



RÉSUMÉ

Alors que la taille des composants électroniques atteint la limite des méthodes conventionnelles, de nouvelles solutions technologiques sont envisagées. Parmi elles, la spintronique organique est considérée comme une alternative peu coûteuse, imprimable et flexible qui permet en outre d'utiliser le spin de l'électron, en sus de sa propagation. Les molécules à transition de spin (SCO) telles que la $\text{Fe}(\text{phen})_2(\text{NCS})_2$ (Fe-phen) et la $\text{Fe}[\{3,5\text{-diméthylpyrazolyl}\}_3\text{BH}\}_2$ (Fe-pyryz) sont particulièrement prometteuses de ce point de vue. En effet, ce sont des complexes metalloorganiques qui présentent une transition entre un état bas spin (LS) avec $S=0$ et un état haut spin (HS) avec $S=2$ lorsque qu'un stimulus extérieur comme la température lui est appliqué.

Nous avons déposé des molécules isolées, des couches minces et des couches épaisses de Fe-phen et Fe-pyryz sur des substrats de silicium amorphe et de monocristaux de deux métaux de transition, Cu(100) et Co(100). Nous avons alors étudié les propriétés de ces systèmes à l'aide d'un large spectre de techniques d'analyse, dont la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS).

Nous avons pu confirmer que ce dernier effet n'était pas neutre: en-dessous de 60K, l'illumination par rayons X excite une molécule LS dans un état HS métastable. Nous avons comparé cet effet, appelé le piégeage d'état de spin excité induit par rayon X (SOXIESST), avec le piégeage par la lumière (LIESST), et conclu que les deux étaient similaires, mis à part que le SOXIESST est non résonant. L'amplitude du SOXIESST dépend de l'intensité et de la structure du faisceau incident. Les états de transfert de charge métal-ligand semblent primordiaux pour l'efficacité de l'effet; nous suggérons que la coopérativité joue également un rôle.

Les résultats sur les couches minces prouvent que les deux états de spin coexistent sur les surfaces métalliques. Nous observons que lorsque l'épaisseur diminue, a) la coopérativité de la transition de spin thermique est réduite et b) la température de la transition de spin thermique est modifiée, réduite pour la Fe-pyryz sur silicium, mais au contraire augmentée pour la Fe-phen. Dans le cas des couches ultra-minces de Fe-phen sur des substrats de métaux de transition, nous quantifions la première propriété à l'aide d'un modèle phénoménologique incluant un terme de coopérativité. Nous observons à l'interface un domaine où les molécules sont "épinglées", c'est-à-dire que leur état de spin (HS ou LS) ne peut être changé par un champ électrique, un courant, l'effet SOXIESST ou l'effet LIESST. Dans ce domaine, au moins sur les métaux de transition avec des paramètres cristallographiques similaires, la proportion de HS semble ne dépendre que de la couverture en molécules, mais pas de la nature du substrat ou de la molécule SCO. Au-delà de 2 monocouches (ML), l'influence directe du substrat faiblit et nous observons un domaine de transition où une partie de l'échantillon est sensible à la température et aux rayons X, même si la coopérativité est réduite. Au-delà de 4ML, l'échantillon présente un domaine "couche mince", où les paramètres thermodynamiques déduits du modèle atteignent des valeurs "couche mince", à approximativement 44% (Cu) 49% (Co) du ΔH massif et 29% (Cu) 41% (Co) du ΔS massif. Les couches subséquentes présentent toujours une partie "épinglée" importante. La transition de spin est toutefois plus abrupte lorsque l'épaisseur augmente.

Nous avons observé des molécules isolées de Fe-phen sur une surface de Cu(100) à 4K par STM. Elles sont soit dans l'état LS soit HS, et nos tentatives pour les faire transiter en

appliquant un voltage sur la pointe ont échoué. Nous pouvons toutefois récupérer la transition de spin en introduisant une couche passivante de CuN. Les molécules isolées de Fe-phen sur Cu(100)/CuN peuvent alors alterner électriquement de manière reproductible entre l'état HS et l'état LS, constituant une mémoire mono moléculaire.

Les résultats préliminaires de mesures électriques sur des dispositifs verticaux Au/film Fe-phen/Au présentent deux caractéristiques principales: une chute de résistivité à 23K qui dépend de la direction d'évolution de la température ainsi que du champ magnétique appliqué, et un effet "diode" à une température compatible avec la transition de spin, qui consiste en un pic de résistivité de 2 à 3 ordres de grandeur lorsque qu'on mesure un voltage négatif compare à un voltage positif de même amplitude. La température de ce pic dépend de la direction d'évolution de la température, du champ magnétique appliqué, et du voltage. L'intensité relative du pic décroît lorsque la température du pic atteint la température de transition thermique du bulk. En conséquence, nous pensons que ce pic est dû à une augmentation du désordre à la transition de spin induite par le courant.

Ces résultats forment les premiers pas vers la construction et la compréhension d'un dispositif technologique à transition de spin induite par stimuli électriques.