la direction préférentielle de l’aimantation adoptée par les SMMs, une fois ces deniers déposés sur une surface d’or, par le choix de ligands adaptés. A l’aide du système obtenu, elle a également mis en évidence le retournement de l’aimantation de la molécule de Fe_4 [16] (cf Fig.1.3).

Par ailleurs, les aimants moléculaires, de par leur taille, représentent la solution de stockage ultime. L’information pourrait être coder par l’orientation de leur moment magnétique, extrêmement stable à basse température, accroissant ainsi la capacité de stockage informatique.

En outre, il est possible de rendre leur magnétisme, dépendant de

stimulus extérieurs tels que la lumière, ou bien encore la chaleur. De telles propriétés pourraient être mises en oeuvre dans la fabrication de détecteurs, de mémoires, ou bien encore, dans la conception de dispositifs opto-électroniques [15].

Cependant, l'électronique conventionnelle n'est pas la seule possibilité d'application. En effet, le magnétisme moléculaire est régie par les lois de la mécanique quantique. A ce titre, ils pourraient être utilisés pour implémenter les fameux bits quantiques, ou qbits, dans le cadre de l'information quantique. C'est notamment à l'investigation de ces propriétés quantiques que se consacre l'étude du magnétisme moléculaire.

Essayer de dresser un panel complet du magnétisme moléculaire est un travail complexe, auquel je ne m'attacherai pas ici. Pour cela, je renvoie le lecteur à [13] et son excellente introduction. Je ne vais souligner ici que quelques étapes présentant certains des phénomènes physiques majeurs mis en évidence dans les aimants moléculaires.

La première mesure d'un effet quantique sur un aimant moléculaire (SMM ou Single Molecular Magnet) a été obtenue en 1995 à partir d'un échantillon de poudre d'une molécule maintenant bien connue : le $Mn_{12}Ac$ [17]. Quelques temps plus tard, cette mesure était confirmée à l'aide d'un cristal moléculaire de $Mn_{12}Ac$ [18]. Ce phénomène quantique est connu sous le nom de retournement de l'aimantation par effet tunnel (ou QTM - Quantum Tunneling of the Magnetization). Celui-ci correspond au retournement de l'aimantation d'une molécule malgré la présence d'une barrière de potentiel entre les deux orientations opposées (cf Fig.1.4.a). Ceci n'est possible que lorsque deux états du système, situés de part et d'autre du puits de potentiel, sont amenés en résonance à l'aide d'un champ magnétique. Le phénomène de QTM ne peut se faire que pour des valeurs de champ magnétique bien précises, donnant lieux à des mesures de cycles d'hystérésis présentant des marches (cf Fig.1.4.b).

Trois ans plus tard, Wolfgang Wernsdorfer et Roberta Sessoli mettaient en évidence une oscillation dans les probabilités de retournement par QTM, dû à un effet quantique d'interférence semblable à la phase de Berry [19]. Dans ce phénomène, les interférences se font entre le différents "chemins" que l'aimantation peut prendre sur la sphère de Bloch lors de son renversement. Ceci se traduit par une variation dans les probabilités de retournement, et

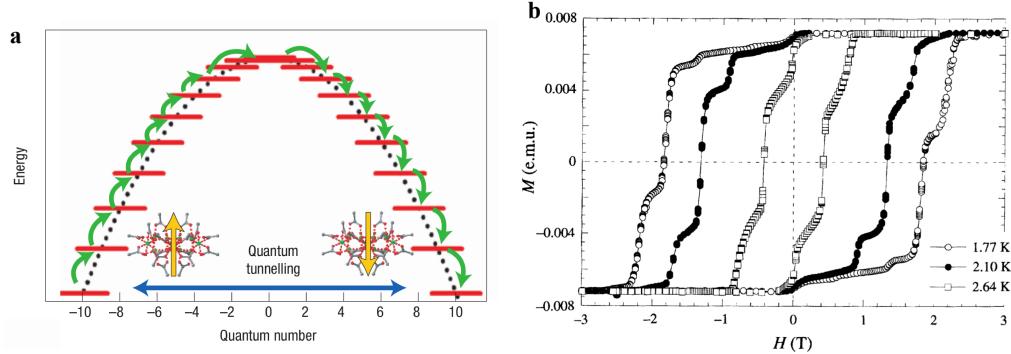


FIGURE 1.4 – **a** : échelle des énergies des différents états de spin pour un spin $S = 10$. Le renversement peut s’effectuer par effet tunnel (QTM - Quantum Tunneling of the Magnetization) lorsque un des niveaux dans le premier puit est en résonance avec un niveau dans le second (flèche bleue). L’aimantation peut également “monter” l’échelle des énergies par l’absorbtion de phonon, pour ensuite redescendre dans le second puits en émettant des phonons (flèche verte) (extrait de [14]).**b** : Première mesure du phénomène de QTM sur un cristal moléculaire de Mn_{12}Ac , mettant en évidence la structure en marche associée au retournement par effet tunnel (extrait de [18]).

donc, par une modulation de la hauteur des marches associés au QTM.

Mais l’étude du magnétisme moléculaire ne s’arrête pas au moment magnétique électronique. Il peut également mettre en jeu le magnétisme nucléaire au travers du couplage hyperfin. Ceci rend les aimants moléculaires possédant des propriétés liées au spin nucléaire très attractifs, d’autant que de nombreuses études présentent ce dernier, comme un qbit idéal dans le cadre de l’information quantique. C’est ainsi que la structure hyperfine de certains terres rares a pu être explorée. En effet, la position en champ des retournements par QTM peut être, dans certains cas, fortement influencée par l’état du spin nucléaire. Le TbPc_2 a notamment été caractérisé en détail à l’aide de la technique micro-SQUID, et les paramètres du couplage hyperfin ont pu être extraits de la mesure de l’aimantation d’un cristal moléculaire [20]. D’autres noyaux de terres rares ont également été analysés avec succès, à l’aide d’une structure moléculaire identique [21].

Les implications de ses travaux dans le domaine de l’électronique organique, n’ont pas laissé la communauté du magnétisme indifférente, et la

question de l’interaction entre aimant moléculaire et surface métallique s’est rapidement posée. Une étude portant sur une molécule de Mn_{12} déposée sur une surface d’or a été réalisée en 2008 [22] en combinant différents moyens d’analyse (XAS et XMCD). Elle conclue que la structure de l’aimant moléculaire est modifiée lorsque ce dernier est déposé sur une surface, et que le magnétisme est également affecté. Cette fragilité a été confirmée par une seconde étude [23], soulignant l’importance du choix du SMM pour les applications de spintronique moléculaire.

Toutefois, une meilleure compréhension du magnétisme moléculaire et de ses interactions avec l’environnement, passe par le développement de la spintronique moléculaire, seul moyen d’investigation à l’échelle de la molécule unique. C’est donc également dans cette voie que se sont engagés à la fois les chimistes et les physiciens.

1.3 La spintronique moléculaire

La spintronique moléculaire a pour but de combiner les techniques de la spintronique avec les nouveaux développements de l’électronique moléculaire et de la chimie, afin de produire de nouveaux dispositifs. Ces derniers seraient susceptibles de compléter, ou éventuellement, remplacer les technologies tout semi-conducteur déjà existantes. Cette discipline a connu une évolution rapide ces dernières années, bénéficiant des dernières avancées en matière de lithographie, mais aussi de la mise en synergie du travail des physiciens et des chimistes.

Dans ce paragraphe, je ne présenterai bien sûr qu’une petite partie des nombreux travaux effectués dans le domaine. Ceci ne constitue, en aucun cas, une liste exhaustive des expériences réalisées, ni même une sélection des travaux les plus importants. Elle permettra au lecteur, je l’espère, de situer nos recherches par rapport à celles en cours dans d’autres laboratoires. De plus, je me limiterai ici aux dispositifs ne comportant qu’un nombre limité de molécules, de l’ordre de l’unité, généralement utilisés dans les laboratoires de recherche fondamentale.

1.3.1 État de l'art

Du premier transistor moléculaire...

La première expérience de mesure de courant à travers une molécule unique a été réalisée en 1995 à l'aide d'un microscope à effet tunnel [24] (ou STM). Il s'agissait de mesurer la résistance à travers une molécule de C₆₀ déposée sur une surface d'or. Il n'était pas question d'obtenir un transistor, puisque seul deux terminaux étaient présents à savoir, la surface conductrice et la pointe du STM (cf Fig.1.5.**d**).

Cette expérience, et celles qui ont suivi, ont encouragé le développement de nouvelles techniques, permettant de piéger une molécule unique dans un dispositif de mesure. C'est ainsi qu'est apparue la technique dite de "break junction" [25]. Elle consiste à suspendre un fin pont métallique déposé sur un substrat flexible, puis à plier le support jusqu'à obtenir une cassure (cf Fig.1.5.**c**). La taille de celle-ci peut être ensuite modulée en faisant varier la courbure imposée à l'échantillon. A l'aide de ce dispositif, Reed *et al.* ont pu mesurer, en 1997, des molécules de benzene-1,4-dithiol et étudier l'influence du couplage entre les électrodes et la molécule, sur la conductance mesurée [26]. Cette technique présente cependant l'inconvénient de ne pas pouvoir disposer d'une grille locale permettant de moduler le potentiel de la molécule.

Pour pallier à cet inconvénient, il a fallu attendre encore 3 ans et la réalisation du premier transistor à molécule unique [29]. Celui-ci consistait en un atome de C₆₀ piégé entre deux électrodes d'or déposées sur une grille. Ce dispositif a été obtenu en utilisant un phénomène bien connu des microélectronicien, puisqu'à l'origine de nombreuses défaillances dans les dispositifs électroniques [30, 31] : l'électromigration (cf Fig.1.5.**a**). Nous présenterons cette dernière en détail dans le chapitre consacré à la fabrication de notre échantillon. L'expérience menée sur ce premier transistor moléculaire, avait mis en évidence le couplage entre les modes de vibrations moléculaires et les caractéristiques de transport électronique. De plus, la grille se révélait suffisamment efficace pour modifier l'état de charge de la molécule de C₆₀, permettant d'obtenir les premiers diamants de Coulomb associés à une molécule unique.

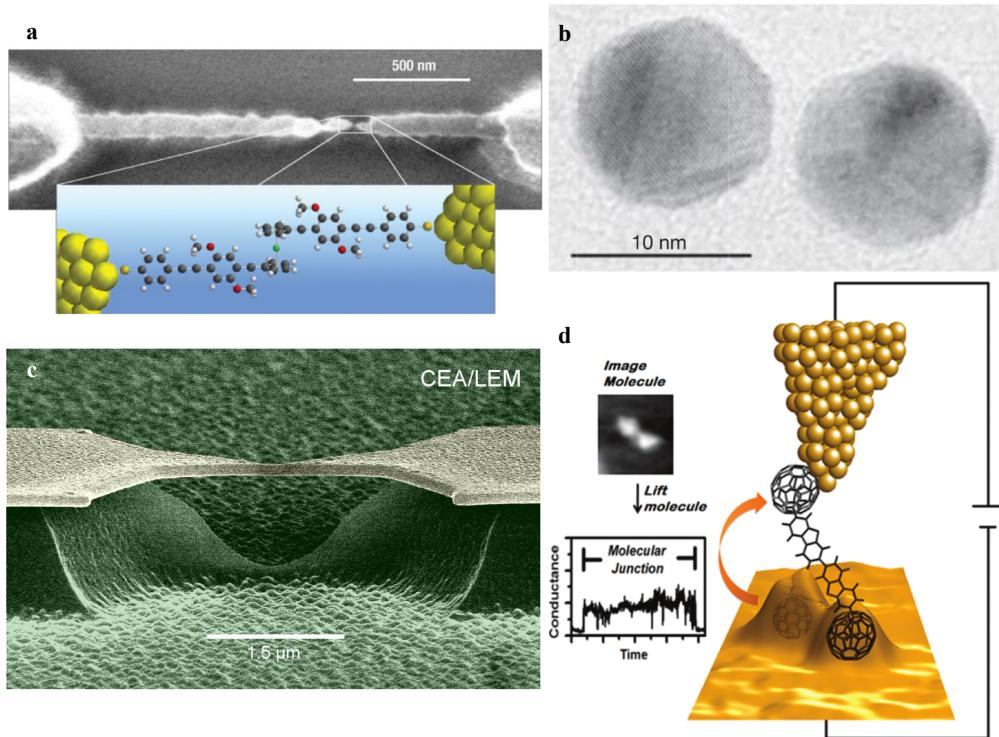


FIGURE 1.5 – **a** : image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une jonction moléculaire obtenue par technique d'électromigration, ainsi que la vue d'artiste correspondante (extrait du site WEB de l'université de Tel Aviv). **b** : image par microscopie électronique à transmission (TEM) d'un dimer, à base de BDMT (1,4- benzenedimethanethiol), constitué par deux billes d'or de 10 nm . Le nanomètre qui sépare les deux billes correspond approximativement à la taille de la molécule de BDMT (0.9 nm). (Figure extraite de [27]). **c** : image par microscopie électronique à balayage d'une jonction à cassure (image CEA/LEM). **d** : image d'artiste d'une mesure STM (extrait de [28]).

Une étape supplémentaire a été franchie par le groupe de A. Yacoby [27] (cf Fig.1.5.b) Ils ont mis au point la première approche réellement “Bottom-Up” en attachant chimiquement une molécule à deux billes d’or de quelques nanomètres, pour venir ensuite contacter ces dernières à l’aide de deux électrodes. À ma connaissance, cette technique n’a été réutilisée qu’une seule fois depuis [32]. Elle illustre néanmoins le rôle central que pourrait jouer la fonctionnalisation, dans une approche entièrement “Bottom-Up”.

Cependant, dans la grande majorité de ces dispositifs, aucune propriété propre aux molécules n’est utilisée, et le seul spin en jeu dans les phénomènes observés reste celui de l’électron. Hors, l’avantage principal des molécules, outre leur taille, provient des différentes propriétés, notamment magnétique, que la chimie moderne peut leur conférer.

À la spintronique moléculaire

L’année 2006 a vu paraître les deux premières expériences visant à insérer des aimants moléculaires au sein d’un interstice nanométrique, afin d’obtenir les premiers dispositifs de spintronique moléculaire [33, 34] (cf Fig.1.6). La première a été publiée par le groupe de H.S.J van der Zant et la seconde par le groupe de D.C. Ralph, et portaient toutes deux sur l’étude d’un aimant moléculaire bien connu : le Mn₁₂. Un des aspects intéressants de ces expériences, outre le magnétisme de la molécule, est la fonctionnalisation de cette dernière à l’aide de groupes thiols, afin de favoriser le couplage avec les électrodes d’or. Il illustre, encore une fois, la souplesse de la chimie et la possibilité qu’elle offre de fabriquer des molécules faites sur mesure, afin de faciliter certaines configurations ou certains comportements (ici une forte affinité avec l’or). Cependant, les mesures en transport, bien que montrant une dépendance en champ magnétique complexe, et des signes de conductance différentielle négative, n’ont pas permis de confirmer, de façon certaine, s’il s’agissait bien d’une molécule de Mn₁₂; ni même de savoir si les propriétés magnétiques de cette dernière avait été conservées durant la fabrication. Le groupe de D.C. Ralph conclut d’ailleurs ses travaux par la phrase suivante : “*We find significant variations between devices, indicating that the sample fabrication process and the device environment may affect our molecules*”.

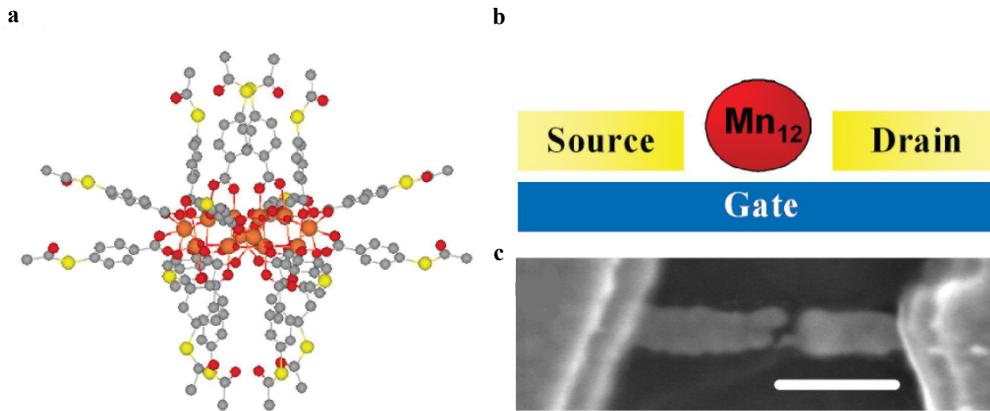


FIGURE 1.6 – **a** : structure du Mn₁₂ entouré de ligands thiols favorisant l’ancrage. **b** : Représentation schématique de la molécule de Mn₁₂ piégée entre les électrodes. **c** : image de la jonction électromigré obtenue par microscopie électronique à balayage. Le trait blanc correspond à 200 nm. (extrait de [33]).

La première expérience réellement convaincante de transistors moléculaires mettant en jeu une molécule magnétique, a été réalisée en 2008 dans le groupe de D.C. Ralph [35]. Toujours avec la technique d’électromigration, son équipe avait produit un transistor à base de N@C₆₀. Elle avait alors pu mettre en évidence, à travers des mesures en transport, le magnétisme lié à l’atome d’azote de spin S=3/2, et remonter au couplage entre ce dernier et les électrons de la cage de C₆₀. Il s’agit, à mes yeux, du premier dispositif que l’on peut qualifier de spintronique moléculaire à l’échelle de la molécule unique. En effet, les propriétés magnétiques de la molécule isolée se retrouvent, de façon non-équivoque, dans les mesures en transport. Ce n’est d’ailleurs pas surprenant car, fort de leur expérience avec le Mn₁₂, les auteurs avaient choisi le N@C₆₀ pour la robustesse de sa structure et de ses propriétés magnétiques, comme ils le précisent dans leur papier. Cependant, bien qu’ayant un moment magnétique, cette dernière n’appartient pas à la catégorie des aimants moléculaires. En effet, elle ne possède pas d’anisotropie dans l’orientation de son moment magnétique. Il est donc impossible d’observer dans cette molécule, les phénomènes quantiques présentés dans le cadre du magnétisme moléculaire.

Loin d’être des échecs, ces différents travaux ont fournis un apport impor-

tant au reste de la communauté, notamment concernant les critères essentiels que doivent remplir les aimants moléculaires susceptibles d'être étudiés par les techniques expérimentales actuelles. Je détaillerai ces différents critères lorsque j'introduirai le Terbium double-Decker.

1.3.2 La spintronique dans notre groupe

Le groupe au sein duquel j'ai effectué ma thèse a une culture ancrée dans le nano-magnétisme et le magnétisme moléculaire. Une bonne partie des efforts de la fin des années 1990 et du début des années 2000 a été consacré à l'analyse et la caractérisation de systèmes magnétiques allant de la nanoparticule au cristal moléculaire et plus récemment, l'aimant moléculaire isolé et le spin nucléaire unique. A chaque échelle de moment magnétique correspond un dispositif de mesure, et assez logiquement, plus le moment magnétique à mesurer est faible, plus le détecteur est petit. Cette tendance est bien représentée dans la Fig.1.7. Pour des particules macroscopiques, l'usage d'un SQUID est suffisant. Lorsque l'on veut caractériser des particules de l'ordre de quelques dizaines de nanomètre ou bien encore un cristal moléculaire, correspondant à des moments magnétiques de l'ordre de quelques milliers de u_B , l'usage d'un détecteur aussi sensible qu'un micro-SQUID est indispensable.

Lorsque le moment magnétique à détecre devient très petit, de l'ordre du magnéton de Bohr, comme pour une molécule par exemple, il n'est plus vraiment possible de faire la distinction entre le détecteur et l'objet à mesurer. Il faut alors songer à fabriquer un dispositif électronique dont le fonctionnement même est influencé par le magnétisme de l'un de ses composants. Autrement dit, il faut faire appel à la spintronique moléculaire.

C'est dans ce cadre que se sont effectués les travaux conduisant à la fabrication du premier nanosquid en 2006 [36], dont les deux liens faibles supraconducteurs sont constitués par un nanotube. Ce dernier a notamment permis d'étudier l'effet Kondo dans les jonctions Josephson, et de mettre en évidence un transition $0 - \pi$. Une seconde stratégie, consistant à remplir un nanotube de carbone avec des nanoparticules magnétiques, a permis de mesurer, pour la première fois, une astroïde de Stoner-Wohlfarth [37].

La thématique des nanotubes ne s'est pas arrêtée aux nanoparticules, et

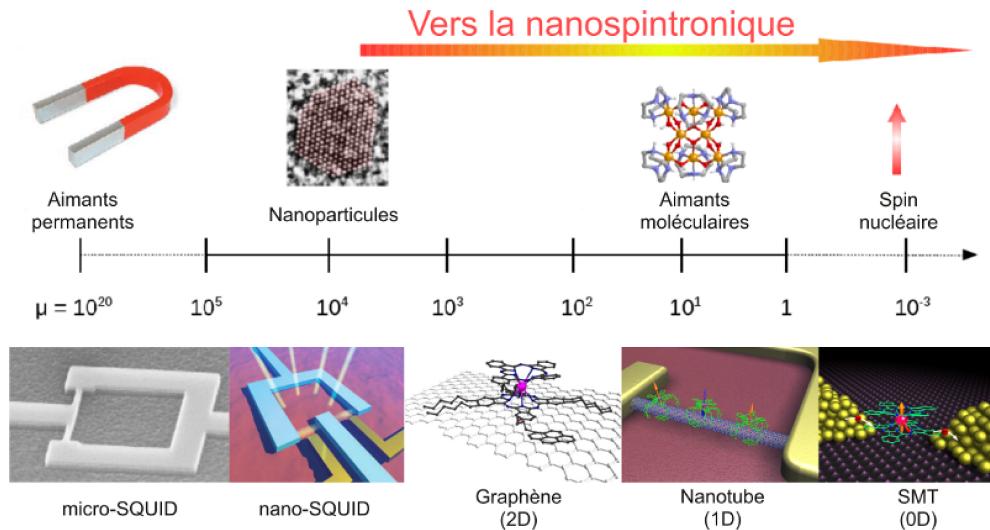


FIGURE 1.7 – Évolution des dispositifs de détection en fonction de l'intensité du moment magnétique à mesurer.

de nouveaux dispositifs à base d'aimants moléculaires ont été développés. Ils ont donné des résultats encourageants comme dans le cas de la vanne de spin obtenue par Matias Urdampilleta [38]. Dans son expérience, un tube a été relié à deux électrodes, une grille permettant de faire varier son potentiel. Un solution contenant des molécules de $TbPc_2$ a ensuite été déposée, puis l'échantillon a été disposé dans un frigo à dilution. Les résultats ont mis en évidence un comportement de type vanne de spin, et une analyse fine des mesures a permis de déterminer que les rôles de polariseur et d'analyseur étaient joués par deux aimants moléculaires. Il s'agit là du premier dispositif de spintronique moléculaire mettant en jeux des aimants moléculaires. Il est assez amusant de constater que le premier dispositif qui a permis de mettre la spintronique sur le devant de la scène, soit également le premier à être réalisé en spintronique moléculaire.

En parallèle, et en collaboration avec l'université et l'institut de nanosciences de Modène, un dispositif hybride graphène-SMM a été mis au point. Celui-ci a été obtenu en gravant au sein d'une feuille de graphène, par lithographie électronique, une nanoconstriction. Ensuite, une solution con-

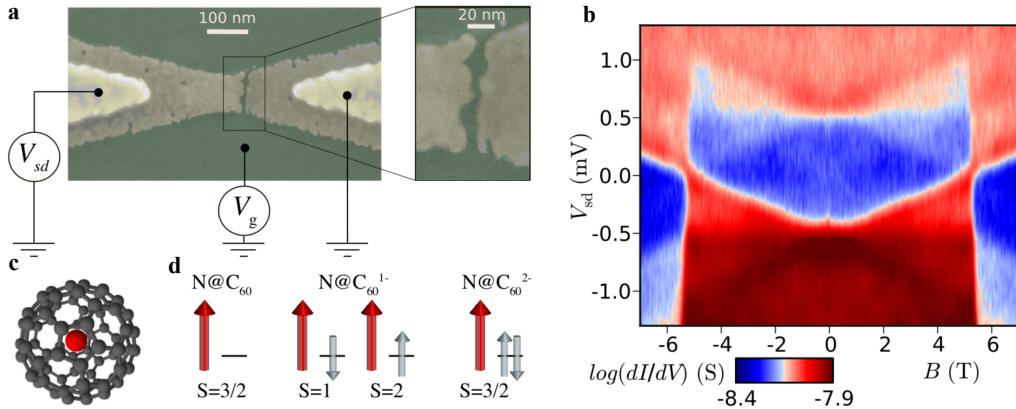


FIGURE 1.8 – **a** : image obtenue par microscopie électronique à balayage illustrant la géométrie d'un transistor moléculaire obtenu par électromigration. **b** : spectroscopie en cotunneling obtenue en mesurant la conductance différentielle de l'échantillon en fonction de la tension source-drain V_{ds} et du champ magnétique B pour une tension de grille V_g fixée. **c** : vue d'artiste de la molécule de $N@C_{60}$. **d** : configuration magnétique de cette dernière en fonction de son état de charge (extrait de [39]).

tenant des molécules de TbPc₂ a été déposée [40]. Le système hybride ainsi obtenu, a permis de mettre en évidence la signature d'un aimant moléculaire à l'aide d'une mesure en conductance du système.

Afin d'améliorer encore la sensibilité de nos dispositifs, nous nous sommes intéressés à la fabrication de transistors à molécule unique. Pour cela, notre groupe a développé, à partir des travaux de H. Park [41], sa propre technique d'électromigration basée sur une boucle de contre-réaction rapide. Ces travaux ont d'abord permis la réalisation d'un transistor moléculaire à base de C₆₀. Celui-ci a conduit à l'observation de nombreux phénomènes quantiques tels que l'effet Kondo sous-écranté [42] ou bien encore la transition de phase quantique [43]. Puis, en collaboration avec W. Harneit, nous avons étudié la molécule de N@C₆₀ [39], confirmant les résultats obtenus quelques temps plus tôt par D.C. Ralph, et complétant ses observations par des mesures en cotunneling. L'ensemble de ces travaux peut être trouvé dans la thèse de Nicolas Roch.

Cette analyse nous a également permis d'identifier les faiblesses de notre dispositif expérimental. Il nous fallait ajouter deux axes magnétiques pour ex-

plorer les trois directions de l'espace, mais également être capable de balayer le champ beaucoup plus rapidement : avec des vitesses de plusieurs centaines de milli-Tesla par seconde. Fort de l'expérience du groupe dans le domaine du nanomagnétisme, un dispositif mettant en jeux deux bobines de faible inductance et un système de dilution rotative a été développé rapidement au sein du laboratoire. Ce dispositif a permis d'obtenir les résultats que je vais vous présenter dans cette thèse.

Chapitre 2

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.

2.1 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

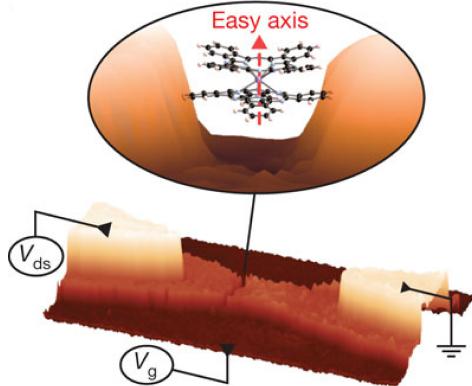


FIGURE 2.1 – Extrapolation 3D d'une image obtenue par microscopie électronique à balayage. Elle correspond à la structure finale que l'on souhaite obtenir : les électrodes de source et de drain, l'électrode de grille, ainsi qu'un interstice nanométrique dans lequel une molécule est piégée (extrait de [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*”.

2.1.1 Les différentes géométries

Je ne donnerai ici qu'une rapide présentation des différentes grilles existantes. Une comparaison plus détaillée entre ces différentes géométries est disponible dans la thèse d'Aurore Mangin [51].

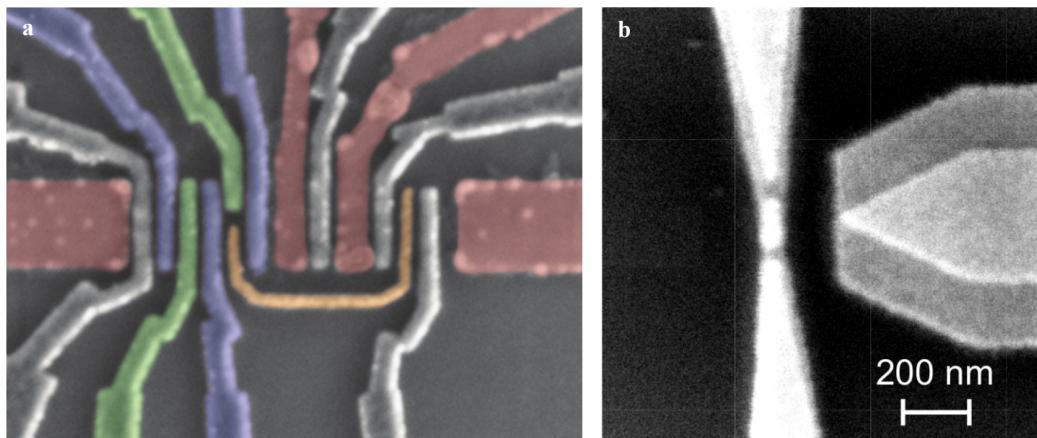


FIGURE 2.2 – Images obtenues par microscopie électronique à balayage. **a** : nanotube sur lequel on est venu positionner 9 grilles afin de réaliser un double point quantique ainsi qu'un détecteur de charge (extrait de [52]). **b** : configuration en grille latérale réalisée dans la cadre de jonctions électromigrés (extrait de [51]).

La “*top-gate*”

Cette configuration est utilisée dans le cas des transistors à effet de champ conventionnels. On la retrouve également dans les dispositifs expérimentaux faisant appel à des nanofils [53] ou bien encore à des nanotubes [54] (cf Fig.2.2.a). Elle a également pu être implémentée dans le cas de nanotubes suspendus donnant des résultats plus que convaincants [55].

Cette configuration est cependant difficilement compatible avec l'électromigration. En effet, celle-ci est effectuée 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 [56] (cf Fig.2.2.b). 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 [51] que nous allons voir maintenant.

La grille arrière

Dans cette configuration, la grille se situe sous le dispositif. Elle a notamment été adoptée pour la réalisation du premier transistor à molécule unique [29]. Elle est bien sûr compatible avec l'électromigration et, implémentée 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 (Atomic Layer Deposition - dépôt par couche atomique) que nous allons présenter dans la suite.

2.1.2 Crédation 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 obtenue 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.2.1, avec pour seule différence, l'épaisseur d'or déposée : 20 nm.

Cette étape permet également d'obtenir les marques d'alignements nécessaires à la fabrication des lignes d'aménés. Une première série de marques (cf carré bleu de la Fig.2.5.a) 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.2.5.a).

La technique bicouche a été préférée 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.2.3). En effet, la présence de ces bords pourrait entraîner une perte de contact entre la jonction et le plot correspondant, lors du passage de

| | 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 | recuit | 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 | recuit | plaqué chauffante | 1 min à 130 °C |
| 6 | insolation | aligneur d'UV MJB3 | 5.5 s à 0.3 mW.cm ⁻² |
| 7 | recoisson | 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 2.1 – Recette du bicouche LOR3A/UV3 : celle-ci permet de ne plus avoir d'effet de bord lors des lift-offs.

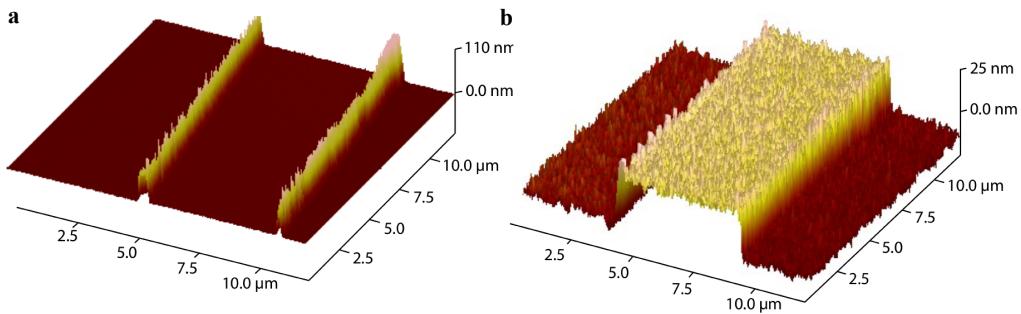


FIGURE 2.3 – **a** : image AFM d'une électrode de grille présentant des bords trop relevés dû fait d'un problème de lift-off, obtenue par une technique monocouche. **b** : image AFM montrant une électrode de grille après lift-off ne présentant pas d'anomalie après lift-off obtenue par la la technique bicouche (extrait de [57]).

marche (i.e. lorsque la ligne d'amené, réalisée par lithographie électronique, 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.

2.1.3 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

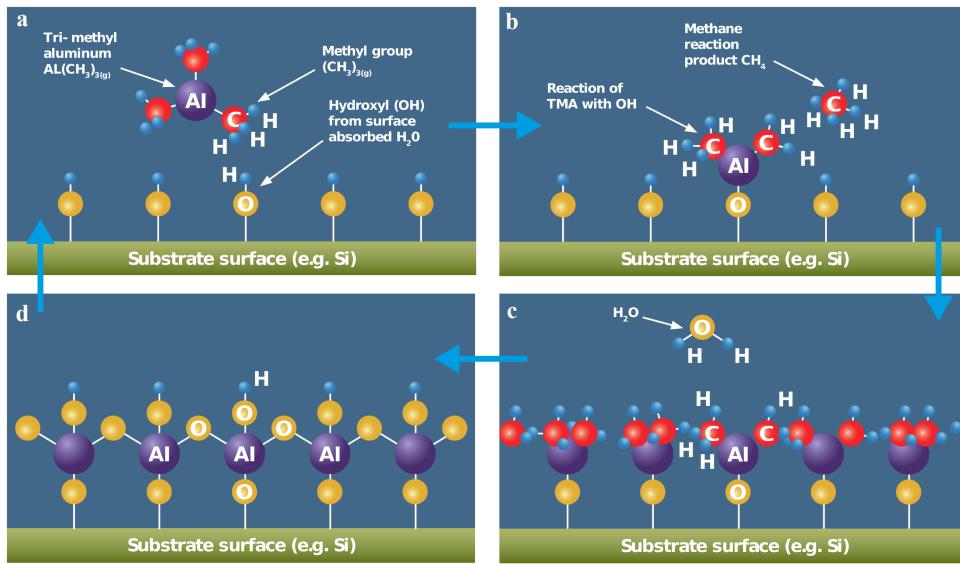


FIGURE 2.4 – Première étape du cycle ALD : le premier précurseur, ici du $Al(CH_3)_{3(g)}$, se fixe à la surface (a) et les produits issus la réaction de fixation sont évacués par un flux de gaz inerte (b). Dans un deuxième temps, de l'eau est injectée et réagi avec la première couche de précurseur (c) 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)

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 brevetée dans les années 1970, et remise au goût du jour pour les besoins toujours plus grands de la microélectronique [58]. Elle consiste en une succession de deux réactions auto-limitantes, aboutissant à la formation d'un oxyde comme le montre la Fig.2.4.

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 déposée avec une grande précision. De plus, la nature de ce dernier

| Réglages | |
|--|--|
| élément | paramètres |
| température du précurseur | 90 °C |
| température du <i>Tee</i> | 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 2.2 – Paramètres et réglages du procédé ALD.

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 [59].

Pour remplir le premier critère, il est nécessaire de chauffer de façon suffisante le substrat, afin de désorber efficacement les déchets produits lors de la fixation du précurseur (cf Fig.2.4). Une structure amorphe, au contraire, est obtenue par un dépôt à basse température [60]. Cela a en plus l'avantage de rendre le procédé compatible avec une étape de lithographie [50] (éitant une détérioration de la résine) et de diminuer la rugosité de l'oxyde [60]. Il faut donc arriver à trouver un compromis entre ces deux conditions contradictoires.

Celui-ci a 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 de 2 minutes entre chaque étape de cycle. Un dépôt de 80 cycles (environ 8 nm) d'hafnia prend donc un peu plus de cinq heures (pour les détails concernant le dépôt ALD, le lecteur peut se référer au Tab.2.2). Si ce temps peut paraître long au premier abord, il ne représente

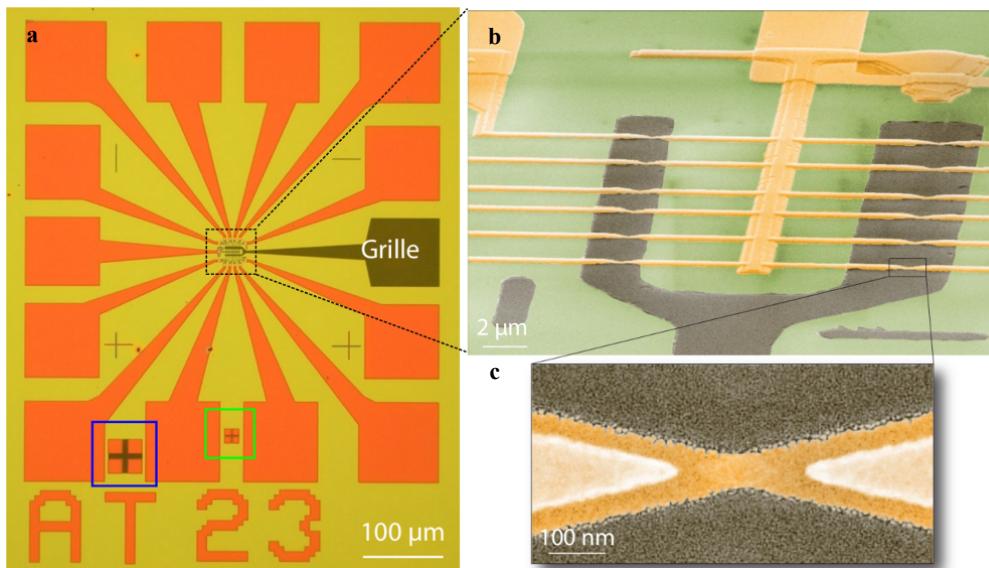


FIGURE 2.5 – **a** : Échantillon après les deux étapes de lithographie optique. Les lignes d'amené de courant sont visibles en orange et la grille locale en gris. Les deux carrés repèrent les marques d'alignement. **b** : Image obtenue par microscopie électronique à balayage montrant la structure centrale 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 [57]).

qu'un temps négligeable au regard des autres étapes, et notamment, celle de lithographie électronique que nous allons aborder maintenant.

2.2 Réalisation d'un nanofil

Afin de réaliser les nanofils d'or, on procède en deux étapes. Dans la première, une lithographie optique est effectuée afin d'obtenir les plots de connexion. Dans la seconde, une lithographie électronique est réalisée en vue de la fabrication des nanofils.

2.2.1 Lithographie optique

Cette étape de lithographie vise à fabriquer les plots d'or nécessaires à la micro-soudure de notre échantillon, ainsi que les lignes d'amené de courant (cf

partie orange de la Fig.2.5.a). La recette du Tab.2.1 est utilisée pour obtenir un dépôt de 80 nm d'or avec une couche d'accroche en titane.

Le résultat final est présenté dans la Fig.2.5.a où la partie orange désigne les lignes d'amené 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.

2.2.2 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 de quelques nanomètres en ce qui concerne la partie la plus fine (cf Fig.2.6).

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. Une analyse des différents paramètres influençant cet écrantage est disponible dans [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 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 (cf Fig.2.6). On procède ensuite à la lithographie électronique puis au développement de la résine en suivant la recette du Tab.2.3. 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.2.6.

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, 80 nm d'or sont évaporés à 0° afin

| | 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 $240 \mu\text{C.cm}^{-2}$ |
| 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 | dépôt de la couche d'accroche | évaporateur à canon à électron PLASSYS | 3 nm de Ti à 0.05 nm.s^{-1} , angle= 0° |
| 11 | dépôt de la constriction | évaporateur à canon à électron PLASSYS | 10 nm de Au à 0.03 nm.s^{-1} , angle= $\pm 30^\circ$ |
| 12 | dépôt des nanofils | évaporateur à canon à électron PLASSYS | 80 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 2.3 – Recette du bicouche PMMA/MAA : celle-ci permet d'obtenir des constrictions idéales pour l'électromigration.

28 CHAPITRE 2. FABRICATION D'UN TRANSISTOR MOLÉCULAIRE

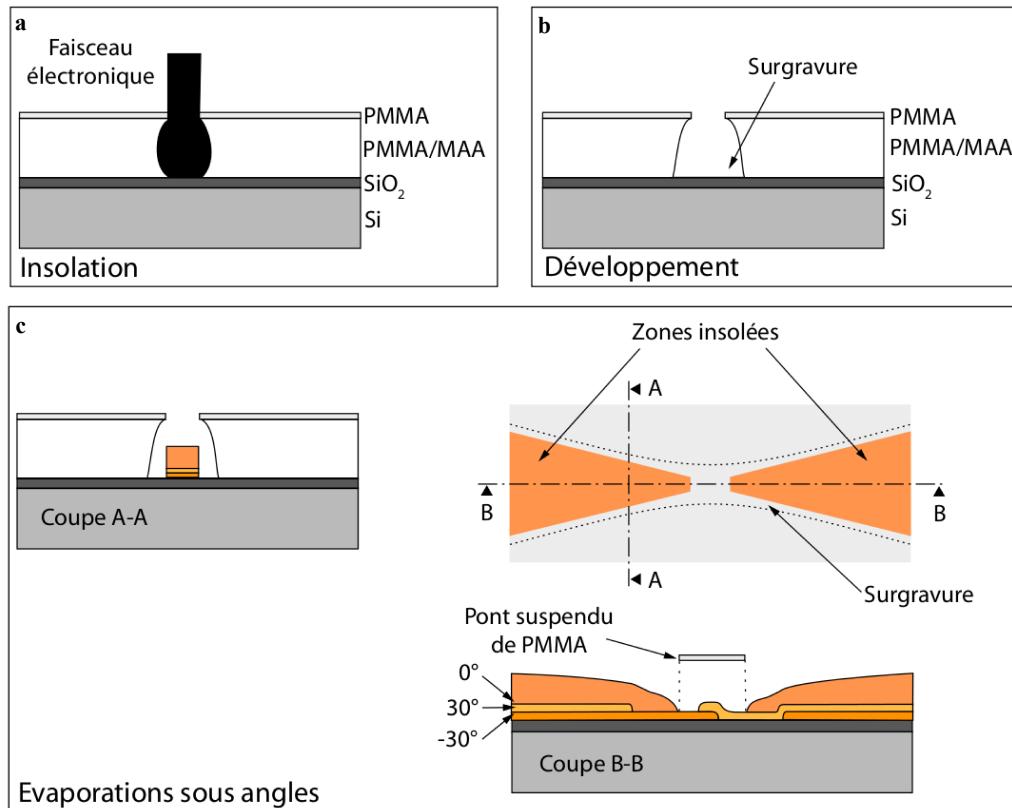


FIGURE 2.6 – **a** : Insolation par lithographie électronique de la bicouche de résine. La partie la plus proche du substrat (PMMA/MAA) se trouve plus insolée de par une plus grande sensibilité aux électrons et la présence des électrons rétrodiffusés. **b** : résultats après développement montrant clairement 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 [57]).

de venir relier la confection aux plots de connexion. Cette épaisseur doit être suffisante 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.2.5.b et c.

2.3 Réalisation d'un interstice nanométrique

Une fois obtenues nos constrictions métalliques, il faut procéder à la dernière étape de fabrication : l'électromigration. Celle-ci, effectuée à une température de 4 K , 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.

2.3.1 L'électromigration

L'électromigration est un phénomène connu depuis plus d'un siècle maintenant [61]. 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 [62, 63]. 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 aux ions du réseau [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.

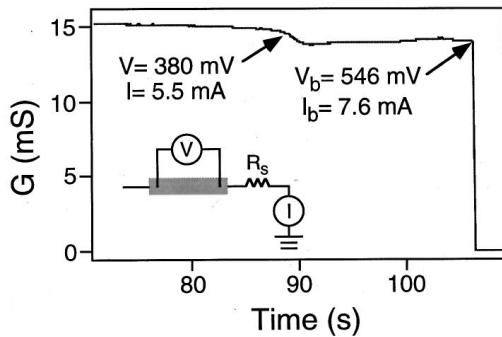


FIGURE 2.7 – Evolution de la conductance d'un nanofil au court du temps lors d'une procédure d'électromigration à rampe unique. Extrait de [41].

2.3.2 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. Une analyse plus fine des différentes méthodes est disponible dans [64].

À rampe unique

C'est la première technique a 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.2.7). 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 à été développée par Strachan *et al.* en 2005 [65]. Elle a pour but de réduire le chauffage de la jonction par effet Joule [66] 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 diminuée puis augmente à nouveau. Ceci à pour effet de réduire la puissance dissipée par la jonction lors de l'électromigration (voir Fig.2.8). Le principal inconvénient de cette technique est son temps de mise en œuvre : la formation d'un seul gap peu prendre plusieurs heures.

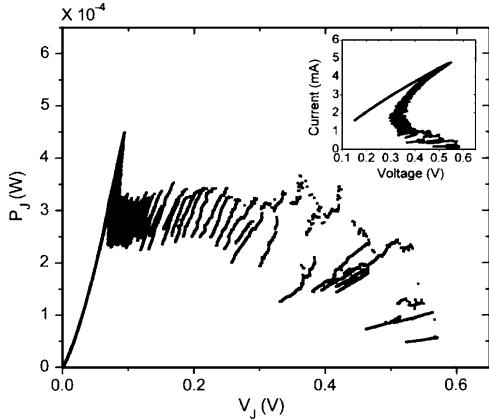


FIGURE 2.8 – Evolution de la puissance dissipée en fonction de la tension appliquée, lors d'une procédure d'électromigration à contre-réaction. En encart, caractéristique courant-tension lors de cette même procédure. Extrait de [66].

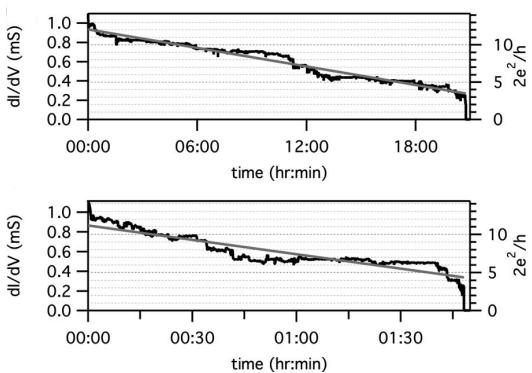


FIGURE 2.9 – Évolution de la conductance de deux nanofils au cours du temps lors d'une procédure d'électromigration à cassure spontanée. Extrait de [67].

À cassure spontanée

Cette dernière méthode a été mise au point dans le groupe de H.S.J. van der Zant en 2007 [67]. 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.2.9).

2.3.3 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'aug-

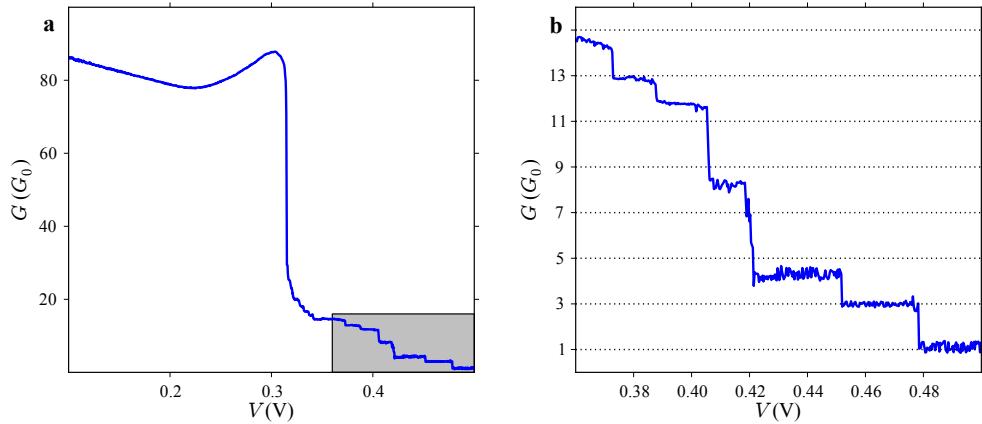


FIGURE 2.10 – **a** : conductance de la jonction durant l'électromigration. **b** : grossissement de la partie grisée de **a** montrant les marches de conductance témoignant du bon déroulement de l'électromigration.

menter le rendement de la méthode et la qualité des interstices obtenus, il a fallu apporter quelques modifications. De plus, celle-ci étant réalisée dans un frigo à dilution, il a fallu adapter la procédure à l'impédance des lignes, induite par les différents étages de filtration, en essayant de conserver celle-ci aussi basse que possible ($150\ \Omega$). En effet, une faible impédance permet de limiter la puissance dissipée au niveau de la jonction et donc de mieux contrôler l'électromigration [46, 68, 69].

La présence de cette impédance nous impose de contrôler parfaitement le déroulement de l'électromigration. Pour cela, il faut être capable d'agir sur cette dernière en un intervalle de temps similaire à l'échelle de temps du phénomène : du domaine de la centaine de μs [67]. 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 aux bornes de la jonction ramenée à zéro dans un intervalle de $10\ \mu s$. Ainsi, nous pouvons obtenir des interstices de la taille souhaitée ($\sim 1\ nm$) de façon reproductible.

La Fig.2.10 présente la mesure en conductance lors d'un procédure d'électromigration. On observe trois régimes : dans un premier temps, la

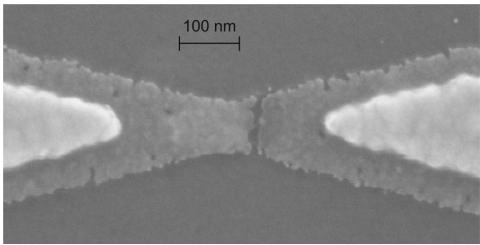


FIGURE 2.11 – Image obtenue par microscopie électronique à balayage d'une jonction électromigrée pour laquelle l'interstice nanométrique est clairement visible.

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, une quantification de la conductance matérialisée par des plateaux, démontrant que l'électromigration est parfaitement contrôlée.

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.

2.4 Fabrication d'un transistor à molécule unique

Les étapes que nous avons présentées jusqu'à maintenant permettent d'obtenir une structure à trois terminaux (source, drain et grille). Il nous faut maintenant disposer une molécule unique dans cette structure afin d'obtenir un transistor moléculaire. Pour cela, nous verrons tout d'abord comment les molécules sont déposées avant électromigration. Cette dernière étant effectuée à 4 K , elle autorise une caractérisation électrique immédiatement après. Nous détaillerons cette dernière afin de voir quels indices trahissent la présence d'un objet dans l'interstice nanométrique.

Les cristaux de TbPc_2 sont dissous dans du dichlorométhane à la concentration $10^{-6}\text{ mol.L}^{-1}$. La solution obtenue est soumise à un bain d'ultrason afin de prévenir la formation de grappes. La présence de ces dernières pourrait interférer avec l'électromigration, empêchant les molécules de se faire piéger dans l'interstice. Une goutte de la solution obtenue est ensuite déposée

34 CHAPITRE 2. FABRICATION D'UN TRANSISTOR MOLÉCULAIRE

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 une température de 4 K . Les jonctions obtenues (jusqu'à 12 par échantillons) sont ensuite analysées en transport.

Une fois la jonction électromigrée, il faut s'assurer que l'interstice obtenue contienne un objet. La première analyse généralement effectuée consiste à mesurer la conductance du système en fonction de la tension de grille, pour une tension source-drain nulle. La présence d'un objet nanométrique fait apparaître un ou plusieurs pics, que l'on nomme pics de Coulomb [47, 48, 49] (cf annexe sur le transport mésoscopique).

Mais il faut aussi s'intéresser à la nature de l'objet piégé et s'assurer qu'il s'agit bien de la molécule déposée. C'est une question cruciale dans le domaine de l'électronique moléculaire, et en particulier lorsque l'on utilise la technique d'électromigration. En effet, de nombreuses configurations peuvent donner une signature en transport plus ou moins similaire. Une boîte quantique peut être formée par une bille d'or créée lors de l'électromigration, par un élément polluant introduit lors de la fabrication ou du dépôt des molécules, ou bien encore par la molécule que l'on cherche à étudier. C'est à ce dernier cas que l'on souhaite s'intéresser.

Dans notre cas, nous connaissons la signature magnétique de la molécule que nous souhaitons étudier. Cela facilite considérablement l'interprétation de la mesure. Nous n'avons qu'à analyser les propriétés magnétiques de l'objet piégé au sein de l'interstice, pour en déduire la nature et la configuration en transport. La méthode utilisée sera détaillée dans le chapitre suivant, consacré aux résultats expérimentaux. S'il s'avère que la molécule est bien responsable du transport électronique, alors nous avons obtenu un transistor moléculaire tel que celui décrit dans la Fig.2.1.

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 Mahalu, 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] 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.
- [52] H. O. H. Churchill, A. J. Bestwick, J. W. Harlow, F. Kuemmeth, D. Marcus, C. H. Stwertka, S. K. Watson, and C. M. Marcus. Electron-nuclear interaction in 13c nanotube double quantum dots. *Nat Phys*, 5(5) :321–326, May 2009.
- [53] 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.
- [54] 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.
- [55] 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.

- [56] 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.
- [57] Nicolas Roch. *Transistors à molécule unique : des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire*. PhD thesis, Université de Grenoble - Institut Néel, 2009.
- [58] Markku Leskelä and Mikko Ritala. Atomic layer deposition chemistry : Recent developments and future challenges. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(45) :5548–5554, 2003.
- [59] 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.
- [60] 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.
- [61] M. Gerardin. *Compte Rendu de l'Academie des Sciences*, 53 :727, 1861.
- [62] 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.
- [63] J.R. Black. Electromigration failure modes in aluminum metallization for semiconductor devices. *Proceedings of the IEEE*, 57(9) :1587–1594, 1969.
- [64] Stéphanie Girod. *Vers la mesure de nano-objets uniques, réalisation de nanogaps par électromigration*. PhD thesis, Institut Jean Lamour, Université de Nancy, 2012.
- [65] 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.

- [66] G. Esen and M. S. Fuhrer. Temperature control of electromigration to form gold nanogap junctions. *Appl. Phys. Lett.*, 87(26) :263101–3, December 2005.
- [67] 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.
- [68] 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.
- [69] 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.