

# LONGUEUR DE DIFFUSION DE SPIN ET MAGNÉTISME DE STRUCTURES NANOTUBES DE CARBONE / MATÉRIAUX FERROMAGNÉTIQUES

THÈSE N° 3097 (2004)

PRÉSENTÉE À LA FACULTÉ SCIENCES DE BASE

Institut de physique des nanostructures

SECTION DE PHYSIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

**Xavier HOFFER**

ingénieur diplômé ECPM, Strasbourg, France  
de nationalité suisse et originaire de Donatyre (VD)

acceptée sur proposition du jury:

Prof. J.-Ph. Ansermet, Prof. J.-E. Wegrowe, directeurs de thèse  
Dr H. Bouchiat, rapporteur  
Prof. E. Kapon, rapporteur  
Dr S. Roche, rapporteur

Lausanne, EPFL  
2004



# Abstract

The aim of this thesis work is to study the spin-dependent transport in multiwalled carbon nanotubes (MWNT). To do so, the electrical resistance of MWNT contacted between ferromagnetic electrodes has been measured, as a function of the contacts magnetic configuration and temperature.

An original sample fabrication process to contact MWNT has been developed. The MWNT growth is achieved via chemical vapour deposition in the pores of an alumina template, with electrodeposited nickel or cobalt nanowires as catalyst. The pores are  $1,5 \mu\text{m}$ , in length, and 40 nm in diameter. The second electrical contact is sputter deposited or evaporated over the membrane surface.

This geometry allows us to contact MWNT between ferromagnetic electrodes, which magnetisation states versus the applied magnetic field are known. Furthermore, the electrical current flows perpendicularly to the plane of the contacts layers. Finally, it enables us to tune the length of the MWNT between the electrodes.

The features of the measured spin-dependent magnetoresistance (SD-MR) signals cannot be correctly interpreted with common tunnel or giant magnetoresistance approaches.

Every MWNT which is less than 300 nm long between nickel contacts destroys the spin polarisation of the current. MWNT longer than 300 nm featured spin-dependent magnetoresistance signals, with a small amplitude and depending on the direction of the current.

One 500 nm long MWNT between cobalt contacts shows 25% SD-MR signals at 2,5 K, at zero applied current. This signal is caused by a thermopower effect, and not by a spin polarised current. Another signal, from a 700 nm long between cobalt contacts is more similar to usual signals shown by magnetic tunnel junctions.

In order to understand spin-dependent transport in MWNT, it is therefore necessary to determine first the electrical transport mechanisms, independent of the spin. Nowadays, it is still poorly understood.

Therefore, besides spin-dependent transport measurements, we measured the conductance versus the temperature and the bias voltage. At temperatures below 50 K, the conductance diminishes as the temperature and the bias voltage decrease. This effect, called Zero-Bias Anomaly (ZBA), is a consequence of disorder and electron-electron interactions in our systems.

46 samples out of 113 have shown power law scaling laws of the ZBA. From these scaling-laws, we get the power law coefficient  $\alpha$ . Such scaling laws have been observed many times for carbon nanotubes. However, none of these studies has such a large spectra for the values of  $\alpha$  as we have : for our samples,  $\alpha$  ranges between 0 and 1,7. With samples contacted via cobalt electrodes,  $\alpha$  is usually larger than nickel contacted samples.

Therefore, a single parameter  $\alpha$  enables us to describe and characterise the electrical transport in our samples. The large number of measured samples allows us to correlate this coefficient  $\alpha$  with other experimental parameters, such as the MWNT length, or the metallic or structural nature of the contact electrodes.

We also have established the linear relation :  $\ln G_0 \sim A \cdot \alpha$ , with  $G_0$  the extrapolated conductance at 1 K. To our knowledge, this relation has not yet been predicted nor observed. The physical interpretation of this relation is interpreted in the Coulomb blockade formalism.

Finally, a link between the weak localisation amplitude et the value of  $\alpha$  has been displayed. In this case, the weak localisation amplitude not only depends on  $\alpha$ , but also on the metallic nature of the electrodes.

# Résumé

Le but de ce travail de thèse a été d'étudier le transport dépendant du spin dans les nanotubes de carbone multi-parois (MWNT). Pour ce faire, la résistance de MWNT contactés entre des électrodes ferromagnétiques de cobalt ou de nickel, en fonction de la configuration magnétique des contacts et de la température a été mesurée.

Une méthode de production originale pour contacter les MWNT a ainsi été développée. La croissance des MWNT se fait par pyrolyse d'acétylène sur des nanofils de nickel ou de cobalt, électrodéposés au fond des pores d'une membrane en alumine. Les pores de la membrane ont une longueur de 1,5  $\mu\text{m}$  pour un diamètre de 40 nm. Le deuxième contact ferromagnétique est déposé sur la surface de la membrane. Ce dépôt est réalisé par pulvérisation cathodique ou évaporation.

Cette géométrie nous permet de contacter des MWNT entre des électrodes ferromagnétiques dont les états d'aimantation en fonction du champ magnétique appliqué sont connus. De plus, le courant électrique circule perpendiculairement au plan des électrodes ferromagnétiques, ce qui permet de nous placer dans la même configuration que pour les études de magnétorésistance. Enfin, il nous est ainsi possible de faire varier la longueur de MWNT contactée.

Les caractéristiques des signaux de magnétorésistance dépendant du spin (SD-MR) obtenus ne peuvent pas être interprétés de manière correcte avec les schémas usuels de la magnétorésistance géante ou de la magnétorésistance tunnel.

Les MWNT d'une longueur inférieure à 300 nm entre les contacts de nickel détruisent toute la polarisation en spin du courant. Des MWNT de longueur supérieure à 300 nm montrent des signaux de magnétorésistance dépendant du spin, de faible amplitude et qui dépendent du sens et de l'intensité du courant.

Un échantillon avec un MWNT d'une longueur de 500 nm entre des électrodes de cobalt a montré des signaux de SD-MR d'une amplitude de 30% à 2,5 K, pour un courant de mesure nul. Cependant, ce signal est causé par une thermotension et non par un courant polarisé en spin. Un autre signal, d'un MWNT d'une longueur de 700 nm entre les contacts au cobalt est similaire à ceux obtenus avec des jonctions tunnel magnétiques.

Pour comprendre le transport dépendant du spin dans les MWNT, il est donc nécessaire avant tout de comprendre le transport électrique indépendamment du spin. Il n'est à l'heure actuelle que très partiellement compris.

Parallèlement aux mesures de transport dépendant du spin, nous avons donc également étudié la conductance en fonction de la température et de la tension de polarisation. A des températures inférieures à 50 K, la conductance diminue lorsque avec la température et la tension de polarisation diminuent. Ce phénomène, appelé Zero-Bias Anomaly est une manifestation du désordre et des interactions électrons-électrons dans ces systèmes.

46 échantillons sur 113 étudiés ont montré des lois d'échelle de la conductance. De telles lois d'échelle ont été observées de nombreuses fois sur les nanotubes de carbone. Cependant aucune étude n'a révélé un spectre des valeurs du coefficient de la loi de puissance  $\alpha$  aussi élargi : dans notre cas,  $\alpha$  est compris entre 0 et 1,7. Sur des échantillons contactés avec des électrodes de cobalt,  $\alpha$  est globalement plus grand que les échantillons contactés avec des électrodes de nickel.

Un seul paramètre  $\alpha$  nous permet donc de décrire et d'étudier le transport électrique dans nos échantillons. Le nombre important d'échantillons caractérisés nous a permis d'établir des corrélations entre ce coefficient  $\alpha$  et les autres paramètres accessibles à l'expérimentateur, tels que la longueur des MWNT ou la nature métallique ou structurale des électrodes de contact.

Nous avons également établi une relation linéaire entre  $\ln G_0$ ,  $G_0$  étant la conductance extrapolée à 1 K, et le coefficient  $\alpha$ . Cette relation n'a encore été ni observée, ni prédite, à notre connaissance. L'interprétation physique de cette découverte est discutée dans le formalisme du blocage de Coulomb.

Enfin, nous avons également mis en évidence un lien entre l'amplitude de la localisation faible et la valeur du coefficient  $\alpha$  pour des électrodes métalliques de même matériau. L'amplitude de la localisation faible augmente avec  $\alpha$ . Ici cependant, l'amplitude de la magnétorésistance ne dépend pas que de  $\alpha$ , mais aussi de la nature métallique des électrodes.

# Table des matières

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduction</b>  | <b>1</b>  |
| <b>2</b> | <b>Transport dépendant du spin, et transport dans les nanotubes de carbone : état de l'art</b> | <b>7</b>  |
| 2.1      | Transport dépendant du spin . . . . .  | 7         |
| 2.1.1    | La magnétorésistance géante . . . . .  | 8         |
|          | l'effet GMR dans une tricouche Co/Cu/Co . . . . .  | 8         |
|          | Historique . . . . .   | 10        |
|          | Un modèle qualitatif de la GMR . . . . .   | 10        |
|          | Les différentes structures pour obtenir de la GMR . . . . .                                    | 12        |
| 2.1.2    | La magnétorésistance tunnel . . . . .  | 13        |
|          | Historique . . . . .   | 13        |
|          | Un modèle qualitatif pour comprendre la TMR . . . . .  | 15        |
|          | Caractéristiques des jonctions tunnel magnétiques . . . . .                                    | 16        |
|          | Jonctions tunnel magnétiques dans les membranes poreuses . . . . .                             | 17        |
| 2.2      | Transport dépendant du spin dans d'autres structures . . . . .                                 | 18        |
| 2.3      | Les nanotubes de carbone . . . . .   | 18        |
| 2.3.1    | Structure . . . . .  | 18        |
| 2.3.2    | Croissance de nanotubes de carbone . . . . .   | 20        |
| 2.3.3    | Propriétés électroniques . . . . .   | 20        |
| 2.3.4    | Transport dans les nanotubes de carbone . . . . .  | 20        |
|          | Les MWNT : conducteurs balistiques, ou diffusifs? . . . . .                                    | 20        |
|          | Les MWNT : Liquides de Luttinger? . . . . .  | 22        |
| 2.4      | Transport dépendant du spin dans les nanotubes de carbone . . . . .                            | 24        |
| 2.5      | Conclusion . . . . .   | 25        |
| <b>3</b> | <b>Préparation des échantillons</b>  | <b>27</b> |
| 3.1      | Conception des échantillons . . . . .  | 27        |
| 3.1.1    | Représentation schématique des échantillons . . . . .  | 27        |
| 3.1.2    | Etapes de fabrication . . . . .  | 28        |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 3.2      | Formation de membrane poreuse . . . . .   | 29        |
| 3.3      | Electrodéposition des nanofils métalliques . . . . .                                      | 34        |
| 3.3.1    | Principe . . . . .  | 34        |
| 3.3.2    | Protocole expérimental . . . . .  | 34        |
| 3.3.3    | Contrôle de la longueur des nanofils déposés . . . . .                                    | 36        |
| 3.3.4    | Nombre de nanofils déposés . . . . .  | 38        |
| 3.4      | Croissance et caractérisation de nanotubes de carbone multi-<br>parois . . . . .          | 40        |
| 3.4.1    | Principe de la déposition en phase vapeur . . . . .                                       | 40        |
| 3.4.2    | Etat de l'art de la croissance des nanotubes de carbone<br>dans les membranes . . . . .   | 41        |
| 3.4.3    | Croissance des nanotubes sur un substrat plan par CVD                                     | 42        |
| 3.4.4    | Croissance des nanotubes dans les membranes poreuses<br>en alumine . . . . .              | 43        |
|          | Croissance des nanotubes dans les membranes poreuses<br>en alumine . . . . .              | 44        |
|          | Discussion sur le nombre de nanotubes de carbone contac-<br>tés . . . . .                 | 44        |
| 3.5      | Caractérisation des contacts de cobalt déposés sur la surface<br>de la membrane . . . . . | 46        |
| 3.6      | Conclusion . . . . .  | 47        |
| <b>4</b> | <b>Les nanotubes de carbone multi-parois – conducteurs méso-<br/>scopiques</b>            | <b>49</b> |
| 4.1      | Introduction . . . . .  | 49        |
| 4.1.1    | Caractéristiques des échantillons . . . . .   | 50        |
| 4.2      | La théorie du blocage de Coulomb . . . . .  | 50        |
| 4.2.1    | Protocoles d'études . . . . .   | 52        |
|          | Appareillage de mesure . . . . .  | 53        |
| 4.3      | Résistances électriques . . . . .   | 54        |
| 4.3.1    | Premières vérifications . . . . .   | 54        |
| 4.3.2    | Résistance électrique des échantillons . . . . .  | 55        |
| 4.3.3    | Grande dispersion des valeurs des résistances . . . . .                                   | 55        |
| 4.3.4    | La résistance des échantillons dépend-elle de la lon-<br>gueur des MWNT ? . . . . .       | 56        |
| 4.4      | Caractéristiques courant-tension . . . . .  | 57        |
| 4.4.1    | Echantillon A . . . . .   | 59        |
| 4.4.2    | Echantillons B et C . . . . .   | 59        |
| 4.4.3    | Echantillon D . . . . .   | 59        |
| 4.4.4    | Comparaison de ces courbes I-V avec celles de Zhao <i>et</i><br><i>al.</i> . . . . .      | 60        |



|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| 4.5      | Dépendance de la résistance en température . . . . .   | 60        |
| 4.5.1    | Echantillon A . . . . .  | 61        |
| 4.5.2    | Echantillons B et C . . . . .  | 64        |
| 4.5.3    | Echantillon D . . . . .  | 65        |
| 4.5.4    | Conclusion . . . . .   | 65        |
| 4.6      | Mesures de spectroscopie tunnel . . . . .  | 65        |
| 4.6.1    | La Zero-Bias-Anomaly . . . . .   | 66        |
| 4.6.2    | Lois d'échelle de la Zero-Bias-Anomaly . . . . .   | 67        |
| 4.6.3    | Qualité des lois d'échelle . . . . .   | 68        |
| 4.6.4    | Comportement de la Zero-Bias Anomaly pour les nanotubes de carbone . . . . .                                 | 68        |
| 4.6.5    | Comportement des échantillons A, B, C et D . . . . .   | 70        |
| 4.6.6    | Coefficient $\alpha$ en fonction du champ magnétique . . . . .   | 71        |
| 4.6.7    | Cas particulier où la conductance montre une loi d'échelle logarithmique . . . . .                           | 72        |
| 4.6.8    | Premières conclusions sur les lois d'échelle de la conductance . . . . .                                     | 73        |
| 4.6.9    | Corrélations . . . . .   | 73        |
|          | Relation entre le coefficient $\alpha$ et la longueur des nanotubes . . . . .                                | 73        |
|          | Relation entre le rapport $\eta = \frac{R(50K)}{R(300K)}$ et le coefficient $\alpha$ . . . . .               | 74        |
|          | Relation entre la conductance et le coefficient $\alpha$ . . . . .   | 76        |
|          | Relation entre la conductance $G_0$ à 1 K et le rapport $\eta = \frac{R(50K)}{R(300K)}$ . . . . .            | 77        |
|          | Relation entre la conductance $G_0$ à 1 K et la longueur des MWNT . . . . .                                  | 77        |
| 4.6.10   | Conclusion des mesures des lois d'échelle . . . . .  | 78        |
| 4.7      | Mesures de magnétorésistance – Localisation faible . . . . .   | 79        |
| 4.8      | Conclusion des mesures de transport . . . . .  | 82        |
| <b>5</b> | <b>Transport dépendant du spin dans les nanotubes de carbone multi-parois</b> . . . . .                      | <b>85</b> |
| 5.1      | Caractérisation magnétique des contacts . . . . .  | 85        |
| 5.1.1    | Magnétorésistance d'anisotropie des nanofils . . . . .   | 86        |
| 5.1.2    | Caractérisation magnétique des couches de cobalt et de nickel déposées à la surface de la membrane . . . . . | 88        |
| 5.2      | Comment différencier les différentes sortes de magnétorésistance . . . . .                                   | 91        |
| 5.3      | Echantillons contactés au nickel . . . . .   | 92        |
| 5.3.1    | Cas de MWNT courts : $l \leq 300nm$ . . . . .  | 92        |
|          | Petite jonction . . . . .  | 92        |
|          | Echantillon de 150 nm entre les contacts . . . . .   | 95        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 5.3.2    | SD-MR lorsque la ZBA ne montre pas de loi d'échelle . . . | 96         |
| 5.3.3    | SD-MR lorsque la ZBA présente une loi d'échelle . . .     | 101        |
| 5.4      | Echantillons contactés au cobalt . . . . .                | 101        |
| 5.4.1    | Signal de type TMR conventionnelle . . . . .              | 102        |
| 5.4.2    | Signal de type TMR non conventionnelle . . . . .          | 106        |
| 5.5      | Conclusion des mesures de SD-MR . . . . .                 | 108        |
| <b>6</b> | <b>Conclusion</b>   | <b>113</b> |

# Chapitre 1

## Introduction

*Le but de ce travail de thèse est de savoir si oui ou non les nanotubes de carbone peuvent conduire un courant polarisé en spin, et si oui, jusqu'à quelle distance.* Les nanotubes de carbone sont considérés depuis leur découverte en 1991 [1] comme des fils quantiques potentiels. Les nanotubes de carbone mono-parois (**SWNT**, single-wall nanotube) sont des atomes de carbone arrangés de manière cylindrique, comme si on avait enroulé un plan de graphite sur lui-même. Les nanotubes de carbone multi-parois (**MWNT**, Multi-wall nanotube) sont constitués par des SWNT cocentriques, imbriqués les uns dans les autres à la manière de poupées russes. Il a été prédit en 1998 [2] que le transport dans les SWNT pouvait être balistique, c'est-à-dire que le libre parcours moyen des électrons est plus grand que la longueur du nanotube. Les mesures de transport sur les SWNT semblent confirmer cette prédiction [3, 4]. En ce qui concerne les MWNT, la nature du transport électrique est plus difficile à identifier. Il n'est pas établi de manière claire si le transport dans les MWNT est de type diffusif, quasi-balistique ou balistique. Il semblerait en plus que ce comportement soit grandement influencé par les méthodes de préparation des MWNT. Néanmoins, même pour les expériences révélant un transport diffusif des électrons, de grandes longueurs de cohérence de phase (jusqu'à 250 nm pour une longueur de MWNT de 350 nm entre les contacts) [5]. Puisque la longueur de diffusion du spin d'un électron est plus grande que la longueur de cohérence de phase, ces observations sont encourageantes en ce qui concerne le transport dépendant du spin dans les MWNT.

Le transport dépendant du spin est mis en évidence grâce à l'étude de la magnétorésistance géante, ou de la magnétorésistance tunnel. Les magnétorésistances géante (**GMR**), tunnel (**TMR**), ou balistique (**BMR**) sont étudiées sur des structures constituées par deux couches minces magnétiques

séparées par un "spacer" non magnétique. Le "spacer" est un métal non magnétique dans le cas de la GMR, une jonction tunnel dans le cas de la TMR, un ou plusieurs canaux de conduction balistique dans le cas de la BMR. Le "spacer" peut aussi être une paroi de domaine magnétique dans le cas du Domain-Wall Scattering (**DWS**) [6], un semi-conducteur, ou une molécule [7]. La résistance électrique de ces échantillons varie lorsque l'angle entre les deux aimantations des couches magnétique change. En appliquant un champ magnétique extérieur, il est possible de modifier l'orientation des aimantations, et donc de modifier la résistance électrique de l'échantillon.

Pour observer cette variation de résistance, il faut que la polarisation en spin des électrons de conduction soit conservée sur toute l'épaisseur du spacer. En effet, un courant électrique, lorsqu'il traverse un métal ferromagnétique, devient polarisé en spin, c'est-à-dire que le spin des électrons de conduction s'aligne suivant la direction de l'aimantation. Si le courant électrique conserve cette polarisation en spin quand il atteint la deuxième couche magnétique, les spin des électrons de conduction devront se réaligner suivant la direction de l'aimantation de la deuxième couche magnétique. Cela crée une résistance électrique d'interface additionnelle. Puisque les électrons doivent relaxer leur spin au voisinage de l'interface (Spacer/couche ferromagnétique), il y a ce qu'on appelle une **accumulation de spin** aux interfaces, qui est responsable de la résistance d'interface additionnelle.

Donc, puisque les nanotubes de carbone sont susceptibles d'être une réalisation de fils quantiques avec de grandes longueurs de cohérence, une idée simple est de fabriquer des structures (MF / Spacer / MF) avec des MWNT comme spacer, et MF : nickel ou cobalt. De telles structures devraient montrer des signaux de type GMR ou TMR.

A l'Institut de Physique des Nanostructures le groupe du Professeur Ansermet est spécialisé dans l'étude du transport dépendant du spin dans des nanostructures magnétiques. Le groupe du Professeur Chatelain, dont Jean-Marc Bonard était le premier assistant, était spécialisé dans la croissance de MWNT et de leurs propriétés d'émission de champ. Ainsi, cette étude a pu être menée en combinant le savoir-faire de ces deux groupes de recherche.

En effet, la compétence du laboratoire dans lequel cette thèse a été préparée, est la croissance de nanofils magnétiques homogènes de nickel ou cobalt, de nanofils formés par une alternance de couches de Co/Cu, ou encore de nanofils magnétiques comportant une jonction tunnel, et l'étude des propriétés du transport dépendant du spin de ces structures. Une méthode de fabrication originale de ces nanofils a été adoptée depuis 1993 : la croissance par

électrodéposition de ces nanostructures dans les pores d'une membrane. Une technique pour contacter un seul nanofil par membrane a été développée. Ce savoir-faire permet d'étudier des nanostructures de très faibles dimensions, puisqu'il est possible de ne contacter qu'un seul nanofil de 30 nm de diamètre. Seules des techniques poussées de dépôt par lithographie permet une telle performance. De plus, cette méthode est rapide, et ne nécessite pas tout l'équipement nécessaire à la production d'échantillon par lithographie. De nombreuses études de transport sur des nanostructures magnétiques ont ainsi pu être réalisées : la magnétorésistance d'anisotropie sur des nanofils magnétiques homogènes, des jonctions tunnel magnétiques Ni/NiO/Co, la GMR de fils multicouches Co/Cu, le transport dépendant du spin à travers des parois de domaines magnétiques, l'effet d'un courant polarisé en spin sur le retournement de l'aimantation de couches minces magnétiques et de nanofils homogènes.

Ainsi, l'idée d'associer les compétences des deux groupes de recherche pour faire croître des nanotubes de carbone multi-parois dans les pores d'une membrane en alumine est venue naturellement. Cette méthode originale pour contacter des MWNT présente beaucoup d'avantages pour notre étude. La fabrication des échantillons est plus simple et plus rapide que des structures réalisées par lithographie. Tout d'abord les états d'aimantation des contacts ferromagnétiques sont très bien caractérisés, contrairement aux contacts ferromagnétiques déposés par lithographie. Le courant électrique circule perpendiculairement au plan des couches, comme pour les échantillons étudiés dans le cadre de la GMR ou TMR. Enfin, les MWNT sont contactés sans traitement chimique ou mécanique après la croissance.

Au début de cette étude, nous avons une vision quelque peu naïve de ce thème de recherche : nous pensions qu'il suffisait de réaliser ces structures (Métal ferromagnétique / MWNT / Métal ferromagnétique) dans les membranes, et que nous mesurerions forcément de la GMR. Nous pensions que si les nanotubes de carbone multi-feuillets sont réellement des fils quantiques, balistiques ou montrant de grandes longueurs de cohérence de phase, la conservation en spin des électrons devrait être conservée sur de grandes longueurs, et ainsi des effets de GMR devraient être observés.

Nous avons ainsi commencé à faire croître ces structures dans des membranes en alumine commerciales de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur et de 200 nm de diamètre. Le four de croissance des nanotubes de carbone a été mis au point par Christian Klinke, doctorant à l'Institut de Physique des Nanostructures. Les paramètres de croissance des MWNT dans ce four ont été calibrés [8].

Les premières mesures de transport sur des MWNT ont été obtenues avec des échantillons préparés dans des membranes en alumine commerciales. Cependant, ces membranes ont vite montré des inconvénients. Elles se sont avérées trop épaisses pour permettre un contrôle précis de la longueur de nanofils déposés, et très fragiles, ce qui compliquait la fabrication des échantillons. Nous avons donc décidé créer nos propres membranes en alumine, avec les paramètres voulus :  $1,5 \mu\text{m}$  d'épaisseur et des pores de 40 nm de diamètre. Takeshi Ohgai, post-doctorant dans le groupe du Professeur Ansermet, a développé la fabrication de ces membranes.

Les structures (Ni / MWNT / Ni) dans ces membranes ont alors montré des signaux de magnétorésistance dépendant du spin, mais ces mesures étaient plutôt déroutantes. En effet, ces signaux étaient d'amplitude très faibles, et observés seulement à basse température (2K). Même des échantillons avec des longueurs de MWNT inférieures à 100 nm ne montraient pas ou peu de GMR.

Ces premiers résultats nous ont fait comprendre que la représentation naïve que nous avions au début (les nanotubes de carbone sont des câbles unidimensionnels qui transmettent les électrons sans perdre la polarisation en spin) était sans doute fautive, et qu'il était nécessaire de comprendre le transport électrique dans les nanotubes de carbone de nos échantillons.

A ce moment-là, un grand nombre d'études pour étudier le transport non dépendant du spin dans les nanotubes de carbone avaient été réalisées. Les premières études ont mesuré la résistance de MWNT en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement ou parallèlement à l'axe du nanotube de carbone [9]. Il a alors été observé que la résistance de l'échantillon diminue lorsque l'intensité du champ magnétique augmente. Les mesures de magnétorésistance de signe négative sont interprétées dans le cadre de la théorie de la localisation faible. Cette théorie permet d'expliquer ces mesures de magnétorésistance négative, en considérant le nanotube comme un conducteur désordonné, avec un libre parcours moyen des électrons inférieur au diamètre du nanotube.

D'autres études du transport sur des SWNT et MWNT reliés aux électrodes métalliques par une jonction tunnel ont montré que la conductance diminue lorsque la tension de polarisation diminue. Ce phénomène, appelé Zero-Bias Anomaly (ZBA), est observé notamment dans les jonctions tunnel et les ponts métalliques de faibles dimensions. Dans le cas des nanotubes de carbone, la conductance peut être ajustée en loi de puissance de l'énergie des électrons  $eV$  ou  $kT$  avec le même coefficient de puissance  $\alpha$ .

Nous avons alors systématiquement mesuré la conductance en fonction de

la tension de polarisation, à différentes températures. Nous avons également obtenu des lois de puissance de la ZBA. Les premières valeurs du coefficient  $\alpha$  déterminées étaient comprises entre 0,2 et 0,6, proches de celles mesurées dans la littérature pour des échantillons dont la longueur de MWNT entre les contacts de nickel variait typiquement entre 500 et 1000 nm. Puis, au fur et à mesure de cette étude, nous avons obtenu un intervalle plus grand des valeurs de  $\alpha$ . Ces valeurs de  $\alpha$  s'échelonnent de 0,008 à 1,7, pour des longueurs de MWNT variant entre 0 nm et 1500 nm. Nous avons également caractérisé la magnétorésistance non-dépendant du spin, avec un champ magnétique appliqué perpendiculairement à l'axe du MWNT. Les magnétorésistances sont toutes de signe négatif, c'est-à-dire que la résistance de l'échantillon diminue lorsque l'intensité du champ magnétique augmente. Ces mesures de magnétorésistance peuvent être ajustées suivant les lois de la localisation faibles en une dimension.

*Ainsi, malgré la complexité des profils de conductance en fonction de la tension de polarisation, de la température et du champ magnétique, un seul paramètre  $\alpha$  nous permet de décrire et d'étudier le transport électrique dans nos échantillons.* Il est alors possible d'étudier les corrélations entre ce coefficient  $\alpha$  et les autres paramètres accessibles à l'expérimentateur.

Contrairement aux approches habituellement proposées dans ce contexte, nous n'avons pas cherché à confirmer ou infirmer tel modèle ou telle hypothèse, mais à pousser au plus loin l'approche phénoménologique qu'autorisent les statistiques expérimentales.

On a alors établi petit à petit la méthode, propre à ce travail, qui consiste à réaliser un nombre statistiquement significatif de mesures et à les corrélérer systématiquement aux autres paramètres accessibles expérimentalement.

Ces paramètres sont la longueur des MWNT, le rapport des résistances  $\eta = \frac{R(50K)}{R(300K)}$ , la conductance  $G_0$  de l'échantillon à 1 K, et l'amplitude de la magnétorésistance non-dépendant du spin. Ces dépendances du coefficient  $\alpha$  en fonction des paramètres expérimentaux peuvent être interprétées dans le cadre de la théorie du blocage de Coulomb. Cette théorie est utilisée de façon très générale pour toute jonction tunnel de petite dimension [10].

**Définitions des termes employés** Les mesures de ZBA montrent par ailleurs qu'à chaque température, il existe deux régimes de conductance : un régime ohmique  $eV \ll kT$ , dans lequel la conductance varie en loi de puissance de la température, et un régime non-ohmique,  $eV \gg kT$ , dans lequel la conductance varie en loi de puissance de la tension de polarisation  $V$ . Ici le terme *ohmique* veut dire que la conductance ne dépend pas de la

tension de polarisation.

Le terme "magnétorésistance" signifie que la résistance de l'échantillon varie en fonction du champ magnétique appliqué. Il peut y avoir deux types de magnétorésistance dans nos échantillons. Une première sorte est la magnétorésistance due à une action du champ magnétique sur les porteurs de charge dans les MWNT. Typiquement, les effets de localisation faible, ou de fluctuations universelles de la conductance sont mis en évidence en étudiant ce type de magnétorésistance. Dans la suite de ce texte, cette magnétorésistance est identifiée par **MR-NDS** (Magnétorésistance non-dépendant du spin). La deuxième sorte est la magnétorésistance de type GMR ou TMR due à un courant polarisé en spin par les électrodes ferromagnétiques, que l'on appellera **SD-MR** (Spin-dependent Magnetoresistance).



# Chapitre 2

## Transport dépendant du spin, et transport dans les nanotubes de carbone : état de l'art

### 2.1 Transport dépendant du spin

Le transport électrique dépendant du spin est étudié dans des systèmes nanostructurés composés pour la plupart de deux couches de matériaux ferromagnétiques séparé par un "spacer" non magnétique. Le "spacer" non magnétique peut être une jonction tunnel ou une couche mince d'un métal non ferromagnétique. La résistance électrique de telles structures varie en fonction du champ magnétique appliqué. L'effet ainsi produit est appelé magnétorésistance géante (GMR) [11, 12] lorsque le spacer est métallique, magnétorésistance tunnel (TMR) [13] lorsque le spacer est une jonction tunnel, magnétorésistance balistique (BMR) [14, 15] lorsque le spacer est une constriction balistique, Domain-Wall Scattering [6] lorsque le spacer est une paroi de domaine magnétique. Des effets de magnétorésistance géante ont également été observés avec un spacer de type semi-conducteur, ou une molécule [7].

Ces phénomènes de magnétorésistance due à un courant polarisé en spin, et spécialement la GMR et la TMR, sont des découvertes fascinantes qui présentent un énorme potentiel technologique mais dont la compréhension est un défi du point de vue de la physique fondamentale.

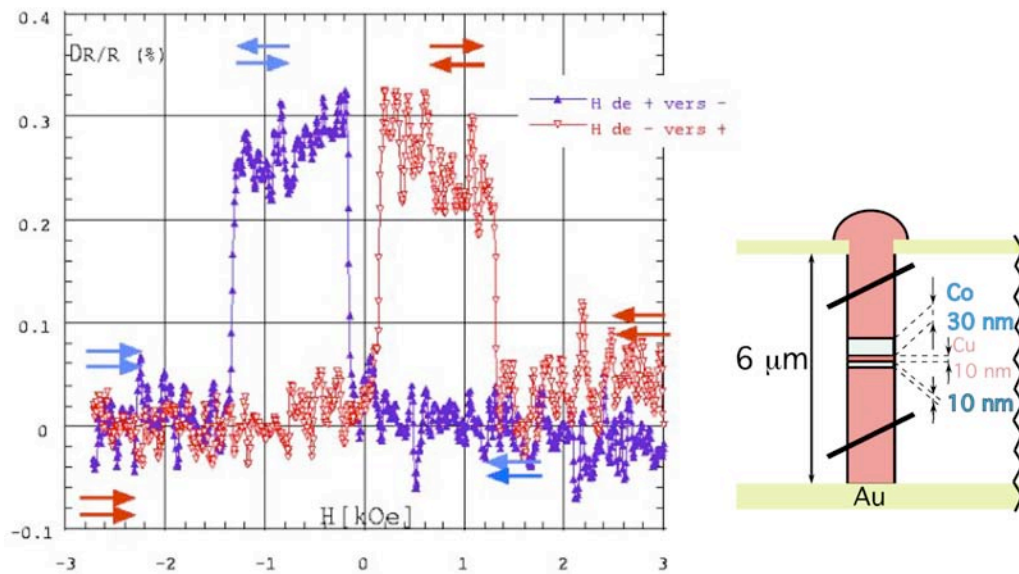


FIG. 2.1 – Signal de magnétorésistance géante (GMR) observé sur une tricouche Co 10 nm / Cu 10 nm / Co 30 nm[16]. La tricouche est insérée dans un cylindre de cuivre, de 80 nm de diamètre. La structure est préparée par électrodéposition, dans les pores d’une membrane en alumine.

## 2.1.1 La magnétorésistance géante

### l’effet GMR dans une tricouche Co/Cu/Co

Comme les autres phénomènes de magnétorésistance, la GMR est la variation de la résistance électrique en fonction du champ magnétique appliqué sur l’échantillon. Le graphe 2.1.1 montre une courbe de GMR mesurée sur un échantillon préparé par Andréa Fabiàn, doctorante dans le groupe du Professeur Ansermet. Cet échantillon est composé d’une structure (Co 30 nm / Cu 10 nm / Co 30 nm) insérée au milieu d’un nanofil de cuivre de 80 nm de diamètre. Le courant électrique circule perpendiculairement au plan des couches magnétiques.

Le protocole de mesure est le suivant : on applique tout d’abord un champ magnétique positif suffisamment fort pour saturer l’aimantation des couches dans la direction du champ. Puis on fait varier progressivement l’intensité du champ magnétique de  $+H_{sat}$  à  $-H_{sat}$ . C’est ce qu’on appelle la rampe en champ *Down*. L’autre sens de la rampe en champ est appelé *up*. La résistance de l’échantillon est mesurée au cours de chaque rampe.

Lorsqu’on applique un champ magnétique positif suffisamment fort ( $\pm 1T$  ici), les aimantations des couches de cobalt s’alignent dans la direction du

champ magnétique. Les deux aimantations ont ainsi la même direction et le même sens. On est dans la configuration parallèle. La valeur de la résistance de l'échantillon est alors à son minimum.

L'intensité du champ magnétique est alors diminuée (on suit la courbe bleue de la figure 2.1.1). Sous l'effet du couplage dipolaire entre les couches, l'aimantation de la couche de cobalt de plus faible coercivité s'anti-aligne avec celle de l'autre couche. Les aimantations des couches se trouvent en configuration antiparallèle. On observe alors un saut de la résistance électrique. La résistance de l'échantillon est maximale. On augmente ensuite l'amplitude du champ magnétique dans le sens négatif. Lorsque l'intensité du champ magnétique devient suffisamment élevée, l'aimantation de la couche de plus forte coercivité s'aligne dans le sens du champ. On observe alors un deuxième saut de la résistance. Les aimantations des couches magnétiques sont de nouveau en configuration parallèle. La résistance est minimale.

Les valeurs du champ magnétique auxquelles se produisent les sauts dépendent du sens de la rampe en champ magnétique. Cela est dû au phénomène d'hystérèse des couches magnétiques. En général, le signal observé est symétrique en champ magnétique.

On définit l'amplitude du signal GMR en calculant le rapport :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R^{AP} - R^P}{R^P}, \quad (2.1)$$

où  $R^{AP}$  et  $R^P$  désignent la résistance de la structure tricouche dans la configuration antiparallèle (AP) et parallèle (P).

Pour l'exemple de cet échantillon, le signal GMR peut sembler faible. En effet,  $\frac{\Delta R}{R} = 0,32\%$ . Néanmoins, il faut tenir compte du fait qu'on mesure la résistance totale de l'échantillon. La résistance de la structure multicouche qui nous intéresse n'est qu'une fraction de la résistance du nanofil de cuivre. Ainsi, si l'on soustrait la résistance du nanofil de cuivre, ce rapport est comparable à celui obtenu sur des structures tricouches faites par lithographie. Cette méthode de croissance de structures magnétiques par électrodéposition dans une membrane poreuse est donc équivalente, si ce n'est meilleure, aux méthodes de fabrication par lithographie.

Le courant électrique, dans un matériau ferromagnétique, est polarisé en spin. Cela veut dire que les électrons dont le spin est parallèle à l'aimantation sont majoritaires, pour les cas qui nous concernent ici. Pour un électron, on définit la distance moyenne entre deux retournements de son spin dans un matériau :  $l_{sf}$ . c'est la longueur moyenne entre deux "spin-flip". Pour observer l'effet GMR, il est nécessaire que l'épaisseur de la couche non magnétique soit inférieure ou de l'ordre de  $l_{sf}$ , pour que le courant électrique conserve sa polarisation en spin lorsqu'il traverse le spacer.

## Historique

Ce phénomène a été découvert en 1988 simultanément par Baibich *et al.* [11] sur un échantillon multicouches Fe/Cr et par Binasch *et al.* [12] sur une tricouche Fe/Cr/Fe. Cet effet était beaucoup plus grand que dans le cas des magnétorésistances ordinaires, comme la magnétorésistance d'anisotropie (*AMR*) par exemple. Il a donc été appelé "magnétorésistance géante" ou *GMR*. Des hautes valeurs de GMR ont par la suite été obtenues avec d'autres métaux, telles que les multicouches Co/Cu. Moins de 10 ans après cette découverte, en 1997, IBM commercialisa les premières têtes de lecture de disque dur utilisant l'effet GMR. Maintenant, les têtes de lecture GMR des disques durs ont remplacé les têtes de lecture inductives. De grandes sociétés de microélectroniques, dont HP, IBM et Siemens (Infineon),... essaient à l'heure actuelle de produire des prototypes de mémoire vive d'ordinateur utilisant l'effet GMR. Ce type de mémoire vive est appelé MRAM (Magnetic-RAM).

Dans la plupart des expériences sur la GMR, le courant électrique circule parallèlement au plan des multicouches. Cette géométrie est appelée CIP (Current In the Plane). Cette géométrie est couramment utilisée dans les applications industrielles de la GMR. Mesurer un courant perpendiculaire au plan des couches (géométrie CPP, Current Perpendicular to the Plane) est beaucoup plus difficile. Cela est dû à la très faible épaisseur des multicouches, et donc à la très faible résistance électrique de l'échantillon. Cependant, la CPP-GMR est très intéressante, parce que son amplitude est nettement plus grande que l'amplitude correspondante de la CIP-GMR. De plus, les expériences en géométrie CPP fournissent plus d'informations sur les mécanismes de la magnétorésistance géante. Pour mesurer la GMR d'échantillons multicouches en géométrie CPP, des groupes de recherche ont utilisé des contacts supraconducteurs [17], d'autres ont créé des structures définies par lithographies [18], ou ont fait croître les multicouches magnétiques sur des substrats prédéfinis en V [19]. Une façon de faire plus originale et très efficace est de faire croître les multicouches magnétiques dans les pores d'une membrane isolante en polymère. La figure 2.1.1 présente des mesures de structures multicouches Co/Cu réalisées dans ce type de membrane.

## Un modèle qualitatif de la GMR

La GMR est généralement comprise de manière qualitative en utilisant le modèle de Mott, qui date de 1936. Mott a élaboré ce modèle pour expliquer la soudaine augmentation de la résistivité des matériaux ferromagnétiques au-dessus de la température de Curie. Ce modèle considère un mouvement des électrons de type diffusif. Deux hypothèses interviennent dans ce modèle. La

première est que la conductivité électrique des matériaux ferromagnétiques est la somme des conductivités de deux canaux indépendants, le canal des électrons dont le spin est parallèle à l'aimantation de la couche (électrons up), et celui dont les électrons sont antiparallèles (électrons down). Les conductivités de ces deux canaux sont différentes. Cela veut dire que les électrons ne changent pas de spin sur de longues distances, ou que la longueur de relaxation de spin est grande devant les dimensions de l'échantillon. La deuxième hypothèse est que les taux de diffusion des électrons up et down sont différents. Ainsi, la résistance électrique totale est la résistance équivalente de la résistance des deux canaux en parallèle.

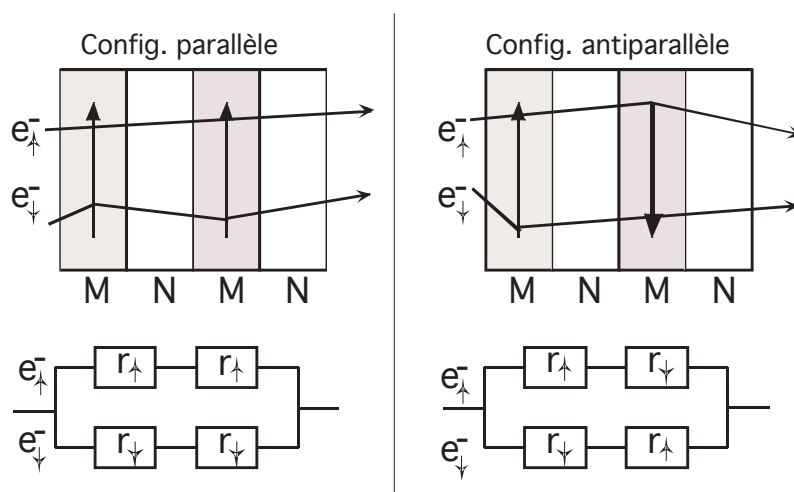


FIG. 2.2 – Modélisation de la GMR par un modèle à 2 canaux en parallèle. Le canal du haut est le canal des électrons up, celui du bas celui des électrons down. Chaque canal est constitué de deux résistances en série, qui correspondent aux résistances rencontrées lorsqu'un électron de type up ou down traverse une couche ferromagnétique.

En utilisant ces hypothèses, on peut comprendre la GMR de manière qualitative. On suppose que la résistance du canal des électrons down est plus élevée que la résistance des électrons up. La figure 2.1.1a présente la situation dans la configuration parallèle. Dans cette configuration, les électrons up passent dans les deux couches ferromagnétiques presque sans être diffusés. Par contre, les électrons down sont fortement diffusés dans les deux couches. La résistance de l'échantillon dans cette configuration est :

$$\frac{1}{R^{(P)}} = \frac{1}{2R_{up}} + \frac{1}{1R_{down}} \quad (2.2)$$

d'où

|                            |                 |
|----------------------------|-----------------|
| $(Fe/Cr)_{50}$             | 42% à 300K [20] |
| $(Co/Cu)_{16}$             | 80% à 300K [21] |
| $(Co/Ag)_{40}$             | 22% à 300K [22] |
| $(Ni/Ag)?$                 | 28% à 4.2K [23] |
| $(Ni/Cu)_{180}$            | 9% à 4.2K [24]  |
| $(Ni_{80}Fe_{20})_{20}/Cu$ | 18% à 300K [25] |
| $Ni_{80}Fe_{20}/Ag$        | 17% à 300K [26] |
| $(Ni_{80}Fe_{20})_{12}/Au$ | 12% à 300K [27] |

TAB. 2.1 – Rapports de GMR reportés dans la littérature, pour différents matériaux.

$$R^{(P)} = \frac{2R_{up}R_{down}}{R_{up}R_{down}} \quad (2.3)$$

Dans la configuration antiparallèle, les deux canaux spin-up et spin-down sont fortement diffusés dans l'une des deux couches, parce qu'ils sont antiparallèles dans une des deux couches. Donc dans ce cas, la résistance totale de l'échantillon est plus élevée :

$$R^{(AP)} = \frac{R_{up} + R_{down}}{2}. \quad (2.4)$$

Le rapport de la magnétorésistance est alors :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R^{(AP)} - R^{(P)}}{R^{(P)}} = \frac{(R_{down} - R_{up})^2}{4R_{down}R_{up}}. \quad (2.5)$$

Bien entendu, ce modèle simple permet seulement de comprendre la GMR de manière qualitative. Il ne permet pas de rendre compte du fait que la GMR observée dépend d'autres paramètres, comme par exemple la nature des matériaux utilisés.

### Les différentes structures pour obtenir de la GMR

Ainsi, l'amplitude de la GMR varie considérablement en fonction de la nature des matériaux. La plus haute valeur publiée est 42% dans des couches Fe/Cr [20], et 80% dans les couches Co/Cu [21]. Le tableau 2.1 présente les amplitudes de GMR reportées dans la littérature en fonction des matériaux utilisés.

Par contre, des valeurs de GMR très basses de moins de 1% ont été mesurées pour des multicouches de Fe/Mo [28], Fe/Au [29], Co/Cr [30], Co/Al

[31], et Co/Ir [32]. Tous les échantillons reportés ici sont formés de plusieurs alternances de couches (Ferromagnétique/Non Ferromagnétique).

Les amplitudes des signaux reportées dans le tableau 2.1 dépendent du nombre de multicouches. Normalement, plus le nombre de multicouches déposées est grand, plus l'amplitude du signal est grande.

Pour des tricouches Co/Cu/Co, des valeurs assez faibles sont reportées (moins de 1%). Ceci est dû à la faible valeur de la résistance de la tricouche, comparée à la résistance totale de l'échantillon. Les expériences menées sur l'étude de la GMR ont également mis en évidence le fait que l'amplitude du signal dépend de l'épaisseur de la couche non magnétique [33, 34]. En effet, plus cette couche est épaisse, plus la probabilité pour l'électron de relaxer son spin est importante. La figure 2.3 présente la variation du signal GMR en fonction de l'épaisseur de la couche non magnétique, sur des nanofils magnétiques Co/Cu dans des membranes poreuses en polycarbonate. Les couches de Cu de nanofils multicouches déposés par électrodéposition contiennent 0,5% d'impuretés magnétiques (Co). Or un signal de GMR de 5% est observé sur des structures Co/Cu allant jusqu'à (40 nm / 40 nm) d'épaisseur, comme le montre la figure 2.3.

## 2.1.2 La magnétorésistance tunnel

### Historique

Les jonctions tunnel magnétiques ont suscité beaucoup d'intérêt ces dernières années à cause de leurs applications potentielles dans la spintronique comme senseurs magnétiques ou les mémoires vives de type MRAMs (Magnetic Random Access Memories).

Une jonction tunnel magnétique est composée de deux couches de métal ferromagnétiques séparées par une couche mince isolante ou barrière tunnel. La couche isolante est tellement mince (quelques nanomètres) que les électrons peuvent franchir cette barrière si une tension de polarisation est appliquée entre les électrodes métalliques de part et d'autre de la couche isolante. Comme dans le cas des structures GMR, le courant qui circule dans les jonctions tunnel magnétiques dépend de l'orientation relative des aimantations des couches ferromagnétiques. Ce phénomène est appelé la magnétorésistance tunnel (**TMR**). Bien que Jullière ait mis ce phénomène en évidence en 1975 [13], très peu d'expériences ont été menées sur ce sujet jusqu'au milieu des années 1990, à cause des difficultés technologiques pour fabriquer des jonctions tunnels fiables et robustes. De plus les signaux de TMR obtenus restaient faibles (quelques %). Cependant, Miyazaki et Tezuka [36] en 1995 ont obtenu de grands signaux TMR avec une jonction isolante d' $Al_2O_3$ , et

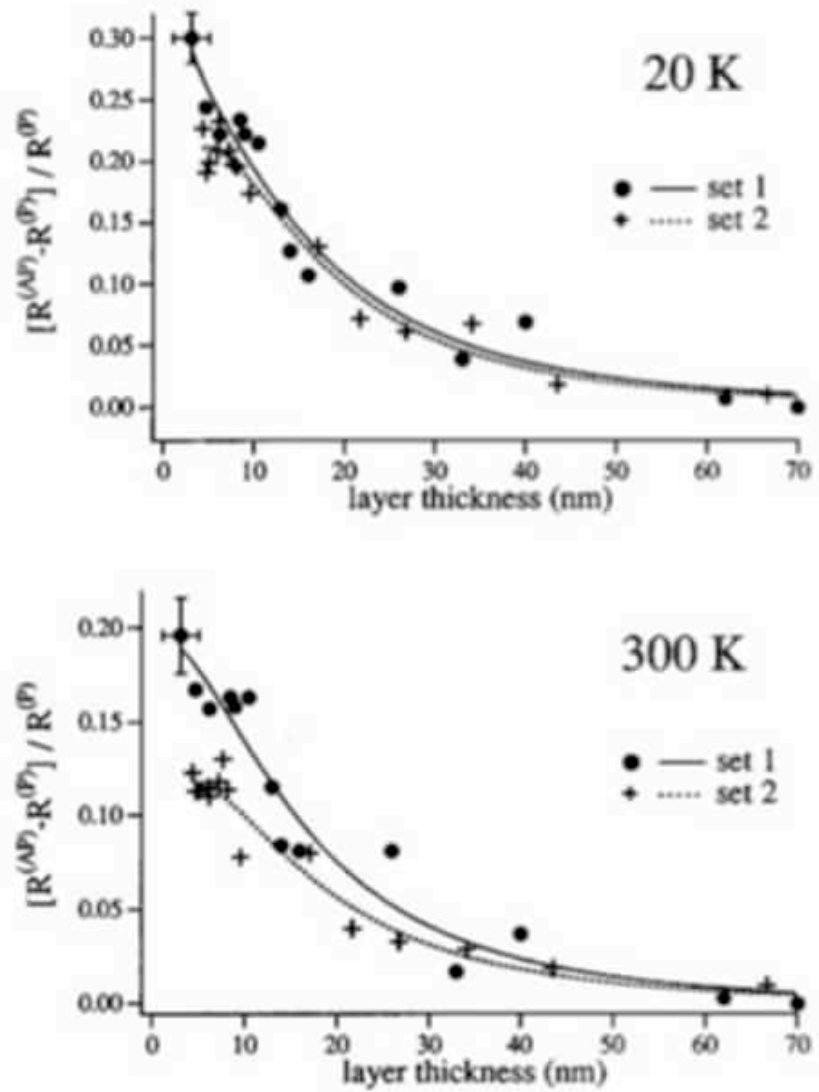


FIG. 2.3 – Taux de magnétoresistance à 20 K et 300 K en fonction de l'épaisseur des couches Co/Cu. D'après [35]

Moodera *et al.* [37] ont développé un processus de fabrication optimal d'alumine, obtenant des signaux TMR de 12% à température ambiante. Dès lors, la somme des recherches entreprises dans ce domaine a considérablement augmenté, également à cause des applications potentielles dans la microélectronique. A l'heure actuelle, des jonctions tunnel magnétiques fondées sur des métaux ferromagnétiques 3d et des barrières d'alumine sont fabriquées de manière reproductible avec des signaux TMR de l'ordre de 50 % à tem-



pérature ambiante [38].

### Un modèle qualitatif pour comprendre la TMR

Jullière a observé en 1975 des effets TMR de 14% pour une tension de polarisation appliquée nulle, avec deux couches minces de Fe et Co séparées par une barrière de Ge à 4,2 K. Pour interpréter ces résultats, Jullière a élaboré un modèle simple qui quantifie l'amplitude du signal TMR en fonction de la polarisation en spin dans les électrodes ferromagnétiques. Jullière fait deux hypothèses. La première hypothèse est que les électrons conservent leur polarisation en spin lorsqu'ils traversent la jonction tunnel. Il en résulte que la conductance est la somme de la conductance de deux canaux indépendants, le canal des électrons de spin parallèle à l'aimantation de la couche (spin-up), et les électrons antiparallèles (spin-down). Les électrons conservent donc leur polarisation en spin lorsqu'ils traversent la jonction tunnel. Cette hypothèse est la même que celle faite pour expliquer le processus de magnétorésistance géante. La deuxième hypothèse faite par Jullière est que la conductance pour une orientation de spin particulière est proportionnelle au produit de la densité d'états effective des deux électrodes ferromagnétiques. Selon ces deux hypothèses, on peut écrire la conductance dans l'état parallèle et dans l'état antiparallèle de la manière suivante :

$$G_P \propto \rho_1^{up} \rho_2^{up} + \rho_1^{down} \rho_2^{down} \quad G_{AP} \propto \rho_1^{up} \rho_2^{down} + \rho_1^{down} \rho_2^{up} \quad (2.6)$$

Ici,  $\rho_i^{down}$  et  $\rho_i^{up}$  sont les densités d'états tunnel des électrodes ferromagnétiques (désigné par  $i = 1, 2$ ) pour les électrons up et down.

On peut définir la polarisation en spin du courant des électrodes ferromagnétiques par :

$$P_i = \frac{\rho_i^{up} - \rho_i^{down}}{\rho_i^{up} + \rho_i^{down}} \quad (2.7)$$

De même que pour la GMR, on peut définir l'amplitude du signal TMR par :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{R^{AP} - R^P}{R^P} = \frac{G^P - G^{AP}}{G^{AP}} \quad (2.8)$$

Ce rapport peut ainsi s'exprimer en fonction de la polarisation en spin du courant des électrodes ferromagnétiques  $P_1$  et  $P_2$  :

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{2P_1 P_2}{1 - P_1 P_2} \quad (2.9)$$

Ce modèle simple permet de comparer l'amplitude de la GMR obtenue expérimentalement avec la polarisation en spin des contacts ferromagnétiques, mesurée sur des jonctions tunnel de type FM/I/S.

Néanmoins, ce modèle ne permet pas d'expliquer pourquoi, dans les jonctions tunnel magnétiques, l'amplitude du signal TMR augmente lorsque la tension de polarisation appliquée décroît, comme l'avait déjà mesuré Jullière, voir la figure 2.4.

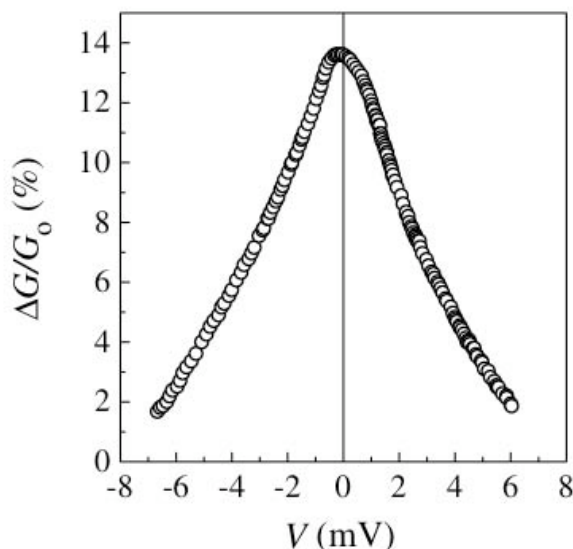


FIG. 2.4 – Amplitude du signal de TMR en fonction de la tension de polarisation appliquée, à 4.2K, pour une jonction Fe/Ge/Co. D'après [13]

### Caractéristiques des jonctions tunnel magnétiques

Dans toutes les jonctions tunnel, l'amplitude du signal TMR décroît lorsque la température augmente. Ce signal peut décroître de plus de 25% entre 4,2 K et 300 K, comme montré par Shang *et al.* [39] pour une jonction Co/ $Al_2O_3$ .

L'amplitude du signal TMR dépend également fortement de la tension de polarisation appliquée. Le signal décroît lorsque la tension de polarisation augmente. Par exemple, pour l'échantillon de Jullière, 3 mV seulement sont suffisants pour diviser par 2 l'amplitude du signal TMR. Moodera *et al.* [37] ont ensuite fabriqué des jonctions tunnel où cette tension de polarisation est de 300 mV. En augmentant la qualité des barrières tunnel, d'autres groupes ont augmenté cette tension à 500 mV [40, 41].

Le modèle de Jullière est trop simple pour décrire tous les phénomènes expérimentaux. Ce modèle ne prend en compte que les propriétés intrinsèques des électrodes ferromagnétiques. Des modèles théoriques plus sophistiqués

montrent que la TMR peut dépendre fortement de la structure électronique et atomique de toute la jonction tunnel, ce qui inclut la couche isolante et les interfaces isolant/couche ferromagnétique. En particulier, la TMR serait sensible à hauteur [42] et à la forme du potentiel de la barrière tunnel, au désordre à l'intérieur de la barrière, à la liaison entre la couche isolante et la couche ferromagnétique, et à la structure électronique de la couche isolante. Les résultats expérimentaux montrent que la TMR dépend fortement de la qualité structurale de la jonction tunnel, et que la polarisation en spin des électrodes dépend du choix de la barrière tunnel. Des expériences de Leclair *et al.* [43, 44] ont démontré le rôle décisif de la structure électronique des interfaces sur la TMR. Ainsi, le fait que la qualité de la jonction tunnel magnétique dépende des propriétés électroniques et structurales de toute la jonction augmente considérablement les possibilités de modifier le signal.

Une des conséquences étonnantes de la dépendance de la TMR sur la structure de la couche isolante est l'inversion de la polarisation en spin des électrons tunnel, qui donne lieu à des signaux de TMR négatifs. Ainsi De Teresa *et al.* ont obtenu des signaux TMR négatifs quand la barrière tunnel est une couche de  $SrTiO_3$  [45], alors que le signal est positif lorsque la barrière est une couche d'alumine. L'inversion de la polarisation en spin constatée dans ces expériences a été attribuée à l'effet de la liaison entre la couche ferromagnétique et la couche isolante, ce qui a été prédit théoriquement [46]. Ce même mécanisme a également été invoqué pour expliquer la dépendance du signe de la TMR en fonction de la tension de polarisation appliquée, avec des barrières  $Ta_2O_5$  et  $Ta_2O_5/Al_2O_3$ .

Tsymbal *et al.* [47] ont également observé cette inversion de la TMR sur des jonctions tunnel magnétiques Ni/NiO/Co, de faibles surfaces, déposées dans les pores d'une membrane en polycarbonate. Ils ont ainsi mis en évidence un mécanisme différent d'inversion de la polarisation en spin. Le saut tunnel d'un électron dans états localisés de la barrière tunnel dans des conditions de résonance entraîne un changement de signe de la polarisation des électrons de conduction.

### **Jonctions tunnel magnétiques dans les membranes poreuses**

Des jonctions tunnels magnétiques ont également été réalisées dans des membranes poreuses en polycarbonate, dans le groupe du Professeur Ansermet, par Bernard Doudin [48]. Cette technique a été reprise par Doudin à Lincoln [47]. Des nanofils contenant une structure Ni/NiO/Co sont préparées entièrement par voie électrochimique. Les signaux ont une amplitude pouvant atteindre 50% à basse température. Dans de telles structures, bien que des millions de fils ont été déposés en parallèle, des sauts abrupts de la

résistance sont observés sur les courbes de magnétorésistance, ce qui prouve qu'une seule jonction tunnel magnétique est mesurée. La valeur de la résistance de l'échantillon confirme cela. Des signaux de TMR positifs et négatifs sont observés. Un mécanisme différent d'inversion de la polarisation en spin a été ainsi mis en évidence. Des fluctuations à deux niveaux du courant électrique observées sur certains de ces échantillons montrent que le transport est dominé par les effets des impuretés ou des défauts de la barrière tunnel. Le saut tunnel dans des états localisés de la barrière tunnel dans des conditions de résonance entraîne un changement de signe de la polarisation des électrons de conduction.

Dans d'autres jonction tunnel magnétiques de plus large surface, ce mécanisme est une cause de diminution et de disparition de la TMR. En effet, lorsque plusieurs états localisés sont en parallèle, la moyenne des signaux positifs et négatifs mesurés devient nulle.

Or pour les jonctions tunnel déposées dans des membranes en polycarbonate, la surface de la jonction est faible, inférieure à  $0,01 \mu m^2$ . Dans des jonctions de surface plus importante, la conductance est la somme d'un nombre important de configurations locales désordonnées, et en moyenne la TMR est réduite. Cela explique pourquoi les signaux de TMR observés sur des jonctions Ni/NiO/Co de plus larges surfaces ont des valeurs de TMR positives très faibles (0,01 %).

## 2.2 Transport dépendant du spin dans d'autres structures

Des signaux de transport dépendant du spin se manifestent également dans d'autres types de structures. Par exemple, des signaux de magnétorésistance appelée ballistic magnetoresistance (BMR) [14, 15] sont observés dans des nanocontacts magnétiques de nickel. L'amplitude de ces signaux peut atteindre quelques centaines de %. Des structures spin-valves comportant un semiconducteur organique ont également montré de la magnétorésistance géante négative de 40% à 11 K [7].

## 2.3 Les nanotubes de carbone

### 2.3.1 Structure

Le carbone est un élément chimique fascinant. Il doit son importance au fait qu'il forme plus de composés que tous les éléments réunis car il peut se lier

à d'autres atomes de carbone pour former des chaînes et des cycles complexes. Il est présent dans la nature sous différentes formes. Dans les conditions de pression normales, le carbone est sous la forme graphite, dans laquelle chaque atome est lié à trois autres dans une couche d'anneaux hexagonaux fusionnés, comme ceux des composés aromatiques hydrocarbonés. Ainsi, une feuille de graphite est un simple plan d'atomes de carbone hybridés  $sp^2$  organisés en structure hexagonale. A très haute pression, le carbone a un autre allotrope nommé diamant, dans lequel chaque atome est lié à quatre autres. Le diamant a la même structure cubique que le silicium et le germanium, et, grâce à la résistance des liaisons carbone-carbone, est, avec le nitrure de bore, la matière la plus dure à rayer.

Si on roule une feuille de graphite sur elle-même, on obtient alors un objet cylindrique très long mais très fin. Cet objet est appelé nanotube de carbone. Un seul nanotube de carbone est appelé nanotube mono paroi, ou mono feuillet (single wall carbon nanotube en anglais, SWNT). Lorsque plusieurs de ces nanotubes sont enroulés les uns autour des autres, à la manière de poupées russes, on obtient des nanotubes de carbone multi parois. La distance entre deux tubes est alors à peu près la distance entre deux plans de graphite (0.34 nm).

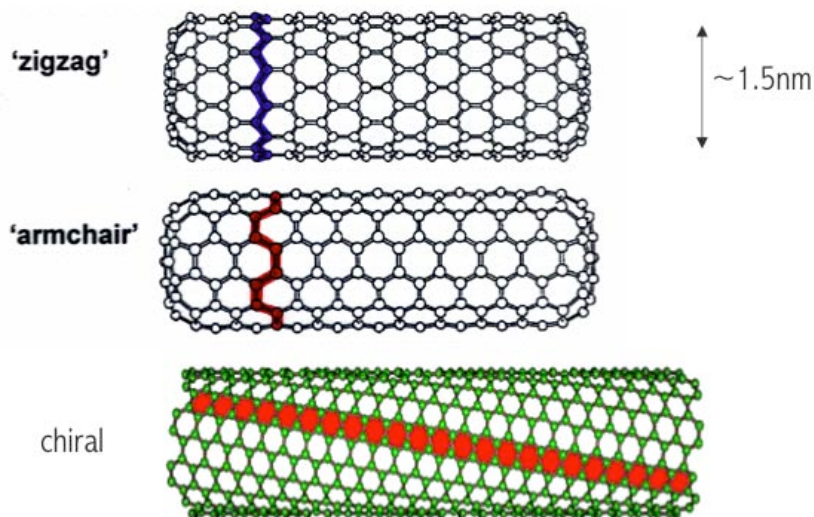


FIG. 2.5 – Modèles de nanotubes de carbone mono-parois, en fonction de leur enroulement.

### 2.3.2 Croissance de nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone sont plutôt faciles à produire. Moyennant les bonnes conditions de température, on peut les faire croître par décomposition catalytique d'acétylène (Chemical Vapor Deposition, CVD) [49]. On peut de cette manière faire croître une grande quantité de nanotubes. Néanmoins, les nanotubes obtenus par CVD sont reconnus d'être de moins bonne qualité que les nanotubes obtenus par des méthodes d'ablation laser [50] ou décharge à arc [51]. Par contre, le procédé CVD permet d'obtenir des nanotubes alignés et ordonnés, à l'endroit désiré.

### 2.3.3 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des SWNT varient périodiquement de métallique à semi-conducteur, en fonction de leur hélicité et de leur diamètre [52]. Ce comportement a été prédit en 1992 [53] et vérifié expérimentalement en 1998 par spectroscopie tunnel [54]. La microscopie à effet tunnel permet de déterminer le diamètre et la chiralité du nanotube. Par ailleurs, en mesurant le courant tunnel en fonction de la tension de polarisation appliquée, on peut avoir accès à la structure de bande du tube, et donc déterminer si le tube est métallique ou semiconducteur. Il a été vérifié notamment que la largeur de la bande interdite des SWNT était inversement proportionnelle au diamètre du nanotube. A basses températures, les SWNT se comportent comme des fils quantiques. La conduction ne se produit que pour des états d'énergie discrets. La largeur de la bande interdite d'un SWNT semiconducteur est inversement proportionnelle à son diamètre. Ainsi, puisque les MWNT sont formés de SWNT dont le diamètre est plus élevé qu'un unique SWNT, les couches externes des MWNT sont métalliques. Des mesures sur des SWNT individuels ou des fagots des SWNT avec de faibles résistances de contact, à des températures inférieures à 1 K et pour de basses tensions de polarisation, ont montré des caractéristiques qui peuvent être interprétées par l'existence de la supraconductivité dans les SWNT [55, 56].

### 2.3.4 Transport dans les nanotubes de carbone

#### Les MWNT : conducteurs balistiques, ou diffusifs ?

Des mesures de transport électriques sur des SWNT métalliques ont montré que le transport pouvait être balistique sur de très grandes distances (plusieurs  $\mu\text{m}$ ) [3, 57], et que la présence de défauts ou de désordre a très peu d'influence sur la conduction. Par contre, les SWNT montrent des longueurs de cohérence beaucoup plus faibles.

Le transport dans les nanotubes de carbone semble beaucoup plus complexe. Leur structure est déjà plus compliquée que les nanotubes de carbone mono-parois. En effet, les nanotubes de carbone multi-parois sont composés de plusieurs couches de graphite concentriques. Leur diamètre varie typiquement de 5 à 30 nm, et leur longueur peut aller jusqu'à plusieurs centaines de micromètres. Les principales différences entre les nanotubes de carbone multi et mono parois sont tout d'abord le diamètre plus grand de la paroi externe, et la présence de parois internes. Dans un MWNT non dopé, on s'attend, du fait de la symétrie électron-trou, à ce que l'énergie de Fermi  $E_F = 0$ . Néanmoins, la plupart des MWNT étudiés jusqu'à présent présentent des énergies  $|E_F| \approx 0.3 - 0.5$  eV [58]. Les MWNT étudiés sont donc fortement dopés. L'origine du dopage pourrait provenir d'un transfert de charge de l'oxygène, du substrat ou des contacts. En pratique, cela veut dire qu'en moyenne 20 sous-niveaux d'énergie dégénérés en spin sont présents (au lieu de 2 pour les SWNT). Les nanotubes de carbone multi-parois peuvent donc être considérés comme des fils quantiques moléculaires à canaux multiples.

Dans le cas des SWNT, le transport électrique a été prouvé comme pouvant être balistique sur plusieurs micromètres, c'est-à-dire que le libre-parcours moyen des électrons est supérieur à la longueur du nanotube. Le cas est moins clair pour les MWNT. En effet, les estimations du libre-parcours moyen électronique dans les MWNT semblent grandement dépendre des étapes de fabrication, purification, préparation et aussi du régime d'énergie sondé. Ainsi des mesures sur des nanotubes de carbone multi-parois montrent des quantifications de la conductance [59–61]. Ceci est cependant en contradiction avec les conclusions de toutes les autres expériences sur les MWNT, qui concluent à un transport diffusif des électrons [5, 9, 62–65]. Toutes ces études mesurent la magnétorésistance intrinsèque de MWNT, avec un champ magnétique appliqué perpendiculaire ou parallèle à l'axe du nanotube. Des magnétorésistance de signe négatives ont été observées [66], des oscillations Aharonov-Bohm [5], des fluctuations aperiodiques de la résistance lorsque le champ magnétique est perpendiculaire à l'axe du nanotube [62]. Ces auteurs ont interprété ces magnétorésistances dans le cadre de théories supposant un transport diffusif des électrons, comme la localisation faible, les oscillations Aharonov-Bohm, ou encore la théorie Universal Conductance Fluctuations. Une autre explication de cette magnétorésistance a été avancée, qui suppose que le niveau de Fermi se déplace lorsque le champ magnétique varie [67, 68]. Il a été également déduit de ces expériences [5] que le courant électrique dans les nanotubes de carbone circule préférentiellement sur la couche externe. Cela est sans doute dû au fait que les contacts sont déposés par sputtering sur les MWNT. D'autres groupes ont interprété différemment ces mesures [69], en supposant un transport balistique dans les MWNT.

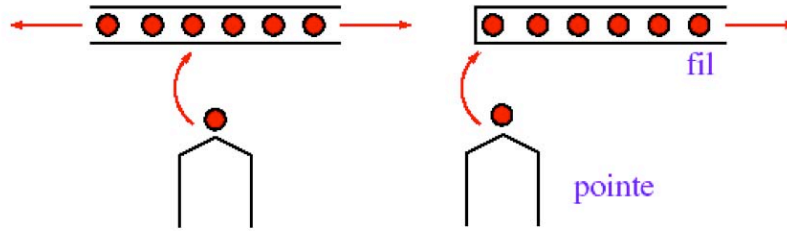


FIG. 2.6 – Représentation schématique d'un liquide de Luttinger. Lorsque les électrons veulent passer du contact au fil, ils "voient" les autres électrons.

### Les MWNT : Liquides de Luttinger ?

Le liquide de Luttinger (LL) est caractéristique d'un système unidimensionnel balistique d'électrons en interaction. En effet, dans un conducteur unidimensionnel, les interactions électrons-électrons ne sont plus écrantées. La théorie des liquides de Fermi ne peut donc pas s'appliquer. Un électron, lorsqu'il veut passer du contact au nanotube, voit les autres électrons. De plus, lorsqu'il se trouve à l'intérieur du nanotube, il "voit" également les autres électrons. Une des principales caractéristiques des liquides de Luttinger est la dépendance en loi de puissance de la densité d'états tunnel (TDOS), en fonction de l'énergie ou de la température. Ainsi, pour la conductance tunnel  $dI/dV$ , Kane et Fischer [70] ont obtenu la dépendance en loi de puissance suivante :  $dI/dV \propto T^\alpha$  quand  $eV \ll k_B T$  et  $dI/dV \propto V^\alpha$  quand  $eV \gg k_B T$ . Ici,  $T$  est la température,  $V$  est la tension de polarisation,  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Le coefficient  $\alpha$  dépend du matériau mais aussi de la géométrie des contacts.

Ce comportement en loi de puissance de la conductance a été observé dans les SWNT [71–73]. Dans les expériences de Bockrath *et al.* [71], présentées à la figure 2.7, les nanotubes sont contactés de deux manières différentes : soit ils sont déposés sur les contacts ("bulk contacted"), soit les contacts sont évaporés sur le nanotube ("end contacted"). Dans ce cas est observé alors :  $\alpha_{end} = 0,6$  et  $\alpha_{bulk} = 0,3$ . On a donc  $\alpha_{end} = 2 \times \alpha_{bulk} \approx 0,3$  comme ceci est prévu dans la théorie des liquides de Luttinger appliquée aux nanotubes de carbone monoparois [74, 75]. Tous ces faits expérimentaux, ainsi que le fait que les SWNT sont reconnus comme étant des conducteurs balistiques, font que les SWNT sont considérés comme étant des conducteurs unidimensionnels se comportant comme des liquides de Luttinger.

Beaucoup de groupes ont observé de fortes Zero-Bias Anomalies dans la conductance d'un seul MWNT [63, 64, 76–79]. La plupart de ces résultats



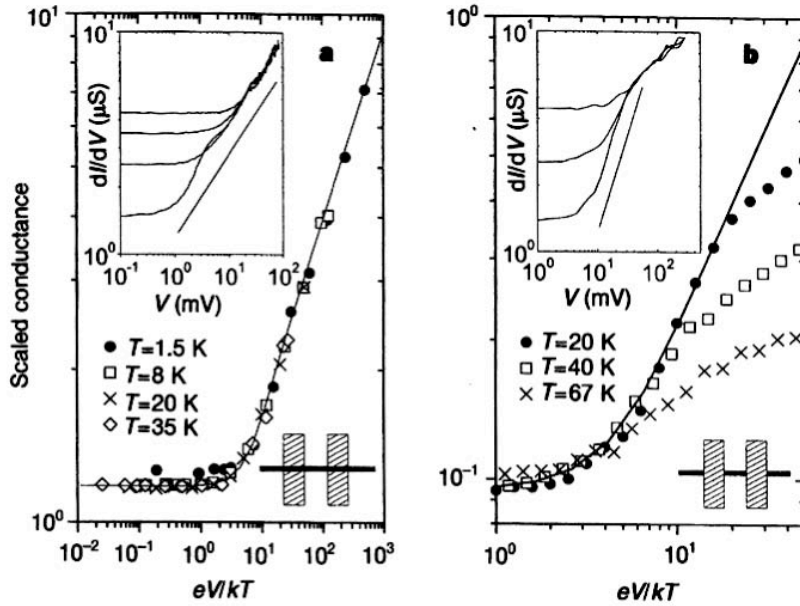


FIG. 2.7 – Scaling de la conductance d’une corde de SWNT, indiquant un comportement de type Liquide de Luttinger. La quantité  $GT^{-\alpha}$  est représentée en fonction de  $eV/kT$ , avec  $G$  la conductance,  $T$  la température et  $V$  la tension de polarisation. Toutes les courbes  $G(V)$  à différentes températures se retrouvent sur une seule et unique courbe, à l’aide du coefficient de puissance  $\alpha$ .

expérimentaux sont décrits par une loi de puissance, tout comme pour les liquides de Luttinger, avec des coefficients  $\alpha$  se situant autour de  $\alpha \approx 0.3 \pm 0.1$ . Les coefficients reportés sont remarquablement du même ordre de grandeur que les coefficients observés pour les SWNT et donc l’interprétation dans le cadre de la théorie des liquides de Luttinger peut paraître évidente. Une exception à ce résultat a été reportée dans [64], avec  $\alpha \approx 0.04 \pm 0.02$ .

Cependant la théorie des liquides de Luttinger ne peut pas rendre compte de coefficients  $\alpha$  aussi grands dans le cas des MWNT. En effet, les MWNT dopés comportent un grand nombre  $N$  de canaux de conduction. En étendant la théorie des liquides de Luttinger à des fils quantiques comportant un grand nombre de canaux de conduction, on détermine des coefficients alpha beaucoup plus faibles. En effet,  $\alpha \approx 1/\sqrt{N}$  [80]. Néanmoins, Bachtold *et al.* [76] ont observé cette ZBA dans des jonctions MWNT-Au et MWNT-MWNT et ont expliqué leurs résultats dans le cadre de la théorie des liquides de Luttinger dans la limite d’un grand nombre de modes. Egger et Gogolin ont interprété ces résultats dans le cadre d’une théorie qu’ils ont développée,

en tenant compte des interactions coulombiennes intrinsèques aux MWNT désordonnés [81]. Graugnard *et al.* [78] ont interprété leurs mesures dans le cadre de la théorie LL en prenant en compte la résistance intrinsèque du MWNT. Par contre, Tarkiainen *et al.* [77], en regardant les courbes I-V dans le régime des fortes tensions de polarisation, ont conclu que la théorie des fluctuations quantiques environnementales associée au blocage de Coulomb expliquait mieux ce comportement en loi de puissance que la théorie LL. Liu *et al.* [64] ont observé ce comportement dans des MWNT désordonnés fortement dopés au bore, et l'ont attribué à un effet de localisation.

La Zero-Bias Anomaly est observée dans d'autres structures que les nanotubes de carbone. Par exemple, les jonctions tunnel montrent de la ZBA [82] : la conductance diminue lorsque la tension de polarisation est diminuée. Néanmoins, il n'est pas possible d'exprimer cette ZBA en fonction d'une loi de puissance de la tension de polarisation ou de la température. Des petites jonctions métalliques montrent également une ZBA [83, 84], qui peut être ajustée en une fonction logarithmique de la tension de polarisation et de la température dans le cas de [84].

## 2.4 Transport dépendant du spin dans les nanotubes de carbone

Ainsi, les nanotubes de carbone représentent des fils moléculaires, avec des propriétés électroniques très différentes des matériaux métalliques traditionnels. Etant donné l'importance de la spintronique et des nanotubes de carbone comme thèmes de recherches actuellement, il est tout naturel dès lors de vouloir étudier le transport dépendant dans les nanotubes de carbone. Néanmoins, malgré l'importance de ces deux thèmes de recherche, peu de résultats sur le transport dépendant du spin dans les nanotubes de carbone ont été publiés. Dans toutes les études publiées, les échantillons sont constitués par un nanotube de carbone multi-parois sur lequel ont été déposées des électrodes ferromagnétiques de cobalt ou de nickel.

Les premiers résultats obtenus ont été publiés par Alphenaar *et al.* en 1999 [85]. Dans cette étude, les échantillons sont constitués par un MWNT préparé par décharge à arc électrique sans catalyseur, sur lequel ont été déposées deux électrodes de cobalt. Le signal maximal obtenu est de 9% à 4,2 K, pour une longueur de nanotube entre les contacts de 250 nm. Le signal de magnéto-résistance dépendant du spin (SD-MR) observé est positif, c'est-à-dire que la résistance est plus élevée à champ magnétique nul qu'à champ fort.

En 2002, Orgassa *et al.* [86] ont montré des signaux de SD-MR négatifs de 2,2% à 14 K, sur des MWNT séparés par 1  $\mu\text{m}$  entre deux électrodes de NiFe et Co.

Zhao *et al.* [87, 88] ont étudié la SD-MR dans des MWNT de 200 nm de long entre des contacts de cobalt. Ils ont obtenu des signaux de SD-MR négative maximums de 36% pour des courants de mesure très faibles (0.5 nA), à 4,2 K. L'amplitude de la SD-MR décroît lorsque la tension de polarisation (ou le courant de mesure) est augmentée.

Kim *et al.* [89, 90] ont publié des mesures 4 points sur des MWNT contactés au cobalt, avec des distances entre les électrodes de 0,4 et 1,5  $\mu\text{m}$ . A basse température, l'amplitude du signal observée maximum est un signal de SD-MR positive, d'une amplitude de 3,4%. Le signal décroît aussi lorsque la température et la tension de polarisation augmente.

Enfin, Chakraborty *et al.* [91], le même groupe qui a publié l'article dans Nature en 1999, a publié une étude montrant l'inversion du sens de la SD-MR en fonction de la température. A basse température, le signal est positif, et change de signe lorsque la température augmente.

Tous les signaux de magnétorésistance dépendant du spin présentent un comportement identique aux signaux observés dans le cadre de la magnétorésistance tunnel. Ainsi, toutes ces études ont été interprétées en utilisant le modèle de Jullière, afin de déterminer la longueur de diffusion de spin dans les MWNT.

Le résultat de ces études reste décevant. Alors que les métaux ultra-purs ont des longueurs de diffusion du spin de l'ordre du micron, les signaux obtenus avec les nanotubes de carbone restent très en-deçà des amplitudes espérées, malgré l'utilisation de techniques de fabrication des échantillons à la pointe du savoir-faire actuel.

Nous avons vu que les SWNT sont considérés comme des liquides de Luttinger. Balents et Egger [92] ont prédit que le comportement type liquide de Luttinger dans les nanotubes de carbone devrait entraîner la disparition de l'accumulation de spin aux interfaces nanotubes/contact ferromagnétique sauf pour des configurations précises des états magnétiques des contacts. Cette disparition de l'accumulation de spin entraînerait également la disparition de la magnétorésistance dépendant du spin. La vérification expérimentale de ces prédictions théoriques n'a pas été apportée.

## 2.5 Conclusion

Les nanotubes de carbone mono et multi-parois présentent des caractéristiques de conducteurs électroniques mésoscopiques. Ces phénomènes ne sont

pas pris en compte habituellement dans les modèles de GMR/TMR, et ne sont pas présents dans les échantillons fabriqués habituellement dans le cadre de ces études. Il est donc nécessaire d'étudier la nature du transport électrique dans les nanotubes de carbone, pour pouvoir obtenir des signaux de magnétorésistance dépendant du spin avec des nanotubes de carbone contactés entre deux couches de matériau ferromagnétiques.

# Chapitre 3

## Préparation des échantillons

### 3.1 Conception des échantillons

#### 3.1.1 Représentation schématique des échantillons

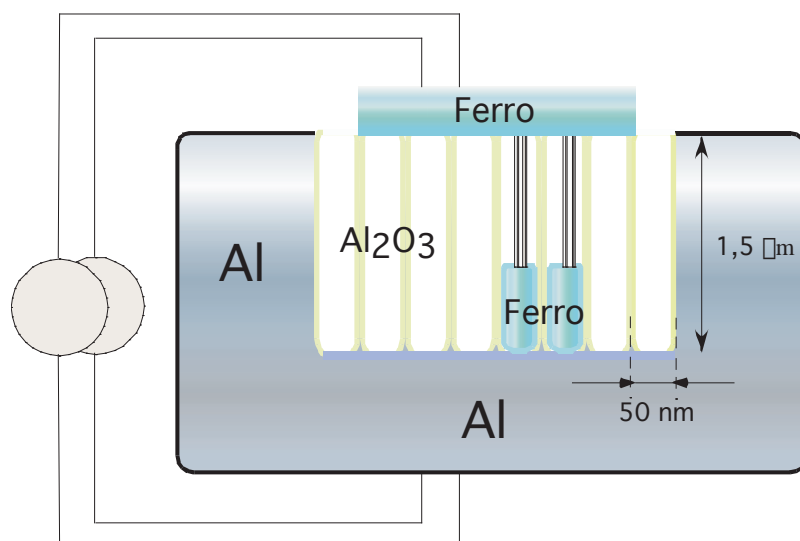


FIG. 3.1 – Représentation schématique de la structure MF/MWNT/MF, avec MF=Métal Ferromagnétique, ici nickel ou cobalt.

Pour contacter des nanotubes de carbone multiparois entre deux contacts ferromagnétiques, l'idée est de faire croître les nanotubes de carbone sur des nanofils de cobalt ou de nickel, dans les pores d'une membrane en alumine. En effet, le groupe du Professeur Ansermet est spécialisé dans la fabrication de structures magnétiques dans des membranes poreuses. Nous disposons

donc du savoir-faire pour contrôler et caractériser très précisément les états magnétiques des contacts. Cette géométrie permet en plus de contacter les nanotubes de carbone perpendiculairement au plan des couches magnétiques, donc d'avoir une géométrie CPP (Current Perpendicular to the Plane).

La figure 3.1 est une représentation schématique d'un échantillon, dont le support est une membrane en alumine.

Au cours de cette thèse, deux sortes de membrane en alumine ont été utilisées. Lors de la première année, des membranes commerciales en alumine ont été utilisées. Ces membranes ont une épaisseur de  $50\ \mu\text{m}$ , pour un diamètre moyen des pores de  $200\ \text{nm}$ . L'inconvénient de ces membranes, en plus de leur fragilité, est qu'il est délicat de contrôler la longueur au micromètre près des nanofils déposés.

Ainsi, au cours de la deuxième année, la synthèse de membranes alumine beaucoup plus fines et avec un diamètre de pores plus petit a été développée et optimisée par Takeshi Ohgai, post-doctorant dans notre groupe. Par la suite, ces membranes sont devenues les seules membranes utilisées dans la fabrication des échantillons. Les pores de ces membranes "maison" utilisées au cours de cette thèse ont un diamètre de  $40\ \text{nm}$ , pour une longueur de  $1,5\ \mu\text{m}$ .

### 3.1.2 Etapes de fabrication

Pour fabriquer ces échantillons, quatre étapes de fabrication sont nécessaires. Ces étapes sont représentées sur le schéma 3.2.

Le matériau de départ pour la formation de la membrane est une pastille ronde d'aluminium de  $8\ \text{mm}$  de diamètre, de  $0,5\ \text{mm}$  d'épaisseur.

La première étape la formation de la membrane poreuse. Un polissage chimique est nécessaire avant anodisation pour avoir une surface anodisée lisse. Ce polissage se fait dans une solution d'acide perchlorique/éthanol 25%/75% en volume. Une tension de  $10\ \text{V}$  est appliquée pendant  $10\ \text{min}$  entre la pastille d'aluminium, qui est l'électrode positive, et une contre-électrode d'or. La feuilles d'aluminium est ensuite anodisée dans un bain d'acide oxalique  $0,3\ \text{M}$ , afin de former une couche poreuse d'alumine, qui va servir de support à la croissance de nanofils métalliques.

La deuxième étape est l'électrodéposition des nanofils métalliques dans les pores de la couche d'aluminium anodisée. Au préalable, la membrane est recouverte d'un film de kapton, afin de ne laisser exposée au bain électrolytique qu'une surface de  $1\ \text{mm}^2$  de la membrane. Ceci est fait pour limiter le nombre de pores dans lesquels les nanofils sont électrodéposés, afin de contacter par la suite un nombre restreint de nanotubes en parallèle.

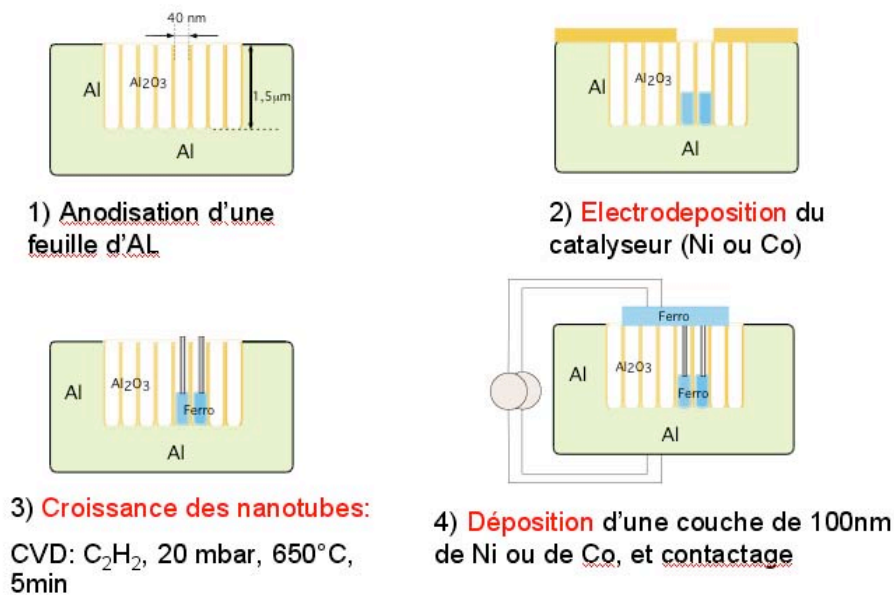


FIG. 3.2 – Les différentes étapes de la fabrication d'un échantillon. 1) Formation de la couche poreuse d'alumine. 2) Electrodeposition de nanofils métalliques de longueur contrôlée au fond des pores. 3) Formation des MWNT par CVD (Chemical Vapor Deposition), sous flux de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> à 640 °C pendant 5 min. 4) Déposition du deuxième contact ferromagnétique, sur la surface de la membrane, par pulvérisation cathodique pour le nickel, ou par évaporation pour le cobalt.

La quatrième étape est la croissance des nanotubes de carbone multi-parois (**MWNT**, Multiwalled carbon nanotubes). Après la croissance des nanofils métalliques, la membrane en alumine est placée dans un four à 640 °C. Une pression partielle de 20 mbar d'acétylène est introduite pendant 5 min. Les MWNT se forment alors par croissance catalytique au sommet des nanofils de cobalt ou nickel.

Enfin, le deuxième contact ferromagnétique est déposé à la surface de la membrane par pulvérisation cathodique dans le cas du nickel, ou par évaporation dans le cas du cobalt.

Ces différentes étapes sont détaillées dans la suite de ce chapitre.

### 3.2 Formation de membrane poreuse

Un grand nombre d'articles ont été publiés sur la formation de membrane en alumine. Il est possible d'obtenir des couches poreuse d'aluminium oxydée

par anodisation d'aluminium dans de l'acide sulfurique, oxalique ou phosphorique par exemple, comme cela est montré dans la référence [93]. Dans notre cas, nous utilisons l'acide oxalique.

Les feuilles d'aluminium polies par électrochimie sont anodisées afin de former une couche d'alumine à l'intérieur de laquelle se trouvent des colonnes de pores de diamètre uniforme. Cette couche oxydée sert de matrice poreuse pour la croissance des nanotubes sur les nanofils. L'anodisation se fait en plongeant la feuille d'aluminium dans un bain d'acide oxalique 0,3 M, et en appliquant une différence de potentiel entre la feuille d'aluminium et une électrode en or. L'électrode positive (l'anode) est la feuille d'aluminium. Les paramètres d'anodisation sont le temps et la tension d'anodisation.

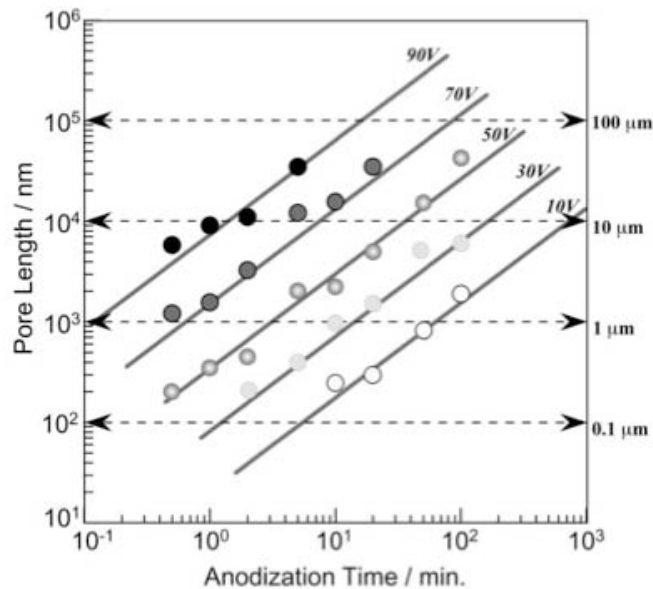


FIG. 3.3 – Relation entre la longueur des pores de la couche anodisée et le temps d'anodisation, pour différentes tensions d'anodisation entre 10 V et 90 V. L'anodisation a été faite dans une solution d'acide oxalique 0.3M.

En faisant varier ces deux paramètres pour anodiser des membranes, Takeshi Ohgai a calibré de manière très précise les caractéristiques des membranes obtenues en fonction de ces deux paramètres. Il a observé notamment que le diamètre des pores ne dépend que de la tension d'anodisation. Plus la tension d'anodisation est élevée, plus le diamètre et la longueur des pores sont grands. Le temps d'anodisation influe ensuite sur la longueur des pores. Le graphe 3.3 montre la relation entre le temps d'anodisation et la longueur



des pores, pour différentes tensions d'anodisation.

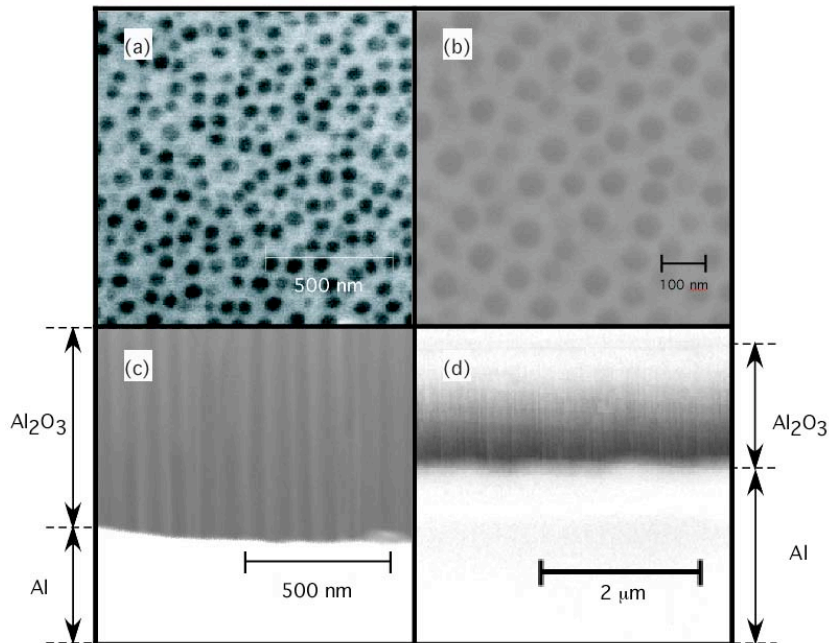


FIG. 3.4 – Images prises avec un microscope électronique à balayage d'une membrane en alumine : (a), (b) vues de dessus de la surface de la membrane, et (c), (d) vue en coupe de la surface anodisée. L'épaisseur de la couche anodisée est  $1,5 \mu\text{m}$  et le diamètre des pores est  $40 \text{ nm}$ .

Une anodisation à  $40 \text{ V}$  pendant 10 minutes dans une solution d'acide oxalique  $0,3 \text{ M}$  permet d'obtenir une couche d'alumine contenant des pores de  $40 \text{ nm}$  de diamètre et de  $1,5 \pm 0,1 \mu\text{m}$  de long, comme le montrent les images de microscopie à balayage de la figure 3.4. Pour certaines membranes, le sommet des pores est recouvert, laissant voir des pores de diamètres apparents plus petits que ce qu'il est réellement en dessous. De plus, une couche d'oxyde est présente au fond des pores, comme le montrent les photos de microscopie de la figure 3.5. Pour éliminer cette couche d'oxyde, une fois l'anodisation terminée, les membranes sont trempées dans un bain d'acide phosphorique  $5\%$  pendant 20 min. Cela dissout un peu l'alumine, ce qui permet de d'ouvrir le sommet des pores, d'élargir leur un peu diamètre et d'enlever la barrière d'oxyde qui se trouve au fond des pores.

Ainsi, contrairement aux mesures d'Haruyama *et al.* [94] sur des nanofils de nickel dans les pores d'une membrane en alumine semblable aux nôtres, nous n'avons pas observé d'effet sur les mesures électriques dû à une barrière tunnel entre l'aluminium et les nanofils de nickel. Pour vérifier que la couche

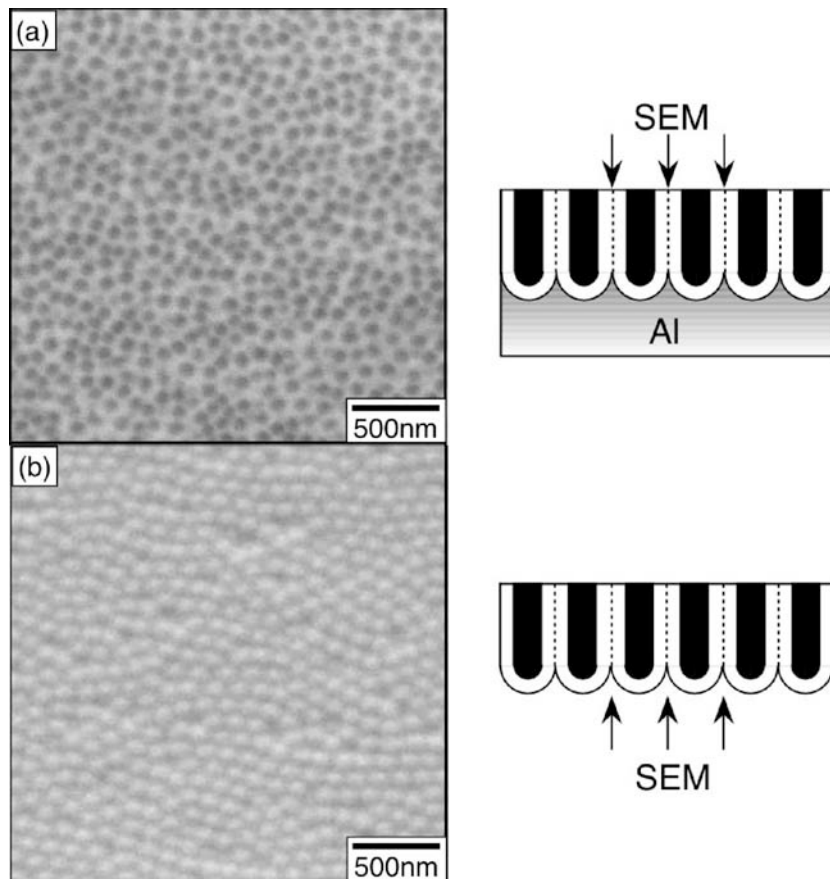


FIG. 3.5 – Mise en évidence de la couche d'oxyde présente au fond des pores après anodisation. L'image de Microscopie Electronique à balayage (a) est une vue du dessus de la surface anodisée. L'image (b) est image du dessous de la même membrane, après dissolution du substrat d'aluminium dans une solution de  $HgCl_2$  contenant une petite quantité d'ions cuprates. Cette membrane a été anodisée à 50 V pendant 10 min.

d'oxyde est bien éliminée après le traitement à l'acide phosphorique, nous avons mesuré la résistance en fonction de la température de fils multicouches Co/Cu déposés dans une membrane en alumine avec et sans traitement à l'acide phosphorique, voir la figure 3.6. Lorsque la barrière d'oxyde est présente, on observe une augmentation de la résistance électrique à des températures inférieures à 50K. Cette augmentation ne se produit plus lorsque la barrière d'oxyde a été dissoute par l'acide phosphorique.

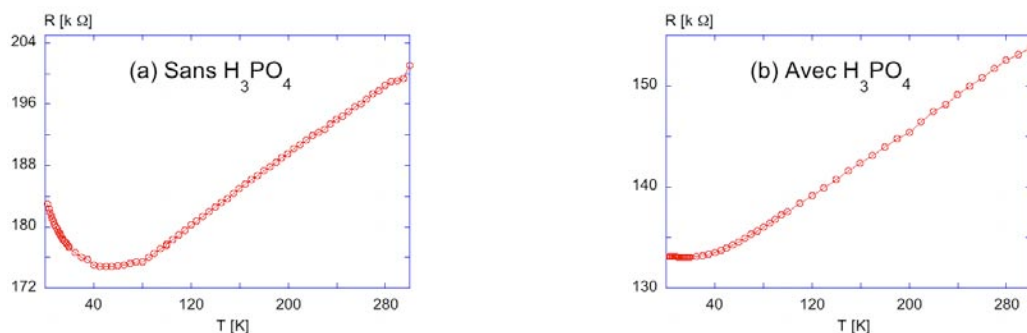


FIG. 3.6 – Vérification de la dissolution de la barrière d'oxyde présente au fond des pores après anodisation. La résistance électrique de nanofils multicouches Co/Cu électrodéposés dans les pores de membranes en alumine avec (graphe (a)) et sans (graphe (b)) traitement  $H_3PO_4$  est mesurée en fonction de la température. Sur le graphe (a) on observe un comportement métallique dû au fil multicouche, puis une augmentation de la résistance à des températures inférieures à 50 K. Cette augmentation de la résistance est causée par la barrière d'oxyde entre l'aluminium et le fil. Cette augmentation ne se manifeste plus sur le graphe (b) pour l'échantillon dont la couche d'oxyde a été dissoute dans l'acide phosphorique.

Des images de microscopie à balayage d'une membrane prête pour l'électrodéposition sont présentées à la figure 3.4. Les photographies 3.4c et d montrent la couche d'oxyde obtenue, à l'intérieur de laquelle on peut observer les pores de la membrane. Il a été vérifié sur toutes les images SEM obtenues, que la couche d'oxyde est d'égale épaisseur sur toute la zone de la surface anodisée. De faibles variations ont été observées aux bords de cette zone.

Toutes les membranes poreuses utilisées comme support au cours de cette étude étaient anodisées à 40 V pendant 10 min.

## 3.3 Electrodeposition des nanofils métalliques

### 3.3.1 Principe

La formation des nanofils métalliques à l'intérieur des pores de la membrane se fait par électrodéposition. La figure 3.7 est un schéma représentant le montage expérimental de l'électrodéposition de nanofils dans les pores. Le principe est simple. Un bain électrolytique contient les ions métalliques de l'espèce à déposer. Une différence de potentiel est appliquée entre la couche métallique présente au fond des pores de la membrane et une contre-électrode inerte de platine ou d'or. Les ions sont alors réduits sous forme solide au fond des pores, à la cathode. Une électrode de référence de type Ag/AgCl est utilisée pour stabiliser la différence de potentiel appliquée entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Dans la suite de ce chapitre, les valeurs des potentiels de déposition indiqués sont exprimés par rapport à cette électrode de référence. La contre-électrode fournit les électrons nécessaires à la réduction des ions métalliques. Les deux principales réactions qui se produisent lors de la réduction sont :



Où M représente l'espèce métallique que l'on souhaite déposer (ici Co ou Ni). Pour que la réaction (1) de réduction du cobalt ou du nickel aie lieu, il faut que le pH soit suffisamment acide au voisinage de la zone de déposition. Or la réaction (2) d'électrolyse de l'eau produit localement des ions  $OH^{-}$  qui rendent la solution plus basique au voisinage de l'électrode de travail. L'acide borique utilisé joue le rôle de tampon pour maintenir un pH acide stable. Le pH de la solution de nickel est de 3,6, celle de cobalt de 4.

### 3.3.2 Protocole expérimental

Les compositions des bains électrolytiques utilisés sont les suivantes :

Habituellement, l'électrodéposition de métaux dans les pores d'une membrane en alumine se fait en utilisant un courant alternatif ou un courant pulsé, afin de réduire l'effet de charge de la barrière d'oxyde au fond des pores [95–97]. Dans notre cas, puisque nous avons éliminé la barrière d'oxyde, l'électrodéposition est faite à potentiel constant.

La figure 3.8 présente un voltamogramme d'une solution d'électrodéposition du nickel, pour trois différentes concentrations de sulfate de nickel, dans une membrane poreuse en polycarbonate. Dans une membrane poreuse en

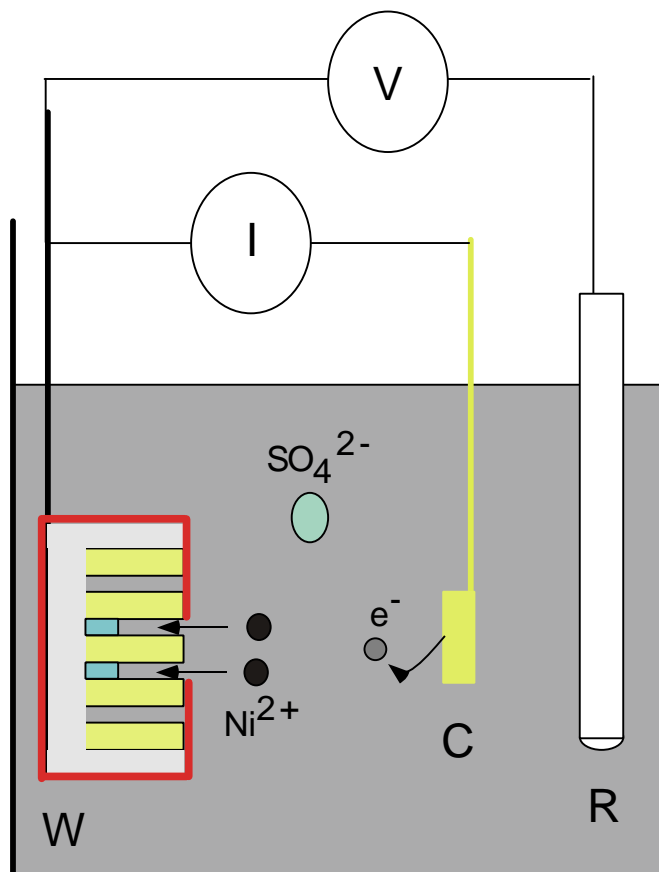


FIG. 3.7 – Schéma du montage expérimental de l'électrodéposition. L'électrode de travail (la cathode dans ce cas) est ici l'aluminium présent au fond des pores. Le support de la membrane est "étanchéifié", c'est-à-dire que seuls les pores dans lesquels on veut faire croître des nanofils sont exposés au bain électrolytique. Les ions métalliques sont réduits à la cathode. La contre-électrode d'or fournit les électrons nécessaires à la réaction chimique.

|                                       | Bain de nickel | Bain de cobalt |
|---------------------------------------|----------------|----------------|
| CoSO <sub>4</sub> , 5H <sub>2</sub> O | 0 g/l          | 120 g/l        |
| NiSO <sub>4</sub> , 6 <sub>2</sub> O  | 120 g/l        | 0 g/l          |
| H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>        | 45 g/l         | 45 g/l         |

TAB. 3.1 – Composition des bains d'électrodéposition de nickel et de cobalt.

alumine, le voltamogramme obtenu est identique. La zone 1, pour un potentiel de déposition inférieur à  $-0,7V$ , est due aux électrons nécessaires pour la réaction (2), qui se produit à un potentiel plus élevé que la réduction des ions nickel. Les ions  $Ni^{2+}$  sont réduits pour des potentiels inférieurs à  $-0,7 V$  (zone 2), ce qui se traduit par une augmentation du courant de déposition. Dans cette zone de potentiel, le nickel solide se forme en monocristaux ou en grains fins. Pour des potentiels inférieurs à  $-1,3 V$ , la croissance devient dendritique, plus désordonnée. La courbe de voltamétrie du cobalt est sensiblement la même que celle du nickel. Ainsi, pour ces deux espèces, il est nécessaire de se placer dans la zone 2 pour avoir une croissance homogène. On se place donc systématiquement à un potentiel de déposition de  $-1 V$  pour déposer des nanofils de cobalt ou de nickel.

### 3.3.3 Contrôle de la longueur des nanofils déposés

Pour pouvoir déposer des nanofils de longueur contrôlée à l'intérieur de la membrane, il est nécessaire de suivre et comprendre ce qui se passe durant l'électrodéposition. Pour cela, à chaque électrodéposition, on enregistre le courant d'électrodéposition en fonction du temps.

La figure 3.9 représente le courant de déposition pour une déposition de nanofils de nickel et de cobalt dans des membranes en alumine anodisées à  $40 V$  pendant  $10 \text{ min}$ . Au début, le courant marque un saut quand tous les ions au voisinage de l'électrode sont réduits. Puis le courant de déposition diminue et se stabilise. Cela correspond à la croissance des nanofils à l'intérieur de la membrane. Lorsque les pores sont remplis, et que les nanofils arrivent à la surface de la membrane, la surface de déposition augmente subitement. Le courant mesuré augmente alors brusquement. Dans le cas présenté, cette brusque augmentation du courant se produit à  $65 \text{ s}$  pour le nickel, et  $11,5$

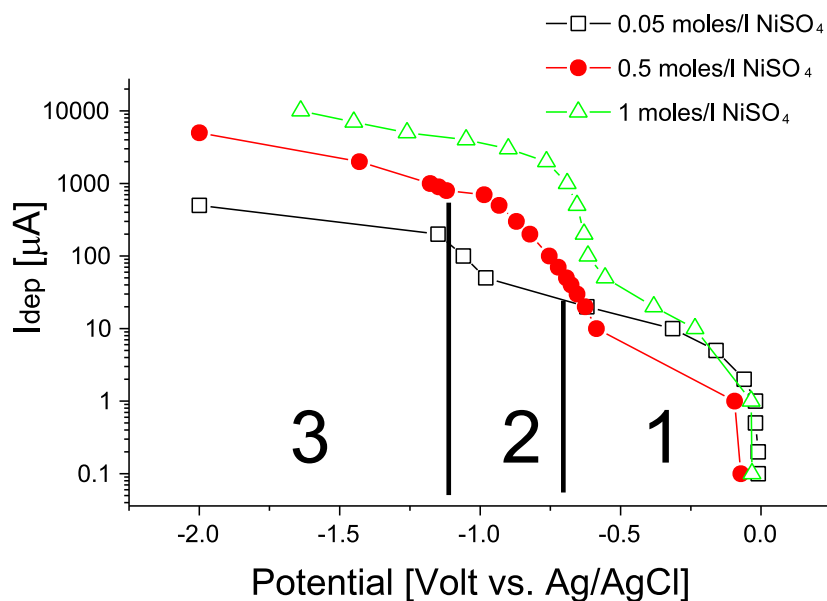


FIG. 3.8 – Courant d'électrodéposition du nickel dans une membrane nanoporeuse en fonction du potentiel appliqué pour trois différentes concentrations de bain.

s pour le cobalt. Ces temps sont bien reproductibles pour la déposition de nickel, à  $\pm 5$ s. Pour la déposition de cobalt, par contre, les temps varient de 4 s à 20 s. Ces temps ont été recalibrés pour chaque nouveau bain de déposition.

Puisque la longueur des pores est de  $1500 \pm 100$ nm, le temps que mettent les nanofils à remplir les pores de la membrane nous indique la vitesse de croissance des nanofils dans les pores de la membrane. Ainsi est-il possible de contrôler de cette manière la longueur des nanofils que l'on dépose dans la membrane dans le cas du nickel, donc la longueur de nanotube de carbone contacté entre les électrodes de nickel. Ainsi, d'après les graphes de la figure 3.9a), la vitesse de croissance du nickel est d'environ  $23 \pm 2$  nm/s. Celle du cobalt est estimée à environ 130 nm/s (cf figure 3.9b)), dans ce cas, mais varie énormément d'un échantillon à l'autre. La vitesse de déposition du nickel dans des membranes poreuses de 80 nm de diamètre en polycarbonate est d'environ 40 nm/s. Donc dans ce type de membrane, la déposition est plus lente, peut-être à cause du caractère hydrophobe de l'alumine, ou du plus faible diamètre des pores.

Ces vitesses de déposition ont été déterminées pour chaque nouveau bain électrolytique. Connaissant la vitesse d'électrodéposition, il est possible de déposer des nanofils d'une longueur voulue. Cette méthode marche bien pour contrôler la longueur de nanofils de nickel. Par contre, l'incertitude sur la

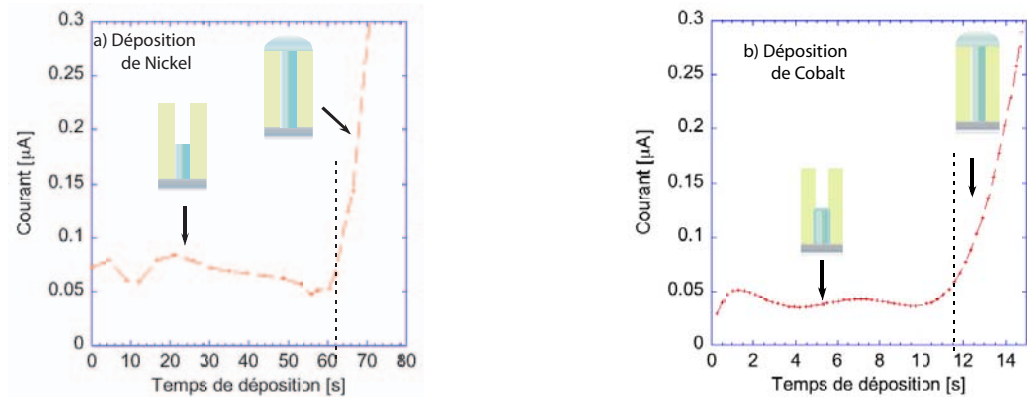


FIG. 3.9 – Courant d'électrodéposition en fonction du temps à un potentiel de  $-1$  V, pour : a) le nickel, b) le cobalt. Lorsque le métal est réduit à l'intérieur des pores, le courant est constant. Puis, lorsque les pores sont remplis, le courant de déposition augmente brusquement, car la surface de déposition augmente elle aussi. Le temps où le courant augmente brusquement est le temps de remplissage des pores. Dans ces deux cas précis, il faut 65 s pour remplir les pores de nickel et 11,5 s pour les remplir de cobalt.

longueur des nanofils de cobalt déposés est nettement plus grande. Pour certains échantillons, il a été possible d'observer la longueur des nanofils de cobalt déposés à partir d'images de microscopie à balayage. Cependant, pour d'autres échantillons contactés au cobalt, nous ne pouvons qu'estimer la longueur des nanofils, sans exclure une importante marge d'erreur.

### 3.3.4 Nombre de nanofils déposés

Pour pouvoir électrodeposer les nanofils métalliques, après avoir été trempée dans l'acide phosphorique, la membrane est rincée et séchée. La plaquette en aluminium est ensuite collée avec de la laque d'argent sur un support pour l'électrodéposition. La membrane et la plaquette sont alors recouvertes d'un ruban adhésif de type Kapton. Un trou de  $1 \text{ mm}^2$  de surface a été fait au préalable dans le kapton, au-dessus de la zone anodisée. Cela laisse une faible surface de la membrane exposée au bain électrolytique. Une fois l'électrodéposition terminée, la membrane est décollée de ce support.

La densité de pores de la membrane est d'environ  $10^8$  pores/ $\text{mm}^2$ . Pour chaque échantillon, on laisse donc approximativement  $10^8$  pores exposés pour l'électrodéposition. On peut penser que les nanofils vont croître dans tous les pores de la membrane. Or c'est loin d'être le cas. En effet, la membrane est



séchée avant l'électrodéposition et le montage sur la plaquette. Donc les pores ne contiennent pas d'eau. Pour qu'il y ait croissance de nanofils, il faut que la solution d'électrodéposition pénètre à l'intérieur des pores. Cependant, le processus de mouillage de la membrane est difficile, peut-être à cause de phénomènes de capillarités, et aussi parce qu'on utilise pas de surfactants pour améliorer la mouillabilité de la membrane, comme le font les fabricants de membrane poreuse en polycarbonate.

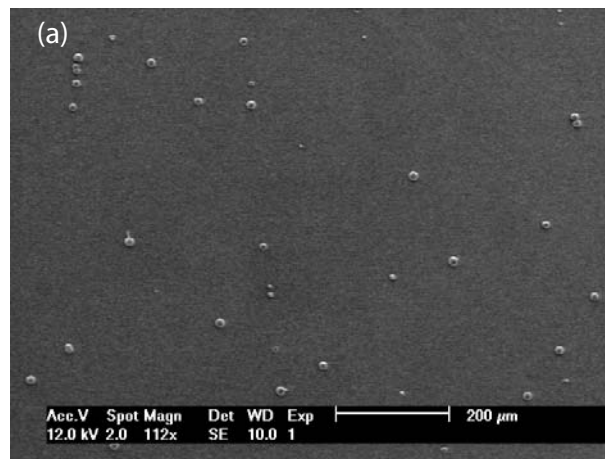


FIG. 3.10 – Image de microscopie électronique à balayage d'une membrane en alumine dans laquelle des nanofils de nickel ont été déposés jusqu'à la surface. Les "champignons" que l'on observe à la surface de la membrane sont les excroissances des nanofils de nickel.

Ainsi, quelles qu'en soient les raisons, le nombre de nanofils déposés à l'intérieur des pores de la membrane est très faible, comme le montre l'image 3.10. Sur la photo de cet échantillon, les champignons observés correspondent aux sommets de nanofils de nickel qu'on a laissé croître. En effet, lorsqu'un nanofil croît jusqu'à la surface de la membrane, il continue à croître en dehors de la membrane en formant un champignon. La densité de champignon de cet échantillon est de 60 champignons par  $\text{mm}^2$ , à comparer avec la densité des pores qui est de  $10 \cdot 10^8$  pores/ $\text{mm}^2$ . Néanmoins, cette méthode de comptage avec les photos SEM n'est pas très efficace, puisqu'on ne compte pas les fils arrivés près de la surface, mais qu'on ne voit pas.

A partir des courbes de la figure 3.9, il est possible de déterminer la masse de métal déposée dans la membrane. En effet, l'aire sous la courbe de déposition donne la charge totale déposée. Pour la courbe de déposition du cobalt de la figure 3.9b, le nombre total de charges déposées est  $0,463 \cdot 10^{-6}$  A/s ou C. Or durant la réduction des ions cobalt ou nickel, pour réduire une mole de métal, deux moles d'électrons sont nécessaires. Donc il faut 193000

C pour réduire une mole de cobalt. Avec  $0,463 \cdot 10^{-6}$  C, on a donc formé  $2,399 \cdot 10^{-12}$  mole de cobalt. La masse molaire du cobalt est 58,933 g/mole.  $1,414 \cdot 10^{-10}$  g de cobalt ont donc ainsi été déposés. On peut ainsi déterminer le volume de cobalt déposé. La masse volumique du cobalt est d'environ 8,84 g/cm<sup>3</sup>. On a donc déposé  $1,599 \cdot 10^{-8}$  mm<sup>-3</sup> de cobalt. Le volume d'un pore est d'environ  $7,5 \cdot 10^{-12}$  mm<sup>-3</sup>. On a donc rempli environ 2100 pores.

Pour la courbe de déposition du nickel, le nombre total de charges déposées est de  $4,41 \cdot 10^{-6}$ . Avec un calcul similaire au précédent, on détermine que le nombre de pores dans lequel on a déposé du nickel est d'environ 20000 pores. Ainsi, l'efficacité de l'électrodéposition dans les pores de ces membranes est très faible. Cela nous permet de contacter peu de nanotubes en parallèle, comparé au nombre de pores disponibles.

Si au préalable on trempe la plaquette supportant la membrane dans la solution d'électrodéposition, et l'on place le tout dans un bain à ultrasons pendant 30 min, les courants d'électrodéposition sont multipliés par 100 environ. En optimisant le mouillage des membranes, par exemple en utilisant différents types de surfactants, il doit être possible d'augmenter sensiblement le nombre de pores où l'on dépose du métal. Au cours de mon travail de thèse, j'ai au contraire cherché à diminuer ce nombre.

## 3.4 Croissance et caractérisation de nanotubes de carbone multi-parois

### 3.4.1 Principe de la déposition en phase vapeur

Lors d'une déposition en phase vapeur, des molécules de gaz, appelées précurseurs, sont transformées en une matière solide sur la surface d'un substrat. La CVD est un processus très versatile, utilisé pour déposer beaucoup de métaux, d'alliages, d'oxydes, de matériaux semi-conducteurs, mais aussi des nitrures, carbures, entre autres, et les nanotubes de carbone.

La croissance des nanotubes de carbone par CVD se fait par décomposition catalytique d'un gaz précurseur, généralement l'acétylène lorsqu'on veut faire croître des nanotubes de carbone multi-parois, ou du méthane lorsqu'on veut faire croître des nanotubes de carbone mono-paroi. La croissance de nanotubes de carbone multi-parois se fait à des températures avoisinant les 700 °C. Elle peut se produire à pression ambiante, sous un flux gazeux composé d'azote et d'acétylène, ou sous pression partielle (quelques millibars) d'acétylène.

Le catalyseur utilisé est généralement un métal de transition, comme le Nickel, le Fer ou le cobalt. Afin de faire croître des nanotubes de carbone

multi-parois de bonne qualité, une température de déposition comprise entre 630 °C et 720 °C est nécessaire [8]. Lorsque la déposition des nanotubes de carbone se fait sous un flux de mélange de gaz azote/ acétylène (80/20 ml.min<sup>-1</sup>), la température optimale de déposition est de 720 °C. Lorsque la déposition se fait sous une pression partielle d'acétylène, une bonne température de déposition pour les nanotubes se situe entre 630 °C et 650 °C. Nos échantillons étant constitués d'une membrane en alumine supportée par une plaquette en aluminium qui fond à 660 °C, nous avons décidé de faire croître les nanotubes à une température de 640 °C, sous une pression partielle d'acétylène.

Le four utilisé pour faire croître les nanotubes de carbone tout au long de ce travail de thèse a été installé par Christian Klinke, doctorant à l'Institut de Physique des Nanostructures. Il est constitué d'un tube en quartz de 3,5 cm de diamètre. Une pompe primaire permet d'atteindre un vide de 10<sup>-3</sup> mbar. J'ai bénéficié du travail de Christian pour adapter la croissance des nanotubes de carbone dans les pores d'une membrane en alumine.

La croissance des nanotubes se fait de manière très simple. On introduit les échantillons dans le tube en quartz, à une température de 640 °C. Puis on pompe à l'intérieur du tube, pour atteindre un vide primaire de 10<sup>-3</sup> mbar. On attend 10 min que l'échantillon et le four soient bien thermalisés. Tout en continuant à pomper, un flux d'acétylène gazeux est ensuite introduit, à une pression partielle de quelques millibars, pendant 5 min. La pression optimale d'acétylène à 640 °C, d'après les images par microscopie électronique à balayage des MWNT obtenus, a été déterminée à 20 mbar. Ensuite, on refait le vide dans le tube en quartz afin de purger le tube de l'acétylène. Le tube est ensuite ramené à pression ambiante en introduisant de l'azote. On sort l'échantillon, et on le laisse refroidir quelques minutes sous atmosphère d'azote.

### **3.4.2 Etat de l'art de la croissance des nanotubes de carbone dans les membranes**

La croissance de nanotubes de carbone dans les pores d'une membrane en alumine a été réalisée par d'autres groupes de recherche dès 1999 [98–105]. Dans la plupart de ces études, les échantillons sont exposés nettement plus longtemps (2 heures, en moyenne) au flux d'acétylène. Le carbone se décompose alors sur les parois de la membrane en alumine et forme alors une couche graphitique. Les nanotubules obtenues ont ainsi la même forme, le même diamètre et la même longueur que les pores de la membrane, comme le montre l'image de la figure 3.11. Les nanotubes de carbone obtenus sont observés

en dissolvant la membrane dans de la soude ou de l'acide phosphorique. Les images de microscopie électronique à balayage montrent alors des surfaces de nanotubules verticales et très bien organisées. Néanmoins ces nanotubules ne présentent pas de parois bien graphitiques, mais plutôt amorphes. Lorsque la croissance des nanotubes est faite par croissance catalytique sur les nanofils déposés au fond des pores de la membrane, on observe des nanotubes de carbone de diamètre inférieur à celui des pores de la membrane. Ces nanotubes ont les mêmes structures que les nanotubes déposés habituellement par CVD. Ils sont plus longs, et sortent des pores de la membrane en s'emmêlant les uns autour des autres, et forment ainsi des enchevêtrements de nanotubes comme le montre la figure 3.13. Pour former ces nanotubes, exposer la membrane à un flux d'acétylène pendant 5 min est suffisant.

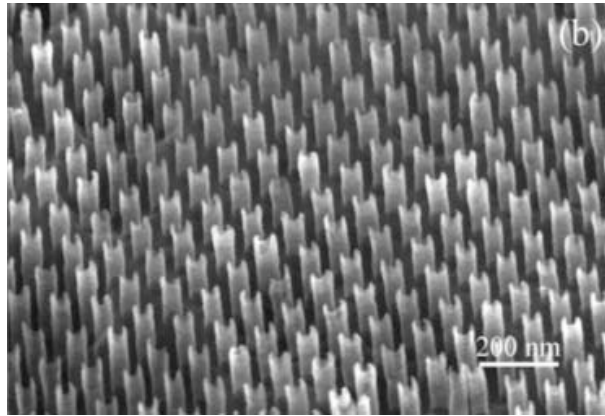


FIG. 3.11 – Image SEM d'un ensemble de nanotubules de carbone produit dans les pores d'une membrane en alumine par Papadopoulos *et al.*[98].

### 3.4.3 Croissance des nanotubes sur un substrat plan par CVD

La figure 3.12 présente des images SEM d'une croissance de nanotubes de carbone faite sur un substrat plan. Le catalyseur est du nickel électrodéposé pendant 100 s sur des plots conducteurs de  $5 \mu\text{m}$  de côté. La croissance des nanotubes a été faite sous une pression partielle de 20 mbars d'acétylène à  $640^\circ\text{C}$  pendant 5 min. ce sont les mêmes paramètres de croissance que lorsqu'on fait croître les nanotubes de carbone dans les membranes.

Ces images montrent que le nickel électrodéposé est un bon catalyseur pour la croissance des nanotubes, puisque sur chaque plot où se trouve du nickel électrodéposé, il y a eu croissance de nanotubes.

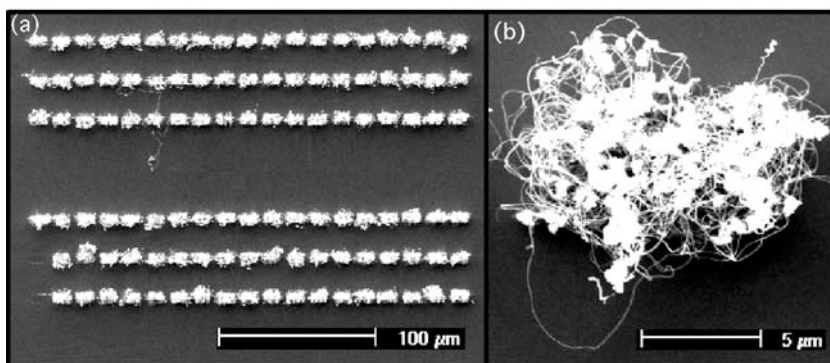


FIG. 3.12 – Images de microscopie SEM nanotubes de carbone que l'on a fait croître sur des surfaces de nickel électrodéposé pendant 100 s, et servant de catalyseur à la croissance des nanotubes de carbone. On observe une forte densité de nanotubes de carbone sur chaque plot.

### 3.4.4 Croissance des nanotubes dans les membranes poreuses en alumine

La figure 3.13 présente des images de microscopie à balayage de la surface des membranes après la croissance de nanotubes de carbone, pour différentes pressions d'acétylène. Lorsque la croissance se fait sous une pression inférieure à 3 mbar, on ne voit rien sur les images. Pour une pression de 5 mbar (fig. 3.13a), on observe difficilement des filaments d'un diamètre inférieur à 8 nm. Lorsque la pression partielle augmente, le diamètre des tubes augmente, et on observe de plus en plus de nanotubes. Bien sûr, cela n'est qu'une tendance. L'image b) représentant une croissance à 10 mbar montre des tubes de gros diamètres et peu homogènes. Par contre à 15 et 20 mbar (images c) et d)), on observe des membranes dont le diamètre des nanotubes est homogène. Nous avons remarqué que l'endroit où est placé l'échantillon dans le four est très important. On peut obtenir des croissances très différentes avec des membranes identiques, si l'échantillon n'est pas placé exactement au même endroit.

Néanmoins, de manière générale, une croissance des nanotubes de carbone sous une pression partielle de gaz de 15 mbar nous permet d'obtenir des nanotubes de carbone multiparois de diamètre homogène dans les membranes, d'environ 20 à 30 nm de diamètre comme le montrent l'image SEM de la figure 3.13c.

Nous avons vérifié que lorsqu'on ne dépose pas de cobalt ou de nickel dans les pores, aucun nanotube de carbone ne croît. De même, lorsqu'on trempe la membrane dans le bain électrolytique contenant les ions nickel ou cobalt,

on n'observe également pas de croissance de nanotubes de carbone.

### Croissance des nanotubes dans les membranes poreuses en alumine

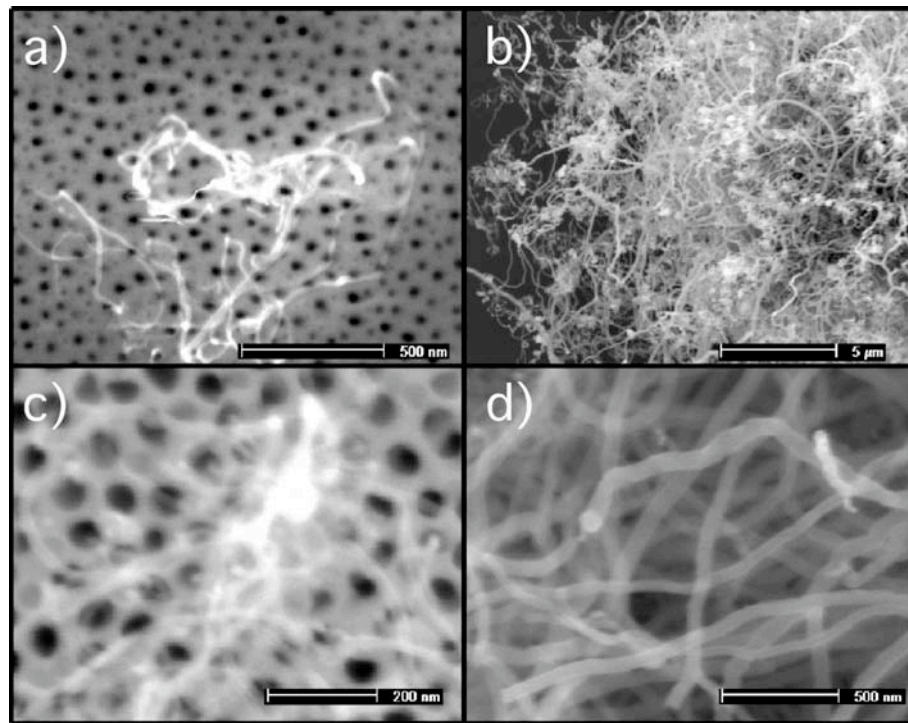


FIG. 3.13 – Images de microscopie à balayage de la surface de la membrane, après croissance des nanotubes de carbone multiparois. La croissance des nanotubes a été réalisée des pressions partielles d'acétylène de : a) 5 mbar, b) 10 mbar, c) 15 mbar et d) 20 mbar.

Les photographies de la figure 3.14 sont des images prises avec un microscope en transmission (TEM) de nanotubes de carbone affleurant à la surface de la membrane. On remarque la présence de coudes sur les nanotubes, ou de jonctions entre les nanotubes. On remarque sur ces images le canal central des MWNT, correspondant au nanotube de plus faible diamètre à l'intérieur du MWNT.

### Discussion sur le nombre de nanotubes de carbone contactés

La figure 3.15 présente différentes sortes d'échantillon. La photo (a) montre une membrane dans laquelle des nanofils de nickel ont été déposés, jusqu'à atteindre la surface et former des champignons métalliques. Pour l'échantillon

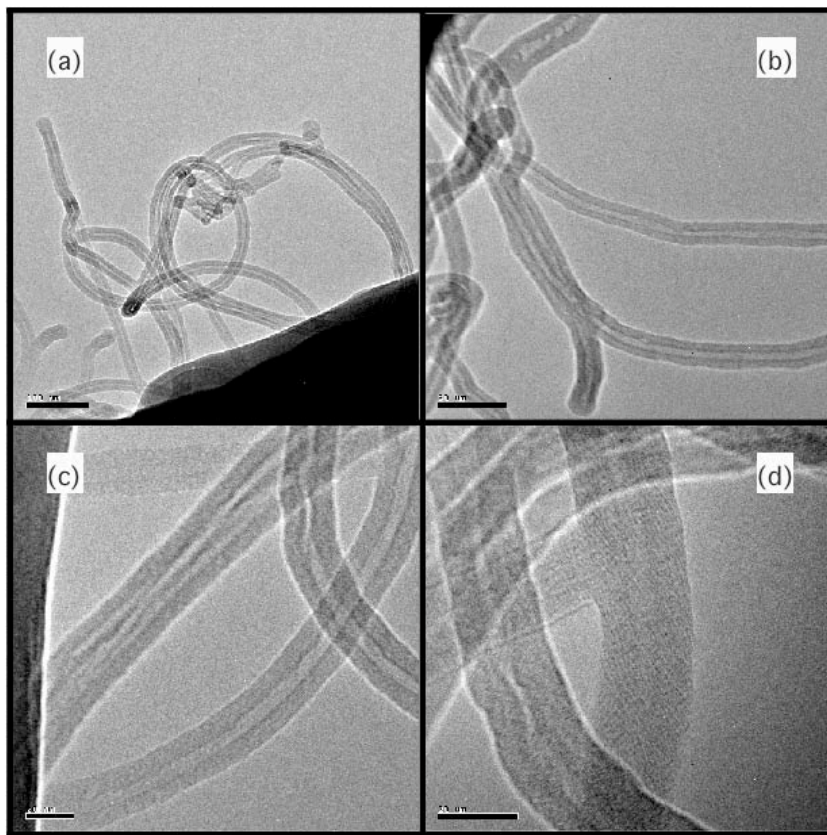


FIG. 3.14 – Images de microscopie en transmission (TEM) de nanotubes de carbone multi-parois, à différents grossissements. Les nanotubes affleurent de la surface de la membrane. La membrane n'a pas été dissoute. Le diamètre des tubes sur ces photos est de 23 nm.

de la photo (b), des nanofils de nickel de 700 nm de long ont été déposés, puis des MWNT ont été formés. La photo (c) montre un champignon de nickel de l'échantillon (a), après qu'on ait fait croître des nanotubes de carbone. Enfin, la photo (d) montre un échantillon préparé de manière similaire à l'échantillon (b), mais où la densité de nanotubes présents dans les enchevêtrements est nettement plus faible. En observant la photo (b), on peut penser que la densité des nanofils métalliques électrodéposés dans la membrane est très faible, par rapport à la densité de pores de la membrane. Ceci confirme les calculs effectués afin de déterminer la masse de métal déposé dans les pores de la membrane, à partir des courbes d'électrodéposition. Cependant, ce calcul montrait que le nombre de pores dans lequel on dépose des nanofils est de l'ordre de 20000 pores/mm<sup>2</sup>. La densité des enchevêtrements de nanotubes de carbone présents sur l'image est très inférieure, puisqu'elle est d'environ



60 enchevêtrements/mm<sup>2</sup> pour cet échantillon. Tous les échantillons observés au microscope ont montré des enchevêtrements de cette sorte, de faible densité. Ainsi, on peut penser également que les nanotubes de carbone ne croissent pas sur tous les nanofils de nickel déposés. Cela est peut-être au fait qu'il est nécessaire d'avoir un flux gazeux d'acétylène particulier pour observer une croissance de nanotubes de carbone, et que cela ne se produit de manière efficace que dans un nombre restreint de pores. La comparaison entre les deux échantillons (b) et (d) va aussi dans ce sens. En effet, pour des échantillons préparés de la même manière comme l'échantillon (b) et (d), on observe ces différences dans la croissance des nanotubes. Cela est du, je pense, au fait que les régimes thermiques, les flux de gaz sont mal contrôlés dans notre four de croissance des nanotubes.

En définitive, on compte environ 60 enchevêtrements de nanotubes par millimètre carré, donc par échantillon, ce qui est relativement faible, compte tenu de la grande densité de pores de la membrane.

### 3.5 Caractérisation des contacts de cobalt déposés sur la surface de la membrane

Nous avons caractérisé la structure cristallographique des couches de cobalt déposées par évaporation sur la surface de la membrane. En faisant varier la distance entre la cible et le substrat lors de l'évaporation du cobalt, nous avons réussi à obtenir deux couches de cobalt de qualité structurale différente.

La figure 3.16 présente les spectre de diffraction des rayons X (DRX) obtenus sur des couches de cobalt déposées avec des distances cible-substrat de 10 et 20 cm. Pour une distance cible-substrat de 10 cm, on n'observe qu'une seule phase de cobalt cubique sur les spectre DRX. Lorsque la distance d'évaporation est de 20 cm, on observe en majorité la présence de cobalt hexagonal, ainsi qu'un peu de cobalt cubique et fauté, et de phases amorphes. On observe très nettement cette différence de structure sur les mesures de magnétométrie présentées à la figure 3.16. Le champ magnétique est appliqué perpendiculairement (90°) au plan ou parallèlement (0°) au plan de la couche. La couche de cobalt cubique évaporée à d=10 cm mettent en évidence un axe d'anisotropie qui est hors du plan, comme cela est observé pour une couche monocristalline. Le cycle d'hystérèse des couches de cobalt évaporées à d=20 cm ne montre pas d'anisotropie de forme. Cela se comprend si les tailles des cristallites sont nettement plus petites que celles de la couche du cobalt cubique. La largeur des deux cycles donne l'anisotropie magnétocristalline,



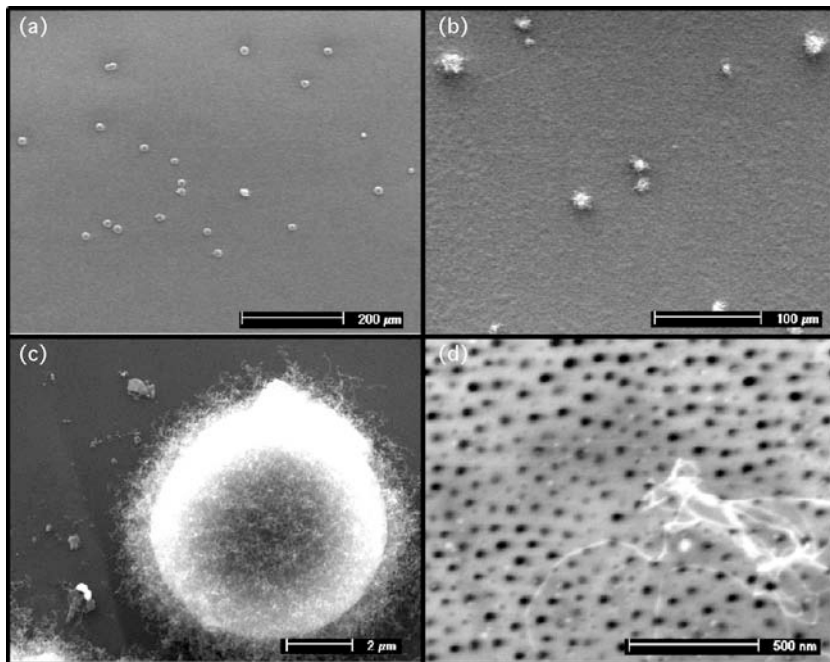


FIG. 3.15 – Images de microscopie à balayage (SEM) de la surface de la membrane de différents échantillons. (a) Les "champignons" que l'on peut voir sont le sommet de nanofils de nickel qui ont crû dans les pores de la membrane. (b) Enchevêtrements de nanotubes de carbone multi parois. Les nanofils de nickel déposés à l'intérieur de la membrane ont une longueur de 700 nm. (c) Croissance de nanotubes de carbone sur les champignons de nickel. (d) Nanotubes de carbone multi-parois, préparés de la même manière que l'échantillon (b).

moyennée sur l'orientation des différents cristallites.

La différence de qualité structurale de ces couches de cobalt sera exploitée pour interpréter les mesures des chapitres suivants.

### 3.6 Conclusion

Au cours de ce travail de thèse, la croissance de nanotubes de carbone multi-parois dans les pores d'une membrane en alumine a été développée et optimisée. Nous pouvons contacter électriquement des MWNT de 40 nm de diamètre, avec des longueurs variant de 0 à 1500 nm entre des contacts ferromagnétiques de nickel ou de cobalt. En moyenne, environ 60 enchevêtrements de MWNT par échantillons sont contactés

Cette méthode de fabrication simple et rapide nous a permis d'étudier

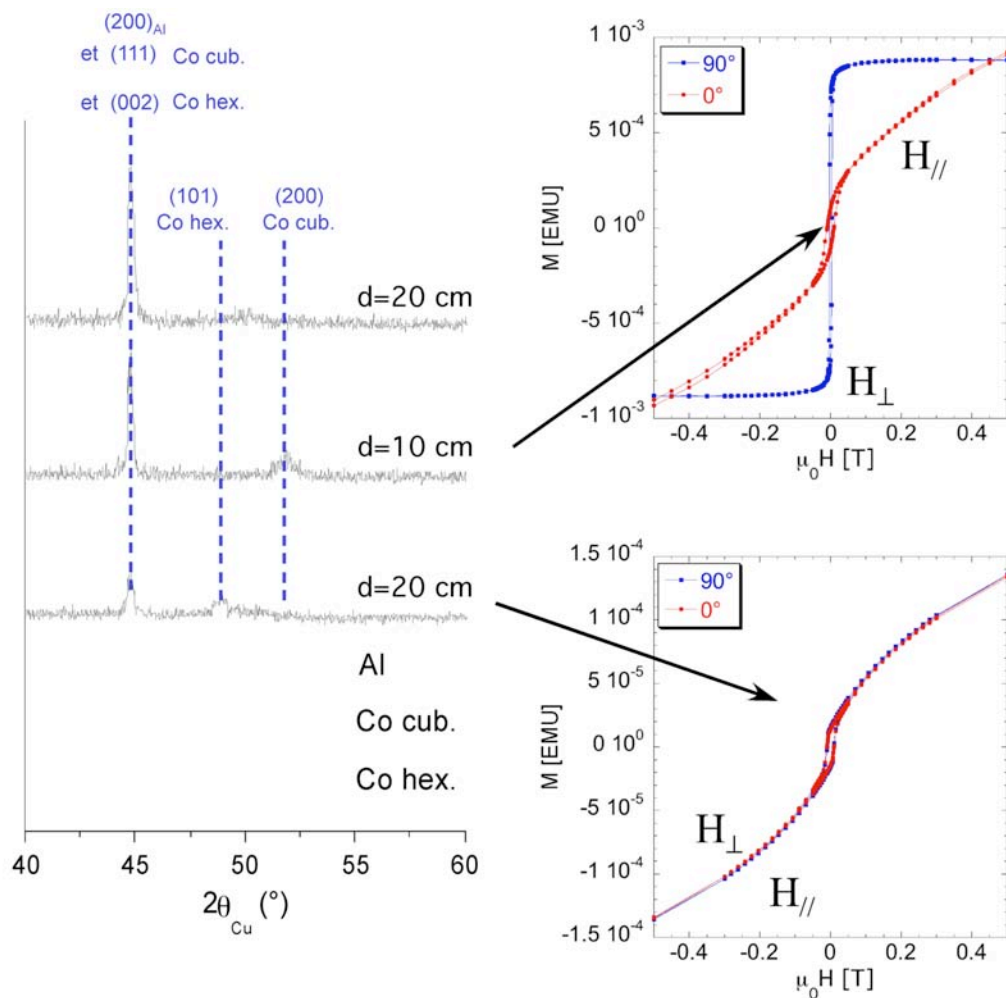


FIG. 3.16 – Spectres réalisés par diffraction des rayons X sur des couches de cobalt déposées sur des membranes en alumine vides. Deux couches de cobalt ont été déposées par évaporation avec une distance entre la cible et le substrat de 20 cm, une autre a été déposée avec une distance de 10 cm. L'épaisseur des couches est de 100 nm.

le transport électrique, et le transport dépendant du spin, sur plus d'une centaine d'échantillons.

# Chapitre 4

## Les nanotubes de carbone multi-parois – conducteurs mésoscopiques

### 4.1 Introduction

Pour mesurer le transport électrique dans les nanotubes de carbone, la majorité des groupes de recherches dépose 2, 3 ou 4 contacts par lithographie sur des fagots de nanotubes, ou sur des nanotubes individuels. Cette fabrication se fait la plupart du temps en salle blanche. Notre méthode pour contacter des nanotubes carbone multi-parois (**MWNT**, Multiwalled carbon nanotubes) présente des avantages par rapport à la fabrication par lithographie. Par exemple, lors des dépôts des contacts sur les nanotubes par lithographie, il reste souvent de la résine sur les nanotubes. Avec notre méthode, les MWNT sont contactés sans qu'il ne soit nécessaire de les isoler, de les manipuler, et donc risquer d'introduire des impuretés ou des défauts. La rapidité et la simplicité de fabrication nous ont permis de mesurer un grand nombre d'échantillons et ainsi de faire une étude statistique. De plus, l'argument utilisé par de nombreux groupes étudiant le transport dans des fagots de nanotubes peut être repris ici : ce sont les MWNT les plus conducteurs, ou ceux qui ont les plus faibles résistances de contact, qui conduisent tout le courant électrique, qui déterminent les caractéristiques électriques de l'échantillon. Tout se passe comme si on sélectionnait la meilleure structure pour la mesure, à l'intérieur de la membrane. Les problèmes relatifs aux contacts sera discuté au paragraphe 4.6.9.

Les premières caractérisations électriques ont été obtenues dès mars 2001, soit 4 mois après le début de la fabrication des échantillons dans les mem-

branes en alumine commerciales. Il a fallu encore environ 5 mois pour parfaire la fabrication des échantillons, et mettre au point la technique d'anodisation de l'aluminium, pour fabriquer nos propres membranes.

### 4.1.1 Caractéristiques des échantillons

La résistance des MWNT peut varier en fonction du diamètre du MWNT, de la nature des nanotubes qui forment le MWNT, du taux de défaut, des impuretés.... Il est possible mais ardu de tenter de quantifier ces caractéristiques à l'aide de la microscopie électronique. Mais il est impossible de caractériser par microscopie le MWNT qui transporte le courant électrique.

Les deux contacts sur le MWNT sont de nature différente. Le contact entre le MWNT et le nanofil ferromagnétique est très bon, puisque la nature de la liaison entre les deux matériaux est covalente. Cependant, à notre connaissance aucune expérience n'a été menée pour confirmer le caractère ohmique de ce contact.

Pour former l'autre contact électrique, une couche de Ni ou de Co est déposée par évaporation ou pulvérisation cathodique sur les MWNT. D'après les expériences reportées dans la littérature, cette manière de procéder, sans traitement spécial, donne toujours lieu à de fortes résistances de contact, donc à la création d'une barrière tunnel entre le MWNT et l'électrode de contact. On a donc une jonction tunnel entre les MWNT et le deuxième contact ferromagnétique. On verra dans la suite de ce chapitre que les mesures de magnéto-résistance non-dépendant du spin montrent que le transport électrique dans les MWNT est diffusif, c'est-à-dire que le libre-parcours moyen des électrons est inférieur ou égal au diamètre des MWNT. On peut donc penser que les MWNT étudiées sont fortement désordonnées, et qu'elles comportent des jonctions.

## 4.2 La théorie du blocage de Coulomb

Les mesures électriques présentées dans la suite de ce chapitre montrent que le transport électrique dans nos échantillons est dominé par les jonctions tunnel, que ce soient la jonction entre le contact supérieur et le MWNT, ou les jonctions présentes à l'intérieur du MWNT. On peut ainsi imaginer que nous mesurons des jonctions tunnel de très faible surface en série.

La théorie du blocage de Coulomb dans les nanostructures, développée pour étudier l'effet tunnel à un électron, peut nous aider à comprendre les mécanismes de transport dans nos échantillons. Le livre édité par Grabert et Devoret [10], détaille clairement tous les développements de cette théorie.

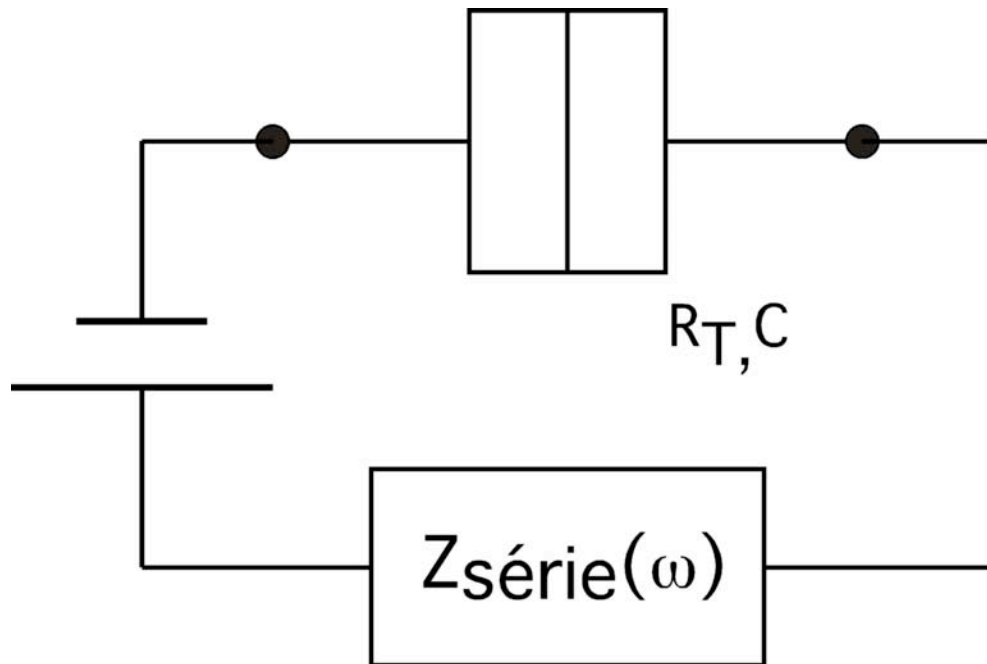


FIG. 4.1 – Modélisation simplifiée du circuit électrique constitué par une structure MF/MWNT/MF déposée dans les pores d’une membrane en alumine, et l’appareillage de mesure, dans la théorie du blocage de Coulomb. Si on se place dans le cadre de la théorie environnementale du blocage de Coulomb, on peut représenter les MWNT et les contacts comme une jonction, ou une série de jonctions. L’impédance  $Z(\omega)$  représente la réponse de l’environnement, qui est dominée par l’effet des contacts attachés à la jonction.

Pour comprendre le blocage de Coulomb, nous pouvons prendre l’exemple simple du saut tunnel d’un électron. Dans des électrodes métalliques, les électrons se déplacent en quasi-particules, c’est-à-dire des électrons seuls, entourés par un nuage de charges positives. C’est l’écrantage. Quand un électron veut traverser la barrière tunnel, il doit laisser ce nuage de charges positives dans l’électrode d’origine. Quand cet électron arrive dans la deuxième électrode, il attire un nouveau nuage de charges positives. Ainsi, le saut tunnel d’un électron de charge  $e$  de la capacité  $C$  de la jonction excite les modes de l’environnement électromagnétique. L’énergie de charge  $E_C$  qui en résulte, et l’échelle de temps sur laquelle elle persiste, conduit au blocage de Coulomb.

Dans la théorie du blocage de Coulomb, la situation est claire. L’échantillon est composé d’une jonction tunnel et de deux électrodes, non isolantes, mais non nécessairement métalliques. En outre, il est de taille suffisamment petite, et mesuré à suffisamment basse température pour être dans le régime

du blocage de Coulomb. Dans ce contexte, la limite où un des contacts est un liquide de Luttinger ne change pas fondamentalement, puisque l'impédance reste définie par le spectre des modes plasmons.

Dans cette théorie, le saut tunnel des électrons à travers les jonctions excite les modes électromagnétiques du circuit électrique. On peut ainsi modéliser le circuit électrique formé par nos échantillons et l'appareillage de mesure de la résistance par le schéma 4.1. Sur ce schéma, la capacité et la résistance tunnel de la jonction sont respectivement  $C$  et  $R_T$ . l'impédance  $Z(\omega)$  modélise la réponse de l'environnement.

Cette théorie du blocage de Coulomb a été adaptée par Sonin [106] dans le cas d'une jonction tunnel liée à une électrode métallique d'une part, et à un MWNT d'autre part, en modélisant le MWNT comme une ligne de transmission. Cette théorie est appelée le blocage de Coulomb environnemental. Egger et Gogolin [81, 107] et Mischenko *et al.* [108] ont adapté cette théorie pour modéliser le transport électrique dans des MWNT désordonnés. Egger et Gogolin ont appelé leur théorie le blocage de Coulomb intrinsèque aux MWNT.

Les théories du blocage de Coulomb environnementale et intrinsèque prédisent toutes les deux un comportement en loi de puissance de la conductance. Pour  $eV \ll k_B T$ , la conductance  $G$  s'exprime en fonction de  $T^\alpha$ , et pour  $eV \gg k_B T$ ,  $G$  s'exprime en fonction de  $V^\alpha$ , avec  $V$  la tension de polarisation,  $T$  la température, et  $k_B$  la constante de Boltzmann. Les théories d'Egger et Gogolin, et de Mischenko *et al.* prédisent également un comportement en loi exponentielle pour les basses énergies.

Cependant, la théorie du blocage de Coulomb appliquée à une jonction tunnel relié à une impédance d'environnement ohmique  $Z(\omega) = R$  prédit également un comportement en loi de puissance de la conductance  $\frac{dI}{dV} \sim V^{2/g}$ .

Nous nous sommes demandés si on peut observer une spécificité du nanotube par rapport à une vulgaire résistance. Nous n'avons pas trouvé de réponse claire dans la littérature pour l'instant.

Nous verrons dans la suite de ce chapitre que les mesures de conductance obtenues sur nos échantillons peuvent s'exprimer sous la forme de ces lois de puissance. On est donc capables de mesurer la limite pour les basses énergies du spectre d'excitation électromagnétique de nos échantillons.

### 4.2.1 Protocoles d'études

Ainsi, plutôt que de passer beaucoup de temps à essayer de caractériser des nanotubes par microscopie électronique, nous avons décidé de caractériser le transport électrique de nos échantillons.

Pour chaque échantillon, nous avons mesuré la résistance en fonction de la température. Nous avons également mesuré la tension en fonction du courant appliqué, avec une intensité de courant comprise entre  $-100 \mu\text{A}$  et  $+100 \mu\text{A}$ .

En différenciant ces caractéristiques courant-tension, nous avons déterminé la conductance  $G = \frac{dI}{dV}$  de l'échantillon en fonction de la tension  $V$ . Lorsque nous traçons les courbes  $G(V)$ , nous observons que la conductance de l'échantillon diminue lorsque la tension de polarisation diminue. Ce comportement est communément appelé Zero-Bias Anomaly (**ZBA**). Ce qui s'est montré particulièrement intéressant, c'est que cette ZBA présente une loi d'échelle pour plus de la moitié des échantillons. C'est-à-dire que la conductance  $G$  peut s'exprimer en loi de puissance de la tension  $V$  :  $G \sim V^\alpha$  pour  $eV \ll kT$ , et de la température  $T$  :  $G \sim T^\alpha$  pour  $eV \gg kT$ . Le coefficient  $\alpha$  est le même pour les deux approximations en loi de puissance. Les lois d'échelle observées sont toutes valables à des températures inférieures à 50 K pour tous les échantillons. Pour certains échantillons, les lois d'échelle sont vérifiées pour des températures pouvant aller jusqu'à 70 K. *Donc le comportement électrique de chaque échantillon, malgré le nombre important de paramètres, peut être exprimé en fonction d'un unique coefficient  $\alpha$ .* Nous avons ensuite essayé de corrélérer  $\alpha$  avec différents paramètres, tels que la résistance électrique ou la longueur des MWNT.

Nous nous sommes aussi intéressés à la magnétorésistance de l'échantillon à des valeurs de champ magnétique suffisamment fortes pour saturer les aimantations des contacts, afin d'étudier l'action d'un champ magnétique sur les porteurs de charge. Dans toute cette thèse, nous appelons ce type de magnétorésistance **MR-NSD** (magnétorésistance non-spin-dependent). Les mesures à bas courant AC, à l'Ecole Polytechnique, à Paris, sur 12 échantillons ont mis en évidence le comportement de type localisation faible de ces échantillons. Les mesures de magnétorésistance MR-NSD, dans le régime de conduction linéaire, ont montré que la résistance diminue lorsqu'on applique un champ magnétique perpendiculairement à l'axe des MWNT. Ces mesures ont pu être interprétées dans la théorie de la localisation faible. En ajustant ces mesures avec les formules théoriques, des longueurs de cohérence de phase variant entre 150 nm et 300 nm ont pu être déduites.

## Appareillage de mesure

Le transport électrique des échantillons a été étudié à des températures descendant jusqu'à 2 K. Le cryostat utilisé est celui d'un magnétomètre SQUID industriel de marque Quantum Design. Une bobine supraconductrice permet d'appliquer des champs magnétiques stables variant de 0 à 5 Tesla. Lors de la mesure de résistance de l'échantillon, la bobine supra est

découplée de son alimentation électrique. Le champ magnétique appliqué est donc très stable, et le bruit induit par la bobine négligeable. Le cryostat est protégé par une cage de Faraday, afin de l'isoler électriquement de l'extérieur.

La mesure de la résistance d'un échantillon se fait en mode galvanostatique. Un courant DC est appliqué dans l'échantillon, et le potentiel aux bornes de l'échantillon est mesuré avec un nanovoltmètre DC. Le courant minimum de mesure est de 5 nA. Le bruit sur une mesure de la résistance est donc la somme des bruits du nanovoltmètre et de la source de courant :  $\frac{\Delta R}{R} = \frac{\Delta I}{I} + \frac{\Delta V}{V}$ . Or nous cherchons également à mesurer la conductance dynamique de nos échantillons :  $\frac{dI}{dV}$ . Pour déterminer cette conductance, nous devons différencier les courbes I-V mesurées sur nos échantillons. Le bruit de cette mesure de conductance est donc doublé par rapport à une mesure de résistance normale.

Cet appareillage de mesure DC n'est donc pas optimal pour mesurer la conductance dynamique de nos échantillons. Cependant, au début de ce travail de thèse, nous ne pensions pas devoir faire ces mesures de conductance sur nos échantillons.

Des mesures ont également été faites à l'École Polytechnique, à Paris, au Laboratoire des Solides Irradiés. L'appareillage a été conçu dans le but de mesurer ces conductances, dans le cadre du travail de thèse de Jean-François Dayen. La conductance de l'échantillon est mesurée avec un siemensmètre LR700. Un courant DC est envoyé dans l'échantillon. On a donc de cette manière une mesure directe de la conductance. Le cryostat baignant dans l'hélium liquide, permet de descendre à des températures de 4 K, avec un champ magnétique maximum de 1,2 T. La bobine est en mode couplé.

## 4.3 Résistances électriques

### 4.3.1 Premières vérifications

La première étape a été de vérifier que la résistance électrique mesurée était bien celle de la structure désirée. Plusieurs petites expériences tests ont été faites. Lors de la phase d'anodisation de l'alumine, une couche d'oxyde peu épaisse (1,5  $\mu\text{m}$ ) est formée. On peut se demander si la couche d'oxyde est bien formée et si on n'a pas de court-circuits entre l'aluminium et la couche métallique déposée à la surface de la membrane. Pour vérifier cela des couches d'or, de nickel et de cobalt ont été déposées sur des membranes en alumine vides. Aucune résistance électrique n'a alors été mesurée sur de tels échantillons. Cela prouve que la couche d'oxyde ne comporte pas de courts-circuits. De plus, beaucoup d'échantillons fabriqués (environ 5 sur 8)



ont montré une résistance infinie. On peut également se demander s'il est possible de mesurer une résistance électrique d'une structure différente de celle désirée (nanofils magnétique + MWNT + couche magnétique). Des échantillons avec tentative de croissance de nanotubes sans dépôt de nanofils catalyseurs ont été fabriqués. Des échantillons où la membrane a été trempée dans le bain d'électrodéposition, mais sans électrodeposer de nanofils ont également été produits. Tous ces échantillons n'ont montré aucune résistance électrique mesurable.

### 4.3.2 Résistance électrique des échantillons

Plus de 700 échantillons dans les membranes en alumine "maison" ont été produits. Environ deux échantillons sur sept ont présenté un contact intéressant pour la mesure. Néanmoins, tous les échantillons n'ont pas été mesurés, faute de temps. Cette méthode de fabrication présente donc un taux de réussite assez faible. Cet inconvénient est compensé par le fait qu'il est possible de produire huit échantillons en deux jours.

Nous avons mesuré ainsi 108 échantillons, sur environ 700 produits. 73 de ces échantillons présentaient des contacts au nickel, et 35 des contacts au cobalt. Les caractéristiques électriques des échantillons varient fortement d'un échantillon à l'autre. Par exemple, nous avons observé une grande disparité des valeurs de résistance, comme le montrent les histogrammes des résistances présentés à la figure 4.2.

### 4.3.3 Grande dispersion des valeurs des résistances

L'histogramme 4.2 montre la répartition des résistances à 2 K pour tous les échantillons mesurés, pour l'histogramme a), et à 300 K pour l'histogramme b). D'emblée, on remarque que la répartition des valeurs des résistances n'est pas la même entre 2 K et 300 K. Est-ce là un effet de distribution, causé par un nombre important de MWNT contactés en parallèle ? Cela pourrait expliquer pourquoi on change de circuit électrique entre 300 K et 2 K. La suite de ce chapitre apporte une réponse à cette question.

A 2 K, les valeurs des résistances varient de quelques centaines d'Ohm à 15 M $\Omega$ . Les échantillons dont les résistances sont inférieures à 1 k $\Omega$  correspondent tous à des échantillons dont la longueur de MWNT est inférieure à 300 nm. On constate que 54% des échantillons contactés au nickel et 29% des échantillons contactés au cobalt ont une résistance inférieure à 30 k $\Omega$ . Pour des résistances supérieures à 100 k $\Omega$ , on compte 28,5% des échantillons contactés au nickel, et 55% des échantillons contactés au cobalt. On remarque ainsi que les échantillons contactés au cobalt présentent en moyenne des

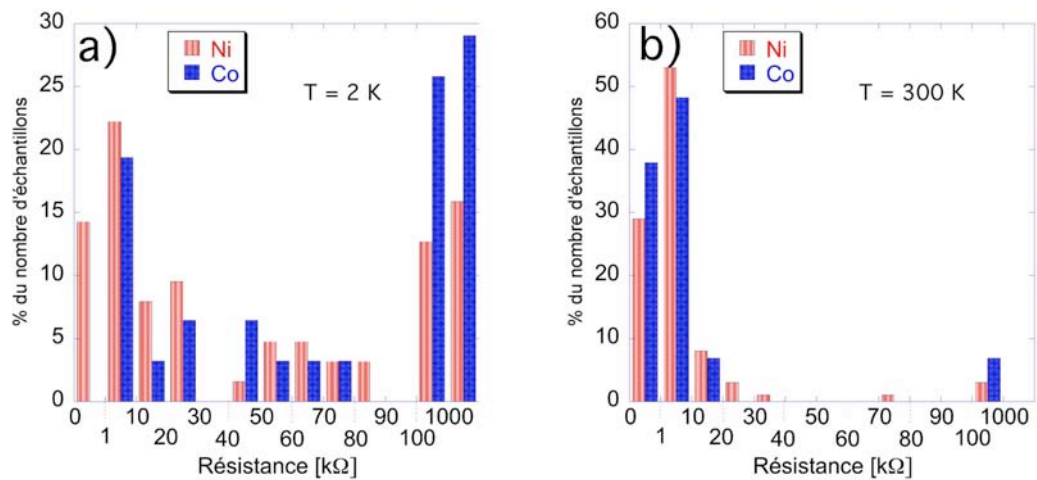


FIG. 4.2 – Histogrammes, en pourcentage du nombre d'échantillons, de la résistance des échantillons contactés au nickel et au cobalt, en fonction de leur résistance électrique à 2 K pour l'histogramme a), et à 300 K pour l'histogramme b).

valeurs de résistance nettement plus élevées. Les échantillons contactés au cobalt sont donc en général plus résistifs que les échantillons contactés au nickel. Cela tient sans doute aux modes de dépôt du nickel et du cobalt. Le nickel est déposé par pulvérisation cathodique, les atomes de nickel qui arrivent sur la surface ont plus d'énergie pour se lier aux MWNT que les atomes de cobalt évaporés. Nous ne sommes pas parvenus à déposer le cobalt avec notre bâti de pulvérisation cathodique.

#### 4.3.4 La résistance des échantillons dépend-elle de la longueur des MWNT ?

Les histogrammes de la figure 4.2 mettent donc en évidence une grande dispersion des valeurs des résistances des échantillons. La question qui en découle est : peut-on identifier les différentes contributions à la résistance, telles que la résistance des contacts, la résistance du MWNT, l'effet des impuretés ou la longueur des MWNT ?

La figure 4.3 présente les résistances des échantillons contactés au nickel en fonction de la longueur de MWNT contactée, à 2 K et 300 K. Sur les figures a) et b), on ne peut pas distinguer de relation claire entre la résistance et la longueur des MWNT. Donc les dispersions ne viennent pas de la longueur des MWNT. Proviennent-elles du MWNT ?

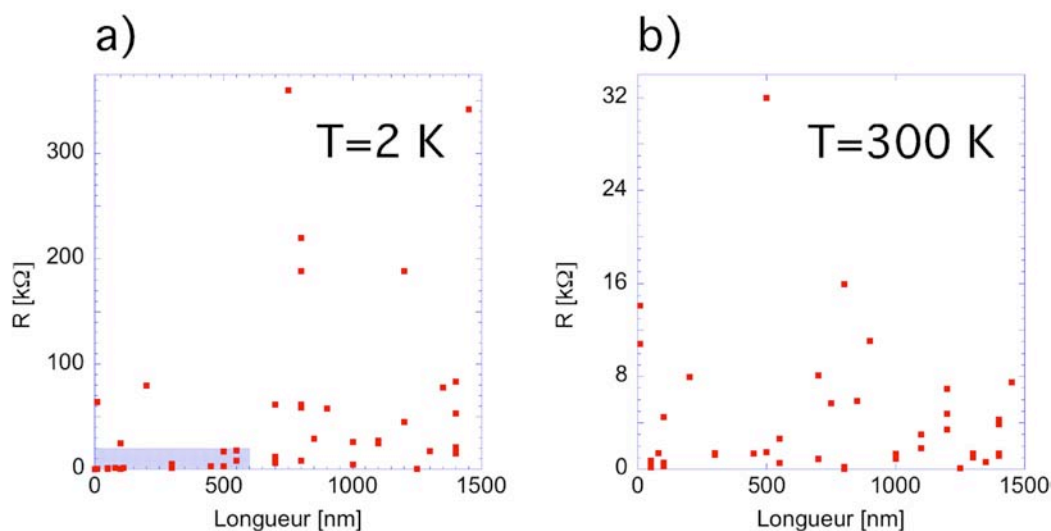


FIG. 4.3 – Résistance en fonction de la longueur de MWNT entre les contacts, pour les échantillons contactés au Ni, à T=2 K pour la figure a) et 300 K pour la figure b). Onze échantillons dont la résistance est supérieure à 375 kΩ ne se trouvent pas sur la figure a), et trois dont la résistance est supérieure à 34 kΩ se situent en-dehors de la figure b).

## 4.4 Caractéristiques courant-tension

Afin de présenter en détail les mesures électriques de ces échantillons, les mesures de quatre échantillons typiques sont présentées dans la suite de ce chapitre. Les échantillons A et B sont contactés au nickel, les échantillons C et D sont contactés au cobalt. Les caractéristiques de ces échantillons sont reportées dans le tableau 4.1.

| Echantillon | Nature du contact | Longueur des MWNT | Résistance en kΩ |       | $\beta = \frac{R(2K)}{R(300K)}$ |
|-------------|-------------------|-------------------|------------------|-------|---------------------------------|
|             |                   |                   | 2 K              | 300 K |                                 |
| A           | Nickel            | 300 nm            | 1,33             | 1,23  | 1,08                            |
| B           | Nickel            | 1000 nm           | 31,17            | 1,34  | 23,3                            |
| C           | Cobalt            | 700 nm            | 20,17            | 3,45  | 5,8                             |
| D           | Cobalt            | 700 nm            | 829              | 0,7   | 1184                            |

TAB. 4.1 – Caractéristiques des échantillons A, B, C et D.

La figure 4.4 montre des caractéristiques courant-tension obtenues pour les quatre échantillons A, B, C et D, dont les caractéristiques sont présentées au tableau 4.1. Ces profils typiques seront décrits dans le paragraphe 4.6, après avoir introduit les paramètres d'échelle. Sur tous ces graphes, on

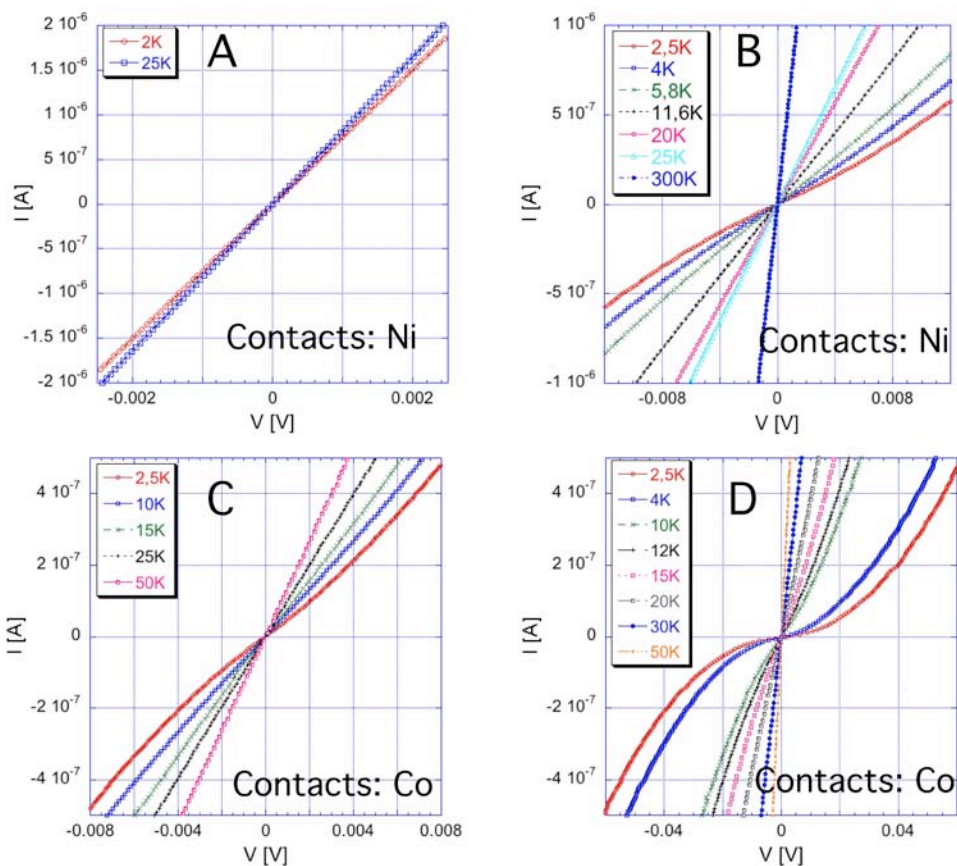


FIG. 4.4 – Caractéristiques courant-tension pour quatre échantillons A, B, C et D à différentes températures. Les caractéristiques de ces échantillons sont résumées dans le tableau 4.1. Les échantillons A et B sont contactés au nickel, les échantillons C et D sont contactés au cobalt. Les échantillons C et D ont la même longueur de MWNT, cependant la nature du contact de cobalt est différente. En effet, pour l'échantillon C, les spectres de diffraction par rayons X sur la couche de cobalt montrent que la celle-ci est bien cristallisée et ne contient qu'une seule phase : Co cubique. Pour l'échantillon D, les spectres DRX montrent que la couche de cobalt contient des phases amorphes, hexagonale et cubique. La qualité structurale de cette couche est donc beaucoup moins bonne (voir le paragraphe 3.5).

observe deux régimes de conductivité. La résistance de l'échantillon dépend donc du courant appliqué. Pour des valeurs de tension faibles, la caractéristique courant-tension est linéaire. Dans ce régime linéaire, la pente de la caractéristique I-V est constante et égale à la résistance de l'échantillon dans ce régime linéaire. Sauf indication, les valeurs des résistances mentionnées

dans ce travail de thèse sont déterminées dans ce régime. Pour des valeurs de tension plus fortes, la pente s'infléchit, et la résistance de l'échantillon diminue progressivement. La résistance de l'échantillon dans ce régime non-linéaire est alors déterminée en déterminant la différentielle  $\frac{dV}{dI}$  en ce point. Lorsque la température diminue, la zone où la caractéristique courant tension est linéaire se rétrécit.

#### 4.4.1 Echantillon A

Ces quatre échantillons présentent les comportements typiques observés avec nos échantillons. L'échantillon **A**, contacté au nickel est peu résistif : 1,33 k $\Omega$  à 2 K. La longueur de nanotube entre les contacts est de 300 nm. On remarque ainsi que la caractéristique courant-tension de cet échantillon est quasiment linéaire. Il faut tracer la courbe  $G = \frac{dI}{dV}$  en fonction de V (voir la figure 4.12) pour remarquer le très faible comportement non-linéaire.

#### 4.4.2 Echantillons B et C

L'échantillon **B** a une résistance de 25,9 k $\Omega$  à 2,5 K, pour une longueur de 1  $\mu\text{m}$  entre les contacts de nickel. On remarque que la zone linéaire des caractéristiques I-V à différentes températures est réduite lorsque la température diminue.

Tous les échantillons contactés au nickel mesurés présentent des caractéristiques courant-tension dont l'extension de la zone linéaire varie entre les deux extrêmes des échantillons **A** et **B**.

La caractéristique courant-tension de l'échantillon **C** est très similaire à celle de l'échantillon **B**.

#### 4.4.3 Echantillon D

La résistance de l'échantillon **D** est de 829 k $\Omega$  à 2,5 K. On remarque qu'à basse température la conductance de l'échantillon est fortement réduite pour les basses tensions. Cette diminution de la conductance est détaillée dans le paragraphe 4.6. Le rapport  $\frac{R(2K)}{R(300K)}$  est très élevé : 1184. Sur cet échantillon a été déposé une couche de cobalt d'une qualité structurale différente de celle de l'échantillon **C** : lors de l'évaporation, la distance cible-substrat a été augmentée. La couche mince de 100 nm d'épaisseur de cobalt ainsi formée n'est pas homogène et présente un mélange de phases cubiques, hexagonales et amorphes. La couche de cobalt de l'échantillon **C** ne présente qu'une phase cubique. Ainsi, on peut émettre l'hypothèse que la forte diminution de la conductance, ainsi que le rapport  $\beta$  élevé sont ici principalement dus à la

qualité du contact supérieur. La zone linéaire est quasiment supprimée ici à basse température.

#### 4.4.4 Comparaison de ces courbes I-V avec celles de Zhao *et al.*

Lorsqu'on compare ces caractéristiques courant-tension à celles mesurées par Zhao *et al.* [87, 88] mesurées sur des MWNT de 200 nm de long entre des contacts au cobalt, on remarque quelques différences. Ainsi, pour les deux échantillons présentés par Zhao *et al.*, on observe également une forte suppression de la conductance pour des tensions faibles. Cependant, quand la tension augmente, la conductivité augmente et leurs caractéristiques courant-tension sont alors linéaires. Une saturation de la quantité  $V - IdI/dV$  est alors observée, qui est due à la linéarité de leur courbes I-V à tension élevée. Sur les mesures présentées à la figure 4.4, et pour tous les autres échantillons que nous avons mesurés, une telle saturation n'est jamais observée.

Cette différence de comportement est probablement due à la nature des MWNT. En effet, les nanotubes de Zhao *et al.*, sont préparés par décharge à arc électrique, puis mis en suspension par ultras-sons dans une solution d'éthanol. Notre méthode permet de contacter des nanotubes de carbone directement après la croissance, sans autre traitement, ni risque de dopage des nanotubes. Poncharal *et al.* utilisent cet argument pour expliquer pourquoi le transport dans leurs MWNT est de type balistique à température ambiante [60], contrairement à toutes les autres études publiées.

### 4.5 Dépendance de la résistance en température

La figure 4.6 présente les courbes de résistance en fonction de la température pour les quatre échantillons A, B, C et D mentionnés au paragraphe précédent. Ce sont les quatre profils typiques observés sur tous nos échantillons. Globalement, la résistance des échantillons augmente lorsque la température diminue. L'augmentation de la résistance de l'échantillon lorsque la température diminue peut être un indicateur de la présence de défauts, d'impuretés ou de jonctions dans le MWNT, ou encore de la nature de la jonction entre les MWNT et les électrodes de contact.

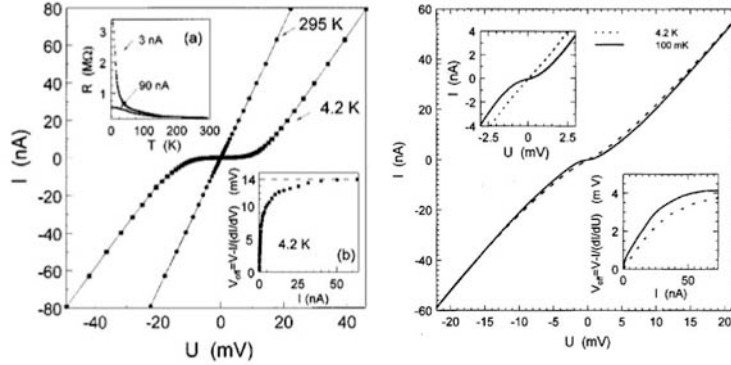


FIG. 4.5 – D’après Zhao *et al.* [87, 88]. Caractéristiques courant-tension de deux échantillons de MWNT contactés au cobalt. A 4,2 K, on observe une forte suppression de la conductance pour des tensions faibles. L’inset (a) montre une courbe de la résistance de l’échantillon en fonction de la température. L’inset (b) montre la quantité  $V_{offset} = V - I \frac{dI}{dV}$  en fonction du courant appliqué.

#### 4.5.1 Echantillon A

L’échantillon A, dont la longueur de MWNT est de 300 nm entre des contacts de nickel, a un comportement un peu atypique pour un échantillon MWNT. La résistance électrique montre d’abord un comportement métallique entre 300 K et 200 K, c’est-à-dire que la résistance décroît linéairement dans cet intervalle de température. Puis la courbe s’infléchit, et la résistance s’accroît ensuite pour des températures inférieures à 100 K.

Nous avons mesuré sept échantillons présentant un comportement similaire, avec une longueur de MWNT variant de 0 nm à 300 nm entre les contacts de nickel. Des MWNT de 0 nm de longueur, cela veut dire que les nanofils ont été déposés sur toute la longueur du pore, puis des MWNT ont été formés, et enfin un deuxième contact ferromagnétique a été déposé à la surface de la membrane. On mesure donc deux couches ferromagnétiques séparées par une jonction de carbone mal définie.

Si on suppose que la résistance d’un MWNT augmente lorsque sa longueur augmente, alors pour des MWNT courts, la résistance du MWNT est du même ordre de grandeur que la résistance du nanofil métallique, pour des températures suffisamment élevées. Puis, lorsque la température décroît, la résistance du MWNT augmente et devient prédominante.

Pour des MWNT dont la longueur est inférieure à 300 nm, nous pouvons montrer que la température à laquelle se produit l’inversion de la tendance dépend de la longueur de MWNT. La figure 4.8 montre cette relation entre

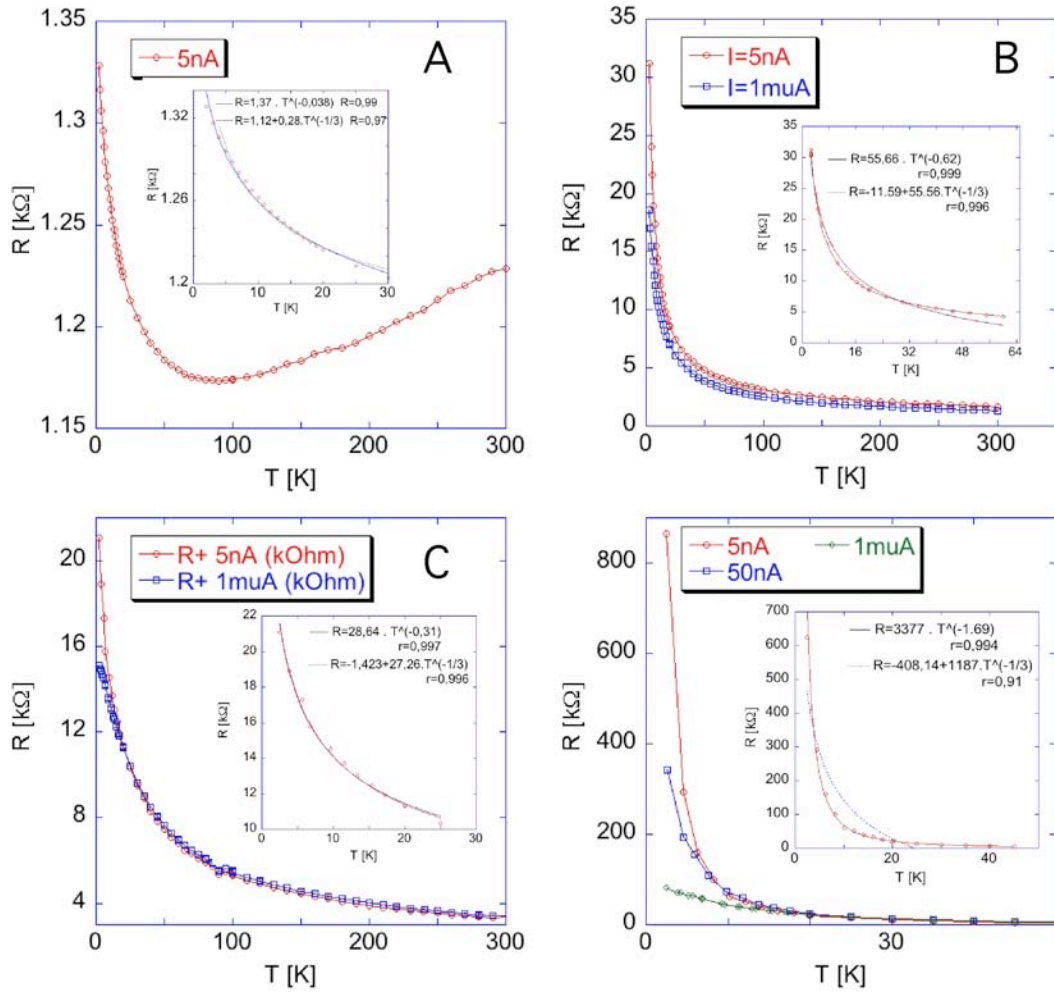


FIG. 4.6 – Résistance en fonction de la température pour les échantillons A, B, C et D présentés au tableau 4.1. Les graphes insérés montrent les ajustements en loi de puissance  $R = C \cdot T^{-\alpha}$ , et l'ajustement  $R = A + B \cdot T^{-1/3}$ , prédit dans le cadre de la localisation faible 1D.

la température de transition et la longueur des MWNT. On peut ainsi penser que pour les MWNT d'une longueur inférieure à 300 nm, une partie de la résistance due aux interactions électron-électron dans le MWNT est écrantée à des températures nettement inférieures à celles des MWNT plus longs.

Un tel comportement a été reporté sur des fagots de SWNT. A notre connaissance, un comportement similaire sur des MWNT n'a été reporté qu'une seule fois dans la littérature, par Liu *et al.* [64], sur des MWNT individuels dopés au bore. Ils ont mesuré la résistance de leurs MWNT dopés au bore avec 4 électrodes Ti/Au séparées chacune de 250 nm. Leurs résul-



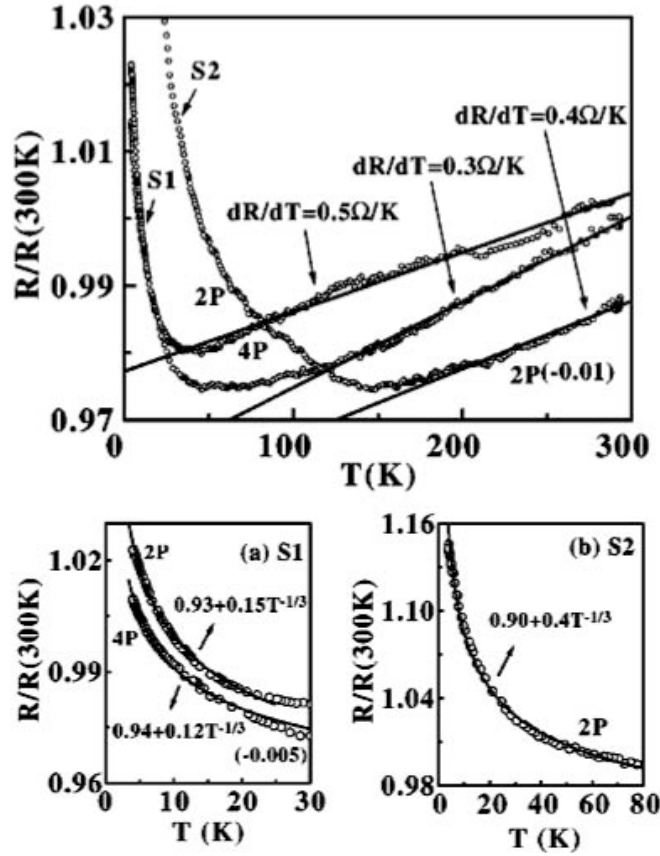


FIG. 4.7 – D’après Liu *et al.* [64]. Dépendance du rapport  $\frac{R(T)}{R(300K)}$  pour deux échantillons de MWNT dopés au bore. Les deux graphes au-dessous sont des ajustements selon la théorie de la localisation faible.

tats sont montrés à la figure 4.7. Cependant, les courbes de Liu *et al.*, bien que très similaires aux nôtres, ont un comportement quelque peu différent. Ces courbes s’expriment le mieux par une loi découlant de la théorie de la localisation faible en une dimension :  $R(T) = A + B \cdot T^{-1/3}$ , plutôt que par une loi de puissance :  $R(T) = C \cdot T^{-\alpha}$ . Dans notre cas, les courbes  $R(T)$  pour une majorité d’échantillons s’expriment mieux par une loi de puissance. Pour tous les autres échantillons que nous avons mesurés, nous n’avons pas observé de comportement en  $R(T) = A + B \cdot T^{-1/3}$ . L’interprétation de Liu *et al.* dans le cadre de la théorie de la localisation faible est confirmée par les mesures de magnétorésistance, avec un champ magnétique appliqué perpendiculairement à l’axe du tube. Leurs mesures montrent une magnétorésistance négative, c’est-à-dire que la résistance de l’échantillon décroît lorsque l’amplitude du champ magnétique appliqué augmente. Une loi issue

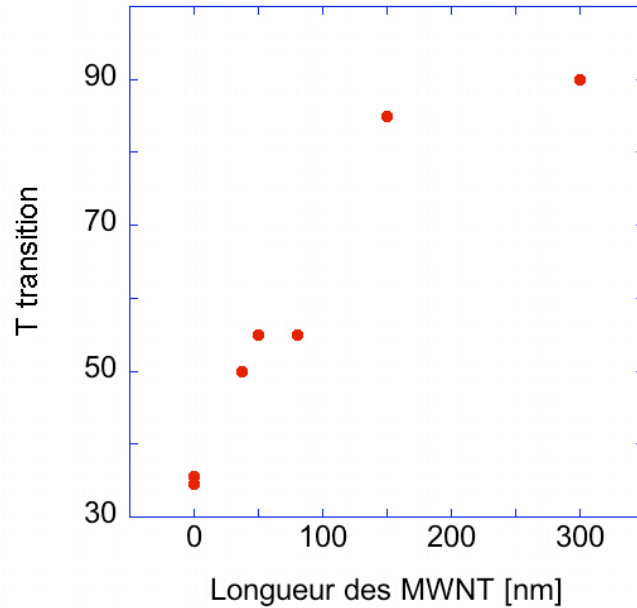


FIG. 4.8 – Température à laquelle la courbe  $R(T)$  s’infléchit, pour les MWNT dont la longueur est inférieure à 300 nm. On observe que cette température augmente, lorsque la longueur des MWNT augmente.

de la théorie de la localisation faible en une dimension exprime clairement leurs résultats.

Dans notre cas, la résistance en fonction de la température ne présente pas le même comportement  $R(T) = A + B \cdot T^{-1/3}$ . La résistance des échantillons s’exprime en loi de puissance de la température. Ce comportement en loi de puissance des courbes  $R(T)$  ne peut pas être expliqué par la théorie de la localisation faible. Néanmoins, comme nous le verrons au paragraphe 4.7, les 12 échantillons sur lesquels la MR-NSD a été mesurée montre des magnéto-résistance négatives, et qui peuvent être bien ajustées avec des lois issues de la théorie de la localisation faible en une dimension.

#### 4.5.2 Echantillons B et C

Les échantillons B et C présentent un comportement typique pour les MWNT mesurés dont la longueur varie de 300 nm à 1400 nm entre des contacts de nickel ou de cobalt. Pour l’échantillon B, la résistance croît d’un facteur  $\frac{R(2K)}{R(300K)} = 24$  lorsque la température diminue, de 1,3 k $\Omega$  à 300 K, à 31,3 k $\Omega$  à 2,5 K. Cet accroissement de la résistance se fait majoritairement à des températures inférieures à 50 K, car à 50 K, la résistance est de 4,8

k $\Omega$ . Pour l'échantillon C, la résistance croît d'un facteur  $\frac{R(2K)}{R(300K)} = 6$  environ. Le comportement de résistance en fonction de la température est le mieux exprimé par une loi de puissance, avec un coefficient de puissance de 0,6 pour l'échantillon B, et de 0,31 pour l'échantillon C.

Une augmentation d'un facteur 6 pour l'échantillon C est relativement faible, si l'on tient en compte que l'on a des résistances de contacts de type tunnel sur les MWNT. En effet, Schönenberger *et al.* [63] annoncent une augmentation d'un facteur 3, avec une mesure quatre points pour un MWNT de 350 nm de long entre les contacts, donc en mesurant la résistance intrinsèque de leur MWNT.

### 4.5.3 Echantillon D

L'échantillon D voit sa résistance passer de 370  $\Omega$  à 300 K à 865 k $\Omega$  à 2,5 K, ce qui représente un accroissement de la résistance d'un facteur 2330. Cet accroissement est très élevé. La résistance de cet échantillon à 50 K est de 6 k $\Omega$ . L'accroissement se fait donc majoritairement à des températures inférieures à 50 K. Les échantillons C et D présentent la même longueur de MWNT entre les contacts. La seule différence notable entre ces deux échantillons est la nature du contact au cobalt. La couche de cobalt déposée à la surface de l'échantillon D présente un mélange de phases amorphes, hexagonales et cubiques. Ainsi, on peut penser que la jonction entre le MWNT et cette couche de cobalt est très mauvaise. Le rapport  $\frac{R(2K)}{R(300K)}$  très élevé est donc essentiellement dû à la mauvaise qualité de la jonction.

### 4.5.4 Conclusion

Nous voyons donc globalement que la résistance des échantillons augmente lorsque la température diminue. L'augmentation est plus forte à des températures inférieures à 50 K. On a donc deux régimes de transport différents pour  $T < 50$  K et  $T > 50$  K. Nous pouvons ainsi définir le paramètre :  $\eta = \frac{50K}{300K}$  pour caractériser le transport dans ce régime des températures  $T > 50$  K. Le profil à basse température  $\frac{2K}{50K}$  sera décrit dans la loi d'échelle exposée au paragraphe suivant.

## 4.6 Mesures de spectroscopie tunnel

Le comportement décrit dans la suite de ce paragraphe concerne le transport à des températures inférieures à 50 K.

### 4.6.1 La Zero-Bias-Anomaly

Nous avons systématiquement observé sur nos échantillons qu'à basse température la conductance diminue lorsque la tension de polarisation diminue. Ce phénomène, appelé "zero-bias anomaly" (**ZBA**), est observé dans les jonctions tunnel [37], des jonctions métalliques nanométriques [84], et les nanotubes de carbone.

La figure 4.9 montre la ZBA de l'échantillon L, dont la longueur de MWNT entre les contacts de nickel est de 700 nm, en fonction de la température. La résistance électrique de cet échantillon à 2 K est 6,2 k $\Omega$ , et 1k $\Omega$  à 300 K.

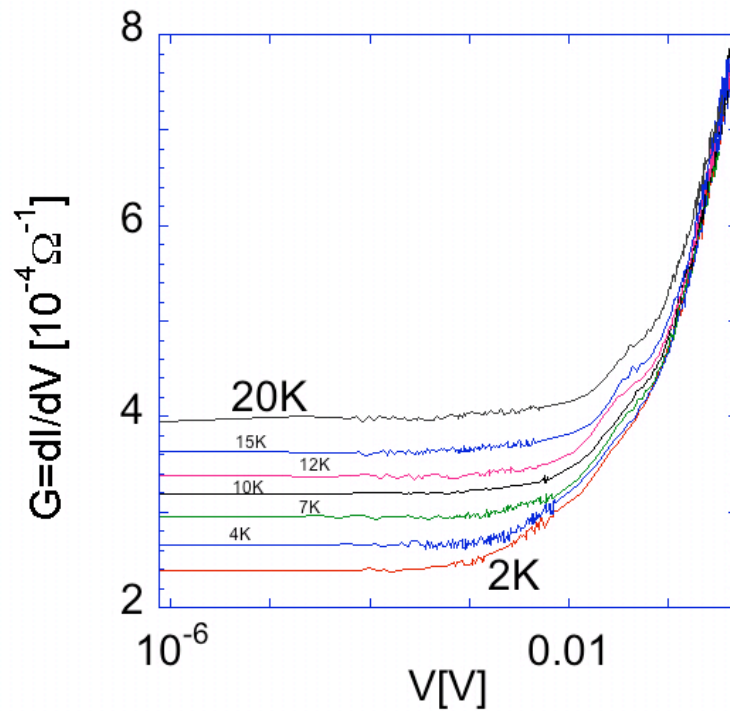


FIG. 4.9 – Conductance en fonction de la tension de polarisation sur une échelle logarithmique pour l'échantillon L, contacté au nickel, dont la longueur des MWNT entre les contacts est 700 nm, à différentes températures. On observe la Zero-Bias Anomaly : la conductance diminue lorsque la tension de polarisation diminue.

## 4.6.2 Lois d'échelle de la Zero-Bias-Anomaly

Pour les nanotubes de carbone, cette ZBA présente des lois d'échelle. En effet, la figure 4.10, pour le même échantillon L que celui de la figure 4.9 montre la conductance à tension de polarisation nulle, en fonction de la température, sur une échelle logarithmique. On remarque ainsi que  $G(V = 0) \sim T^\alpha$ , avec un coefficient  $\alpha = 0,23$ .

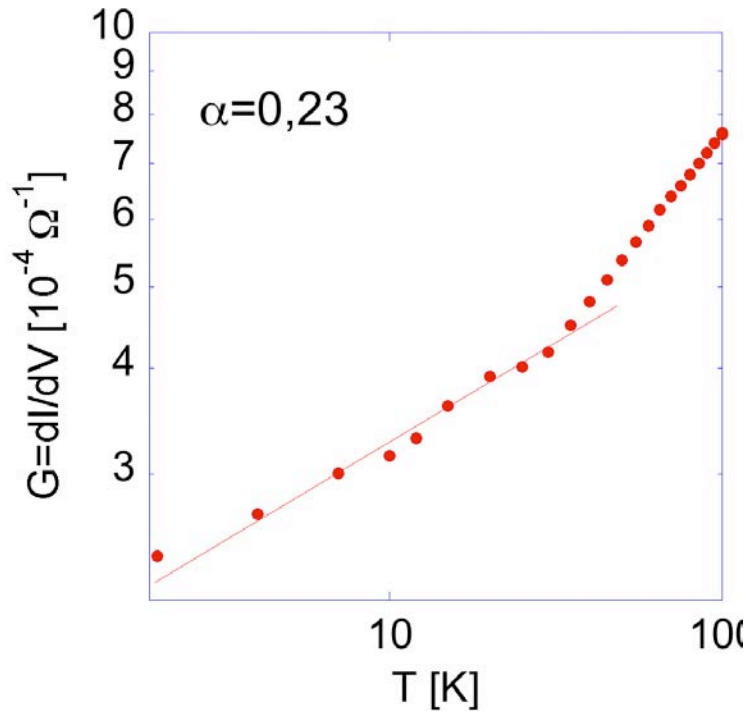


FIG. 4.10 – Conductance à tension de polarisation nulle en fonction de la température, sur une échelle logarithmique, pour l'échantillon L. On a  $G(V = 0) \sim T^\alpha$ , avec  $\alpha = 0,23$ .

Si maintenant, on prend tous les points de mesures  $G$  de la courbe 4.9, et qu'on trace  $GT^{-\alpha}$  en fonction de  $eV/kT$ , tous les points de mesure se retrouvent sur une unique courbe. Le coefficient  $\alpha$  est celui obtenu en traçant la courbe  $G(V = 0)$  en fonction de la température. La loi d'échelle ainsi obtenue est présentée sur la figure 4.11.

Ce graphique traduit le fait que pour  $eV \ll kT$ ,  $G \sim T^\alpha$ , et pour  $eV \gg kT$ ,  $G \sim V^\alpha$ , avec un coefficient  $\alpha$  identique pour les deux lois de puissance.

On obtient donc pour cet échantillon un comportement du transport électrique similaire à celui obtenu par Bachtold *et al.* [76] pour un MWNT de 700 nm seul. Dans cette référence, la mesure de conductance du MWNT est faite

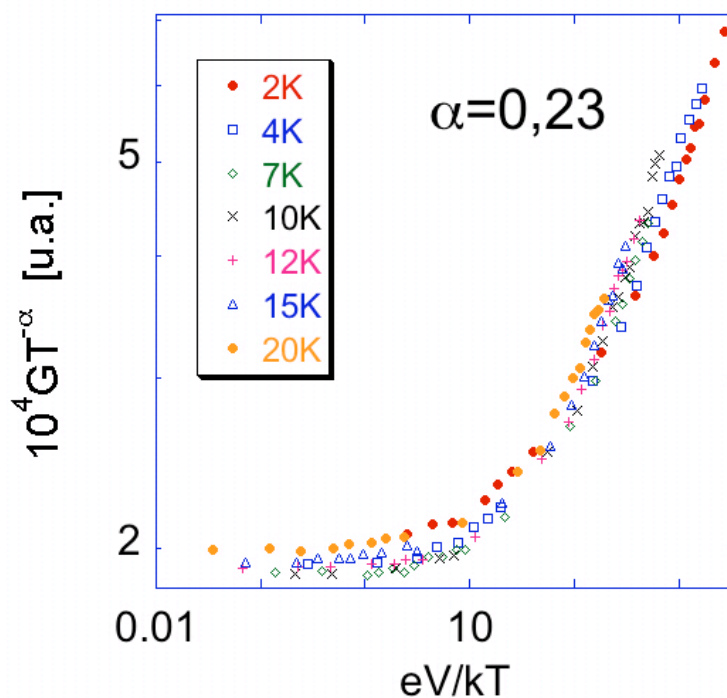


FIG. 4.11 – Loi d'échelle de l'échantillon L obtenue en traçant  $GT^{-\alpha}$  en fonction du paramètre  $eV/kT$ .

avec 3 contacts d'or. Le MWNT est déposé sur un substrat, et les contacts ont déposés sur le MWNT par lithographie.

### 4.6.3 Qualité des lois d'échelle

Il est parfois difficile de juger de la qualité des lois d'échelle obtenues, lorsqu'on trace le graphe  $GT^{-\alpha}$  en fonction du paramètre  $\frac{eV}{kT}$ . Un bon indicateur de la qualité de l'ajustement en loi d'échelle de ces mesures est le coefficient de corrélation obtenu en ajustant les mesures  $G(V_{bias} = 0)$  en fonction de T.

### 4.6.4 Comportement de la Zero-Bias Anomaly pour les nanotubes de carbone

Ces lois d'échelle ont été observées pour des fagots de SWNT par Bockrath *et al.* [71]. Dans cette étude, il a été constaté que le coefficient  $\alpha$  était doublé si le SWNT était déposé sur les électrodes de contact, par rapport au cas où les électrodes sont déposées sur le SWNT. Bockrath *et al.* ont alors interprété ces

lois d'échelle dans le cadre de la théorie des liquides de Luttinger. En effet, il a été montré que le transport électrique dans les SWNT pouvait être balistique [3, 57]. Les valeurs des coefficients de puissance mesurées par Bockrath *et al.* (0,3 et 0,6 suivant la manière dont sont contactés les SWNT) sont en accord avec les valeurs prédites par la théorie des liquides de Luttinger appliquée aux SWNT.

Le groupe de Cees Dekker a obtenu des lois de puissance sur des SWNT contenant des jonctions ou des coudes. Dans la référence [72], ils mesurent le transport sur un coude : deux SWNT différents mis bout à bout. Le coefficient  $\alpha$  obtenu est 2,2.

Dans la référence [73], avec une pointe AFM ils cassent un SWNT en deux, et à partir des deux segments, ils réalisent un "crossing" (un SWNT sur l'autre) ou joignent les deux extrémités des SWNT (création d'un coude). Pour le coude, la valeur du coefficient  $\alpha$  est 1,4 en mesure quatre points. Pour le crossing, la valeur de  $\alpha$  est 0,5. Enfin, dans la référence [4], ils créent avec une pointe AFM deux coudes séparées de 20 nm, dans un SWNT. Dans ce cas,  $\alpha = 1,66$ . Ces valeurs de  $\alpha$  ont toutes été interprétées dans le cadre de la théorie des liquides de Luttinger.

En ce qui concerne les MWNT, Kasumov *et al.* [109] avaient observé en 1998 que la résistance de MWNT peut s'exprimer en loi de puissance de la température, avec des coefficients de puissance de 0,5 et 2. Liu *et al.*, sur des MWNT dopés au bore ont observé un comportement identique, avec un coefficient de puissance de 0,04. Des lois d'échelle de la conductance en fonction de la température et de la tension de polarisation, avec le même coefficient de puissance  $\alpha$ , ont également été observées [63, 64, 76–79, 110]. Jusqu'au début de cette année, les valeurs reportées sur des MWNT uniques étaient du même ordre que les valeurs déterminées pour les SWNT :  $\alpha \approx 0,3 \pm 0,1$ . Récemment, Kanda *et al.* ont reporté une valeur de 0,13 pour une longueur de 5,7  $\mu\text{m}$ . En appliquant une tension de grille, ils ont observé une variation de ce coefficient  $\alpha$ , entre 0,067 et 0,34. Ils ont également observé que leur coefficient  $\alpha$  varie fortement en fonction d'un champ magnétique appliqué. Sur un de leurs échantillons,  $\alpha$  passe de 0,34 à 0,11 lorsqu'un champ magnétique de 4 T est appliqué perpendiculairement à l'axe du MWNT.

Sur des jonctions entre deux MWNT, Bachtold *et al.* [76] observent des valeurs de  $\alpha$  égales à 0,9 pour un MWNT qui rejoint un autre MWNT en son milieu et 1,24, pour deux MWNT mis bout-à-bout.

Bachtold *et al.* ont interprété leurs résultats dans le cadre de la théorie des liquides de Luttinger, adaptée au cas d'un conducteur ayant un grand nombre de canaux de conduction. Or cette interprétation pose quelques problèmes. En effet, les coefficients de puissance prédits dans le cadre de cette théorie ont des valeurs nettement plus faibles que les valeurs mesurées. Egger et Gogolin

ont alors interprété les résultats de Bachtold *et al.* dans le cadre de la théorie du blocage de Coulomb intrinsèque aux MWNT [107], en considérant les MWNT comme étant fortement désordonnés.

On voit donc que dans le cas des MWNT, l'interprétation de ces lois d'échelle dans le cadre de la théorie des liquides de Luttinger pose quelques problèmes. Graugnard *et al.* [78] ont interprété leurs résultats dans le cadre des liquides de Luttinger, en prenant en compte la résistance des MWNT. Tarkianen *et al.* [77] ont eux conclu que la théorie quantique des fluctuations environnementales, associée au blocage de Coulomb, était l'explication qui convenait le mieux. Liu *et al.* [64] ont attribué le comportement en loi de puissance  $\alpha = 0,04$  à un effet de localisation.

Des ponts métalliques de faibles dimensions de 80 nm de long et de large, avec une épaisseur de 10 ou 20 nm ont montré le phénomène de Zero-Bias Anomaly. Cette ZBA peut être ajustée en une loi logarithmique :  $G(V = 0, T) = G(0, T_0 = 1K) + A \cdot \ln \frac{T}{T_0}$ .

Dans notre cas, un seul échantillon de MWNT contacté au nickel a montré un tel comportement logarithmique de la ZBA. Les résultats de cet échantillon sont présentés au paragraphe 4.6.7.

#### 4.6.5 Comportement des échantillons A, B, C et D

La figure 4.12 montre les lois d'échelle obtenues pour les échantillons A, B, C et D. On remarque ainsi la grande dispersion des coefficients  $\alpha$  obtenus. L'échantillon A, dont le comportement de la résistance en fonction de la température a un comportement similaire à celui observé par Liu *et al.*, a un coefficient de puissance de 0,037, très proche de celui obtenu par Liu *et al.* (0,04). Les échantillons B et C ont des coefficients  $\alpha$  respectifs de 0,64 et 0,37 comparables à ceux reportés dans la littérature pour des SWNT et MWNT. Cependant, pour l'échantillon B, la loi d'échelle est valable pour les basses énergies et les hautes énergies. Dans le cas des énergies intermédiaires, soit  $100 \leq \frac{eV}{kT} \leq 1000$ , les mesures à basses températures s'écartent de la loi d'échelle. Cela a déjà été remarqué par Graugnard *et al.* [78].

L'échantillon D a un coefficient  $\alpha$  de 1,7. Des valeurs du coefficient  $\alpha$  comparables ont été mesurées dans le cas de jonctions entre SWNT [72] et de MWNT [76]. Ainsi, on peut penser que la valeur élevée du coefficient  $\alpha$  pour cet échantillon est due à la présence de jonctions à l'intérieur du tube. Néanmoins, étant donné que pour cet échantillon, un mauvais contact au cobalt a été déposé (voir le paragraphe 3.5), il semble plus probable que cette valeur élevée du coefficient  $\alpha$  soit causée par la mauvaise jonction entre le MWNT et le contact supérieur de cobalt.



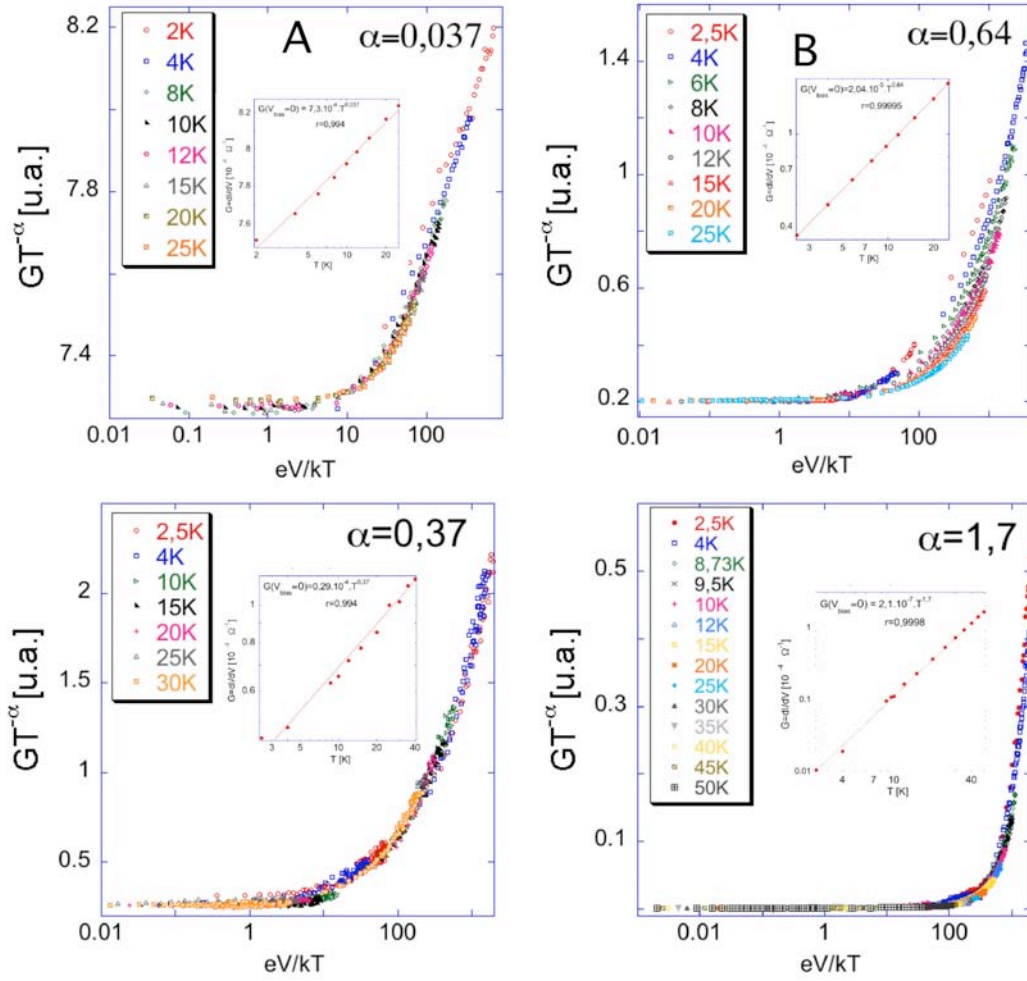


FIG. 4.12 – Loi d'échelle obtenue en traçant  $GT^{-\alpha}$  en fonction du paramètre  $eV/kT$ , pour les échantillons A, B C et D.

#### 4.6.6 Coefficient $\alpha$ en fonction du champ magnétique

Pour certains échantillons, nous avons mesuré sous un champ magnétique égal à 1 T ou 2 T et sans champ magnétique la conductance en fonction de la tension appliqué, à différentes températures. Pour la partie  $eV \gg kT$ , nous n'avons pas observé de variation du coefficient  $\alpha$  en fonction du champ magnétique. Par exemple, pour l'échantillon C,  $\alpha(1T) = 0,38$  et  $\alpha(0T) = 0,37$ . Par contre, pour la partie  $eV \ll kT$ , on observe une déviation à la loi d'échelle, pour les basses températures. Cette déviation est reliée à la localisation faible. En effet, lorsqu'on mesure la MR-NSD de l'échantillon, on observe, pour des intensités de courant faibles ( $<100$  nA) que la conductance

augmente lorsque l'intensité du champ magnétique augmente. Dans ce cas, la loi de puissance  $G(V = 0) \sim T^\alpha$  est détruite.

Ces résultats sont différents de ceux constatés par Kanda *et al.* [79], étude dans laquelle le champ magnétique diminue la valeur du coefficient  $\alpha$ .

#### 4.6.7 Cas particulier où la conductance montre une loi d'échelle logarithmique

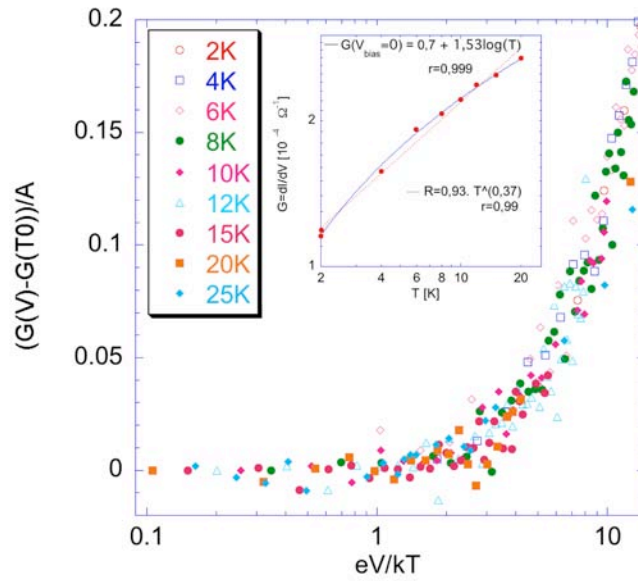


FIG. 4.13 – Cas particulier d'un échantillon avec des MWNT de 550 nm entre des contacts au nickel. Le graphe inséré présente la conductance à tension de polarisation nulle  $G(V = 0)$  en fonction de la température.  $G(V = 0)$  peut être ajusté suivant une loi logarithmique  $G(V = 0) = G(T_0 = 1K) + A \cdot \log T$ , plutôt que par une loi de puissance. Sur le graphe principal est reportée la quantité  $\frac{G(V)-G(T_0)}{A}$  des courbes  $G(V)$  à toutes les températures. Ainsi, La conductance peut s'exprimer en une loi d'échelle logarithmique en fonction du paramètre  $\frac{eV}{kT}$ , identique à celles observées par Weber *et al.* sur des petites jonctions métalliques [84].

Un seul échantillon a présenté une loi d'échelle de la conductance logarithmique, identique à celles reportées par Weber *et al.*, sur des nanojonctions métalliques CuAu d'environ 80 nm de large et de long, avec des épaisseurs comprises entre 10 et 20 nm. La loi d'échelle logarithmique obtenue est pré-

sentée à la figure 4.13. Les jonctions métalliques sont reliées à des électrodes métalliques, sans jonctions tunnel entre les électrodes et le pont. La ZBA observée dans ce cas et la loi d'échelle logarithmique obtenue a été interprétée par Weber *et al.* par une correction de la densité d'états causée par un transport cohérent des électrons entre les électrodes, dans la théorie Al'Tshuler-Aronov. La longueur des MWNT entre les électrode de nickel, 550 nm est nettement plus importante que pour les jonctions métalliques de Weber et al..

#### 4.6.8 Premières conclusions sur les lois d'échelle de la conductance

En conclusion, 34 échantillons contactés au nickel sur 73 mesurés, et 12 échantillons contactés au cobalt sur 35 ont montré des lois d'échelle de la conductance.

Contrairement aux valeurs du coefficient alpha reportés dans la littérature, pour nos échantillons, nous avons observé une grande disparité des valeurs de  $\alpha$ . Les valeurs de  $\alpha$  que nous avons déterminées sont comprises entre 0,008 et 1,7. Dans la littérature, des valeurs plus grandes que  $\alpha = 0,9$  ont été reportées dans le cas de jonctions intramoléculaires entre SWNT [72, 73], et MWNT [76].

Les valeurs du coefficient  $\alpha$  mesurées pour nos échantillons s'échelonnent entre 0,005 et 1,01 pour les échantillons contactés au nickel, et 0,13 et 1,7 pour les échantillons contactés au cobalt. On remarque donc que sur l'ensemble, les échantillons contactés au cobalt engendrent des coefficients  $\alpha$  plus élevés que les échantillons contactés au nickel. Le coefficient  $\alpha$  dépend donc de la nature métallique des contacts.

Nous avons ainsi tenté d'établir des corrélations entre ces valeurs du coefficient  $\alpha$  et différents paramètres de nos échantillons, par exemple la longueur des MWNT, pour expliquer une telle dispersion.

#### 4.6.9 Corrélations

##### Relation entre le coefficient $\alpha$ et la longueur des nanotubes

La corrélation entre  $\alpha$  et la longueur  $l$  des MWNT est tracée à la figure 4.14. Si on considère que la probabilité de contacter un MWNT contenant des coudes, défauts ou impuretés est proportionnelle à sa longueur, on s'attend à estimer  $\alpha \leq \alpha_0$  pour des MWNT courts, et  $\alpha \geq \alpha_0$  pour des MWNT plus longs. C'est effectivement ce que l'on observe à la figure 4.14, où on ne mesure pas de coefficient  $\alpha \geq \alpha_0$  pour des MWNT plus courts que 500 nm, et à l'inverse pas de coefficient  $\alpha \leq \alpha_0$  pour des échantillons plus longs que

900 nm. Les images TEM montrent d'ailleurs que la probabilité de trouver un coude ou un défaut pour de petits tubes est faible.

Ainsi la tendance générale observée peut être interprétée comme la présence de coudes ou défauts dans les MWNT longs, préparés par CVD. Les faibles valeurs estimées pour des MWNT de moins de 300 nm de long peut être causée par un écrantage des interactions électron-électron par les contacts.

Il y a donc clairement une corrélation entre la longueur des MWNT et la valeur de  $\alpha$ , au moins pour les points situés sur la ligne tracée sur le graphe. Par conséquent, il y a une contribution des MWNT à la valeur du paramètre  $\alpha$ . Pour préciser la façon dont se manifeste cette contribution, il faut faire d'autres corrélations.

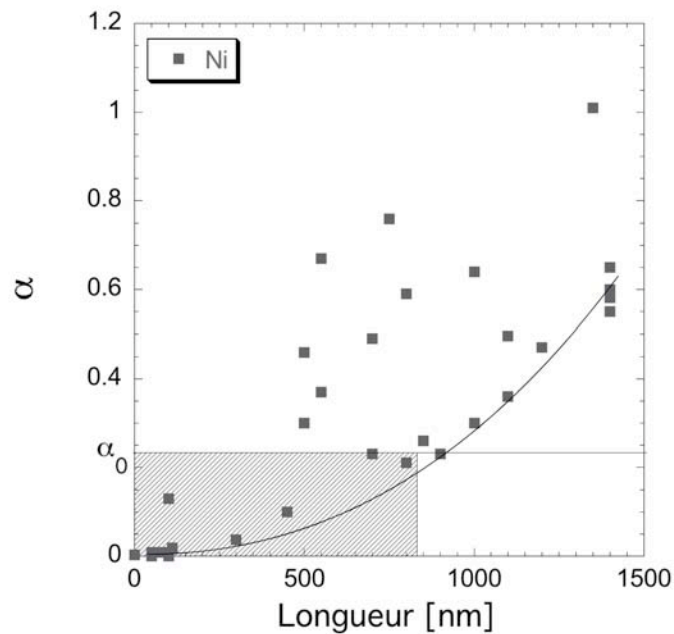


FIG. 4.14 – Coefficient alpha en fonction de la longueur des MWNT contactés au Ni. La zone hachurée correspond à  $\alpha \leq \alpha_0$ , où  $\alpha_0$  est la valeur théorique calculée pour un liquide de Luttinger.

#### Relation entre le rapport $\eta = \frac{R(50K)}{R(300K)}$ et le coefficient $\alpha$

La figure 4.15 présente le rapport  $\eta = \frac{R(50K)}{R(300K)}$  en fonction du coefficient  $\alpha$ . On observe qu'il y a une corrélation entre  $\eta$  et  $\alpha$ , matérialisée par la droite tracée sur la figure. Lorsque  $\eta$  augmente,  $\alpha$  augmente, pour des contacts de même nature. Les échantillons qui se trouvent en dehors de cette corrélation

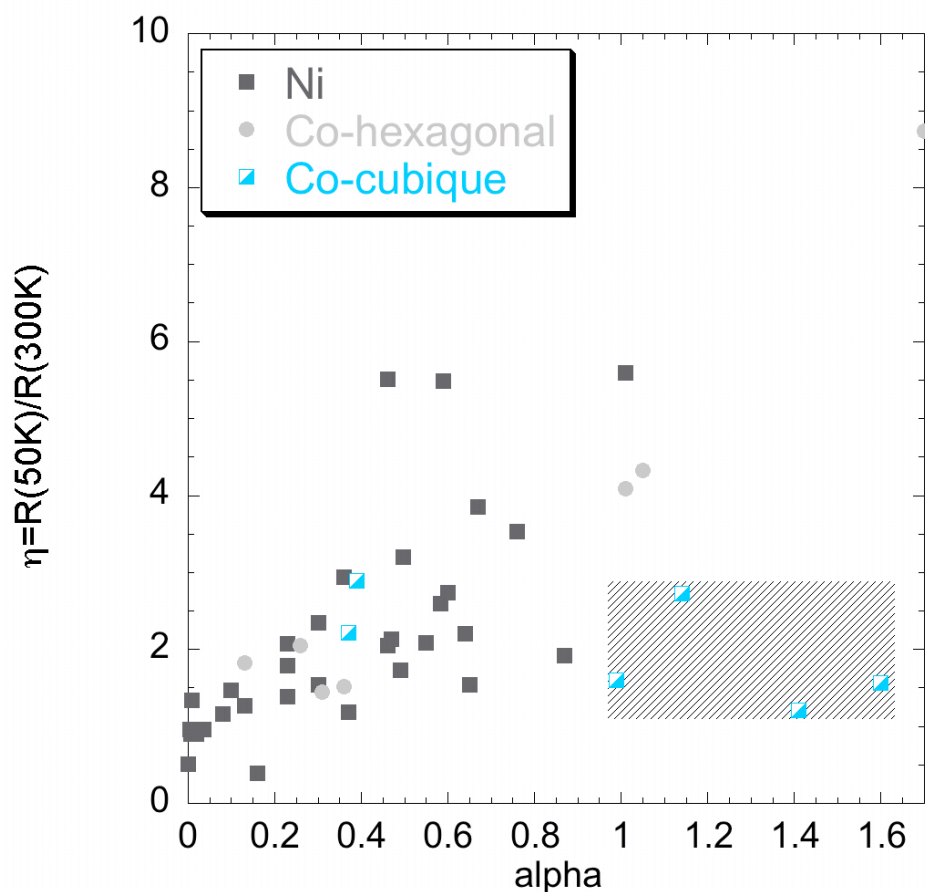


FIG. 4.15 – Rapport des résistances  $\eta = \frac{R(50K)}{R(300K)}$  en fonction du coefficient  $\alpha$ . Sur ce graphe sont différenciés les échantillons en fonction de la nature du contact déposé à la surface de la membrane : Ni, cobalt cubique, ou une couche de cobalt constituée d'un mélange de phases hexagonales, cubiques et amorphes.

(zone grisée de la figure) correspondent à une qualité structurale du contact supérieur de cobalt différente.

On essaie maintenant de distinguer l'influence sur la valeur de  $\alpha$  des paramètres propres aux MWNT, appelés ici paramètres intrinsèques, de l'influence des contacts, paramètres qualifiés d'extrinsèques aux MWNT. On peut faire le raisonnement suivant.

Supposons que la corrélation soit due à un paramètre intrinsèque. Alors si on change un paramètre extrinsèque, on ne doit pas sortir de la corrélation.

Or ce n'est pas ce qui est observé sur la figure 4.15. La zone grise de

ce graphe correspond à des échantillons qui comportent un paramètre extrinsèque différent des autres échantillons. Ce paramètre extrinsèque est la qualité structurale du contact supérieur de cobalt.

La conclusion de ce raisonnement est que le paramètre  $\alpha$  ne dépend pas que de paramètres intrinsèques aux MWNT, mais également de paramètres extrinsèques, tels que la nature des contacts.

### Relation entre la conductance et le coefficient $\alpha$

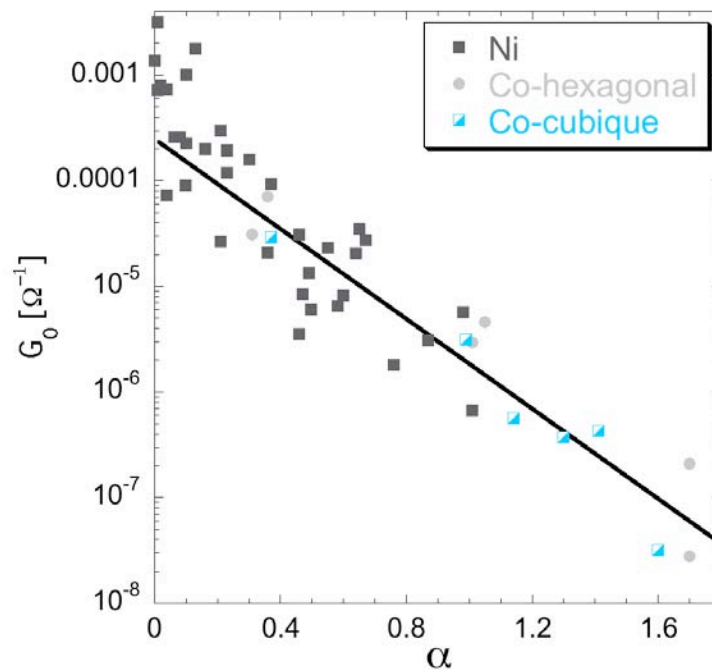


FIG. 4.16 – Conductance à 1 K  $G_0$  en fonction du coefficient de puissance  $\alpha$ . On remarque que, indépendamment de la nature des contacts, les points se situent proche de la courbe  $G_0 = 0,00025e^{-4,9\alpha}$  (ligne en trait plein).

On a vu que lorsqu'un échantillon montre une loi d'échelle de la conductance, alors  $G(V = 0) = G_0 \cdot T^\alpha$ . Ainsi, le paramètre  $G_0$  est la conductance de l'échantillon à 1 K. Le graphe 4.16 représente  $G_0$  en fonction du coefficient  $\alpha$ , où  $G_0$  est représenté sur une échelle logarithmique.

**On remarque, sur ce graphe que  $G_0 \sim 0,00025e^{-4,9\alpha}$ . Ainsi,  $\alpha \sim A \cdot \ln Z_0$ , avec  $A = \frac{\ln 0,00025}{4,9}$ , et  $Z_0 = \frac{1}{G_0}$ . Tous les points se placent sur une même droite, sur cinq décades pour  $G_0$ . Le paramètre A est donc universel, dans le sens où il ne dépend pas du tout des**

**autres paramètres (nature des contacts, longueur des MWNT,...). Quoiqu'on fasse, on n'arrive pas à changer la pente A.**

Pour des valeurs du coefficient  $\alpha$  inférieures à 0,3, on observe cependant quatre échantillons qui ont une conductance élevée, et qui se situent en dehors de la zone où se trouvent les autres échantillons. Ces échantillons sont des échantillons courts, avec une longueur de MWNT inférieure à 100 nm entre les contacts. On peut ainsi penser que le transport électrique est différent dans ces échantillons, avec un écrantage des interactions électrons-électrons dans les électrodes, ce qui mène à une augmentation de la conductance des échantillons. Cela confirmerait la discussion du paragraphe 4.5.1, concernant la dépendance en température des MWNT d'une longueur inférieure à 300 nm.

La relation linéaire entre  $\ln G_0$  et  $\alpha$  n'a été ni observée, ni prédite, à notre connaissance. Elle semble cependant extrêmement significative par son caractère universel. Il semble que cette relation donne la clef de la physique qui gouverne le transport dans nos structures. Malheureusement, nous ne pouvons pas encore conclure en l'état actuel de nos investigations. Qu'il nous suffise cependant de noter que dans le cadre de la théorie de blocage de Coulomb,  $\alpha$  est déterminé soit par l'environnement (coefficient de diffusion  $D^*$  du champ électromagnétique et coefficient de diffusion électronique  $D$ ), soit par la densité d'état locale. Il est possible que l'universalité de la loi puisse être interprétée par le fait que  $\alpha$  est déterminé complètement par la réduction de la densité d'états locale produite par les interactions électron-électron. En effet, si  $\frac{dG_0}{G_0} = \frac{d\mu}{\mu}$  décrit la densité d'états, alors on aurait  $\frac{d\mu}{\mu} = A \cdot \alpha$ . La réponse du système à l'environnement serait alors universelle, et complètement contenue dans A.

**Relation entre la conductance  $G_0$  à 1 K et le rapport  $\eta = \frac{R(50K)}{R(300K)}$**

La figure 4.17 montre la conductance à 1 K  $G_0$  en fonction du rapport  $\eta = \frac{R(50K)}{R(300K)}$ . Ce graphe est cohérent avec les graphes 4.15 et 4.17.

**Relation entre la conductance  $G_0$  à 1 K et la longueur des MWNT**

La figure 4.18 présente la conductance  $G_0$  à 1 K en fonction de la longueur des MWNT entre les électrodes de nickel. On observe que  $G_0$  diminue lorsque la longueur des MWNT augmente. Cela confirme donc par ailleurs la corrélation entre  $\alpha$  et la longueur des MWNT présentée au paragraphe 4.6.9.

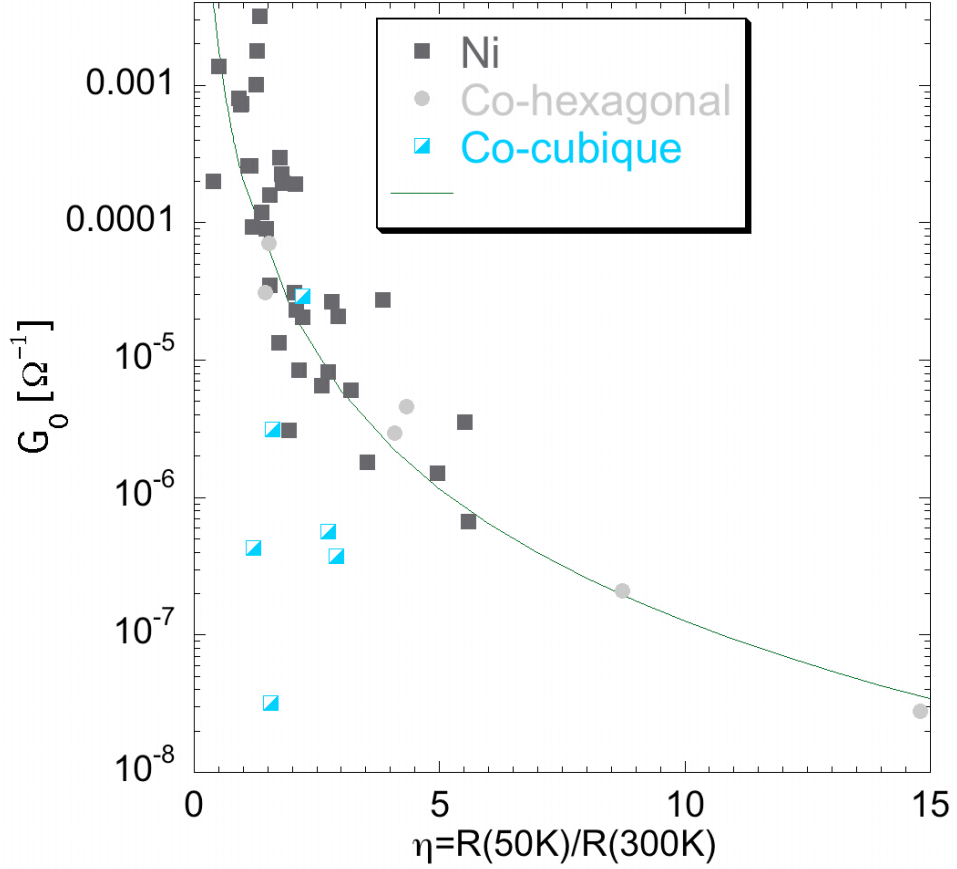


FIG. 4.17 – Conductance à 1 K  $G_0$  en fonction du rapport  $\eta = \frac{R(50K)}{R(300K)}$ . La ligne est la courbe  $0,00025\eta^{-3}$ .

#### 4.6.10 Conclusion des mesures des lois d'échelle

Ces mesures de conductance montre que malgré la variété des caractéristiques morphologiques des échantillons (longueur des MWNT, nature métallique des contacts, nombre de MWNT contactés en parallèle...) et la dispersion des paramètres électriques qui en découle (tels la valeur de la résistance électrique en fonction de la température, l'augmentation de la résistance lorsque la température diminue), il existe un coefficient  $\alpha$  propre à chaque échantillon, qui permet de caractériser le transport électrique.

Nous avons pu mettre en évidence les paramètres dont dépend le coefficient  $\alpha$ . Nous avons constaté que  $\alpha$  augmente lorsque la longueur des MWNT augmente. Donc  $\alpha$  dépend de paramètres intrinsèques aux MWNT.  $\alpha$  dépend



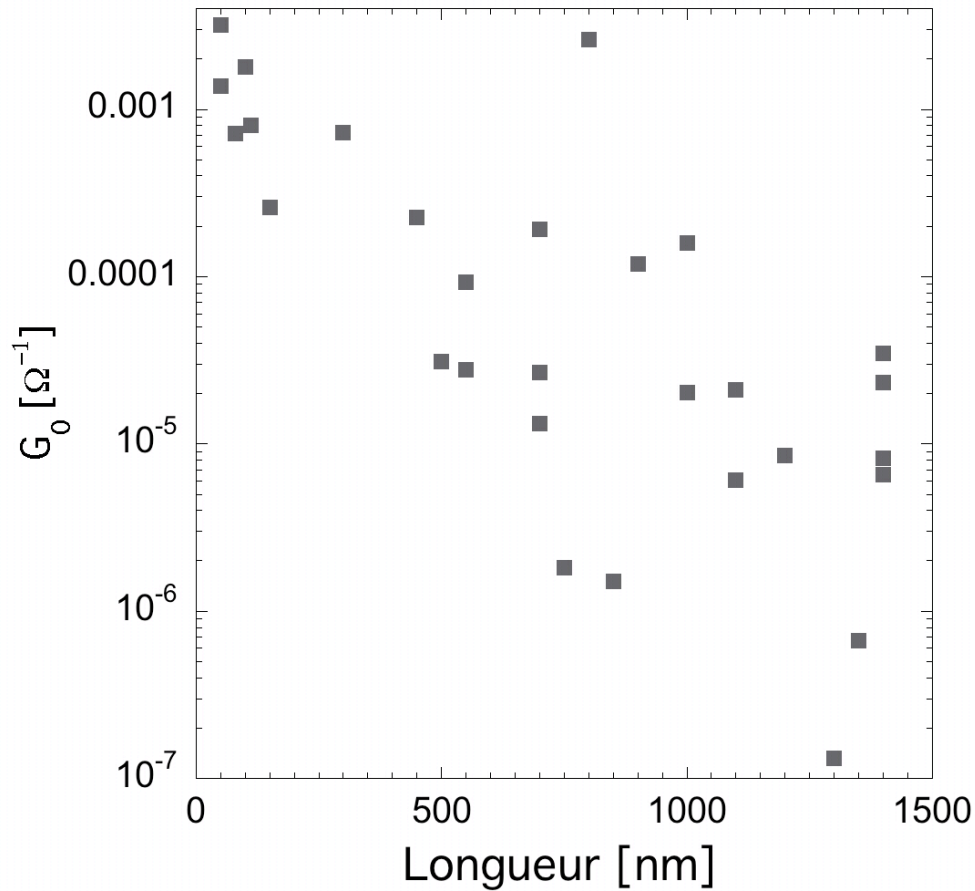


FIG. 4.18 –  $G_0$  en fonction de la longueur des MWNT contactés avec des électrodes de nickel.

également de paramètres extrinsèques aux MWNT, tels que la nature des contacts.

## 4.7 Mesures de magnétorésistance – Localisation faible

On a vu précédemment qu'à température constante, chaque échantillon présente deux régimes de conductance. Pour les faibles tensions, ou intensités de courant, la conductance de l'échantillon ne dépend pas de la tension. C'est ce que nous avons appelé le régime linéaire. Pour des tensions plus élevées, la conductance s'exprime en loi de puissance de la tension.

Pour les échantillons caractérisés à l'EPFL, nous avons systématiquement mesuré la magnétorésistance en champ perpendiculaire sur tous nos échantillons, pour des champs magnétiques variant de 0 à 5 T.

Pour des intensités de courant DC élevées ( $1 \mu\text{A}$ ), dans le régime  $eV \gg kT$ , le signe de la MR-NSD est positif pour environ 50% des échantillons mesurés, négatif pour 25% des échantillons, et indéfini pour le quart restant.

Nous avons remarqué également que la MR-NSD dépend fortement de la température de mesure. En effet en courant DC, certains échantillons montrent une inversion du signe de la MR-NSD lorsque la température augmente. Le signe de la MR-NSD s'inverse lorsque l'intensité du courant est augmentée. Pour des faibles intensités de courant DC, à cause du bruit de mesure assez élevé, il est difficile de caractériser la MR-NSD.

Ainsi, pour savoir si la magnétorésistance de nos échantillons peut être interprétée dans le cadre de la théorie de la localisation faible, comme ce comportement a déjà été reporté de nombreuses fois pour les MWNT et les SWNT, il est nécessaire de mesurer cette magnétorésistance à des valeurs de courants faibles. A l'école Polytechnique de Paris, le dispositif expérimental permet de faire des mesures à des courants aussi faibles que 1 nA, en courant AC, avec un bruit beaucoup moins élevé que les mesures DC à Lausanne. 6 échantillons (Co/MWNT/Co), et 5 échantillons (Ni/MWNT/Co) ont été mesurés avec ce dispositif expérimental et analysés par Jean-François Dayen. Tous ont montré des MR-NSD négatives, dans le régime de conduction linéaire, qui pouvaient être ajustées suivant les lois de la localisation faible 1D. Les échantillons ont ainsi montré des longueurs de cohérence de phase variant entre 120 et 300 nm, à 4 K.

La figure 4.19 montre les mesures de MR-NSD négatives obtenues à différentes températures comprises entre 4,2 K et 10 K, et l'ajustement de ces mesures à l'aide de la loi issue de la localisation faible en une dimension [111, 112], avec un champ magnétique  $H$  appliqué perpendiculairement à l'axe du MWNT de longueur  $L$  :

$$\delta G = -A \left( \frac{e^2}{\hbar L} \right) \left( \frac{1}{l_\phi^2} + \frac{w^2}{3l_m^2} \right)^{1-1/2}$$

Avec  $l_m^2(H) = \frac{\hbar}{eH}$ , et  $w$  est le rayon du MWNT. De tels comportements ont été observés de nombreuses fois sur des SWNT et des MWNT [63, 113].

L'échantillon mesuré sur la figure 4.19 est un échantillon contacté au cobalt. La longueur de cohérence de phase déduite pour cet échantillon est égale à 108 nm à 4,2 K. Les longueurs de cohérence de phase déduites des ajustements sont représentées en fonction de la température sur la figure 4.19c). La longueur de cohérence de phase peut être ajustée en  $T^{-1/3}$ , comme prédit par la théorie de la localisation faible en 1D.

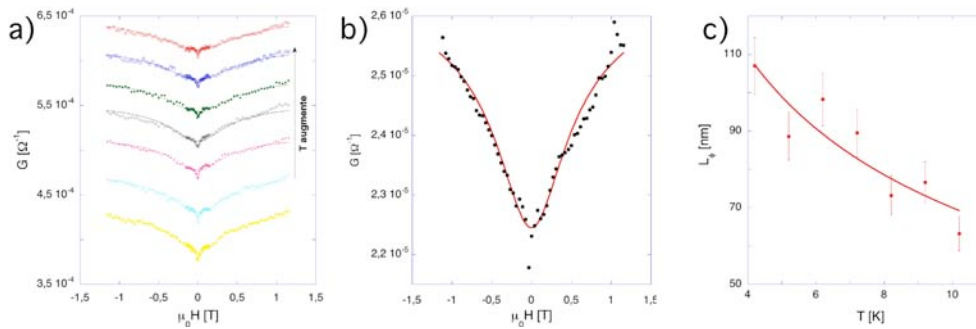


FIG. 4.19 – Mesures de magnétorésistance réalisées à l’Ecole Polytechnique à Paris, par Jean-François Dayen. L’échantillon est contacté avec des électrodes de cobalt. La longueur des MWNT est  $1 \mu\text{m}$ , et le diamètre des MWNT est  $30 \text{ nm}$ . Le courant de mesure est égal à  $0 \text{ nA}$ . La figure a) montre les courbes de conductance en fonction du champ magnétique appliqué, à différentes températures entre  $4 \text{ K}$  et  $10 \text{ K}$ . La figure b) montre un ajustement de la courbe  $G(H)$  à  $4,2 \text{ K}$  en fonction de la loi issue de la théorie de la localisation faible en 1D. A partir de cet ajustement, on peut extraire la longueur de cohérence de phase. Ici, elle est estimée à  $108 \text{ nm}$ . c) Longueurs de cohérence de phase déterminées à partir des courbes  $G(H)$  de la figure a), en fonction de la température. La courbe en trait plein représente l’ajustement de la longueur de cohérence de phase en  $T^{-1/3}$ , prédit par la théorie de la localisation faible. La barre d’erreur sur cet ajustement est de  $7 \%$ .

Nous avons mesuré les coefficients  $\alpha$  de tous les échantillons mesurés à Paris. La figure 4.20 représente l’amplitude de la magnétorésistance  $\frac{\Delta R}{R} = \frac{R(0T) - R(1,2T)}{R(1,2T)}$  en fonction du coefficient  $\alpha$ . On observe ainsi une relation claire entre l’amplitude de la MR-NSD et le comportement en loi de puissance de la conductance. Il existe donc un lien entre la magnétorésistance négative, et les lois de puissance observées. Cependant, nous n’avons pas trouvé de prédictions théoriques concernant un lien entre les lois de puissance et la localisation faible.

Cette figure montre également clairement que le coefficient  $\alpha$  dépend de la nature métallique du contact supérieur, puisque pour des mêmes valeurs de magnétorésistance, un coefficient  $\alpha$  nettement plus élevé est observé lorsque seule la nature du contact est modifiée.

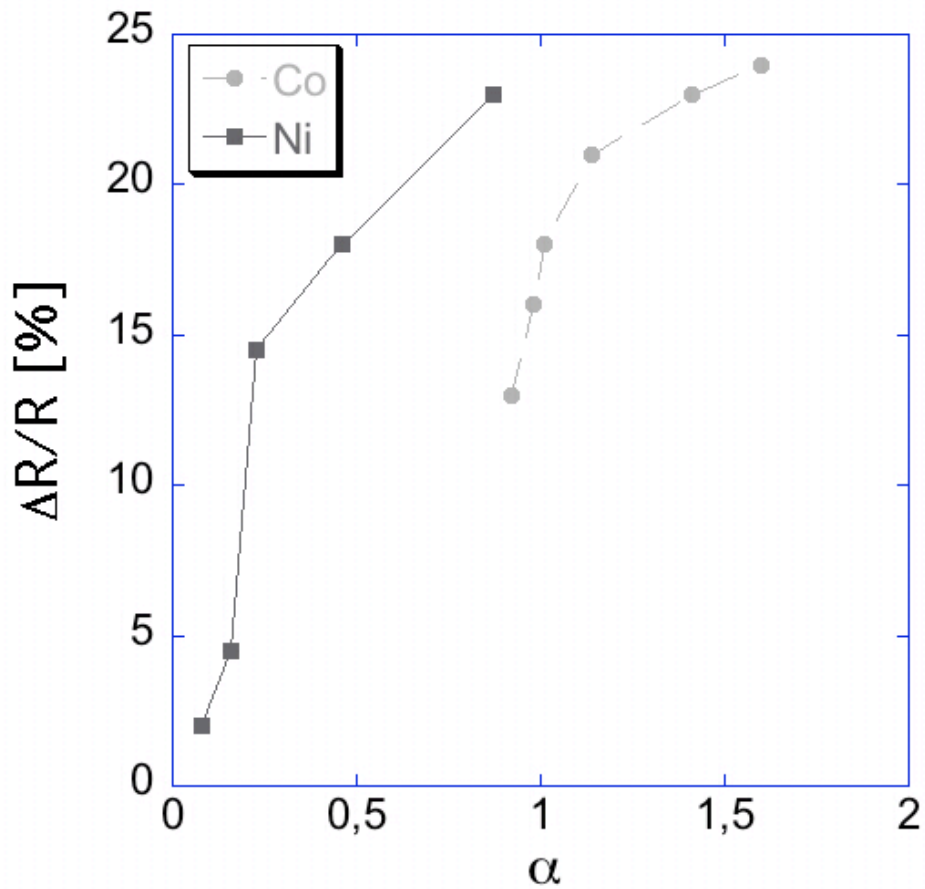


FIG. 4.20 – Amplitude de la MR-NSD des échantillons mesurés à l’Ecole Polytechnique à Paris en fonction de leur coefficient  $\alpha$ . Le contact supérieur de ces échantillons est une couche soit de nickel, soit de cobalt.

## 4.8 Conclusion des mesures de transport

Cette méthode de fabrication des échantillons nous a permis d’étudier et de caractériser le transport électrique dans les nanotubes de carbone. Les comportements observés, et notamment les lois d’échelle de la conductance et les mesures de localisation faible, sont très similaires à ce qui a été reporté dans la littérature en ce qui concerne le transport électrique de nanotubes de carbone individuels.

Tout d’abord, en ce qui concerne les lois d’échelle de la conductance, nous avons observé que les valeurs des coefficients de puissance  $\alpha$  s’échelonnent entre 0 et 1,7. Le nombre important d’échantillons (48) qui ont mon-

tré ces lois d'échelle nous a permis de mettre en évidence que  $\alpha$  dépend de paramètres intrinsèques aux MWNT, tels que la longueur de MWNT entre les électrodes ferromagnétiques, mais aussi des paramètres extrinsèques aux MWNT, comme la nature des électrodes métalliques. Nous avons mis en évidence que la conductance  $G_0$  à 1 K extrapolée à partir des lois d'échelle de la ZBA ne dépend à priori pas des paramètres extrinsèques. Pour nos échantillons, nous avons  $\alpha \sim A \cdot \ln G_0$ . Par contre,  $G_0$  dépend de la longueur des MWNT entre les électrodes métalliques.

Les mesures de MR-NSD peuvent être interprétées dans le cadre de la théorie de la localisation faible 1D. Les longueurs de cohérence de phase des électrons déduites à l'aide de cette théorie varient entre 120 nm et 300 nm à 4 K. Cette interprétation suppose que le transport des électrons dans nos MWNT est de type diffusif.

Les mesures de la MR-NSD et des lois d'échelle sur 11 échantillons ont permis d'établir un lien entre le comportement en loi de puissance de la conductance, et la localisation faible, ce qui n'est semble-t-il pas prédit par les théories actuelles concernant le transport dans les nanotubes de carbone.

Ainsi, l'ensemble de ces mesures permet d'affirmer que ces lois d'échelle de la conductance ne sont pas causées par un comportement de type liquide de Luttinger dans les MWNT. Une théorie plus réaliste pour expliquer cela est la théorie du blocage de Coulomb.



# Chapitre 5

## Transport dépendant du spin dans les nanotubes de carbone multi-parois

Dans ce chapitre, il est question de la magnéto-résistance dépendant du spin, ou **SD-MR** (Spin-dependent Magnetoresistance).

Nous avons tenté de faire des corrélations entre la présence d'une loi d'échelle de la conductance, et le signal de magnéto-résistance, son amplitude, le régime de conductance dans lequel il est présent.

Ainsi, pour tous les échantillons contactés au nickel, 36 présentent une loi d'échelle de la ZBA. Sur ces 36 échantillons, 11 montrent un signal qui peut être de type SD-MR, mais toujours très faible et peu reproductible. Dix-neuf échantillons voient leur ZBA obéir à une loi de puissance de la température, mais pas de la tension de polarisation. Sur ces 19 échantillons, 8 montrent un signal de type SD-MR de faible amplitude, mais clairement visible et reproductible. Enfin, la ZBA de 18 autres échantillons ne présente aucun comportement en loi de puissance. Huit de ces 18 échantillons montrent un signal de type SD-MR, reproductible.

### 5.1 Caractérisation magnétique des contacts

Nous devons déterminer les caractéristiques magnétiques des deux contacts sur les MWNT. Le premier contact est un nanofil magnétique de nickel ou de cobalt polycristallin électrodéposé dans les pores d'une membrane en alumine. Le deuxième contact est une couche mince de nickel ou de cobalt, déposée à la surface de la membrane en alumine.

L'aimantation d'un seul nanofil magnétique de l'ordre  $10^{-11}$  emu ne peut

pas être mesurée par des mesures de susceptométrie conventionnelles. Pour caractériser les états magnétiques des nanofils de nickel et de cobalt, le plus simple dans notre cas est de mesurer la magnétorésistance d'anisotropie (**AMR**) d'un nanofil. L'AMR est un effet dont la cause est l'anisotropie de la diffusion spin-orbite. Cela implique que la résistance électrique du nanofil dépend de la direction de l'aimantation par rapport à la direction du courant. Ces nanofils sont de dimensions suffisamment petites pour former un seul domaine magnétique dans le cas des nanofils de nickel, ou trois domaines magnétiques pour des nanofils de cobalt. Il est donc possible de mesurer les variations de résistance engendrés par l'AMR sur nos nanofils magnétiques, et donc ainsi de déterminer les états d'aimantation du nanofil.

Nous avons caractérisé le deuxième contact magnétique par magnétométrie SQUID. Nous avons mesuré l'aimantation de la couche en fonction d'un champ magnétique appliqué parallèlement et perpendiculairement au plan de la couche. Nous avons ainsi pu confirmer que la position préférentielle de l'aimantation se situe dans le plan de la couche, et déterminer les valeurs des champs coercitifs.

### 5.1.1 Magnétorésistance d'anisotropie des nanofils

L'AMR de nanofils de nickel et cobalt électrodéposés dans les pores d'une membrane en polycarbonate a largement été étudiée dans le laboratoire et est maintenant suffisamment connue pour servir de caractérisation magnétique fiable [34, 114]. La résistance de l'échantillon est maximale lorsque la direction de l'aimantation est parallèle à la direction du courant, et minimale lorsque l'aimantation est perpendiculaire à cette direction.

Dans le cas de nanofils de nickel, le cycle d'hystérèse magnétique d'un nanofil présente une partie réversible, et une discontinuité irréversible, qui se produit pour une valeur de champ appliqué appelée champ de saut :  $H_{SW}(\Theta)$ , où  $\Theta$  est l'angle entre le champ magnétique appliqué et l'axe du nanofil. Le schéma 5.1 représente les positions de l'aimantation en fonction de l'intensité du champ magnétique dont la direction fait un angle  $\Theta$  par rapport à l'axe du nanofil. Au début du cycle d'hystérèse (voir la fig. 5.1a)), l'intensité du champ  $\vec{H} = H_{max}\vec{e}_x$  est maximale. L'aimantation est dirigée suivant cette direction. Puis, au fur et à mesure que l'intensité du champ diminue, l'aimantation revient de manière réversible s'aligner le long de l'axe du nanofil. En effet, l'anisotropie de forme du nanofil implique qu'à champ nul, l'aimantation est préférentiellement dirigée suivant l'axe du nanofil. Lorsque l'intensité du champ magnétique devient négative (fig. 5.1b)), l'aimantation se réoriente de manière réversible jusqu'à atteindre une position d'équilibre métastable pour une valeur de champ  $H_{SW}(\Theta)$  appelée champ de saut ("switch"). Pour



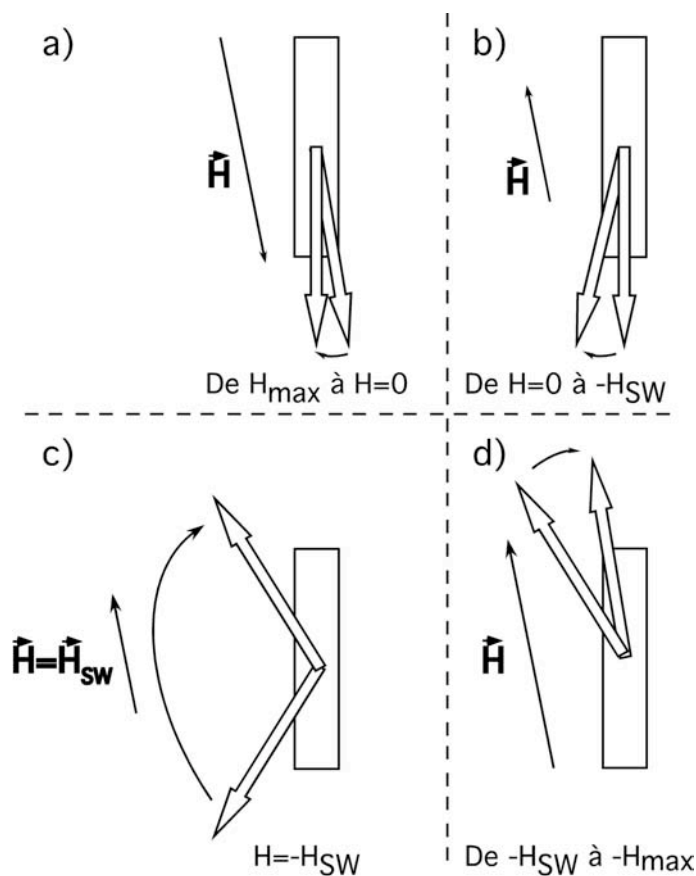


FIG. 5.1 – Représentation schématique de la position de l'aimantation d'un nanofil de nickel en fonction du champ magnétique appliqué. Le retournement de l'aimantation du nanofil se fait de manière réversible, excepté pour la valeur de champ  $H_{SW}$ , à laquelle l'aimantation saute brusquement de manière irréversible.

cette valeur de champ, l'aimantation "saute" de manière irréversible. Enfin, l'aimantation s'aligne de manière réversible dans la direction du champ magnétique, lorsque l'intensité augmente.

La figure 5.2 présente les mesures de magnéto-résistance d'anisotropie réalisées sur des nanofils de cobalt et de nickel déposés dans des membranes en alumine (fig. a)) et des membranes en polycarbonate (fig. b)). Dans les membranes en alumine, les pores sont longs de 2000 nm pour un diamètre de 60 nm. En effet, ces mesures ont été réalisées au tout début de la fabrication des membranes en alumine. Nous utilisons alors des membranes anodisées à 50 V pendant 10 min. Néanmoins, le magnétisme des nanofils déposés dans une membrane anodisée à 40 V présente le même comportement. Pour les

membranes en polycarbonate, les dimensions des pores sont 6000 nm pour la longueur, et 80 nm pour le diamètre.

Sur ces courbes, la résistance de l'échantillon est mesurée à 300 K en fonction du champ magnétique appliqué, à différents angles entre le champ magnétique et l'axe du nanofil. Le comportement magnétique est le même quels que soient la nature de la membrane ou la nature du nanofil. Ainsi, on peut conclure qu'à champ nul, l'axe de facile aimantation des nanofils de nickel ou de cobalt est l'axe du nanofil. Sur les courbes d'AMR du nickel, le champ de saut permet d'accéder au champ d'anisotropie, d'une valeur  $H_a \sim 3,5$  kOe, qui correspond à l'anisotropie de forme  $2\pi M_S$  d'un cylindre infini (le rapport d'aspect étant dans notre cas de  $\frac{2}{75}$ ). Dans le cas du cobalt, ces sauts ne sont pas visibles. En effet, les nanofils de cobalt présentent plusieurs domaines magnétiques (en moyenne trois pour les nanofils déposés dans les membranes en polycarbonate). Les champs de saut sont ainsi des valeurs plus faibles, donc plus difficile à observer. Cela est dû au fait que le cobalt a une structure polycristalline avec des cristaux de plusieurs centaines de nanomètres. C'est l'anisotropie magnétocristalline qui provoque les domaines magnétiques. Dans le cas du nickel, les cristallites sont très petits (quelques nanomètres) et le comportement magnétique est identique à celui d'un amorphe. Il n'y a qu'une anisotropie : c'est l'anisotropie de forme. Cela permet donc également de caractériser les pores. Dans la référence [114], les mesures d'AMR de nanofils de nickel ont permis de déduire les constantes d'anisotropie est la géométrie des pores.

Nous pouvons ainsi définir :  $R_{min} = R_{//} = R(H_{sat}, \Omega = 0^\circ)$  et  $R_{max} = R_{\perp} = R(H_{sat}, \Omega = 90^\circ)$ . L'amplitude du signal d'AMR est déterminé par :  $\frac{\Delta R}{R_{//}} = \frac{R_{//} - R_{\perp}}{R_{//}}$ . Dans le cas des nanofils de nickel, ce rapport est d'environ 1 à 2 % dans les membranes en polycarbonate, et 0,5 à 1 % dans les membranes en alumine utilisées ici. La résistance d'un nanofil de 2000 nm de long, pour un diamètre de 60 nm est d'environ 200  $\Omega$  dans le cas du nickel et du cobalt. Le signal d'AMR représente une variation de au plus 2 à 3  $\Omega$ .

### 5.1.2 Caractérisation magnétique des couches de cobalt et de nickel déposées à la surface de la membrane

L'AMR des couches déposées à la surface de la membrane est difficile à mesurer. En effet, la couche étant très peu résistive (quelques Ohms), il est difficile de mesurer une variation de l'ordre de 1 % de la résistance causée par l'AMR. En revanche, la quantité de matière dans les couches autorise la magnétométrie SQUID conventionnelle.

Des couches de nickel, de cobalt cubique et de cobalt présentant un mé-

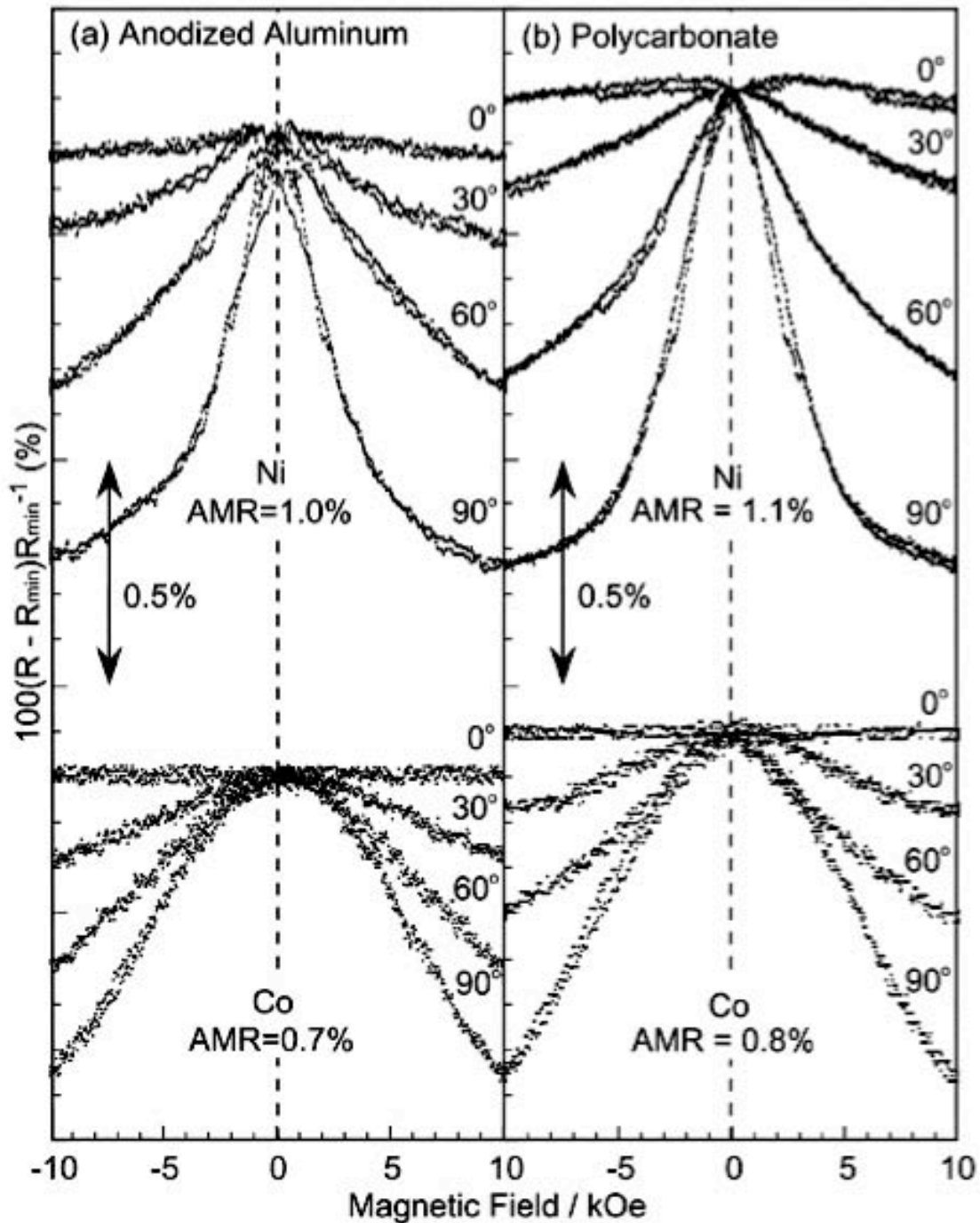


FIG. 5.2 – Courbes de magnétorésistance de nanofils de nickel et de cobalt électrodéposés dans une membrane d'alumine dont les pores font 60 nm de long, pour une longueur de 2000 nm (a), et dans une membrane en polycarbonate de 6000 nm d'épaisseur pour un diamètre de 60 nm. La variation de résistance observée est causée par l'anisotropie de forme des nanofils. Les échantillons et les mesures ont été réalisés par Takeshi Ohgai [115].

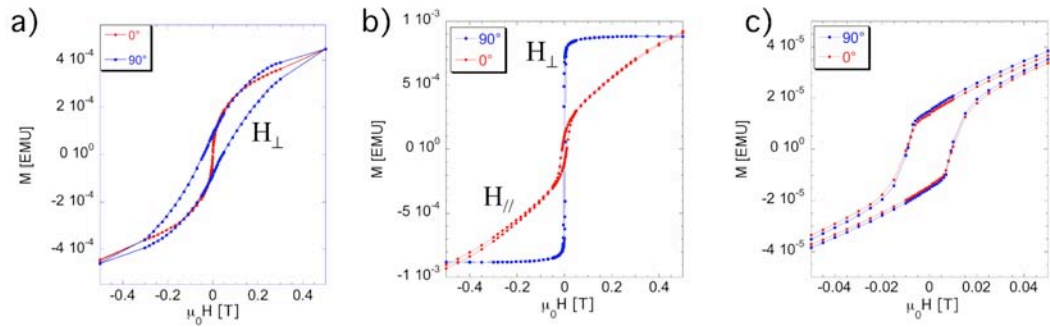


FIG. 5.3 – Hystérèse magnétique des couches supérieures a) de nickel, b) de cobalt cubique, c) de cobalt hexagonal. L'épaisseur des couches est de 100 nm. Le champ est appliqué parallèlement (par.) ou perpendiculairement (perp.) au plan de la couche magnétique.

lange de phases hexagonales, cubiques et amorphes (voir le chapitre 3.16) ont été déposées sur des membranes en alumine vides. L'épaisseur des couches déposées est de 100 nm. La figure 5.3 montre les cycles d'hystérèse des couches supérieures a) de nickel, b) de cobalt cubique et c) de cobalt hexagonal dont les spectres de diffraction aux rayons X sont présentés sur la figure 3.16. Les courbes d'hystérèse ont été mesurés avec un champ magnétique appliqué parallèlement et perpendiculairement au plan de la couche.

On observe très nettement cette différence de structure sur les mesures de magnétométrie présentées à la figure 3.16. Le champ magnétique est appliqué perpendiculairement ( $90^\circ$ ) au plan ou parallèlement ( $0^\circ$ ) au plan de la couche. La couche de cobalt cubique évaporée à  $d=10$  cm mettent en évidence un axe d'anisotropie qui est hors du plan, comme cela est observé pour une couche monocristalline. Le cycle d'hystérèse des couches de cobalt évaporées à  $d=20$  cm ne montre pas d'anisotropie de forme. Cela se comprend si les tailles des cristallites sont nettement plus petites que celles de la couche du cobalt cubique. La largeur des deux cycles donne l'anisotropie magnétocristalline, moyennée sur l'orientation des différents cristallites.

La couche de nickel présente une anisotropie magnétique. En effet, lorsque le champ magnétique est appliqué parallèlement au plan de la couche, on ne remarque qu'une très faible hystérèse. Les champs coercitifs sont égaux à  $\pm 0,6$  mT. Cela est dû au fait que l'aimantation dans le plan de la couche suit le champ magnétique appliqué. Par contre, lorsque le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au plan de la couche, un champ magnétique d'une intensité plus forte est nécessaire pour que l'aimantation sorte du plan de la couche. La valeur des champs coercitifs est de  $\pm 44$  mT.

Cette anisotropie est nettement plus marquée pour la couche de cobalt

cubique (figure 5.3b)). On peut penser que la couche de cobalt cubique est mieux cristallisée que la couche de nickel. Dans ce cas, la valeur des champs coercitifs est de  $\pm 9$  mT lorsque le champ magnétique est parallèle au plan de la couche, et  $\pm 4$  mT lorsque le champ magnétique est perpendiculaire.

Les cycles d'hystérèse de la couche de cobalt en majorité hexagonal ne présente pas d'anisotropie des cycles d'hystérèse. Cela montre que la taille des cristallites est nettement plus petites que celle des cristallites de la couche de cobalt cubique.

## 5.2 Comment différencier les différentes sortes de magnétorésistance

Lorsque nous mesurons la résistance de structures (MF/MWNT/MF) en fonction du champ magnétique appliqué, nous pouvons mesurer trois différentes sortes de réponse. La première est la magnétorésistance non dépendant du spin (**MR-NSD**), causée par l'action du champ magnétique sur les porteurs de charge dans les MWNT. Une autre est la magnétorésistance d'anisotropie des nanofils de nickel (**AMR**). La troisième est le signal de magnétorésistance qui nous intéresse dans ce chapitre, la magnétorésistance due à un courant polarisé en spin (**SD-MR**). Il est nécessaire de voir comment il est possible de différencier ces différents types de magnétorésistance.

Les mesures de MR-NSD ont été présentées au chapitre 4.7. Les courbes de MR-NSD sont régulières en fonction du champ magnétique, ne dépendent pas du sens de la rampe en champ, et ne montrent pas de saturation de la résistance pour des champs magnétiques allant jusqu'à 5 T.

Les deux autres sortes de magnétorésistance ont pour origine la nature magnétique des contacts. On doit donc observer une hystérèse magnétique suivant le sens de la rampe en champ magnétique. De plus ces signaux doivent être observés entre  $+1,2$  T et  $-1,2$  T, champs de saturation des électrodes ferromagnétiques.

Pour reconnaître la magnétorésistance d'anisotropie des nanofils magnétiques présents dans les pores de la membrane, nous savons que ce signal est d'amplitude très faible, au maximum 2 à 3  $\Omega$  sur la résistance du nanofil, et présent à toutes les températures avec la même amplitude, contrairement au signal de SD-MR.

Le signal de SD-MR a seulement été visible à des températures inférieures à 15 K, et est généralement d'une amplitude supérieure à 2 ou 3  $\Omega$ .

## 5.3 Echantillons contactés au nickel

Sur les 340 échantillons de type Ni/MWNT/Ni nickel préparés, les mesures de 69 échantillons ont pu être exploitées. Nous avons observé une grande variété de comportements du point de vue de leur magnétorésistance dépendant du spin (Spin-Dependent MagnetoResistance, SD-MR). Tout d'abord, 39 échantillons n'ont montré absolument aucun signe de SD-MR. Les échantillons restants ont montré des signaux de SD-MR très en-deçà des signaux espérés si l'on compare avec des signaux obtenus dans le cas de la GMR ou TMR traditionnels, même lorsque la longueur de MWNT entre les contacts est petite.

### 5.3.1 Cas de MWNT courts : $l \leq 300nm$

Dans le cas d'échantillons Co/Cu/Co étudiés dans le cas de la GMR, le signal de magnétorésistance géante est limité par l'épaisseur de la couche de cuivre entre les deux couches de cobalt. En effet, lorsque l'épaisseur de la couche de cuivre est voisine ou plus grande que la longueur de diffusion de spin à travers le cuivre, le signal GMR diminue fortement, puis devient nul. Les échantillons multicouches réalisés au laboratoire qui présentent le plus grand signal GMR sont des structures (Co 8nm / Cu 8 nm / Co 8nm). Lorsque l'épaisseur de la couche de cuivre augmente, la polarisation en spin du courant diminue, et le signal décroît, jusqu'à être inexistant lorsque l'épaisseur de la couche de cuivre est de 40 nm. Ce procédé permet de définir la longueur de diffusion de spin  $l_{sf}$ . Dans les échantillons multicouches,  $l_{sf} \sim 40$  nm. De la même façon, nous avons cherché à définir la longueur de diffusion de spin en appliquant le même procédé pour lequel la couche "spacer" est remplacé par les MWNT. Nous avons tenté de faire des échantillons dont la longueur de MWNT était inférieure à 300 nm entre les contacts ferromagnétiques. L'idée est que ce sont ces échantillons qui, par analogie avec la GMR, doivent présenter les plus forts signaux de SD-MR.

#### Petite jonction

L'échantillon présenté à la figure 5.4 est un échantillon pour lequel on a déposé les nanofils de nickel sur toute la longueur des pores de la membrane, puis effectué la déposition des MWNT de carbone, et enfin déposé une couche de 100 nm de nickel sur la surface de la membrane. Du point de vue des mesures électriques et des mesures de SD-MR, cet échantillon se comporte comme une jonction tunnel magnétique. En effet, nous pouvons voir sur le graphe de la résistance en fonction de la température, présenté à

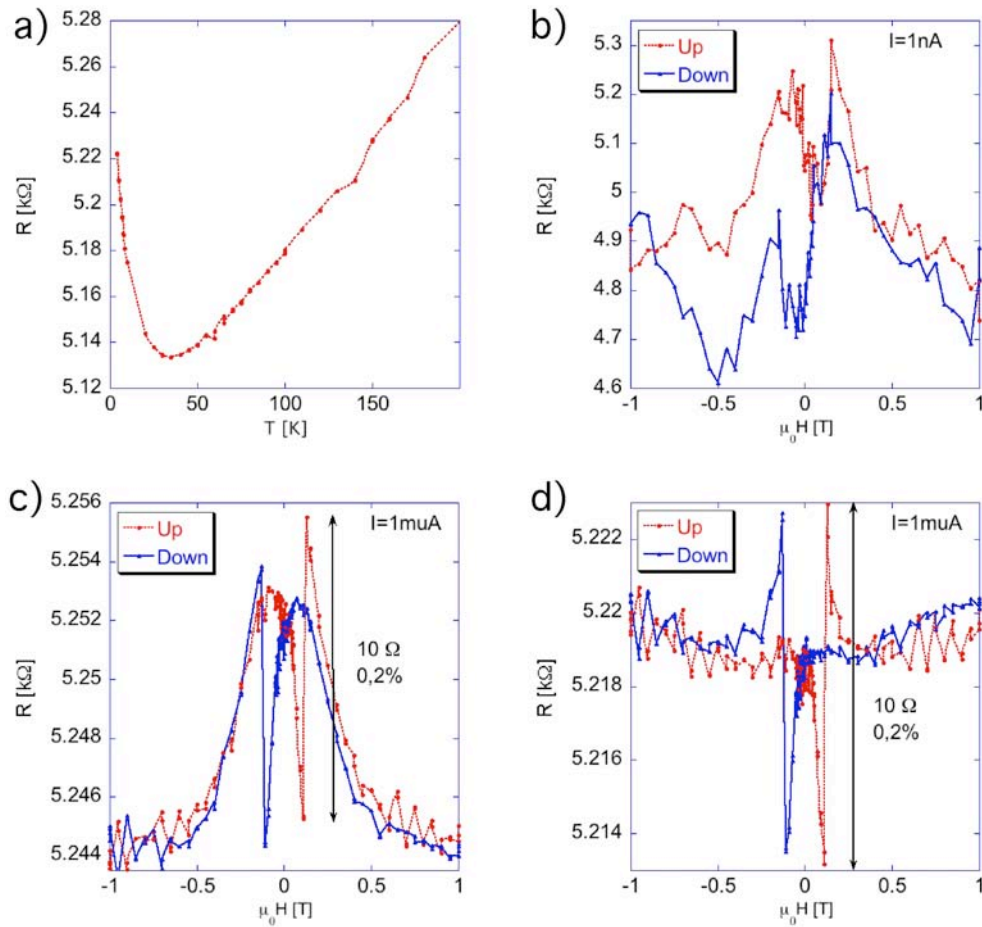


FIG. 5.4 – Mesures d’un échantillon constitué d’une petite jonction de carbone entre des contacts de Ni. Pour former cette jonction, des nanofils de nickel ont été déposés sur toute la longueur des pores, puis on a fait croître des MWNT. La distance entre les deux contacts de nickel est donc très petite. Le graphe a) présente la courbe de résistance en fonction de la température. Le graphe b) est une courbe de mesure de la magnétorésistance de l’échantillon à 2 K, mesurée dans le régime  $eV \ll kT$ . Les graphes c) et d) sont des mesures de la SD-MR de l’échantillon, mesurée à 2 K, dans le régime  $eV \gg kT$ .

la figure 5.4a), que la résistance de cet échantillon diminue lorsqu’on diminue la température jusqu’à 35 K. Puis, lorsque la température diminue de 35 K à 2,5 K, la résistance augmente de 1,7%. Cette augmentation est sans doute due à une jonction de type tunnel, ou à un nanotube très court qui existe entre les nanofils de nickel et la couche de nickel déposée sur le dessus de la

membrane. Le comportement de ZBA est très faible et difficile à observer, pour des basses intensités de la tension de polarisation.

Cet échantillon présente un signal de SD-MR qui est relativement faible, seulement 0,2%, pour un courant de mesure de  $1 \mu A$ . Pourtant même s'il est faible, c'est clairement un signal de type GMR ou TMR. En effet, une variation du signal  $\Delta R = 10 \Omega$  est trop importante pour que ce signal soit causé par la magnétorésistance d'anisotropie du nickel. En effet, dans ce cas on aurait  $\frac{\Delta R}{R} \simeq 10\%$ , si on ne prend en compte que la résistance du nanofil de nickel. Il faut cependant voir que nous avons peut-être des structures contactées en parallèle dans la membrane, dont seulement une est à l'origine de ce signal de SD-MR. Dans ce cas, le signal serait beaucoup plus élevé. En effet, si l'on considère que l'on a cinq structures en parallèle de résistance équivalente, mais dont seulement une montre un signal de type SD-MR, alors l'amplitude du signal équivalent est divisée par cinq.

Ce signal de type GMR est cependant intéressant car on peut clairement identifier le comportement magnétorésistif du nanofil de nickel. L'amplitude de ce signal dépend de l'angle entre les deux aimantations des couches magnétiques. Plus l'angle est grand, plus le signal  $\Delta R$  est grand.

Sur la figure 5.4c, le courant circule dans le sens (nanofil de nickel / Jonction/ Couche de nickel). Si on regarde le sens "Down" de l'hystérèse, on remarque que la résistance de l'échantillon augmente lorsque le champ magnétique est diminué de 0,5 T à 0,06 T. Cette augmentation est causée par la rotation réversible de l'aimantation du nanofil de nickel. Lorsque le champ magnétique est diminué de 0,06 T à -0,1 T, la résistance de l'échantillon décroît. L'angle entre les aimantations des couches ferromagnétiques diminue, car la couche de nickel se retourne également pour suivre la direction du champ magnétique. On observe un saut brusque de la résistance pour  $\mu_0 H = -0,1$  T. Ce saut est la conséquence du saut irréversible de l'aimantation du nanofil de nickel, qui produit un changement brusque de l'angle entre les aimantations des contacts ferromagnétiques. La résistance est alors à son maximum. Ensuite, l'amplitude du champ magnétique augmente, les aimantations s'alignent suivant la direction du champ magnétique, et la résistance de l'échantillon diminue. Ce signal est le même lorsque le sens de la rampe en champ est changé. On observe ainsi bien le comportement hystérétique des contacts magnétiques.

Lorsqu'on regarde le signal dans l'autre sens du courant, la partie réversible de la rotation de l'aimantation du nanofil de nickel ne se manifeste pas. Seuls les sauts de la résistance causés par les sauts irréversibles de l'aimantation du nanofil sont visibles.

Cependant ce signal de SD-MR n'est pas visible à très petit courant comme le montre la figure 5.4b, contrairement à ce qui est observé dans



le cas des jonctions tunnel.

Cet échantillon montre qu'il est possible d'obtenir un signal de type GMR ou TMR avec notre manière de produire des échantillons, avec une jonction mal définie entre les contacts ferromagnétiques.

Ainsi, si les MWNT peuvent conduire des courants polarisés en spin sur de grandes distances, on doit pouvoir observer des signaux de SD-MR avec notre méthode de production d'échantillons.

### Echantillon de 150 nm entre les contacts

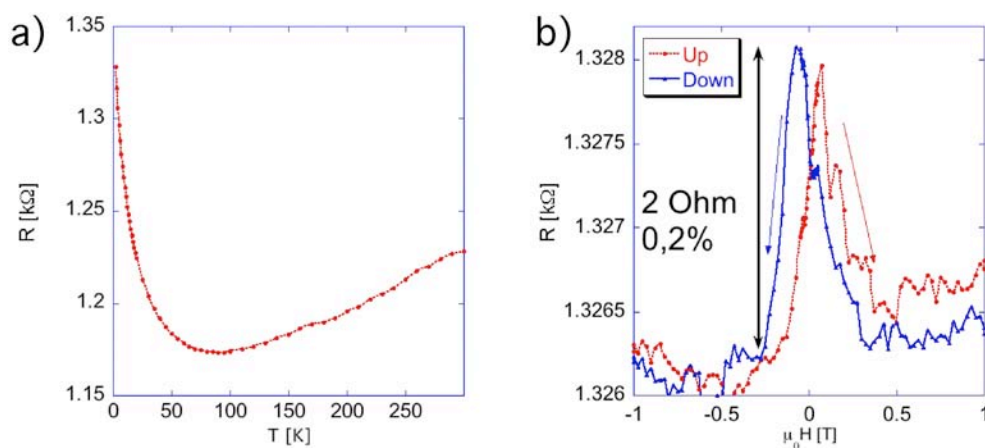


FIG. 5.5 – Mesures pour un échantillon constitué de MWNT de 150 nm de longueur entre les contacts de nickel. Le graphe a) présente la courbe de résistance en fonction de la température. Le graphe b) montre la magnétorésistance de l'échantillon. Le signal de magnétorésistance mesuré ici est uniquement la magnétorésistance d'anisotropie des nanofils de nickel.

Dans ce paragraphe, les mesures de magnétorésistance de l'échantillon A du chapitre 4 sont présentées. Pour cet échantillon, la longueur de MWNT entre les contacts est de 150 nm. Cet échantillon présente une très légère ZBA. La conductance s'exprime en fonction d'une loi de puissance de la température et de la tension de polarisation, avec un coefficient de puissance  $\alpha = 0,037$ . La courbe de magnétorésistance de cet échantillon présentée à la figure 5.5b montre un signal magnétorésistif dont l'amplitude est  $\Delta R = 2 \Omega$ . Le signal que l'on mesure ici est uniquement la magnétorésistance d'anisotropie du nanofil de nickel. Ce signal est encore présent à 300 K avec la même amplitude, ce qui est caractéristique de l'AMR mesurée sur les nanofils.

Ainsi, cet échantillon ne présente aucune trace de GMR ou de TMR. Cela est étonnant car, puisque pour une jonction très courte, on parvient à mesurer un signal clair avec notre géométrie d'échantillon, on s'attend, si les MWNT sont de bons conducteurs de courant polarisés en spin, à observer sur une distance de 150 nm entre les contacts, un signal de magnétorésistance dû à un courant polarisé en spin.

En effet, sur des nanofils multicouches Co/Cu préparés par électrodéposition, et dont la couche de cuivre contient 1% d'impuretés magnétiques de Co, on observe des signaux de GMR à 300 K pour des couches de cuivre supérieures à 30 nm d'épaisseur. A 2 K, avec des MWNT, si on garde en tête le schéma classique de la GMR ou de la TMR, on devrait observer de la SD-MR.

Dix échantillons avec des longueurs de MWNT inférieures à 300 nm ont été mesurés. Ainsi, bien que tous ces échantillons montrent une loi d'échelle de la ZBA, avec des coefficients de puissance  $\alpha$  inférieurs à 0,1, aucun n'a présenté un signal de type GMR ou TMR. Par contre lorsque la sensibilité de la mesure le permet, et quand la résistance de l'échantillon n'est pas trop grande, l'AMR du nanofil de nickel est systématiquement observée.

Les MWNT ont donc un rôle neutre vis-à-vis de la polarisation en spin, et se comporte comme un bout de métal non ferromagnétique pas très pur.

### 5.3.2 SD-MR lorsque la ZBA ne montre pas de loi d'échelle

Les nanotubes d'une longueur supérieure à 300 nm ont montré des signaux de SD-MR, contrairement aux autres échantillons plus courts. Par contre, contrairement à nos espérances, les signaux de SD-MR mesurés ont toujours montré une amplitude faible, inférieure à 1%, dans le régime où  $eV \gg kT$ . Dans le régime  $eV \ll kT$ , les amplitudes de signaux sont supérieures, avec un maximum de 14%. Ce comportement est très similaire à ce qui a été observé dans le cadre de jonctions tunnel magnétiques de mauvaise qualité, où l'amplitude du signal augmente, lorsque la tension de polarisation diminue.

Les trois échantillons E, F, G présentés à la figure 5.6 présentent des mesures de SD-MR identiques. En effet, on n'observe qu'un seul saut de la résistance dans la rampe en champ magnétique. Ces trois échantillons ont un signal de SD-MR de 0,9% pour l'échantillon E, 0,75% pour le F et 0,97% pour le G. Ils ont également une MR-NSD positive. On peut exprimer la conductance à tension de polarisation nulle des échantillons E et F en fonction d'une loi de puissance de la température, respectivement de coefficient 1,01 et 0,5, mais pas en fonction de la tension de la polarisation dans le régime  $eV \gg kT$ . La conductance de ces échantillons ne présente donc pas un comportement de loi d'échelle.

| Echantillon | Nature du contact | Longueur | Résistance en k $\Omega$ |       |
|-------------|-------------------|----------|--------------------------|-------|
|             |                   |          | 2 K                      | 300 K |
| E           | Nickel            | 800 nm   | 188                      | 2,5   |
| F           | Nickel            | 1350 nm  | 77,9                     | 0,624 |
| G           | Nickel            | 1100 nm  | 35,6                     | 3     |
| H           | Nickel            | 500 nm   | 2,95                     | 0,307 |
| I           | Nickel            | 1300 nm  | 17,14                    | 7,824 |
| J           | Nickel            | 10 nm    | 64,3                     | 1,12  |
| K           | Nickel            | 450 nm   | 2,95                     | 1,37  |
| M           | Nickel            | 100 nm   | 0,42                     | 0,26  |

TAB. 5.1 – Caractéristiques des échantillons E, F, G, H, I, J, K et M contactés au nickel, dont les mesures sont présentées dans ce sous-chapitre.

Tous les signaux de SD-MR présentés à la figure 5.6 ont été mesurés dans le régime  $eV \gg kT$ . Ces signaux sont différents de ceux observés dans le cadre de la GMR classique car ils dépendent fortement du sens du courant. Par exemple, l'échantillon D montre un signal de type SD-MR dans un seul sens du courant, et ce signal est totalement absent dans l'autre sens du courant. On observe le même effet pour l'échantillon E.

Par contre, l'échantillon F montre le même signal dans les deux sens du courant. Le fait que ce signal dépende du sens du courant montre l'importance de la qualité des interfaces entre le MWNT et les contacts magnétiques.

Un autre type de signal, mesuré dans le régime  $eV \gg kT$  est présenté à la figure 5.7. Sur ce type de signal, on voit que la résistance, après avoir atteint un extremum au voisinage de  $\mu_0 H = 0$  causé par l'orientation différente des aimantations des couches magnétiques, revient à son état initial lorsque le champ magnétique appliqué redevient suffisamment fort pour aligner les aimantations. On observe un signal de SD-MR pour des champs magnétiques appliqués variant entre +0,5 T et -0,5 T. On observe également une hystérèse magnétique entre les deux sens de la rampe en champ magnétique. En effet, pour l'échantillon H, la largeur de l'hystérèse est de 125 mT dans le sens du courant négatif, et 25 mT dans le sens positif du courant. La largeur de cette hystérèse magnétique dépend donc du sens du courant appliqué. Cela est également vrai pour l'amplitude du signal de SD-MR. Cela se voit très bien pour l'échantillon I : l'amplitude du signal est de 0,45% dans le sens positif, et -0,7% dans le sens négatif du courant. Les signaux de SD-MR mesurés sur d'autres échantillons n'ont jamais été plus élevés. La conductance de l'échantillon H ne peut pas être exprimée en loi de puissance de la température ou de la tension de polarisation. Quant à l'échantillon I, la conductance à  $V_{bias} = 0$  s'exprime en loi de puissance de T, mais pour  $eV \gg kT$ , la conductance ne s'exprime pas en loi de puissance de  $V_{bias}$ . Donc pour ces deux échantillons

$$eV \gg kT$$

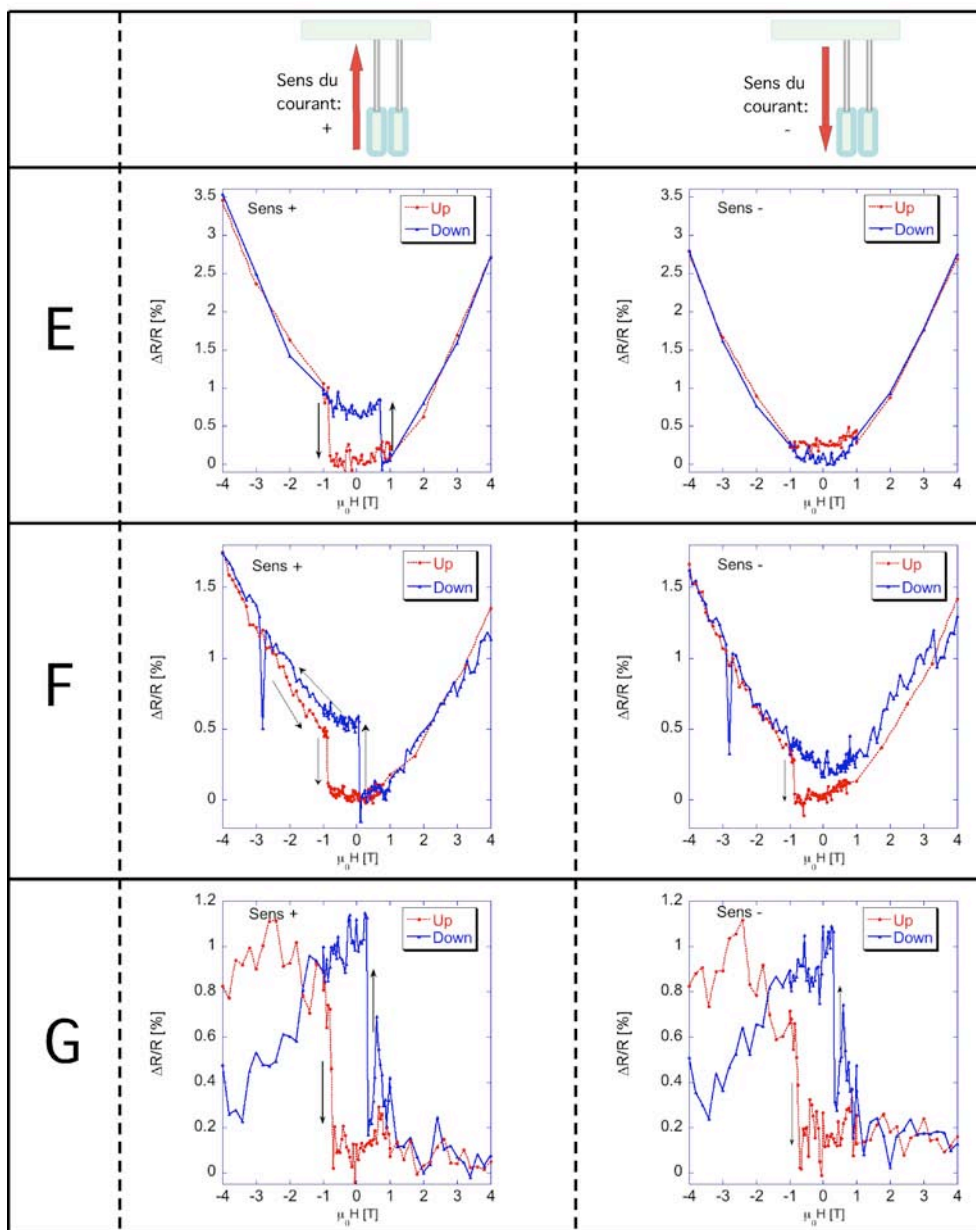


FIG. 5.6 – Signaux de magnétorésistance mesurés dans le régime  $eV \gg kT$  pour les échantillons E, F et G. Ces mesures montrent un seul saut de résistance suivant le sens de la rampe en champ magnétique.

$$eV \gg kT$$

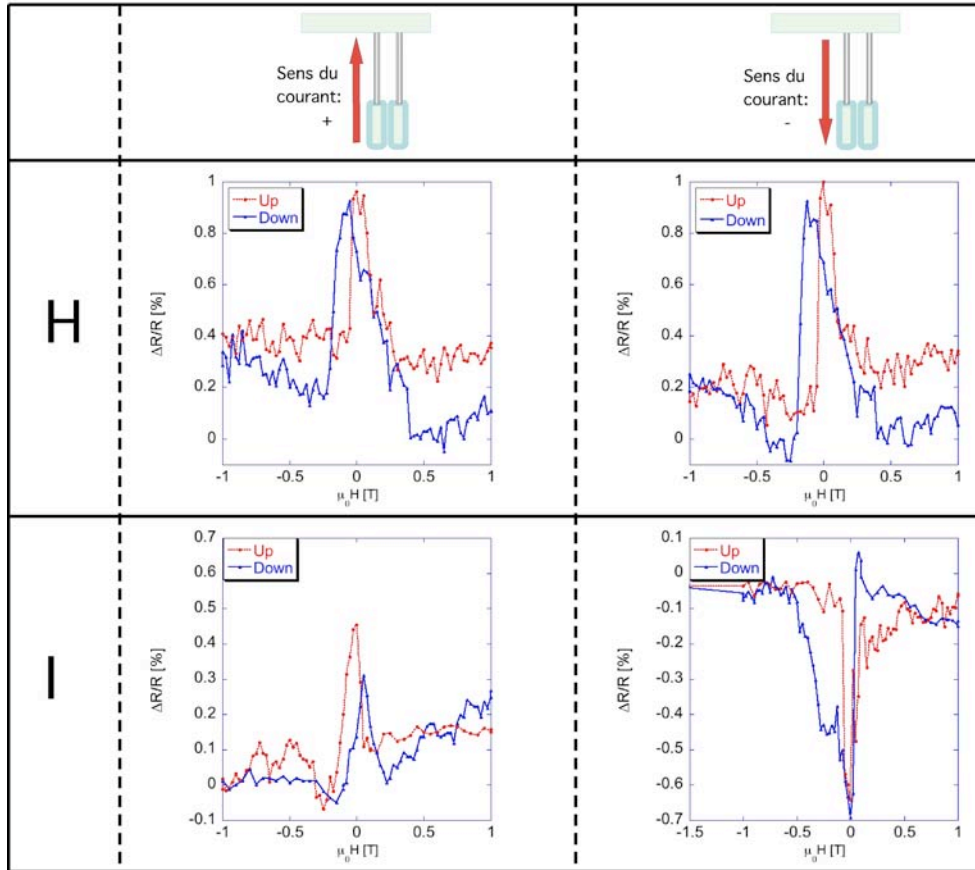


FIG. 5.7 – Signaux de magnétorésistance mesurés dans le régime  $eV \gg kT$  pour les échantillons H et I. Le signal de SD-MR dépend du sens du courant électrique.

H et I, la ZBA ne présente pas de loi d'échelle de la conductance.

Un troisième type de signal SD-MR est présenté à la figure 5.8. Ces signaux ont été mesurés dans le régime  $eV \ll kT$ . On remarque que l'amplitude de ces signaux est nettement plus importante : l'amplitude maximum (10%) est observée pour l'échantillon I dans le sens positif, et l'amplitude minimum est de 5 %.

Comme pour les échantillons H et I, l'amplitude du signal de SD-MR et l'hystérèse magnétique dépendent du sens du courant.

Les mesures de conductance de ces échantillons ne montrent pas de loi d'échelle de la conductance.

$$eV \ll kT$$

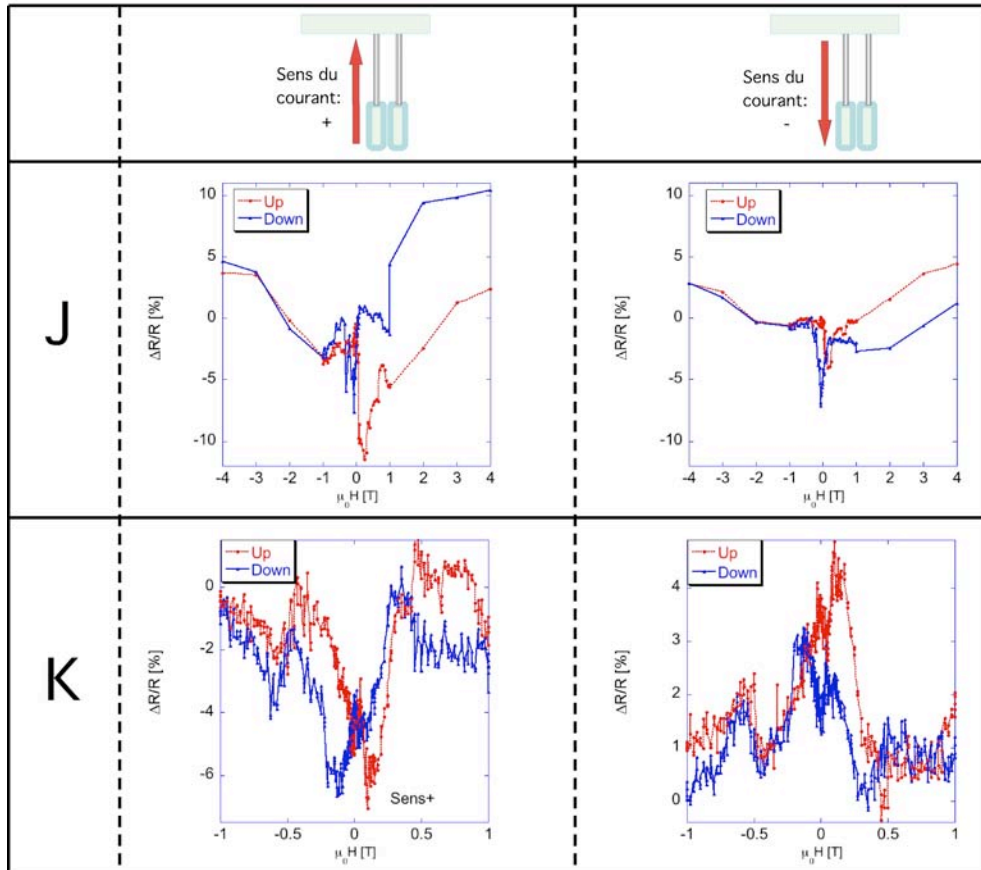


FIG. 5.8 – Signaux de magnétorésistance mesurés dans le régime  $eV \ll kT$  pour les échantillons J et K, dans les deux sens du courant.

En résumé, tous les échantillons présentés ci-dessus montrent un signal de magnétorésistance géante due à un courant polarisé en spin, mais aucun de ces échantillons ne présente de loi d'échelle de la ZBA. Est-ce que cela signifie que la SD-MR n'est pas observée lorsque la conductance de l'échantillon peut être ajustée en une loi d'échelle? La réponse est non, des signaux pour des champs magnétiques faibles sont observés. Néanmoins, ces signaux sont moins nets que les exemples montrés au paragraphe précédent. Ils sont beaucoup moins reproductibles, présentent des variations de la résistance en fonction du champ magnétique qui paraissent aléatoires.

### 5.3.3 SD-MR lorsque la ZBA présente une loi d'échelle

La figure 5.9 présente les mesures de SD-MR pour l'échantillon M dont les contacts de nickel sont séparés de 200 nm. La résistance de cet échantillon est très faible : 480  $\Omega$  à 2 K. On peut donc penser que pour cet échantillon, on a également un grand nombre de MWNT contactés en parallèle. Le coefficient de puissance  $\alpha$  mesuré est néanmoins grand : 0,13. La figure 5.9 présente trois cycles de magnétorésistance mesurés dans des conditions identiques : même température, même courant de mesure. Cependant, on observe que ce signal, bien que présentant de grandes fluctuations pour des champs compris entre 0,5 T et -0,5 T, n'est pas reproductible. Pour cet échantillon, la nature microscopique des domaines magnétique des contacts a sans doute une grande importance.

Le signal, pour cet échantillon, ne dépend pas du tout par contre du sens du courant électrique. La figure 5.9d) est une mesure de la résistance de l'échantillon en fonction du temps, à un champ fixe de 0,08 T. On observe que la résistance de l'échantillon présente deux états stables, entre lesquels la résistance fluctue au cours du temps. Cela peut-être causé par des fluctuations de domaines magnétiques microscopiques au voisinage des contacts.

La figure 5.10 présente les mesures de SD-MR pour l'échantillon L dont la ZBA a été présentée au chapitre 4.6. On observe une loi d'échelle de la conductance, avec un coefficient de puissance  $\alpha$  de 0,23. Ce signal reproductible est le signal le plus net, avec l'amplitude la plus élevée sur un échantillon dont la ZBA peut être ajustée en une loi d'échelle de  $\frac{eV}{kT}$ . Il dépend du sens du courant électrique.

## 5.4 Echantillons contactés au cobalt

Les échantillons contactés au cobalt ont montré des signaux d'amplitude plus importante et plus clairs que les échantillons contactés au nickel. Sur 250 échantillons préparés avec des contacts au cobalt, environ 35 échantillons ont été mesurés. Trois échantillons ont montré des signaux clairs de SD-MR. Pour ces trois échantillons, des sauts abruptes sur les courbes de magnétorésistance garantissent que le signal est dû à un transport dépendant du spin dans *un seul* MWNT. Néanmoins, même si les signaux observés dans les trois cas sont sans ambiguïté de type SD-MR, ils présentent des caractéristiques très différentes les unes des autres. Les caractéristiques des échantillons présentés dans le reste de ce chapitre sont notées dans le tableau 5.4.

$$eV \ll kT$$

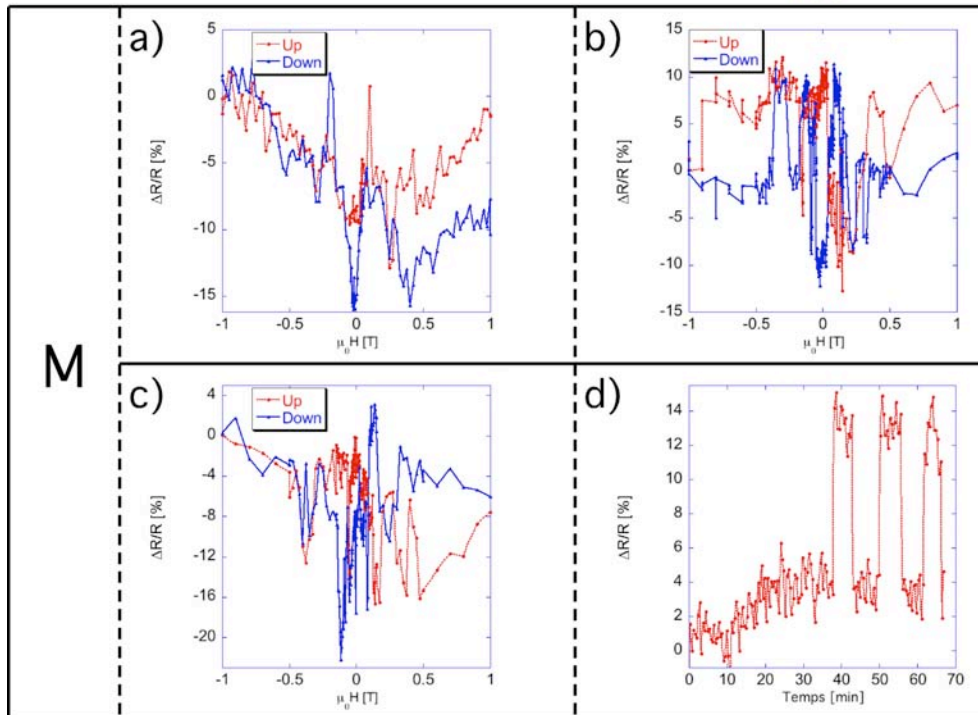
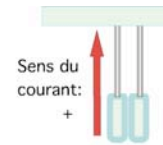


FIG. 5.9 – Mesures de magnétorésistance mesurées dans le régime  $eV \gg kT$  pour l'échantillon M. Les courbes a), b) et c) sont trois cycles de magnétorésistance différents, mesurés à la suite à 2,5K et pour une intensité du courant de mesure de 5 nA. La courbe d) représente les fluctuations de résistance de l'échantillon au cours du temps, à une valeur de champ magnétique de 0,08 T.

#### 5.4.1 Signal de type TMR conventionnelle

L'échantillon C est contacté au cobalt, avec une longueur de MWNT de 700 nm entre les électrodes. Les résultats des mesures de conductance de cet échantillon sont présentés au chapitre 4. En particulier, le coefficient de loi d'échelle est égal à  $\alpha = 0,37$ . Ce coefficient  $\alpha$  ne varie pas lorsqu'on



$$eV \gg kT$$

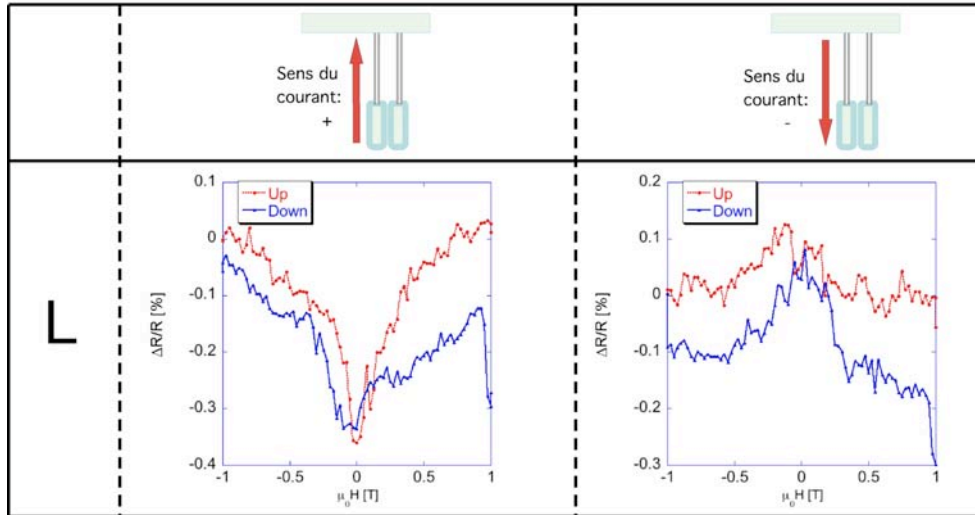


FIG. 5.10 – Signaux de magnétorésistance mesurés dans le régime  $eV \gg kT$  pour l'échantillon L, dont les mesures de conductance ont été présentées au paragraphe 4.6. La conductance montre une loi d'échelle, avec un coefficient  $\alpha$  de 0,23.

applique un champ magnétique. La figure 5.11 montre les courbes de magnétorésistance de l'échantillon C pour différentes valeurs du courant appliqué. L'amplitude du signal pour un courant de mesure de +50 nA est de 2,9%. Le signal est symétrique en champ magnétique. Les sauts de résistance observés sont très abrupts. Cela garantit que le signal de SD-MR observé est causé par un unique MWNT. En effet, les champs coercitifs de nanofils de nickel dans les membranes présentent une forte dispersion. Donc si plusieurs MWNT en parallèle étaient concernés, on observerait plusieurs sauts de résistance. Or ici, sur les 10 cycles d'hystérèse mesurés, les sauts ont été observés avec une grande reproductibilité entre 0,22 T et 0,25 T pour le saut de l'aimantation du nanofil de cobalt, et entre 0 T et 0,01 T pour le saut de la couche de cobalt.

Ce signal est très analogue à ceux observés sur des jonctions tunnels magnétiques.

En effet, l'amplitude du signal  $\frac{\Delta R}{R}$  décroît lorsque l'intensité du courant de mesure augmente.

Le signal  $\frac{\Delta R}{R}$  observé ici est négatif. Or, puisque les deux contacts ferromagnétiques sont de même nature (Co), la résistance devrait être plus faible

| Echantillon | Nature du contact | Longueur | Résistance en $k\Omega$ |       |
|-------------|-------------------|----------|-------------------------|-------|
|             |                   |          | 2 K                     | 300 K |
| C           | Cobalt            | 700 nm   | 20,17                   | 3,45  |
| N           | Cobalt            | 500 nm   | 9,86                    | 1,55  |
| O           | Cobalt            | nm       | 45,14                   | 0,189 |

TAB. 5.2 – Caractéristiques des échantillons C, N, et O contactés au cobalt, dont les mesures sont présentées dans ce sous-chapitre.

quand les deux couches sont en configuration parallèle. C'est ce qui est habituellement observé et considéré comme le signe (positif) normal de la TMR.

L'inversion du signe de la TMR a déjà été observé sur des jonctions tunnel magnétiques par de Teresa *et al.*, qui ont mesuré des signaux de TMR négatifs en utilisant une barrière tunnel de  $SrTiO_3$ . Ils ont attribué cet effet à la liaison entre la couche ferromagnétique et la couche isolante, prédit théoriquement par Tsymbal *et al.* [46]. L'inversion du signe de la TMR a également été observé sur des jonctions Ni/NiO/Co déposées dans les pores d'une membrane en polycarbonate [47, 48], donc pour une géométrie très semblable à nos échantillons. Le mécanisme invoqué pour expliquer cette inversion du signal TMR est le saut tunnel d'un électron à travers un état localisé créé par une impureté dans la jonction tunnel, à des énergies bien définies. La faible surface de leur jonction tunnel fait qu'il se trouve en parallèle peu d'états localisés, donc ce signal n'est pas moyenné.

La géométrie de nos échantillons est très similaire. La faible dimension des MWNT permet de dire qu'il existe très peu d'impuretés en parallèle, s'il en existe.

On peut donc ainsi imaginer que ce signal négatif est causé par le saut tunnel d'un électron dans une impureté magnétique de cobalt, car le cobalt est le catalyseur de la croissance du MWNT. Si c'était le cas, on s'attendrait à ce que le coefficient de loi d'échelle de la conductance,  $\alpha = 0,37$  observé sur cet échantillon, varie lorsqu'on applique un champ magnétique. Or pour cet échantillon, lorsqu'on applique un champ magnétique de 1 T, on détermine  $\alpha = 0,38$ . La possibilité pour qu'une impureté magnétique soit à l'origine de l'inversion de la TMR est donc faible.

Le signal dépend également du sens du courant. Cela se voit très bien sur les courbes à 10 nA et 1  $\mu A$ . Sur ces courbes, le signal est quasiment effacé dans le sens négatif, alors qu'il est bien présent dans le sens positif.

Lorsque la résistance est minimale, entre les deux sauts, la résistance change progressivement. Cela est dû à un changement réversible de l'angle entre les aimantations des électrodes de contact. La résistance électrique change de 0,4% environ lors de ce processus réversible. Cela va à l'encontre

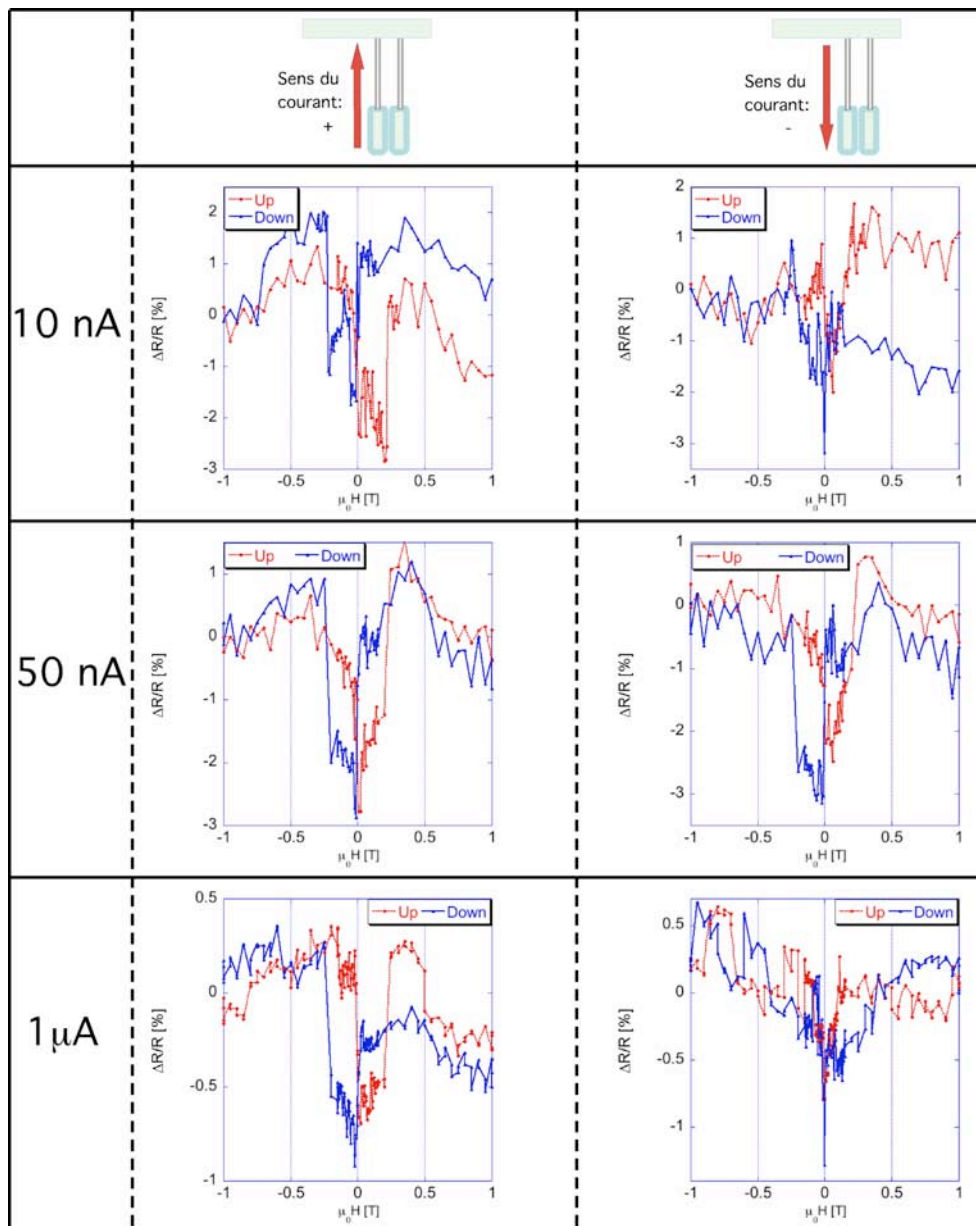


FIG. 5.11 – Echantillon C. Courbes de magnétorésistance réalisées à différents courants de mesure, à 2,5 K, suivant les deux sens du courant DC. On remarque tout d’abord que l’amplitude du signal décroît lorsque l’intensité du courant augmente. Le signal est de type TMR. La ZBA présente une loi d’échelle, avec un coefficient  $\alpha$  de 0,37.

de l’interprétation du transport dépendant du spin dans le cadre de la théo-

rie des liquides de Luttinger. En effet, d'après les prédictions théoriques de Balents et Egger [92], l'accumulation de spin devrait être détruite, sauf pour des valeurs des angles entre les deux aimantations proches de  $180^\circ$ . Or, sur une plage de 0,2 T, l'aimantation d'un nanofil de cobalt varie d'un angle de  $25^\circ$ .

### 5.4.2 Signal de type TMR non conventionnelle

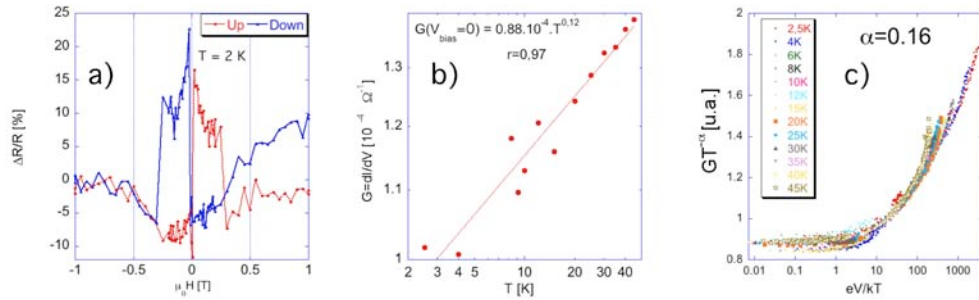


FIG. 5.12 – Echantillon N. a) Courbe de magnétorésistance à 2,5 K mesurée pour un courant appliqué de 0 nA. On remarque un signal de type GMR ou TMR d'amplitude très importante (environ 30%). Le signal est hystérétique et symétrique en champ, suivant le sens de la rampe. Les sauts de résistance se produisent à  $\pm 0,3$  T et  $\pm 0,01$  T. Les sauts observés sont donc bien la conséquence du changement d'un saut brusque de l'aimantation des contacts. b) Conductance à tension de polarisation nulle  $G(V = 0)$  en fonction de la température. Le meilleur ajustement en loi de puissance de la température n'est pas très bon et se fait pour un coefficient  $\alpha = 0,12$ . c)  $GT^{-\alpha}$  en fonction de  $\frac{eV}{kT}$ , pour un coefficient  $\alpha = 0,16$ , le meilleur coefficient pour obtenir à peu près toutes les mesures de conductance sur la même courbe. On voit ici que tous les points ne sont pas sur la même courbe, et le coefficient  $\alpha = 0,16$  est différent du coefficient obtenu par l'ajustement de  $G(V = 0)$  en fonction de la température. A partir des courbes c) et d), on peut donc voir que la conductance de l'échantillon N ne présente pas de loi d'échelle.

La figure 5.12a) présente une courbe de magnétorésistance pour un échantillon contacté avec deux électrodes de cobalt, avec une longueur de 500 nm de MWNT entre les contacts. Cette courbe a été mesurée à une intensité de courant nulle. Malgré que le courant appliqué dans l'échantillon soit nul, on mesure une tension aux bornes de l'échantillon. Cette tension est la conséquence d'une thermotension ou une tension d'interface équivalente.

Le signal de magnétorésistance est très semblable à celui observé sur l'échantillon C. En effet, les sauts de la résistance se produisent pour des

valeurs de champ ( $\pm 0,3$  T et  $\pm 0,01$  T) très voisines à celles observées sur l'échantillon C. L'amplitude du signal est très élevée : environ 30 % à 0 nA. On remarque également sur les courbes b) et c) de la figure 5.12, que la conductance de cet échantillon ne peut pas être ajustée en loi de puissance de la température ou de la tension de polarisation.

Pour de faibles valeurs de courant, de 0 à 100 nA, on observe un signal de SD-MR très net. Le signal est hystérétique, symétrique en champ, et comme pour l'échantillon C ci-dessus, les valeurs des champs de saut de la résistance correspondent bien aux sauts des couches magnétiques. L'amplitude du signal pour cet échantillon atteint 30 % pour un courant injecté d'environ 0 nA.

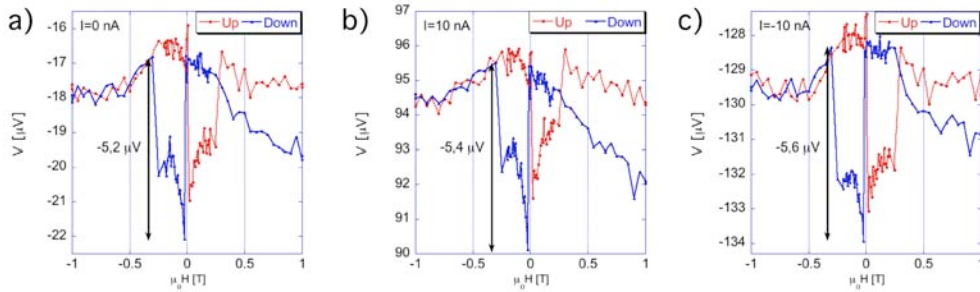


FIG. 5.13 – Echantillon N. Ces courbes représentent la tension mesurée en fonction du champ magnétique, pour un courant de mesure de a) 0 nA, b) +10 nA, c) -10 nA. On constate que le signal de SD-MR a la même amplitude et le même sens, quels que soient le sens ou l'intensité du courant.

Cependant, ce signal possède plusieurs caractéristiques qui le différencient de la TMR usuelle. Tout d'abord, l'amplitude du signal TMR observé sur la fig. 5.12a) ne dépend pas, ou très peu du courant électrique de mesure. En effet, la figure 5.13 montre la *tension* en fonction du champ magnétique pour différentes intensités du courant de mesure. En examinant les courbes b) et c), on constate que le signal à 10 nA a même amplitude et même sens qu'à 0 nA : entre 5,2 et 5,4  $\mu\text{V}$ . Encore plus étonnantes, les courbes b) et c), réalisées respectivement pour  $I=10$  nA et  $I=-10$  nA, montrent que le signal n'est pas inversé lorsque le sens du courant est inversé.

Ainsi, ce signal, bien que de forme très similaire à celui de l'échantillon C, a une cause différente. On peut donc conclure pour cet échantillon N que le signal observé dans ce régime linéaire de la conductance n'est pas causé par le passage d'un courant polarisé en spin dans les MWNT. Ce signal est généré par une thermotension ou une tension d'interface équivalente. Mais dans tous les cas, cette tension est générée par l'injection de spin.

La ZBA de cet échantillon ne peut pas s'exprimer en loi de puissance de la tension ou de la température. On peut ainsi émettre l'hypothèse que la loi

d'échelle est détruite par une impureté magnétique présente dans le MWNT. Dans ce cas, le signal serait causé par le "tunneling" à travers une impureté magnétique, comme observé sur des jonctions (Ni/NiO/Co) [47, 48]. En effet, ce signal ne peut être observé que dans le régime linéaire de l'échantillon, lorsque la conductance est constante.

Au-delà de ce régime, pour un courant de mesure de 500 nA, dans le régime  $eV \gg kT$ , on observe un autre type de signal de SD-MR, de faible amplitude, comme le montre la figure 5.14. Ce signal est différent de celui observé à bas courant. En effet, il est plus étroit en champ, et les sauts de résistance sont moins abrupts. La résistance varie pour des champs compris entre -200 mT et + 200 mT. Le comportement hystérétique est également moins net. Ce signal est très similaire aux signaux observés sur les échantillons contactés au nickel, pour le même régime de conductance, bien qu'un seul nanotube conduise le courant.

Un courant de mesure de 100 nA se situe à la limite entre les deux régimes  $eV \ll kT$  et  $eV \gg kT$ , comme le montrent les graphes c) et d) de la figure 5.15. Pour une telle intensité du courant de mesure, les courbes de magnétotension dans les deux sens du courant de la figure 5.15 a) et b), montrent dans un sens le signal de SD-MR mesuré dans le régime  $eV \gg kT$  (figure a)), et dans l'autre sens, le signal mesuré dans le régime  $eV \ll kT$  (figure b)).

On remarque ainsi que le signal de SD-MR pour cet échantillon dépend radicalement du régime de transport dans lequel se trouve l'échantillon. Pour  $eV \ll kT$ , on mesure un signal de magnétotension dépendant du spin, causé par une thermotension, ou une tension d'interface équivalente. L'amplitude de ce signal est très importante, de l'ordre de 30% à 2,5 K et 0 nA. Dans le régime  $eV \gg kT$ , on mesure un signal de magnétorésistance plus étroit en champ, d'amplitude nettement plus faible. Cette observation légitime la nécessité de comprendre les mécanismes de transport de la charge dans les MWNT, pour pouvoir comprendre le transport dépendant du spin.

## 5.5 Conclusion des mesures de SD-MR

Nous avons donc obtenu des mesures de magnétorésistance dépendant du spin sur certains échantillons contactés au cobalt et au nickel. Cependant les signaux obtenus ne peuvent être expliqués à l'aide des théories GMR ou TMR habituelles. En effet, dans le cas de MWNT d'une longueur inférieure à 300 nm le MWNT joue un rôle neutre vis-à-vis de la polarisation en spin. Des MWNT d'une longueur plus importante montrent des signaux de SD-MR, mais d'amplitude faible, et qui dépendent du sens du courant. Le fait

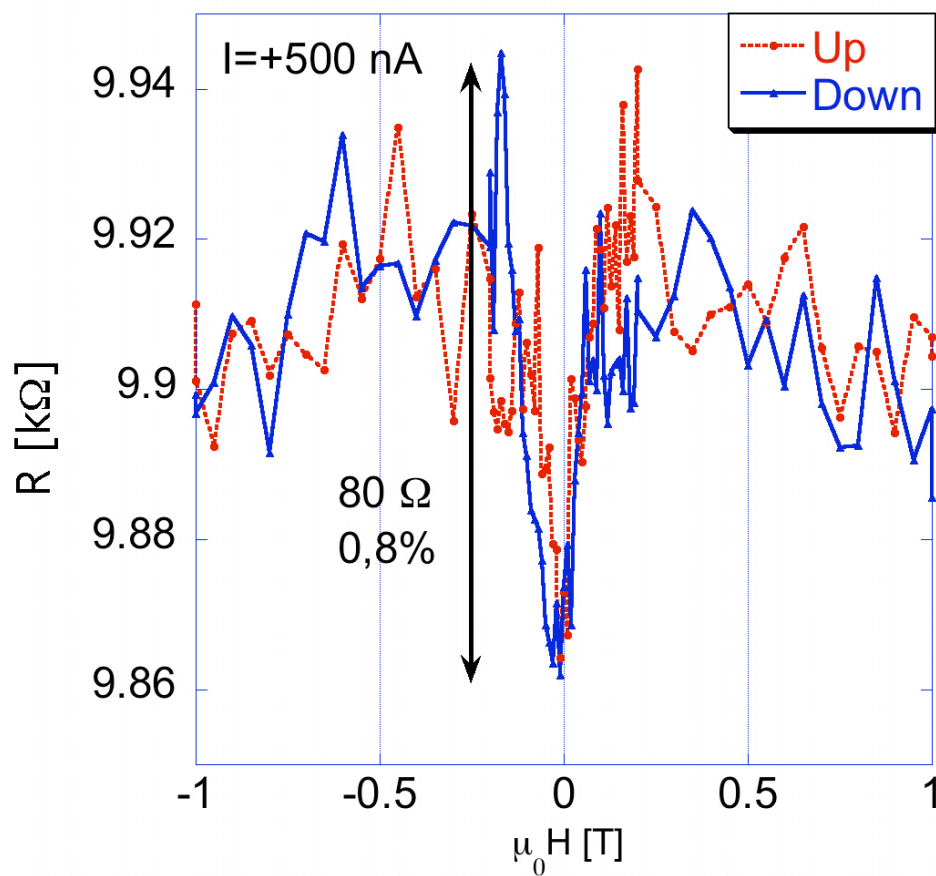


FIG. 5.14 – Magnétorésistance de l'échantillon N, pour un courant de mesure de 500 nA. Ce signal est symétrique par rapport au sens du courant. L'amplitude de ce signal est de 0,8%. On observe donc bien un signal de magnétorésistance causé par un courant polarisé en spin.

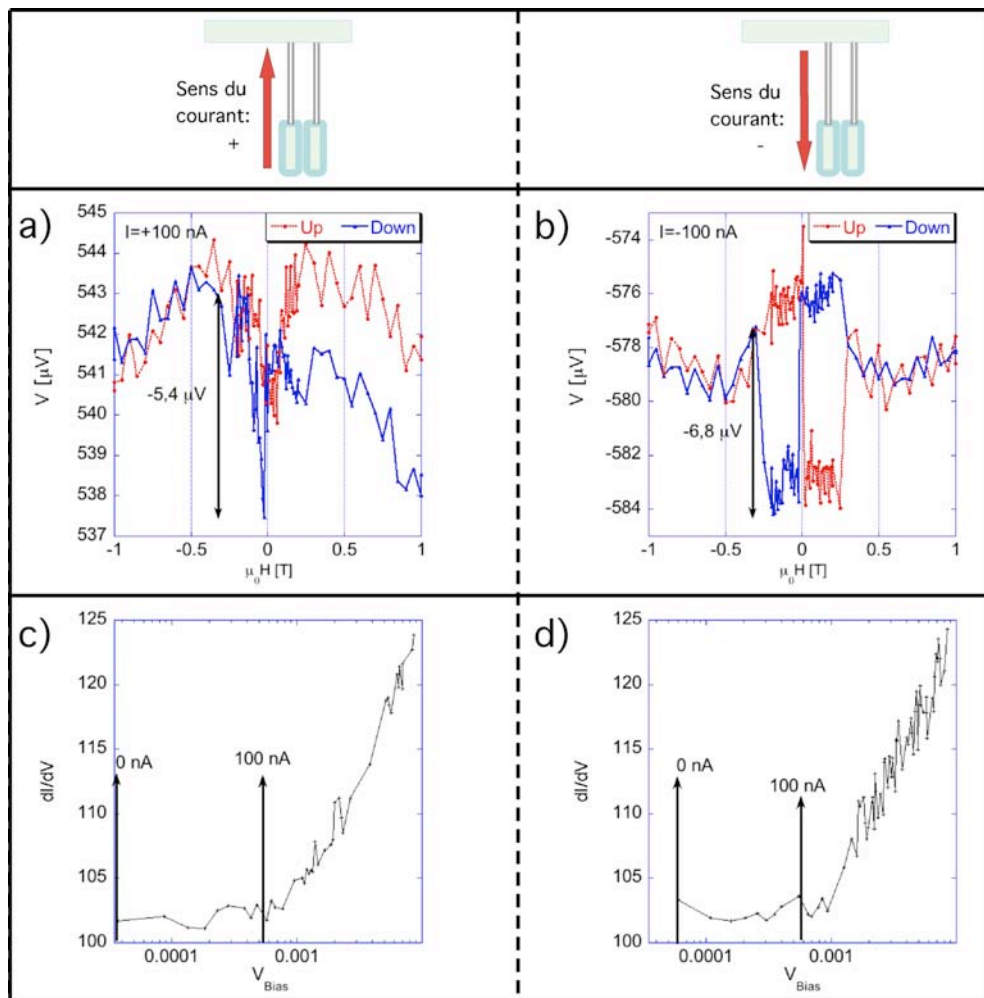


FIG. 5.15 – Echantillon N. a) et b) : courbes de tension en fonction du champ magnétique, mesurées à 2,5 K à des intensités de courant resp.  $I = +100$  nA et  $I = -100$  nA. On remarque que le signal dans le sens positif du courant de mesure est différent du signal mesuré dans le sens négatif. c) et d) conductance en fonction de la tension de polarisation, à 2,5 K, dans le sens resp. positif et négatif du courant de mesure. On remarque qu'à une intensité de 100 nA, on se trouve à la limite entre le régime  $eV \ll kT$  et le régime  $eV \gg kT$ .

que les MWNT longs montrent un effet de SD-MR contrairement à d'autres plus courts contredit la vision habituelle de la longueur de diffusion de spin généralement utilisée pour expliquer la GMR.

Les échantillons contactés au cobalt de plus de 500 nm de long ont montré des signaux clairement dus au passage du courant dans un seul MWNT. Pour



un échantillon, le signal est analogue à ceux observés dans le cadre de la magnétorésistance tunnel. Le signal de SD-MR diminue lorsque l'intensité du courant augmente. Un autre échantillon montre un signal de SD-MR causé par une thermotension, et non par un courant électrique. Là aussi, la polarisation en spin est détruite par le MWNT.

Ainsi, le rôle joué par les MWNT pour la conservation de la polarisation en spin n'est pas du tout évident à comprendre. Il est donc nécessaire tout d'abord de comprendre les mécanismes de transport du courant, indépendamment de la polarisation en spin, dans les nanotubes de carbone.



# Chapitre 6

## Conclusion

Le but de ce travail de thèse, au départ, a été de réaliser des échantillons constitués de deux électrodes ferromagnétiques séparées par des nanotubes de carbone multi-parois comme "spacer" non magnétique. De telles structures MF/spacer/MF sont le plus souvent fabriquées avec des couches de métal non magnétique ou des jonctions tunnel comme "spacer", afin d'observer des effets de magnétorésistance géante (GMR) ou tunnel (TMR). Dans de telles structures, la résistance de l'échantillon dépend de la configuration magnétique des électrodes de contacts. L'effet GMR ou TMR est observé si le "spacer" non magnétique conserve la polarisation en spin du courant entre les deux contacts ferromagnétiques.

Les MWNT, souvent considérés comme une réalisation expérimentale de fils quantiques, et faisant preuve de propriétés de transport du courant très particulières, paraissent donc à priori des candidats sérieux pour conserver la polarisation en spin du courant sur de grandes distances. Donc, si on conserve les modes de pensée utilisés habituellement pour expliquer la GMR ou la TMR, des structures composées de MWNT contactés entre deux électrodes ferromagnétiques devraient montrer des signaux de GMR ou TMR importants.

Nous sommes partis de cette idée au début de ce travail de thèse.

Un processus de fabrication pour faire croître et contacter des MWNT dans des membranes en alumine a été mis au point. Les MWNT ont été contactés entre des électrodes de nickel et de cobalt. Les états d'aimantation de ces électrodes ont été caractérisés par leur magnétorésistance d'anisotropie, et par magnétométrie SQUID, comme cela se fait habituellement dans les études de GMR ou TMR. Cette méthode de fabrication originale permet de contacter des MWNT perpendiculairement au plan des électrodes de contact, dans le but de réaliser des structures où le courant circule perpendiculairement au

plan des électrodes ferromagnétiques. Un travail a été fait en vue de réduire le nombre de MWNT contactés en parallèle. Ainsi, nous n'avons pas constaté d'effet de distribution causé par un grand nombre de MWNT en parallèle. Cette méthode de fabrication simple et rapide nous a permis de fabriquer et d'étudier 113 échantillons.

Cependant, les mesures de magnétorésistance dépendant du spin (SD-MR) se sont vite montrées déroutantes. Plusieurs caractéristiques de ces mesures ne peuvent pas être expliquées à l'aide des théories GMR ou TMR habituelles.

Par exemple, pour de nombreux échantillons, bien que le signal de magnétorésistance d'anisotropie des contacts pouvait être mesuré, aucun signal de SD-MR causé par un courant polarisé en spin n'est visible. Dans le cas de MWNT d'une longueur inférieure à 300 nm le MWNT joue un rôle neutre vis-à-vis de la polarisation en spin. Des MWNT d'une longueur plus importante montrent des signaux de SD-MR, mais d'amplitudes faibles, et qui dépendent du sens du courant. Le fait que les MWNT longs montrent un effet de SD-MR contrairement à d'autres plus courts contredit la vision habituelle de la longueur de diffusion de spin utilisée pour expliquer la GMR.

Des échantillons contactés au cobalt de plus de 500 nm de long ont montré des signaux clairement causés par le passage du courant dans un seul MWNT. Pour un échantillon, le signal est analogue à ceux observés dans le cadre de la magnétorésistance tunnel. Le signal de SD-MR diminue lorsque l'intensité du courant augmente. Un autre échantillon montre un signal de SD-MR causé par une thermotension, et non par un courant électrique. Là aussi, la polarisation en spin est détruite par le MWNT.

Ces signaux de SD-MR sont donc difficiles à interpréter dans le cadre habituel de la magnétorésistance géante.

Donc, pour comprendre le transport d'un courant polarisé en spin dans les MWNT, il est nécessaire avant tout de comprendre le transport d'un courant non polarisé en spin dans les MWNT.

Nous avons donc caractérisé le transport électrique de chacun de nos échantillons. Pour chacun des échantillons produits, en plus des mesures de SD-MR, nous avons systématiquement mesuré la conductance en fonction de la tension de polarisation et de la température à l'EPFL. Nous avons également réalisé des mesures de conductance en fonction de la tension de polarisation et de magnétorésistance non-dépendant du spin sur 12 échantillons, à l'Ecole Polytechnique, à Paris.

Sur 109 échantillons étudiés, 46 ont montré des lois de puissance de la Zero-Bias Anomaly à des températures inférieures à 50 K. De cette manière,

malgré la complexité des profils de conductance en fonction de la tension de polarisation, de la température et du champ magnétique, un seul coefficient  $\alpha$  nous permet de décrire et d'étudier le transport électrique dans nos échantillons.

Ces lois d'échelle ont été observées de nombreuses fois sur les nanotubes de carbone. Cependant aucune étude n'a révélé un spectre des valeurs du coefficient  $\alpha$  aussi élargi : dans notre cas,  $\alpha$  est compris entre 0 et 1,7. Sur des échantillons contactés avec des électrodes de cobalt,  $\alpha$  est globalement plus grand que les échantillons contactés avec des électrodes de nickel.

Le nombre important d'échantillons caractérisés nous a permis d'établir une statistique, et de corrélérer la valeur du coefficient  $\alpha$  avec des paramètres accessibles à l'expérimentateur. Nous n'avons donc pas cherché à confirmer ou infirmer tel modèle ou hypothèse, mais à pousser au plus loin l'approche phénoménologique qu'autorisent les statistiques expérimentales.

Nous avons, grâce à cette méthode, mis en évidence le fait que  $\alpha$  dépend de paramètres intrinsèques aux MWNT tels que la longueur de MWNT entre les électrodes, mais également de paramètres extrinsèques, tels que la nature des électrodes de contact. Nous avons également observé un lien entre la conductance des échantillons  $G_0$  à 1 K, extrapolée des lois de puissance de la conductance en fonction de la température. D'après la corrélation obtenue,  $\alpha \sim A \ln G_0$ . Ce qui est surprenant, c'est que cette loi est vérifiée indépendamment de la qualité structurale, ou de la nature métallique des contacts.

*La relation linéaire entre  $\ln G_0$  et  $\alpha$  n'a été ni observée, ni prédite, à notre connaissance. Elle semble cependant extrêmement significative par son caractère universel. Il semble que cette relation donne la clef de la physique qui gouverne le transport dans nos structures. Malheureusement, nous ne pouvons pas encore conclure en l'état actuel de nos investigations. Qu'il nous suffise cependant de noter que dans le cadre de la théorie de blocage de Coulomb,  $\alpha$  est déterminé soit par l'environnement (coefficient de diffusion  $D^*$  du champ électromagnétique et coefficient de diffusion électronique  $D$ ), soit par la densité d'états locale. Il est possible que l'universalité de la loi puisse être interprétée par le fait que  $\alpha$  est déterminé complètement par la réduction de la densité d'états locale produite par les interactions électron-électron. En effet, si  $\frac{dG_0}{G_0} = \frac{d\mu}{\mu}$  décrit la densité d'états, alors on aurait  $\frac{d\mu}{\mu} = A \cdot \alpha$ . La réponse du système à l'environnement serait alors universelle, et complètement contenue dans  $A$ .*

Enfin, nous avons également mis en évidence un lien entre l'amplitude de la localisation faible et la valeur du coefficient  $\alpha$  pour des électrodes métalliques de même matériau. L'amplitude de la localisation faible augmente avec

$\alpha$ . Ici cependant, l'amplitude de la magnétorésistance ne dépend pas que de  $\alpha$ , mais aussi de la nature métallique des électrodes.

A notre connaissance, aucune des théories qui étudie spécifiquement le transport dans les MWNT n'est satisfaisante pour expliquer cette dépendance du coefficient  $\alpha$  en fonction des paramètres expérimentaux.

Toutes ces théories qui décrivent le transport d'un MWNT relié à une électrode métallique par une jonction tunnel s'appuient sur les mêmes équations de base.

Si on considère deux électrodes (non nécessairement métalliques, mais non isolantes) séparées par une jonction tunnel, alors la théorie standard de l'effet tunnel basée sur le Hamiltonien tunnel et la règle d'or de Fermi donne l'expression suivante pour le courant à travers la jonction :

$$I = \frac{1}{R_T} \int_0^{eV} dE_1 \int_0^{eV} \nu(E_2) dE_2 \delta(E_1 - E_2). \quad (6.1)$$

Ici,  $\nu(E)$  est la densité d'états relative pour le conducteur droit normalisé à la densité d'états constante du liquide de Fermi, la dernière étant incluse dans la définition de la conduction de la jonction  $\frac{1}{R_T}$ .

Egger et Gogolin, dans la référence [81] explicitent le calcul pour obtenir la loi de puissance de la conductance à partir de la théorie du blocage de Coulomb. Ces calculs sont détaillés dans le livre "Single-electron tunneling", et le livre "Quantum transport and dissipation" [116]. Cette théorie considère qu'un électron qui traverse une barrière tunnel va exciter les modes électromagnétiques d'énergie  $E$  dans le système, avec une probabilité  $P(E)$ . Dans le cas où ces modes sont harmoniques,  $P(E)$  détermine directement la densité d'états tunnel  $\nu(E)$ , mesurée expérimentalement par la conductance des échantillons :

$$\frac{\nu(E)}{\nu_0} = \int_{-\infty}^{\infty} dE' \frac{1 + \exp(-E/k_B T)}{1 + \exp(-E'/k_B T)} P(E - E') \quad (6.2)$$

où  $\nu_0$  représente la densité d'états dans lesquels les électrons n'interagissent pas.

La probabilité  $P(E)$  est la transformée de Fourier de la fonction  $\exp[J(t)]$ , avec la fonction de corrélation de phase :

$$J(t) = \int_0^{\infty} d\omega \frac{I(\omega)}{\omega} \{ \coth(\omega/2k_B T) [\cos(\omega t) - 1] - i \sin(\omega t) \} \quad (6.3)$$

pour une densité spectrale des électrodes  $I(\omega)$ . A température nulle, si  $I(\omega)$  reste fini aux basses fréquences  $\omega$ , on peut directement obtenir des équations 6.2 et 6.3 la loi de puissance :

$$\frac{\nu(E)}{\nu_0} \sim E^\alpha \quad (6.4)$$

Dans la théorie du blocage de Coulomb, les modes électromagnétiques de l'environnement sont déterminés par l'impédance  $Z(\omega)$ . On obtient alors :

$$\alpha = \frac{Z(0)}{h/2e^2}. \quad (6.5)$$

Cette impédance comprend toutes la spécificité du circuit

Ainsi, il est possible d'expliquer la provenance de ces lois d'échelle de la ZBA à partir d'une théorie très générale considérant le passage des électrons à travers une jonction tunnel. Cette loi d'échelle devrait donc également être visible avec d'autres types de matériaux reliés à une jonction tunnel que des MWNT.





# Remerciements

Je remercie tout d'abord le Professeur J.-E. Wegrowe. Il a su me convaincre de faire une thèse et de me lancer dans ce passionnant travail de recherche. Il m'a communiqué tout son savoir, sa passion et son enthousiasme pour la physique et bien d'autres domaines. Tout cela m'a permis de réaliser ce travail de recherche avec confiance et détermination, malgré tous mes doutes.

Je remercie le Professeur J.-Ph. Ansermet qui m'a accueilli dans son groupe de recherche, et qui m'a toujours associé aux activités de recherche de son groupe et toujours soutenu pour mener à bien ce travail.

Je remercie H. Bouchiat, S. Roche, le Pr. E. Kapon d'avoir accepté d'être membres de mon jury de thèse, et le Pr. H. Brune pour avoir accepté de le présider.

Je remercie toutes les personnes avec lesquelles j'ai travaillé au cours de cette thèse : Y. Jaccard, qui m'a transmis son savoir-faire sur la fabrication des échantillons et leurs méthodes de mesure, Ch. Klinke et Imad Arfaoui qui m'ont transmis leur savoir sur la croissance des nanotubes, T. Wade, dont les conseils et les discussions m'ont été très précieux, L. Gravier dont le support technique sur les appareils expérimentaux a été capital pour mener à bien mes mesures et T. Ohgai qui a développé la fabrication des membranes en alumine. Je remercie également tous les autres membres du groupe : A. Fabian, J. Pictet, S. Serrano Guisan, Ph. Guittienne, D. Kelly, D. Carlier, A. Rudolf pour leur amitié et leur bonne humeur.

Un grand merci également à tout le personnel technique de l'Institut pour leur aide, et spécialement à M. Fazan pour son travail sur les plaquettes d'aluminium, à la base de la production de tous mes échantillons.

Et enfin, je remercie toute ma famille pour leur soutien et leur affection.



# Bibliographie

- [1] S. Ijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [2] C. T. White and T. W. Todorov, *Nature* **393**, 240 (1998).
- [3] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, and H. Dai, *Nature* **424**, 654 (2003).
- [4] H. W. C. Postma, T. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, and C. Dekker, *Science* **293**, 76 (2001).
- [5] A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, J.-M. Bonard, L. Forro, T. Nussbaumer, and C. Schönenberger, *Nature* **397**, 673 (1999).
- [6] J.-E. Wegrowe, A. Comment, Y. Jaccard, J.-P. Ansermet, N. M. Dempsey, and J.-P. Nozières, *Phys. Rev. B* **61** (2000).
- [7] Z. H. Xiong, D. Wu, Z. V. Vardeny, and J. Shi, *Nature* **427**, 821 (2004).
- [8] C. Klinke, Ph.D. thesis, EPFL (2002).
- [9] L. Langer, V. Bayot, E. Grivei, J.-P. Issi, J. P. Heremans, and C. H. Olk, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 479 (1996).
- [10] H. Grabert and M. H. Devoret, *Single Charge Tunneling*, vol. 294 of *B* (Plenum Press, New York, 1992).
- [11] M. N. Baibich, J. M. Broto, A. Fert, F. N. V. Dau, F. Petroff, P. Eitenne, G. Creuzet, A. Friederich, and J. Chazelas, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2472 (1988).
- [12] G. Binasch, P. Grünberg, F. Saurenbach, and W. Zinn, *Phys. Rev. B* **39**, 4828 (1988).
- [13] M. Julliere, *Phys. Lett. A* **54**, 225 (1975).

- [14] N. García, M. Muñoz, and Y.-W. Zhao, Phys. Rev. Lett. **82**, 2923 (1999).
- [15] J.-E. Wegrowe, T. Wade, X. Hoffer, L. Gravier, J.-M. Bonard, and J.-P. Ansermet, Phys. Rev. B **67**, 104418 (2003).
- [16] J.-E. Wegrowe, A. Fábíán, P. Guittienne, X. Hoffer, D. Kelly, J.-P. Ansermet, and E. Olive, Appl. Phys. Lett. **80**, 3775 (2001).
- [17] W. P. Pratt, S. F. Lee, J. M. Slaughter, R. Lolee, P. A. Schroeder, and J. Baas, Phys. Rev. Lett. **66**, 3060 (1991).
- [18] M. A. M. Gijs, S. K. J. Lenczowski, and J. B. Giesbers, Phys. Rev. Lett. **70**, 3343 (1993).
- [19] T. Ono and T. Shinjo, J. Phys. Soc. Jpn **64**, 363 (1995).
- [20] R. Schad, C. D. Potter, P. Belien, G. Verbanck, J. Dekoster, G. Langouche, V. Moschchalkov, and Y. Bruynseraede, J. Magn. Magn. Mat. **148**, 331 (1995).
- [21] S. S. P. Parkin, R. Bhadra, and K. P. Roche, Phys. Rev. Lett. **66**, 2152 (1991).
- [22] S. Araki, J. Appl. Phys. **73**, 3910 (1993).
- [23] B. Rodmacq, G. Palumbo, and P. Gerard, J. Magn. Magn. Mat. **118**, L11 (1992).
- [24] H. Sato, T. Matsudai, W. Abdul-Razzaq, C. Fierz, and P. A. Schroeder, J. Phys. : Cond. Mat. **56**, 6151 (1994).
- [25] R. Nakatani, T. Dei, and Y. Sugita, J. Appl. Phys. **73**, 6375 (1993).
- [26] B. Rodmacq, M. Vaezzadeh, B. George, and P. Mangin, J. Magn. Magn. Mat. **118**, L11 (1993).
- [27] S. S. P. Parkin, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, A. Cebollada, G. R. Harp, and R. J. Savoy, Phys. Rev. Lett. **3718**, 72 (1995).
- [28] M. E. Brubaker, J. E. Mattson, C. H. Sowers, and S. D. Bader, Appl. Phys. Lett. **58**, 2306 (1991).
- [29] K. Shintaku, Y. Daitoh, and T. Shinjo, Phys. Rev. B **47**, 14584 (1993).

- [30] S. S. P. Parkin, N. More, , and K. P. Roch, *Phys. Rev. Lett.* **64**, 2304 (1990).
- [31] Q. Y. Jin, M. Lu, Q. S. Bie, Y. B. Xu, H. R. Zhai, and Y. H. Shen, *J. Magn. Magn. Mat.* **140-144**, 565 (1995).
- [32] H. Yanagihara, K. Pettit, M. Salamon, E. Kita, and S. Parkin, *J. Appl. Phys.* **81**, 5197 (1997).
- [33] B. Doudin, J.-E. Wegrowe, S. E. Gilbert, V. Scarani, D. Kelly, J. P. Meier, and J.-P. Ansermet, *IEEE Trans. Magn.* **34**, 968 (1998).
- [34] J.-E. Wegrowe, D. Kelly, A. Franck, S. E. Gilbert, and J.-P. Ansermet, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 3681 (1998).
- [35] B. Doudin, A. Blondel, and J.-P. Ansermet, *J. Appl. Phys.* **79**, 6090 (1996).
- [36] T. Miyazaki and N. Tezuka, *J. Magn. Magn. Mat.* **139**, L231 (1995).
- [37] J. S. Moodera, L. R. Kinder, T. M. Wong, and R. Meservey, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3273 (1995).
- [38] S. S. P. et al., *J. Appl. Phys.* **85**, 5828 (1999).
- [39] C. H. Shang, J. Nowak, R. Jansen, and J. S. Moodera, *Phys. Rev. B* **58**, R2920 (1998).
- [40] H. Boeve, E. Girgis, J. Schelten, J. de Boeck, and G. Borghs, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1048 (2000).
- [41] S. Yuasa, T. Sato, E. Tamura, Y. Suzuki, H. Yamamori, K. Ando, and T. Katayama, *Europhys. Lett.* **52**, 344 (2000).
- [42] J. C. Slonczweski, *Phys. Rev. B* **39**, 6995 (1989).
- [43] P. LeClair, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, and W. J. M. de Jonge, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1066 (2001).
- [44] P. LeClair, B. Hoex, H. Wieldraaijer, J. T. Kohlhepp, H. J. M. Swagten, and W. J. M. de Jonge, *Phys. Rev. B* **64**, 100406 (2001).
- [45] J. M. D. Teresa, A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, R. Lyonnet, F. Montaigne, P. Seneor, and A. Vaurès, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 4288 (1999).

- [46] E. Y. Tsymbal and D. G. Pettifor, *J. Phys. : Cond. Mat.* p. L411 (1997).
- [47] E. Y. Tsymbal, A. Sokolov, I. F. Sabirianov, and B. Doudin, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 186602 (2004).
- [48] B. Doudin, G. Redmond, S. E. Gilbert, and J.-P. Ansermet, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 933 (1997).
- [49] C. Klinke, J.-M. Bonard, and K. Kern, *Surface Science* **492**, 195 (2001).
- [50] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, et al., *Science* **273**, 483 (1996).
- [51] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, *Nature* **368**, 220 (1992).
- [52] M. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. Avouris, *Carbon nanotubes : Synthesis, Structure, Properties and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 2001).
- [53] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, and M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **60**, 2204 (1992).
- [54] T. W. Odom, J.-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber, *Nature* **391**, 62 (1998).
- [55] A. Kasumov, M. Kociak, M. Ferrier, R. Deblock, S. Guéron, B. Reulet, I. Khodos, O. Stéphan, and H. Bouchiat, *Phys. Rev. B* **68**, 214521 (2003).
- [56] M. Kociak, A. Y. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. I. Khodos, Y. B. Gorbatov, V. T. Volkov, L. Vaccarini, and H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2416 (2001).
- [57] W. Liang, M. Bockrath, D. Bozovic, J. H. Hafner, M. Tinkham, and H. Park, *Nature* **411**, 665 (2001).
- [58] M. Krüger, M. R. Buitelaar, T. Nussbaumer, C. Schönenberger, and L. Forró, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1291 (2001).
- [59] S. Frank, P. Poncharal, Z. L. Wang, and W. A. de Heer, *Science* **280**, 1744 (1998).
- [60] P. Poncharal, C. Berger, Y. Yi, Z. L. Wang, and W. A. de Heer, *J. Phys. Chem. B* **106**, 12104 (2002).

- [61] A. Urbina, I. Echeverria, A. Perez-Garrido, A. D. Sanchez, and J. Abellan, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 075407 (2003).
- [62] A. Fujiwara, K. Tomiyama, H. Suematsu, M. Yumura, and K. Uchida, *Phys. Rev. B* **60**, 13492 (1999).
- [63] C. Schoenenberger, A. Bachtold, C. Strunk, J.-P. Salvetat, and L. Forro, *Appl. Phys. A* **69**, 283 (1999).
- [64] K. Liu, P. Avouris, R. Martel, and W. K. Hsu, *Phys. Rev. B* **63**, 161404 (2001).
- [65] N. Kang, J. S. Hu, W. J. Kong, L. Lu, D. L. Zhang, Z. W. Pan, and S. S. Xie, *Phys. Rev. B* **66**, 241403 (2002).
- [66] N. Kang, J. S. Hu, W. J. Kong, L. Lu, D. L. Zhang, Z. W. Pan, and S. S. Xie, *Phys. Rev. B* **66**, 241403 (2002).
- [67] S. Roche, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, and R. Saito, *Phys. Rev. B* **62**, 16092 (2000).
- [68] S. Roche and R. Saito, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 246803 (2001).
- [69] S. Roche, F. Triozon, A. Rubio, and D. Mayou, *Phys. Rev. B* **64**, 121401 (2001).
- [70] C. L. Kane and M. P. A. Fisher, *Phys. Rev. B* **46**, 15233 (1992).
- [71] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Liu, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, L. Balents, and P. L. McEuen, *Nature* **397**, 598 (1999).
- [72] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, and C. Dekker, *Nature* **402**, 273 (1999).
- [73] H. W. Postma, M. de Jonge, Z. Yao, and C. Dekker, *Phys. Rev. B* **62**, 10653 (2000).
- [74] C. Kane, L. Balents, and M. P. A. Fischer, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5086 (1997).
- [75] R. Egger and A. O. Gogolin, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 5082 (1997).
- [76] A. Bachtold, M. de Jonge, K. Grove-Rasmussen, P. L. McEuen, M. Buitelaar, and C. Schoenenberger, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 166801 (2001).

- [77] R. Tarkiainen, M. Ahlskog, J. Penttila, L. Roschier, P. Hakonen, M. Paalanen, and E. Sonin, Phys. Rev. B **64**, 195412 (2001).
- [78] E. Graugnard, P. J. de Pablo, B. Walsh, A. W. Ghosh, S. Datta, and R. Reifenger, Phys. Rev. B **64**, 125407 (2001).
- [79] A. Kanda, K. Tsukagoshi, Y. Aoyagi, and Y. Ootuka, Phys. Rev. Lett. **92**, 036801 (2004).
- [80] R. Egger, Cond-mat p. 9906170 (1999).
- [81] R. Egger and A. O. Gogolin, Phys. Rev. Lett. **87**, 066401 (2001).
- [82] H. Bruckl, G. Reiss, H. Vinzelberg, M. Bertram, I. Monch, and J. S. Schumann, Phys. Rev. B **58**, R8893 (1998).
- [83] L. H. Yu and D. Natelson, Phys. Rev. B **68**, 113407 (2003).
- [84] H. B. Weber, R. Häussler, H. v. Löhneysen, and J. Kroha, Phys. Rev. B **63**, 165426 (2001).
- [85] K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar, and H. Ago, Nature **401**, 572 (1999).
- [86] D. Orgassa, G. J. Mankey, and H. Fujiwara, Nanotechnology **12**, 281 (2001).
- [87] B. Zhao, I. Mönch, T. Mühl, H. Vinzelberg, and C. M. Schneider, J. Appl. Phys. **91**, 7836 (2002).
- [88] B. Zhao, I. Mönch, H. Vinzelberg, T. Mühl, and C. M. Schneider, Appl. Phys. Lett. **80**, 3144 (2002).
- [89] J.-R. Kim, H. M. So, J.-J. Kim, and J. Kim, Phys. Rev. B **66**, 233401 (2002).
- [90] J.-R. Kim, H. M. So, J. Kim, and J.-J. Kim, Physica E **18**, 210 (2003).
- [91] S. Chakraborty, K. M. Walsh, B. W. Alphenaar, L. Liu, and K. Tsukagoshi, Appl. Phys. Lett. **83**, 1008 (2003).
- [92] L. Balents and R. Egger, Phys. Rev. B **64**, 035310 (2001).
- [93] A. P. Li, A. Birner, K. Nielsch, and U. Gosele, J. Appl. Phys. **84**, 6023 (1998).
- [94] J. Haruyama, I. Takesue, and Y. Sato, Appl. Phys. Lett. **77**, 2891 (2000).



- [95] Y. Peng, H.-L. Zhang, S.-L. Pan, and H.-L. Li, *J. Appl. Phys.* **87**, 7405 (2000).
- [96] H. Zeng, M. Zheng, R. Skomsky, D. J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon, and S. Bandyopadhyay, *J. Appl. Phys.* **87**, 4718 (2000).
- [97] F. Li and R. M. Metzger, *J. Appl. Phys.* **81**, 3806 (1997).
- [98] J. Li, C. Papadopoulos, J. M. Xu, and M. Moskovits, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 367 (1999).
- [99] Y. Yang, Z. Hu, Q. Wu, Y. N. Lu, X. Z. Wang, and Y. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **373**, 580 (2003).
- [100] J. S. Suh and J. S. Lee, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2047 (1999).
- [101] T. Iwasaki, T. Motoi, and T. Den, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 2044 (1999).
- [102] W. Y. Jang, N. N. Kulkarni, C. K. Shih, and Z. Yao, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1177 (2004).
- [103] M.-K. Li, M. Lu, L.-B. Kong, X.-Y. Guo, and H.-L. Li, *Materials Science and Engineering A* **354 (1-2)**, 92 (2003).
- [104] Y. Sui, B. Cui, R. Guardian, D. Acosta, L. Martinez, and R. Perez, *Carbon* **40**, 1011 (2002).
- [105] J. Li, C. Papadopoulos, and J. M. Xu, *Nature* **402**, 253 (1999).
- [106] E. B. Sonin, *cond-mat p.* 0103017 (2001).
- [107] R. Egger and A. O. Gogolin, *Chem. Phys. Lett.* **281**, 447 (2002).
- [108] E. G. Mishchenko, A. V. Andreev, and L. I. Glazman, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 246801 (2001).
- [109] A. Y. Kasumov, H. Bouchiat, B. Reulet, O. Stephan, I. I. Khodos, Y. B. Gorbatov, and C. Colliex, *Europhys. Lett.* **43**, 89 (1998).
- [110] W. Yi, L. Lu, H. Hu, Z. W. Pan, and S. S. Xie, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 076801 (2003).
- [111] A. G. Aronov and Y. V. Sharvin, *Rev. Mod. Phys.* **59**, 755 (1987).
- [112] B. L. Al'tshuler, A. G. Aronov, and D. E. Khmelnitshkii, *Sov. Sci. Rev. A* **9**, 223 (1987).

- [113] H. R. Shea, R. Martel, and H. K. Hsu, Phys. Rev. B **63**, R161404 (2001).
- [114] Y. Jaccard, P. Guittienne, D. Kelly, J.-E. Wegrowe, and J.-P. Ansermet, Phys. Rev. B **62**, 1141 (2000).
- [115] T. Ohgai, X. Hoffer, A. Fabian, L. Gravier, and J.-P. Ansermet, J. Mat. Chem. **13**, 2530 (2003).
- [116] T. Dittrich, P. Haenggi, G.-L. Ingold, B. Kramer, G. Schoen, and W. Zwerger, *Quantum transport and dissipation* (Wiley-VCH, 1998).

# Curriculum Vitae

## Informations personnelles

**Nom** : Hoffer

**Prénom** : Xavier

**Née le** : 27.03.1976

**Nationalités** : Française, Suisse

## Education

**2001-2004** : Thèse de Doctorat à l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne (EPFL).

**2000** : Diplôme d'ingénieur de l'Ecole européenne de Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg.

**2000** : Stage recherche à l'Institut de Physique des Nanostructures de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

**1999** : Stage ingénieur, laboratoire de recherche RHODIA, Aubervilliers (3 mois).

**1997- 2000** : Ecole de européenne Chimie, Polymères et Matériaux de Strasbourg, option matériaux.

**1994-1997** : Classes préparatoires aux grandes écoles, Centre International de Valbonne, Sophia-Antipolis.

**1994** : Baccalauréat C, mention assez bien.

## Publications Scientifiques

◇ **Spin-dependent magnetoresistance in multiwall carbon nanotubes** ;

X. Hoffer, Ch. Klinke, J.-M. Bonard, L. Gravier and J.-E. Wegrowe, *Europhys. Lett.* **67** (1) , 103 (2004).

◇ **Electrochemical surface modification of Al sheets for application to nano-electronic devices : Anodization of Al and electrodeposition of Co-Cu.** ;

T. Ohgai, X. Hoffer, L. Gravier, and J.-Ph. Ansermet, Accepted in *Journal of Applied Electrochemistry*.

◇ **Spin-polarized current-induced magnetization reversal in single nanowires** ;

Derek Kelly, Jean-Eric Wegrowe, Trong-kha Truong, Xavier Hoffer, and Jean-Philippe Ansermet, *Phys. Rev. B* **68**, 134425 (2003).

◇ **Template synthesis and magnetoresistance property of Ni and Co single nanowires electrodeposited into nanopores with a wide range of aspect ratios ;**

T. Ohgai, L. Gravier, X. Hoffer, M. Lindeberg, K. Hjort, R. Spohr, and J.-Ph. Ansermet, *J. Phys. D : Appl. Phys.* **36**, 3109 (2003).

◇ **Bridging the gap between template synthesis and microelectronics : spin-valves and multilayers in self-organized anodized aluminium nanopores ;**

T. Ohgai, X. Hoffer, L. Gravier, J.-E. Wegrowe and J.-Ph. Ansermet, *Nanotechnology* **14**, 978 (2003).

◇ **Electrochemical synthesis and magnetoresistance properties of Ni, Co and Co/Cu nanowires in nano-porous anodic oxide layer on metallic aluminum ;**

T. Ohgai, X. Hoffer, A. Fabian, L. Gravier, and J.-Ph. Ansermet, *J. Mater. Chem.* **13**, 2530 (2003).

◇ **Magnetoresistance of nanocontacts with constrained magnetic domain walls ;**

J.-E. Wegrowe, T. Wade, X. Hoffer, L. Gravier, J.-M. Bonard, and J.-Ph. Ansermet, *Phys. Rev. B* **67**, 104418 (2003).

◇ **Current-induced two-level fluctuations in pseudo spin-valves (Co/Cu/Co) nanostructures ;**

A. Fabian, C. Terrier, S. Serrano Guisan, X. Hoffer, M. Dubey, L. Gravier, and J.-Ph. Ansermet ; J.-E. Wegrowe, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 257209 (2003).

◇ **Exchange torque and spin transfer between spin polarized current and ferromagnetic layers ;**

J.-E. Wegrowe, A. Fábán, Ph. Guittienne, X. Hoffer, D. Kelly, and J.-Ph. Ansermet, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3775 (2002).

◇ **Spin-polarized current induced magnetization switch : Is the modulus of the magnetic layer conserved ? ;**

J.-E. Wegrowe, X. Hoffer, Ph. Guittienne, A. Fábán, L. Gravier, T. Wade, and J.-Ph. Ansermet, *J. Appl. Phys.* **91**, 6806 (2002).

◇ **Tailoring anisotropic magnetoresistance and giant magnetoresistance hysteresis loops with spin-polarized current injection ;**

J.-E. Wegrowe, X. Hoffer, D. Kelly, Ph. Guittienne, J.-Ph. Ansermet, *J. Appl. Phys.* **89**, 7127 (2001).

## Participation à des conférences

Ce travail a été présenté sous forme de poster aux conférences :

◇ Mars 2004, XVIIIth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Autriche.

◇ Février 2004, Vth Rencontres de Moriond in Mesoscopic Physics, Quantum information and decoherence in nanosystems, la Thuile, Italie.

◇ Mars 2003, XVIIth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, Kirchberg, Autriche.

Ce travail a été présenté sous formes de communications orales :

◇ Colloque GDR nanotubes, Septembre 2003, Lyon

◇ Juillet 2003, séminaire au laboratoire Physics of nanodevices, Gröningen, Pays-Bas

◇ Colloque GDR nanotubes, Septembre 2002, Montpellier

◇ Août 2002, VIII journées de la matière condensée, Marseille.