

Electronique de spin à base de nanoparticules
élaborées par voie chimique.

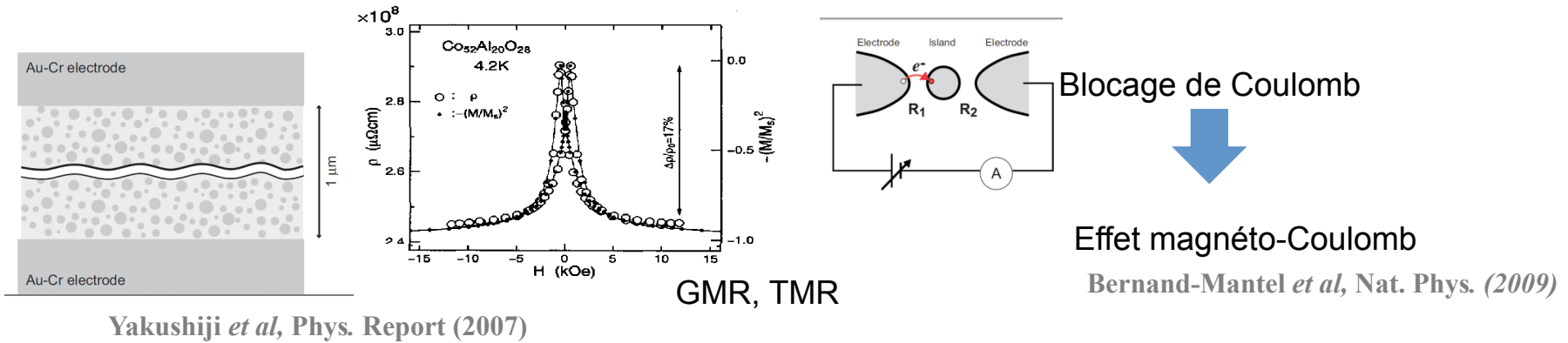
CHEMISPIN

Coordinateur : *Julian Carrey*

Laboratoire de Physique et Chimie des Nano-objets (**LPCNO**)
INSA-UPS-CNRS, **Toulouse**, FRANCE

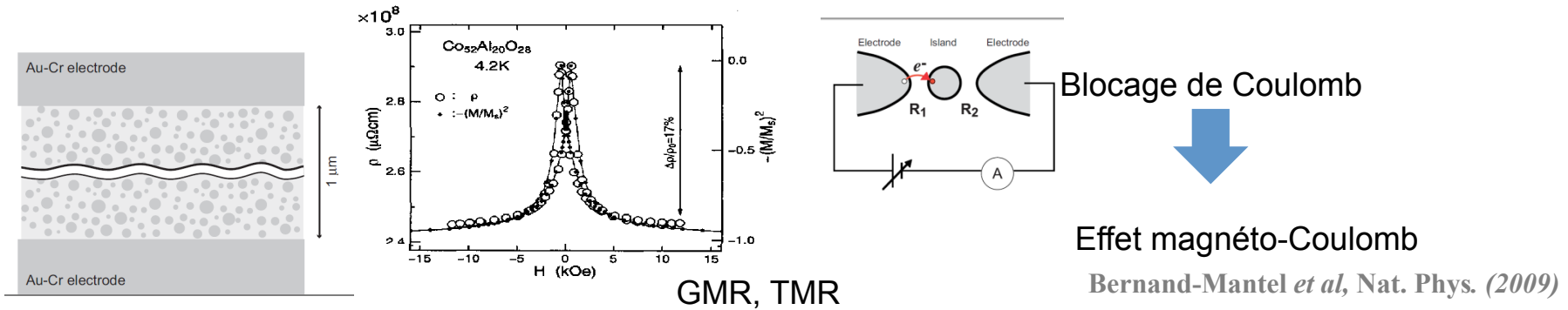


► Spintronique dans des réseaux de nanoparticules ferromagnétiques:



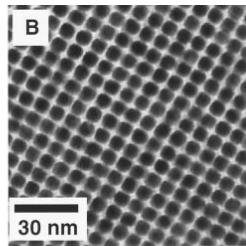
Yakushiji *et al*, Phys. Report (2007)

► Spintronique dans des réseaux de nanoparticules ferromagnétiques:

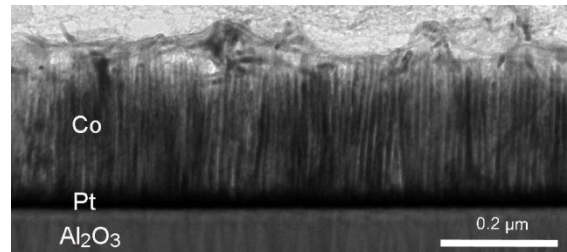


Yakushiji *et al*, Phys. Report (2007)

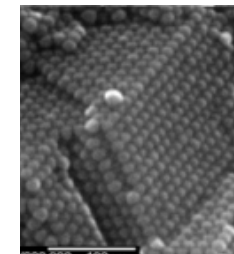
► Élaboration de nano-objets par voie chimique ⇒ contrôle: taille, forme, anisotropie, organisation



S. Sun *et al*, Science (2000)

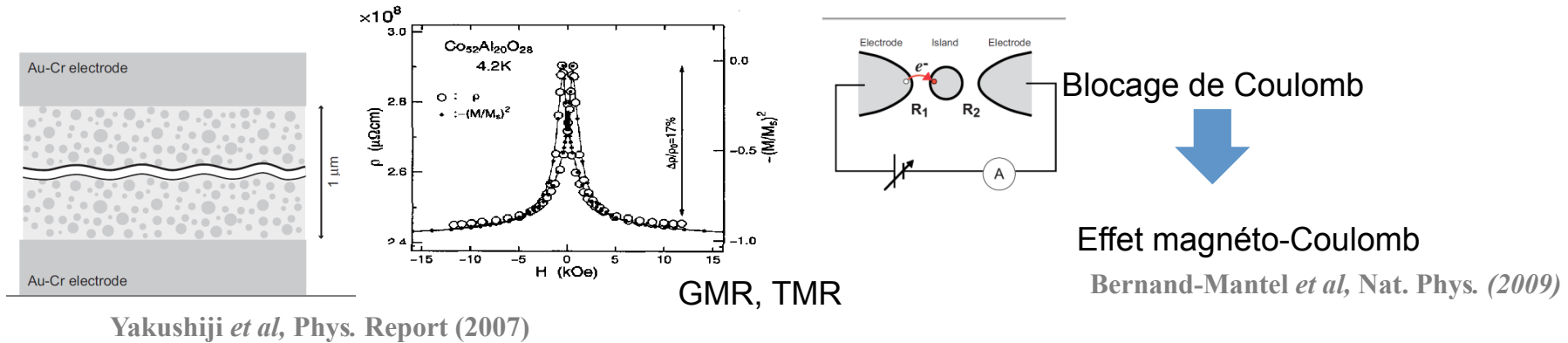


M. Respaud *et al*, Brevet Français 2010

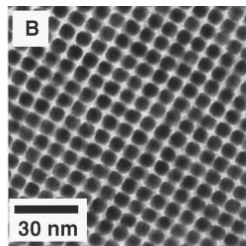


Desvaux *et al*, Nat. Mat. (2005)

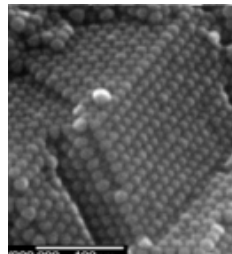
► Spintronique dans des réseaux de nanoparticules ferromagnétiques:



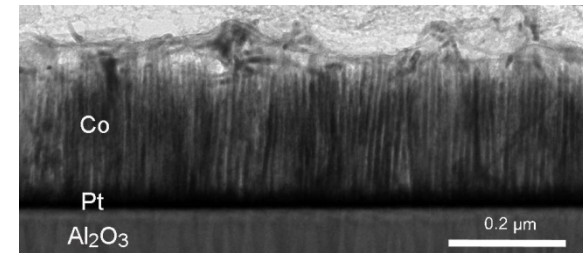
► Élaboration de nano-objets par voie chimique ⇒ contrôle: taille, forme, anisotropie, organisation



S. Sun et al, Science (2000)



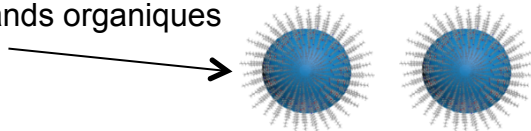
Desvaux et al, Nat. Mat. (2005)



M. Respaud et al, Brevet Français 2010

► Intérêts et problématiques spécifiques à ces systèmes hybrides

Ligands organiques

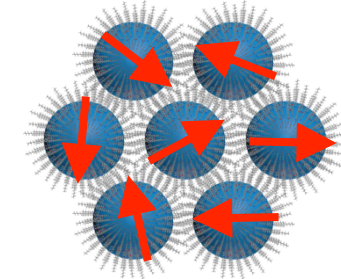
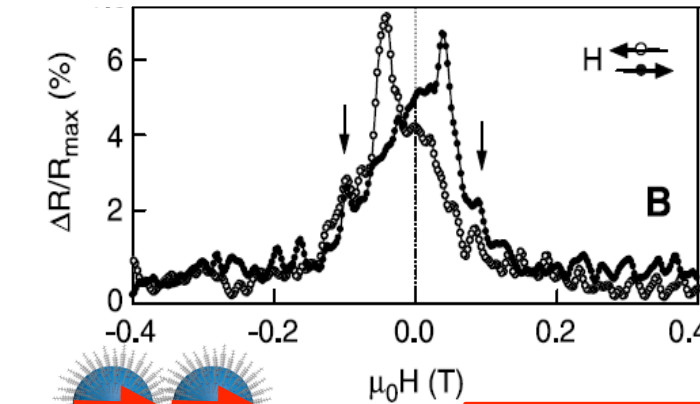
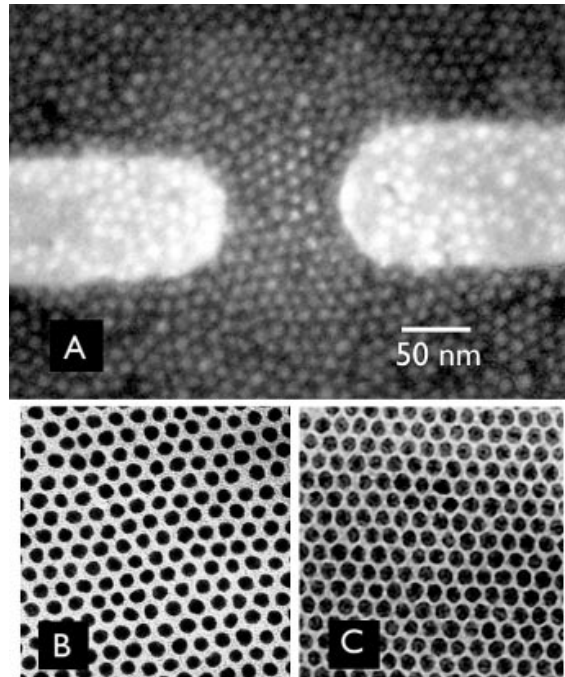


► transport dépendant en spin à travers de nombreux types de NPs et de molécules organiques

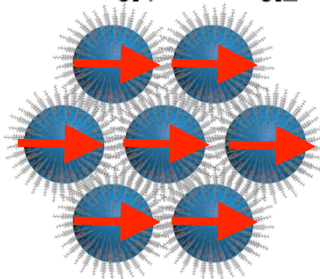
- Synthèse de NPs métalliques avec des états de surface contrôlés
- Intégration des NPs dans des structures de mesures (oxydation + conservation de l'intégrité des barrières organiques)

Magnétorésistance Tunnel de réseaux de NPs de Co préparées par voie chimique

Un seul travail publié à ce jour (2000)



R_{\max} : état antiparallèle



R_{\min} : état parallèle

$$\text{TMR} = \frac{R_{\max} - R_{\min}}{R_{\max}}$$

→ TMR max : 8 %

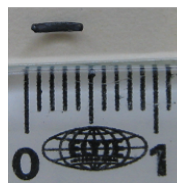
→ Pas de TMR au delà de $T > 20$ K

C. T. Black *et al*, Science 290, 1131 (2000)

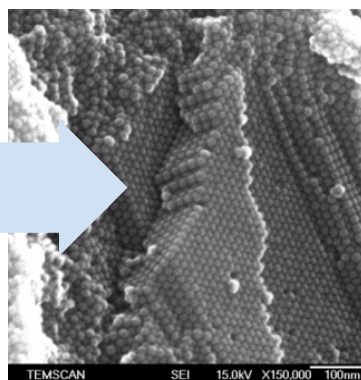
- Problèmes technologiques pour la réalisation des dispositifs
 - Oxydation durant la fabrication des structures : $R > T\Omega$
- ⇒ Recuit sous H_2 : Réduction de l'oxyde, mais évaporation ou détérioration des molécules.

Super-réseaux 3D de nanoparticules de FeCo: synthèse au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC-CNRS Toulouse), C. Desvaux, B. Chaudret

Super-cristaux millimétriques



Desvaux *et al*, Nat. Mat. (2005)



- $D = 15 \text{ nm}$
- **ligands organiques** acide carboxylique + amine
⇒ **barrières tunnels**
- système unique: organisation sur plusieurs millimètres

R. P. Tan *et al*, Phys. Rev. B (2009)

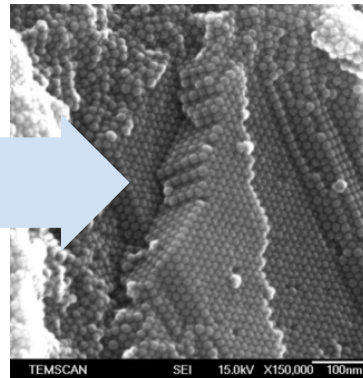
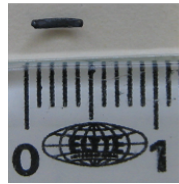
R. P. Tan *et al*, J. Magn. Magn. Mater. (2008)

R. P. Tan *et al*, J. Appl. Phys. (2008)

R. P. Tan *et al*, Phys. Rev. Lett. (2007)

Super-réseaux 3D de nanoparticules de FeCo: synthèse au Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC-CNRS Toulouse), C. Desvaux, B. Chaudret

Super-cristaux millimétriques



Desvaux *et al*, Nat. Mat. (2005)

- D = 15 nm
- ligands organiques **acide carboxylique + amine**
⇒ barrières tunnels
- système unique: organisation sur plusieurs millimètres

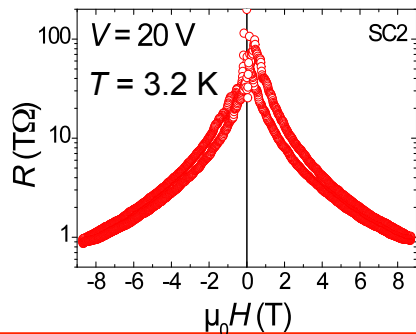
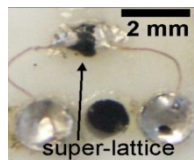
R. P. Tan et al, Phys. Rev. B (2009)

R. P. Tan et al, J. Magn. Magn. Mater. (2008)

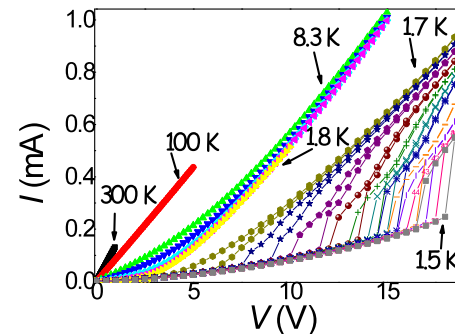
R. P. Tan et al, J. Appl. Phys. (2008)

R. P. Tan et al, Phys. Rev. Lett. (2007)

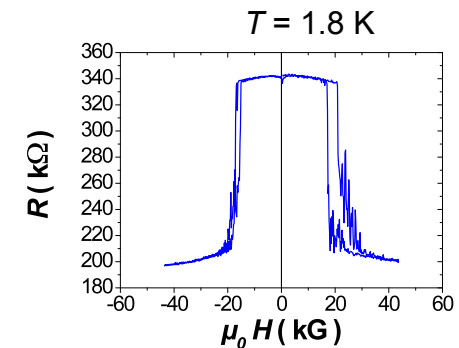
Premières mesures de transport sur réseaux 3D millimétriques:



- MR à fort champ (1.8 K < T < 12 K) (**3000 % max**) – Superposition H/T
→ espèce PM à la surface des NPs ou dans la barrière tunnel



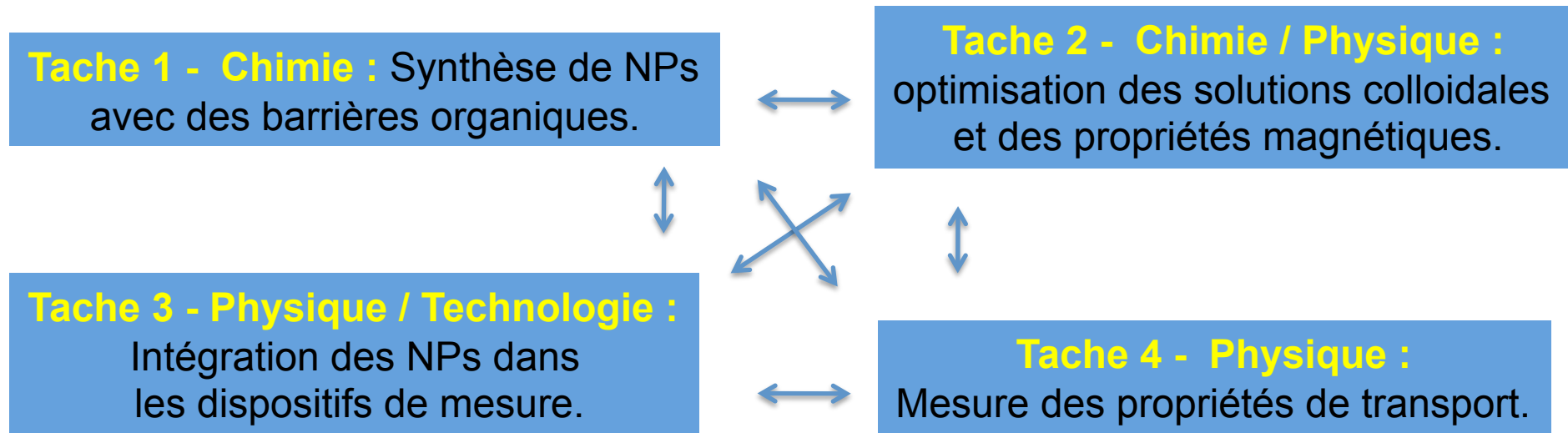
- I(V) hystérétiques à T < 1.8 K
→ effets collectifs dans des réseaux fortement couplés



- transition induite par $\mu_0 H$
→ nouveau mécanisme de MR

Ligands organiques : bonne barrière pour la spintronique.

Structure du projet

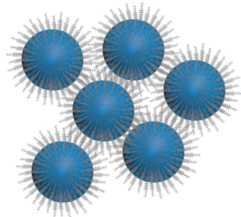


Partenaire	Laboratoire	Responsable scientifique	Aide reçue	dont post-doc
Partenaire 1	LPCNO - "Nanomagnetism"	J. Carrey	185 k€	24 mois
Partenaire 2	LPCNO-"Nanostructures and Organometallic Chemistry"	G. Viau	83 k€	-
Partenaire 3	UMP CNRS/Thales	P. Sénéor	163 k€	18 mois

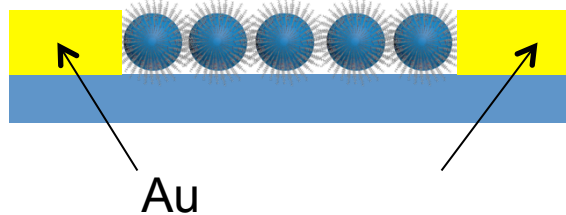
Etude de réseaux de NPs FM métalliques élaborées par voie chimique.

Boite à gants connectée à un bâti de dépôt ultra vide

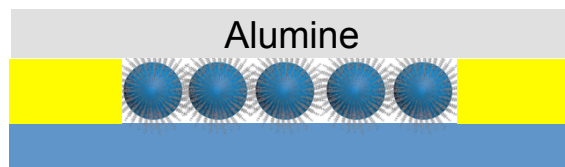
1. Synthèse des NPs



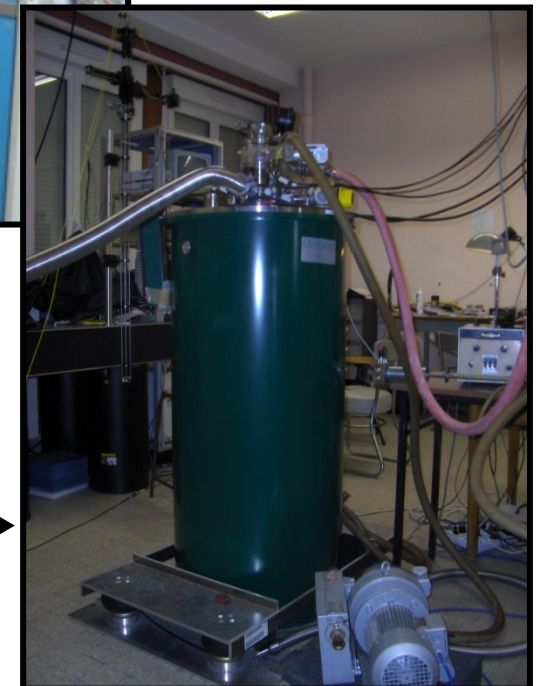
2. Dépôt sur des substrats



3. Couche de protection



Elaboration des dispositifs sans passage à l'air

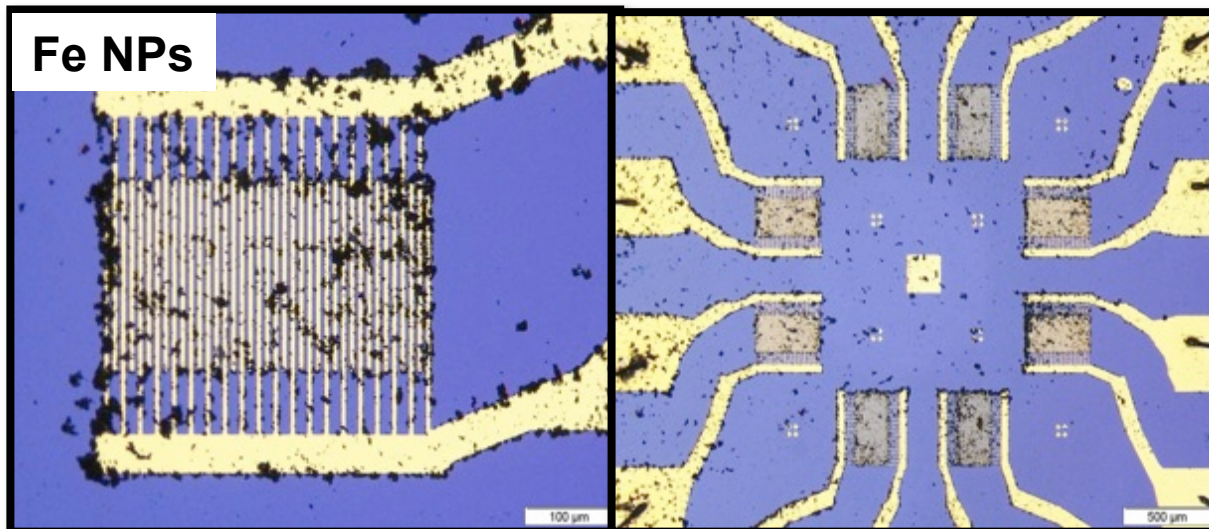
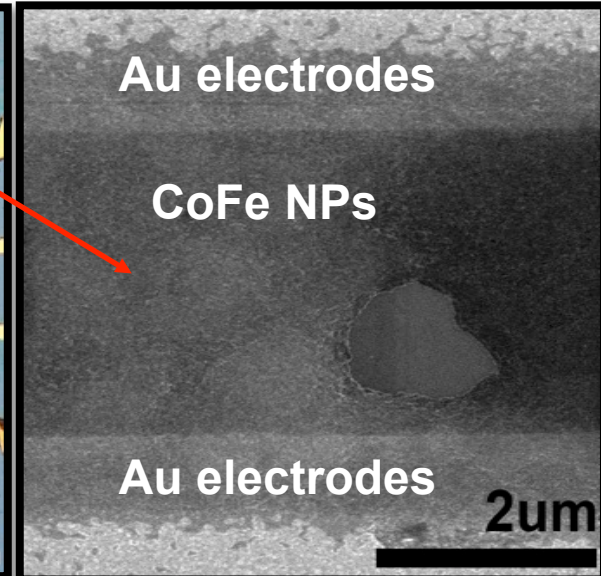
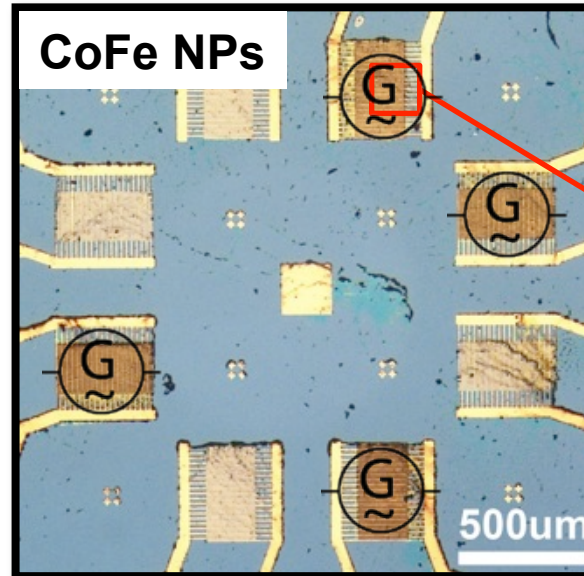
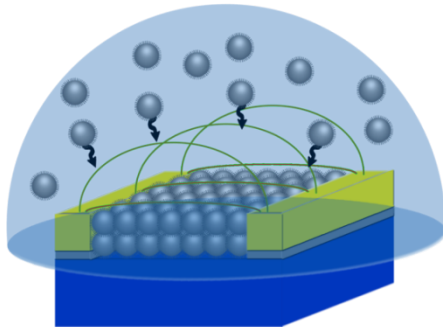


Nanoparticules déposées sur des électrodes inter-digitées

Diélectrophorèse (DEP)

→ $V_{RMS} \sim 7 \text{ V}$

→ $f = 10 \text{ kHz}$



Contrôle du dépôt par mesure de la résistance du réseau

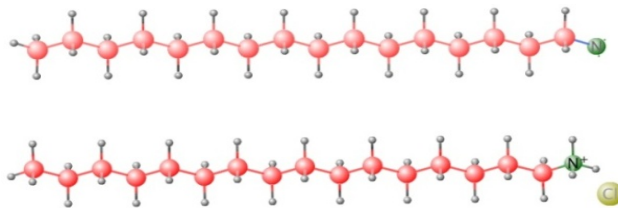
⇒ Pas de recuit afin de garder intactes les molécules

NPs de Fe métallique : synthèse Organométallique.



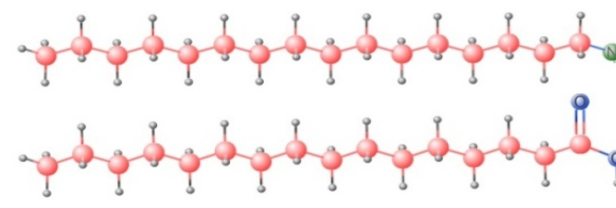
48h
150°C, H₂

Hexadecylamine (HDA)

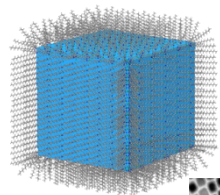


Hexadecylammonium chloride

Hexadecylamine (HDA)

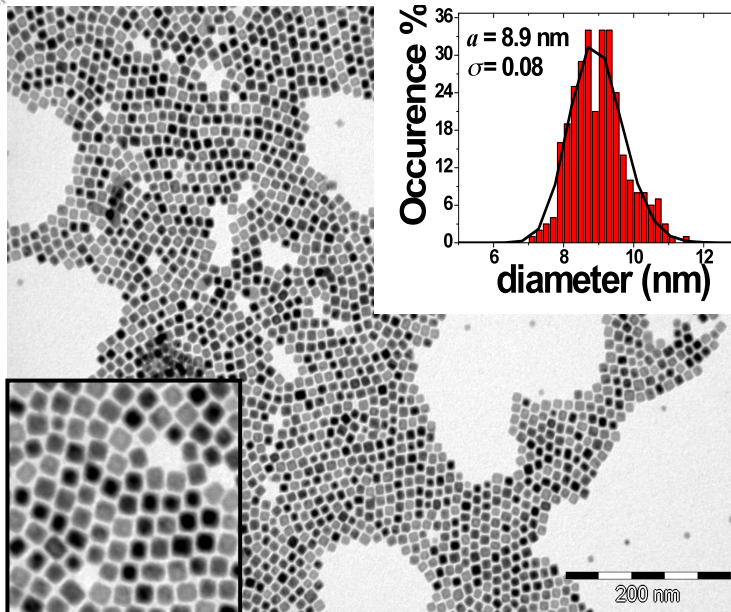


palmitic acid

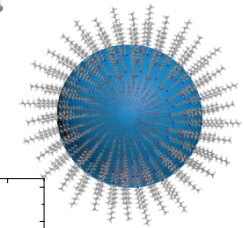
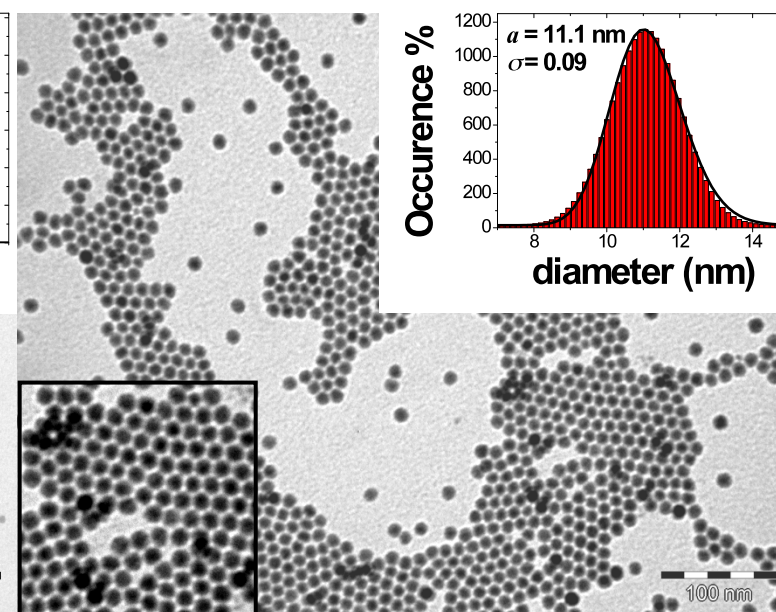


9 nm

Sample I



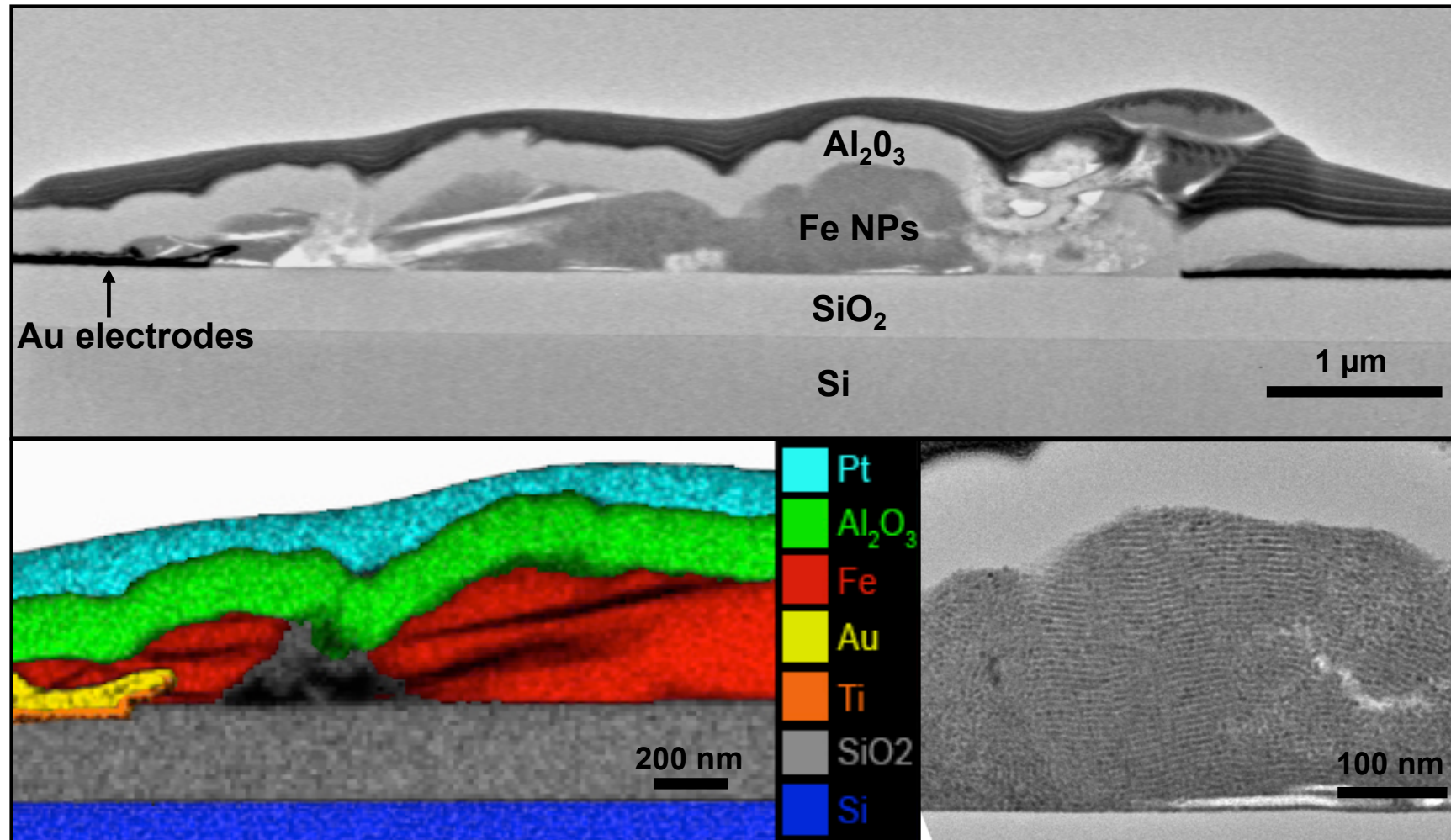
Sample II



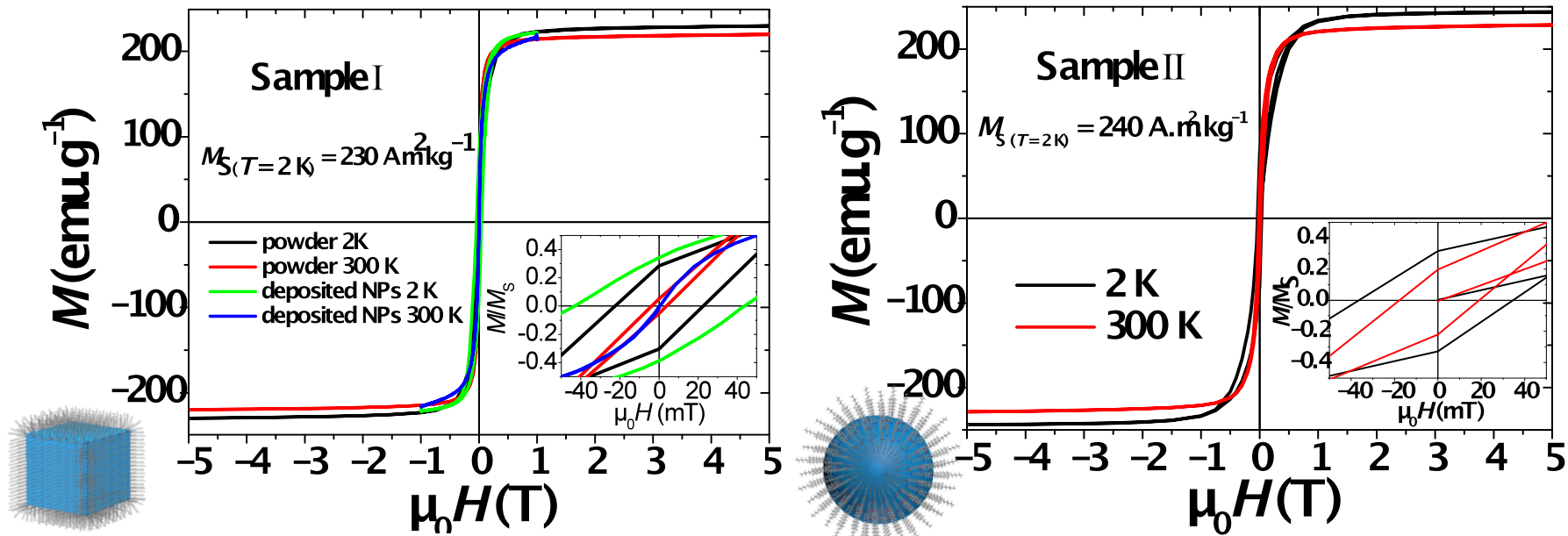
11 nm

NPs de Fe métallique : Observation TEM (cross section – préparation FIB).

→ Réseaux 3D désordonnés de NPs



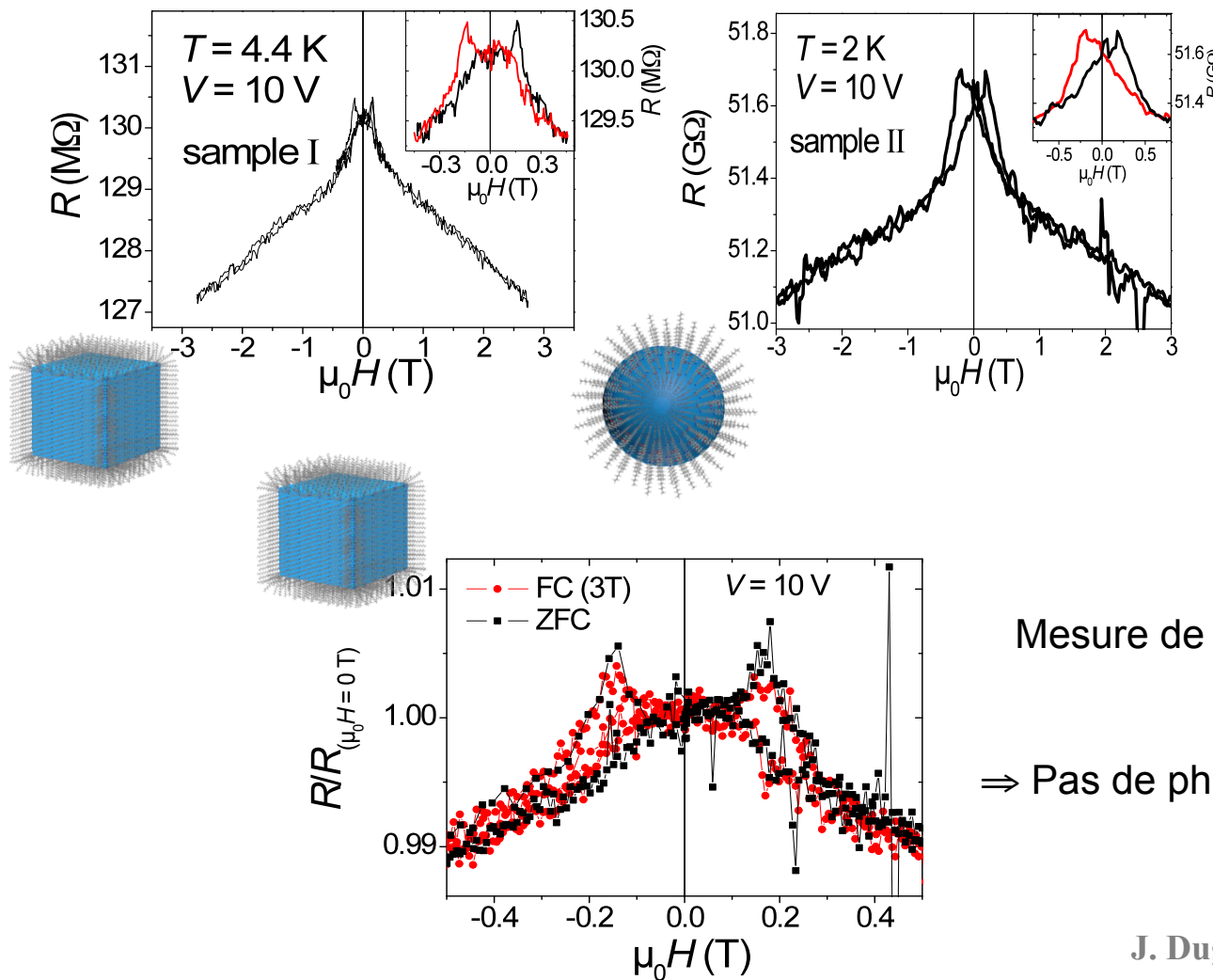
NPs de Fe métallique : Mesures magnétiques.



		M_S (300 K) (emu.g ⁻¹)	M_S (2 K) (emu.g ⁻¹)	$\mu_0 H_C$ (300 K) (mT)	$\mu_0 H_C$ (2 K) (mT)
Sample I	powder	220 ± 22	230 ± 23	4	23
	NPs in devices	220 ± 22	230 ± 23	0	43
Sample II (powder)		229 ± 23	243 ± 25	18	36

Pas d'oxydation des NPs après dépôt d'alumine.

NPs de Fe métallique : Propriétés de MR bas champ.



2 régimes

- Régime fort champ: faible amplitude / Indépendant de la température.

- Régime bas champ:

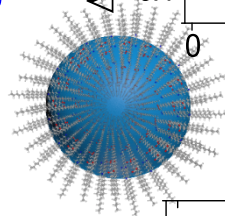
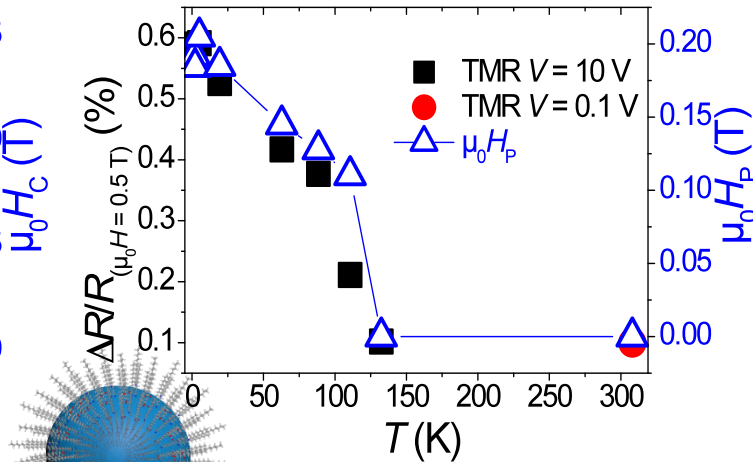
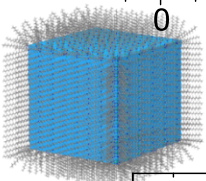
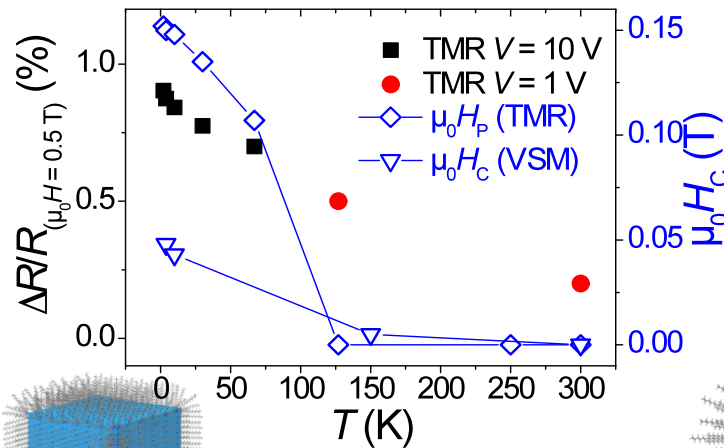
- pics et hystérésis à $\mu_0 H_P \sim 150 \text{ mT}$
- **TMR: 1.6 % (à 0.5 T)**

Mesure de TMR après field-cooling (3T)
(sample I)

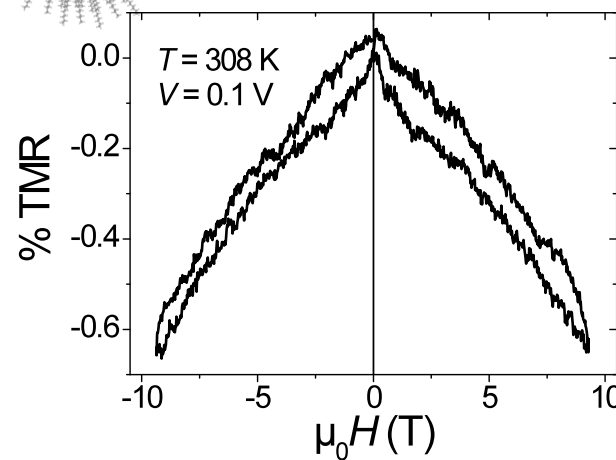
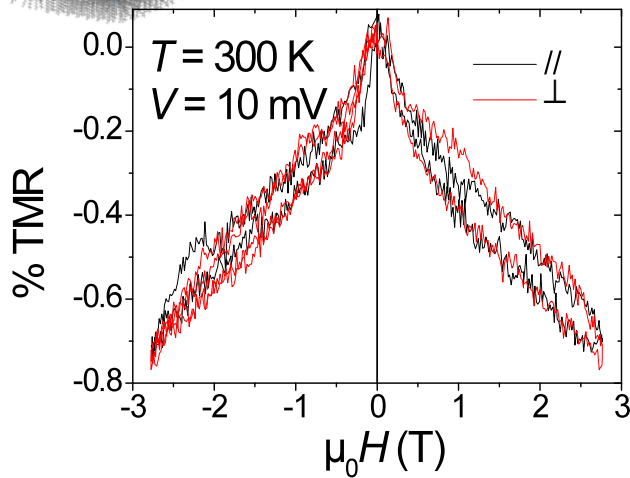
⇒ Pas de phénomènes d'échange observé

NPs de Fe métallique : Propriétés de MR bas champ.

Influence de la température sur la TMR and $\mu_0 H_P$



- la TMR persiste jusqu'à 300K (~0.1 %)



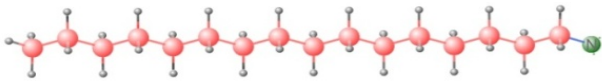
- TMR de faible amplitude
- ⇒ // et ⊥ identique
- ⇒ Pas d'AMR
- ⇒ TMR

Influence de la chimie de surface : modification de la chimie de surface de NPs Fe

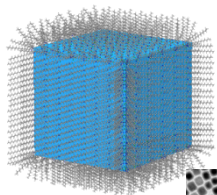


48h
150°C, Ar

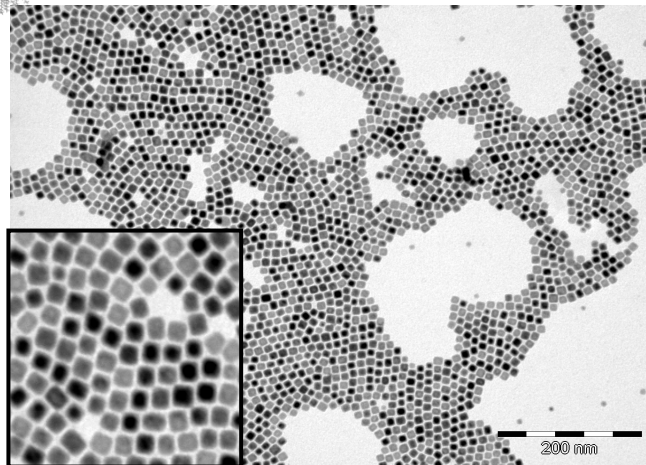
Hexadecylamine (HDA)



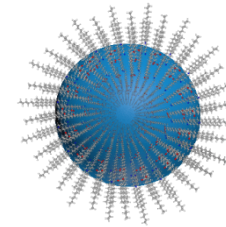
Hexadecylammonium chloride



9 nm

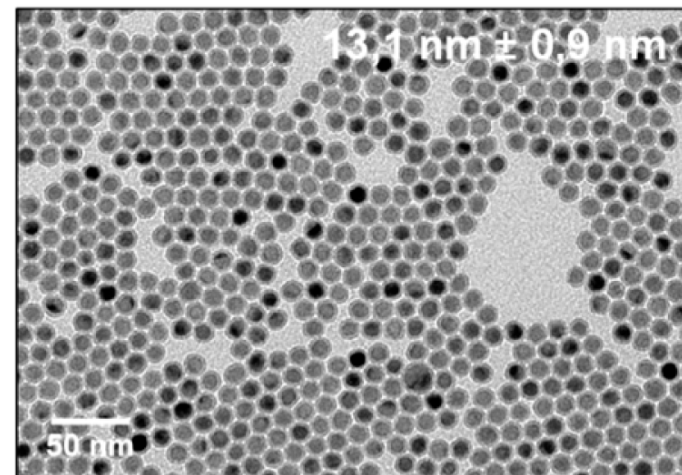


48h
150°C, H₂

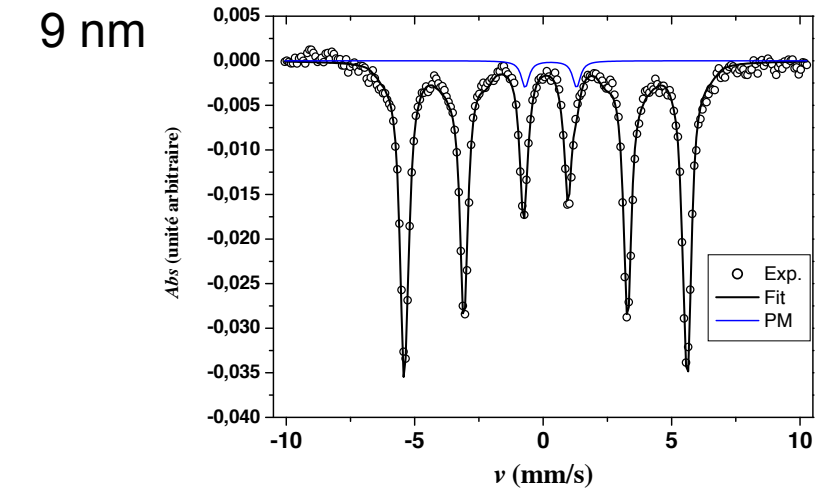
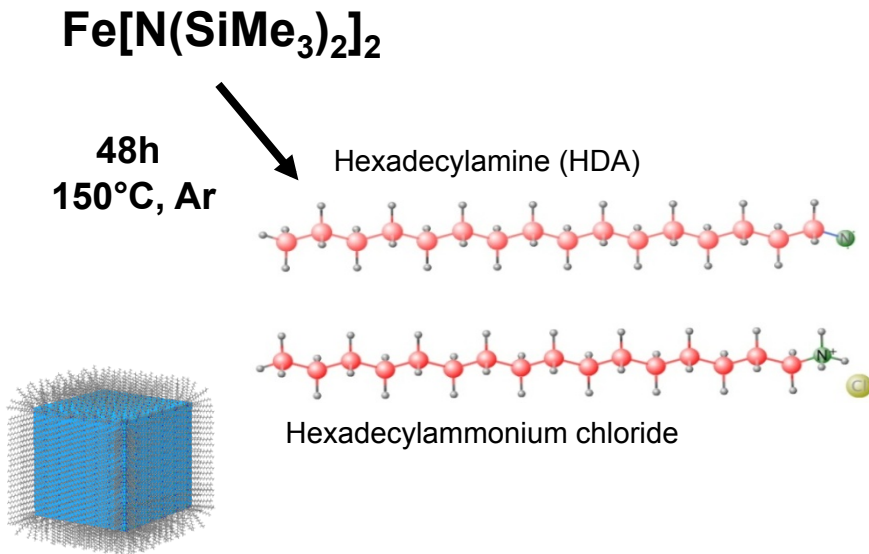


13,1 nm

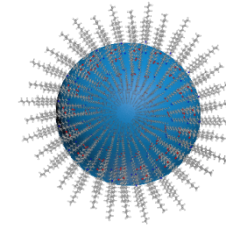
a)



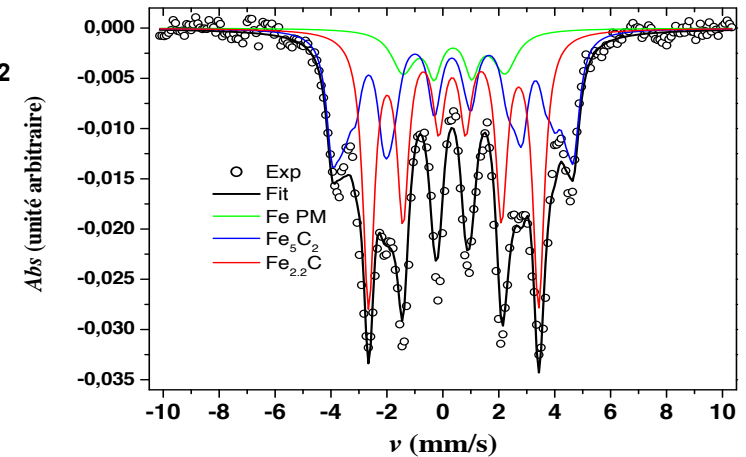
Influence de la chimie de surface : modification de la chimie de surface de NPs Fe



48h
150°C, H_2



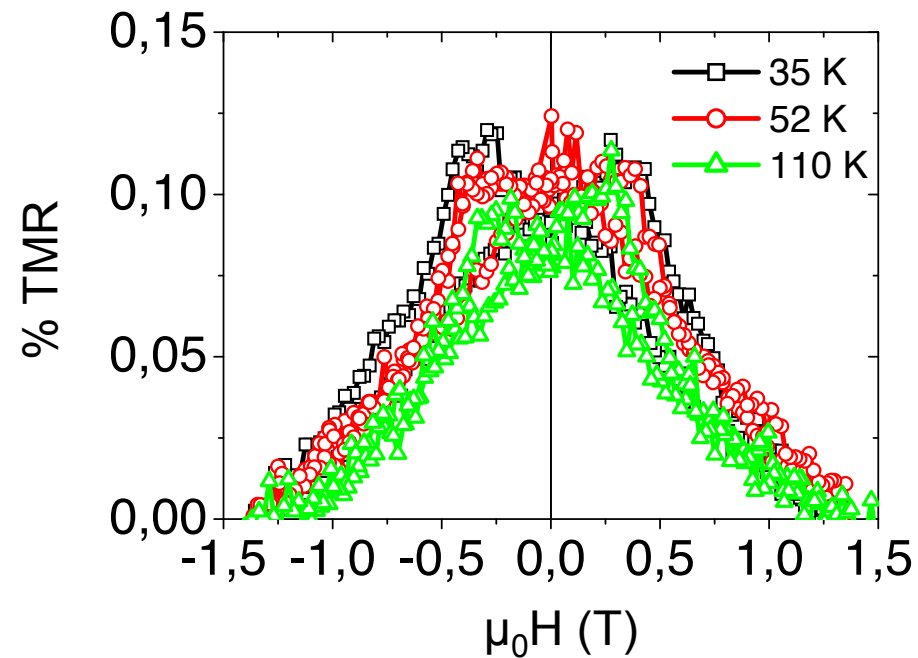
13,1 nm



$\text{Fe} \Rightarrow \text{Fe}_5\text{C}_2 / \text{Fe}_{2.2}\text{C} + \text{CO}$ sur la surface

Influence de la chimie de surface : magnétotransport bas champ.

Effet à bas champ :

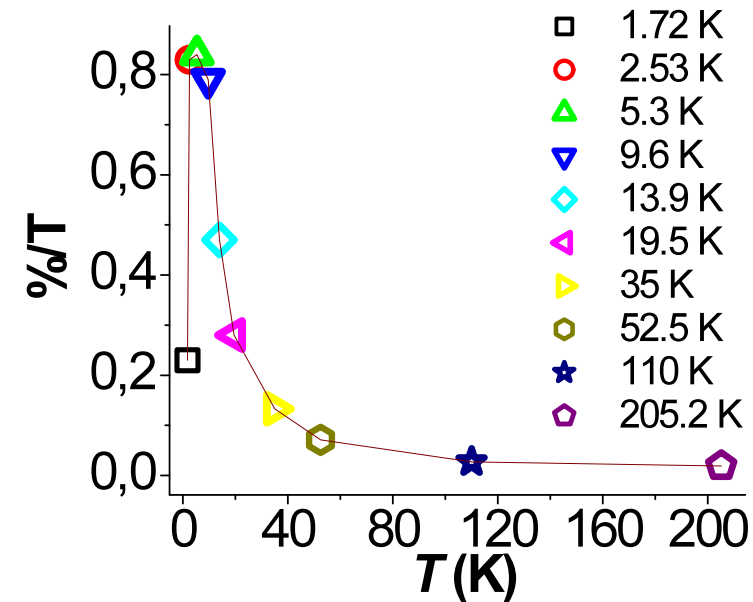
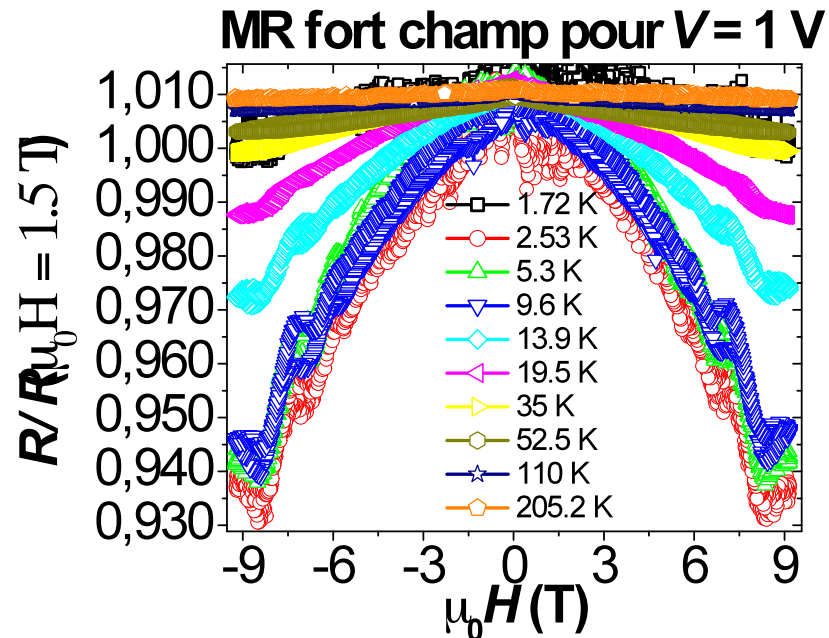


Très faible amplitude : 0.1%

Gamme de température réduite : 30 – 110K

Influence de la chimie de surface : magnétotransport fort champ.

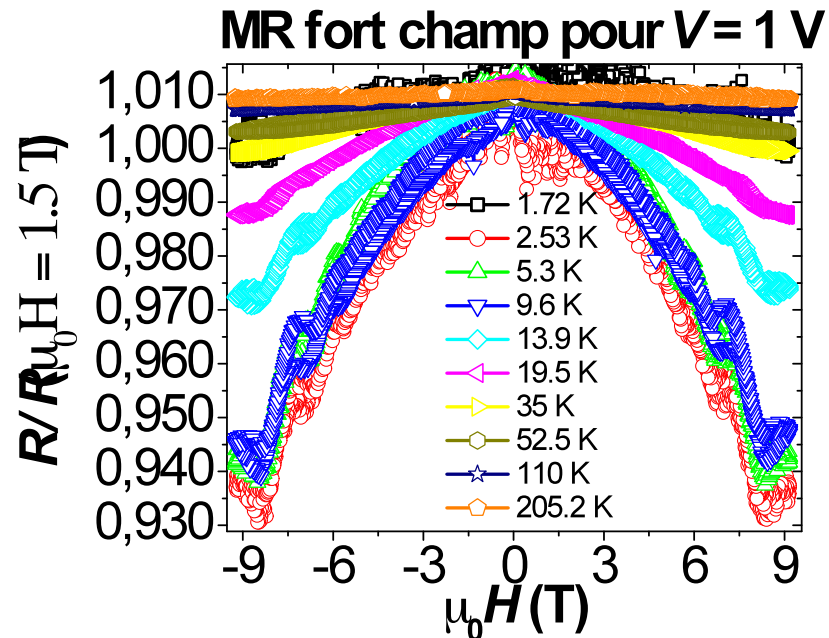
Effets à fort champ :



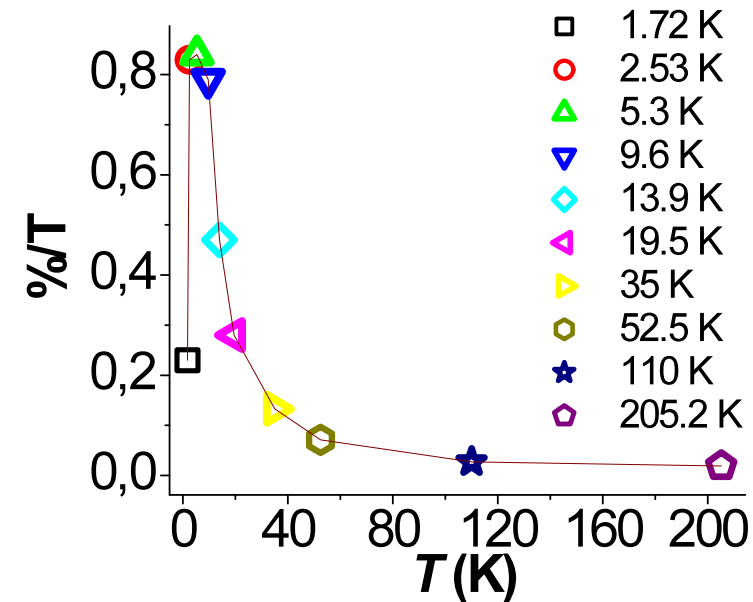
- Très forte amplitude
- Gamme de température: 1.8 K – 40K
- Scaling en H/T
- Dépendance exponentielle en V

Influence de la chimie de surface : magnétotransport fort champ.

Effets à fort champ :



- Très forte amplitude
- Gamme de température: 1.8 K – 40K
- Scaling en H/T
- Dépendance exponentielle en V

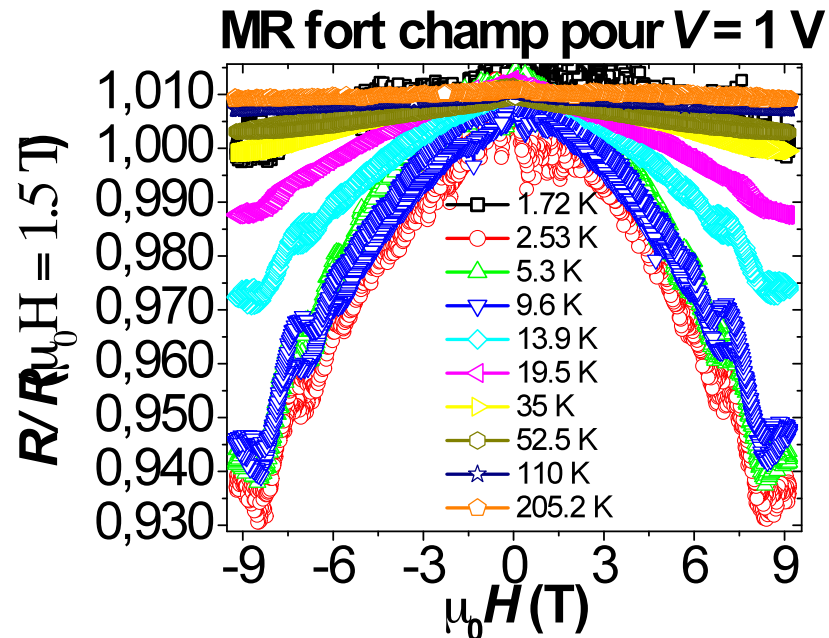


Comportement identique :

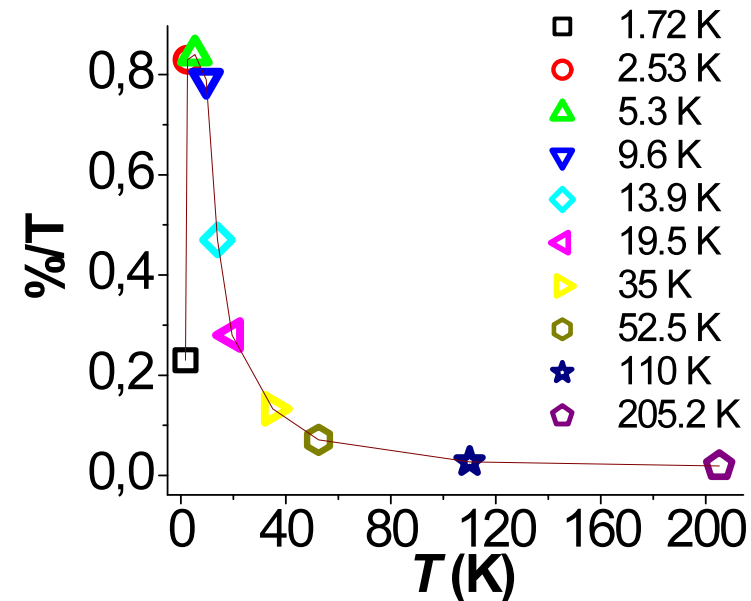
- NPs FeCo (HDA/ AP+AS)
Synthèse avec Co(COD)(COT) et Fe(CO)_5
- NPs Co (Oleyl Amine)
Synthèse avec Co(Acac) / Polyol

Influence de la chimie de surface : rôle du CO ?

Effets à fort champ :



- Très forte amplitude
- Gamme de température: 1.8 K – 40K
- Scaling en H/T
- Dépendance exponentielle en V



Comportement identique :

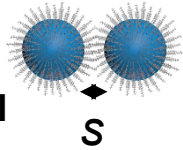
- NPs FeCo (HDA/ AP+AS)
Synthèse avec Co(COD)(COT) et Fe(CO)_5
- NPs Co (Oleyl Amine)
Synthèse avec Co(Acac) / Polyol

- Effet de pollution de surface CO => Etat du magnétisme de surface : Polarisation ??

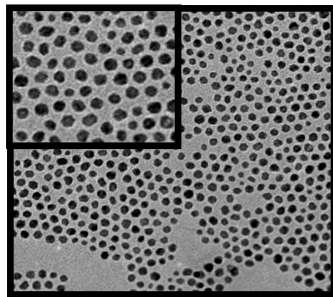
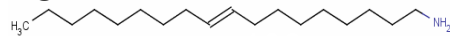
Influence des longueurs de chaîne inter NPs: échange de ligands.

NPs Co (10 nm)

+ Oleyl amine en polyol

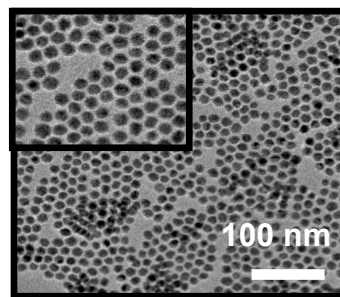


C18



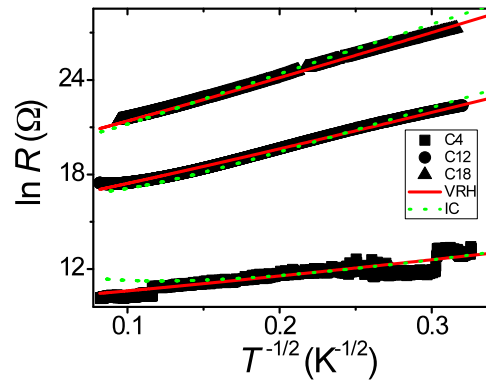
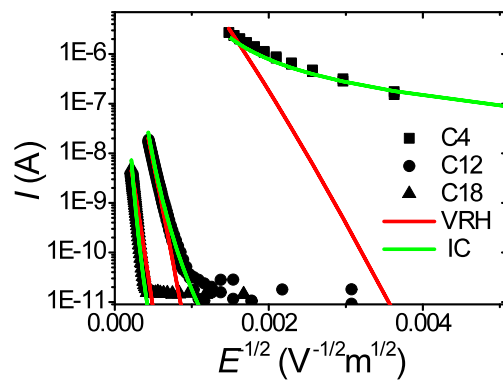
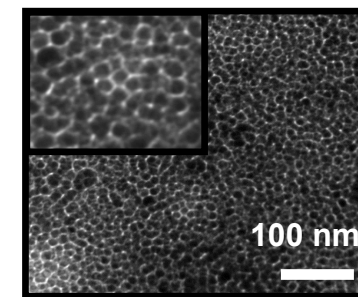
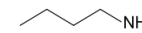
S = 4.0 nm

C12



S = 2.4 nm

C4



- Ajustement simultané des R(T) et des I(V)

- Longueur de barrières déduites par TEM

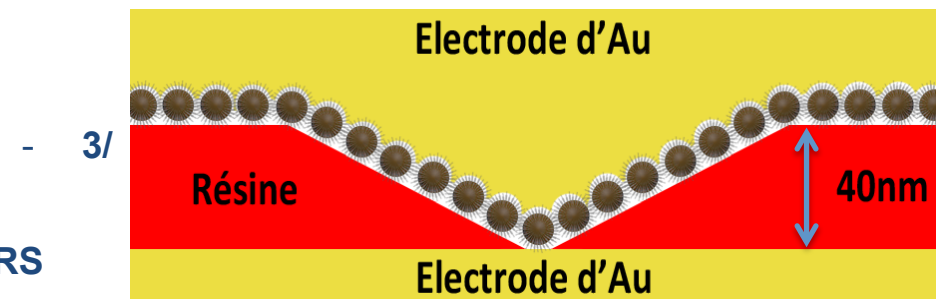
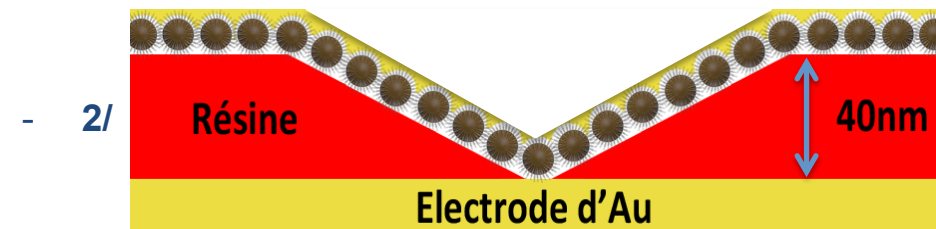
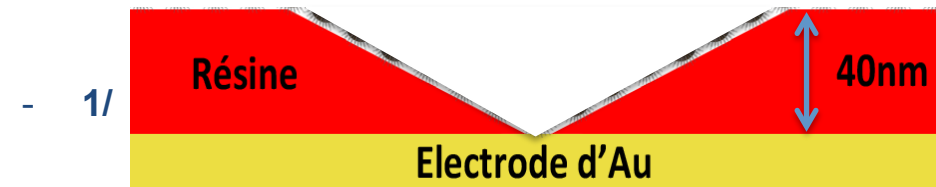
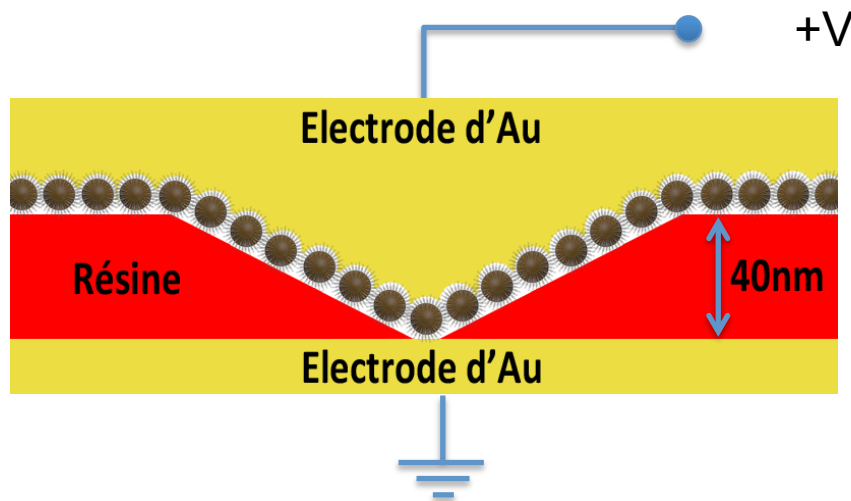
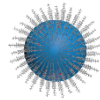
- Forte influence de la longueur de chaînes

- Régime cotunneling

Vers les nanodispositifs à une nanoparticule - technique de nano-indentation.

Connexion de NPs Co (10 nm)

+ Oleyl amine en polyol

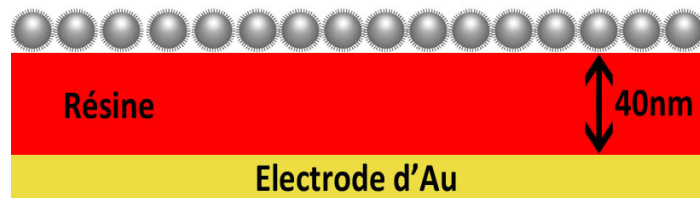
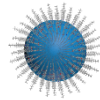


- 1/ Couche de résine Nano-indenté – Thales -CNRS
- 2/ Réouverture de la résine / Dépôt 2D de NPs par dip coating
- 3/ Dépôt d'électrode d' Au (Evaporation / Sputtering) ou Alumine puis Au par sputtering)

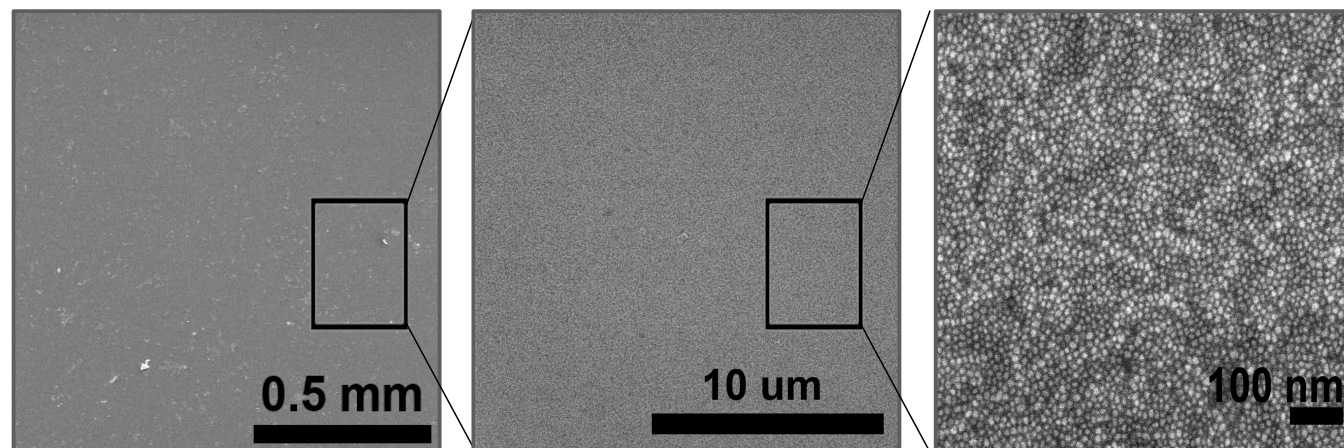
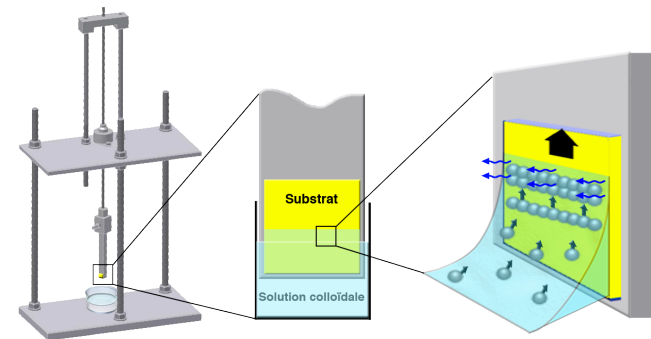
Vers les nanodispositifs à une nanoparticule – dip coating.

Connexion de NPs Co (10 nm)

+ Oleyl amine en polyol

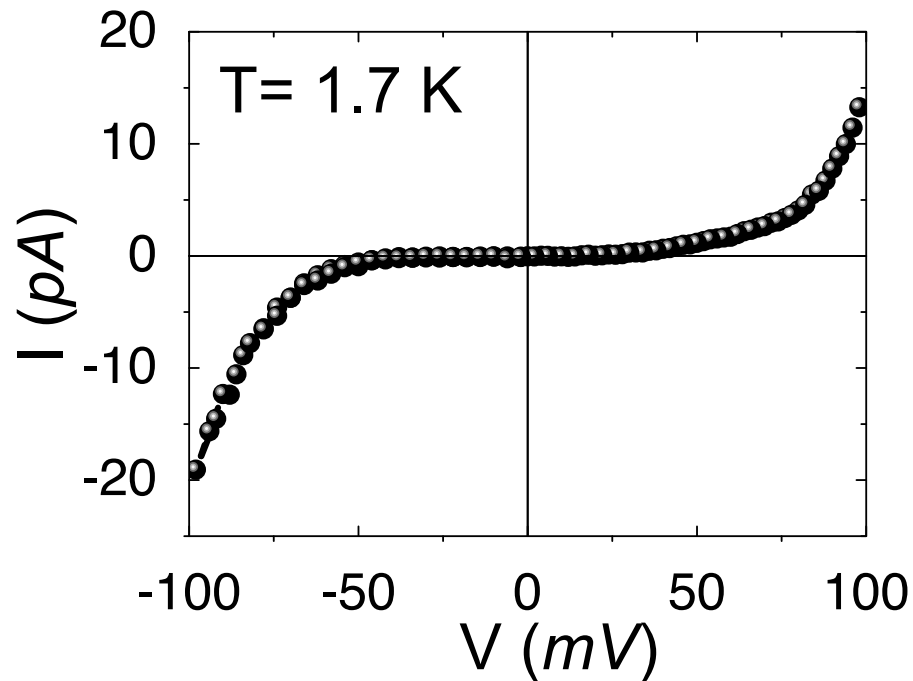
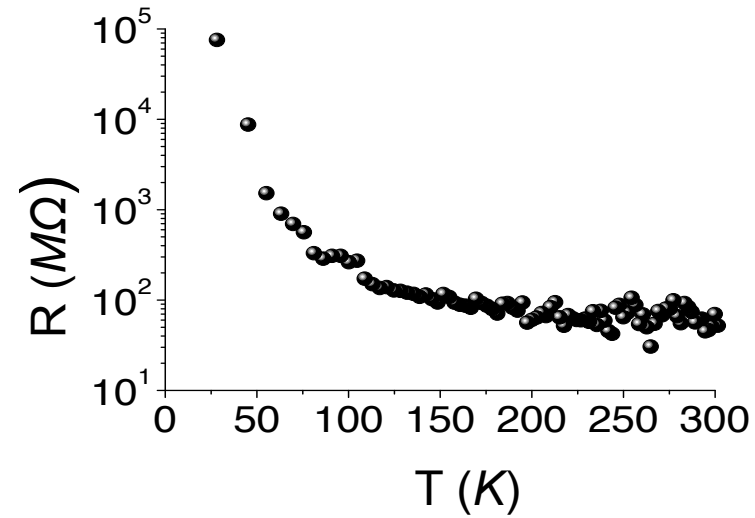
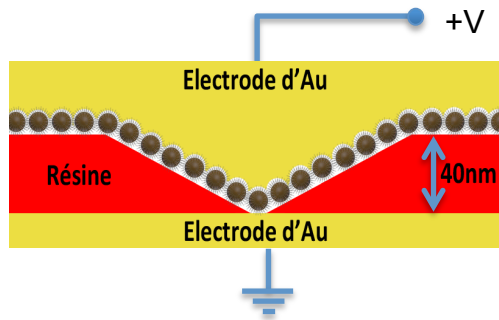


- Dépôt 2D de NPs par dip coating



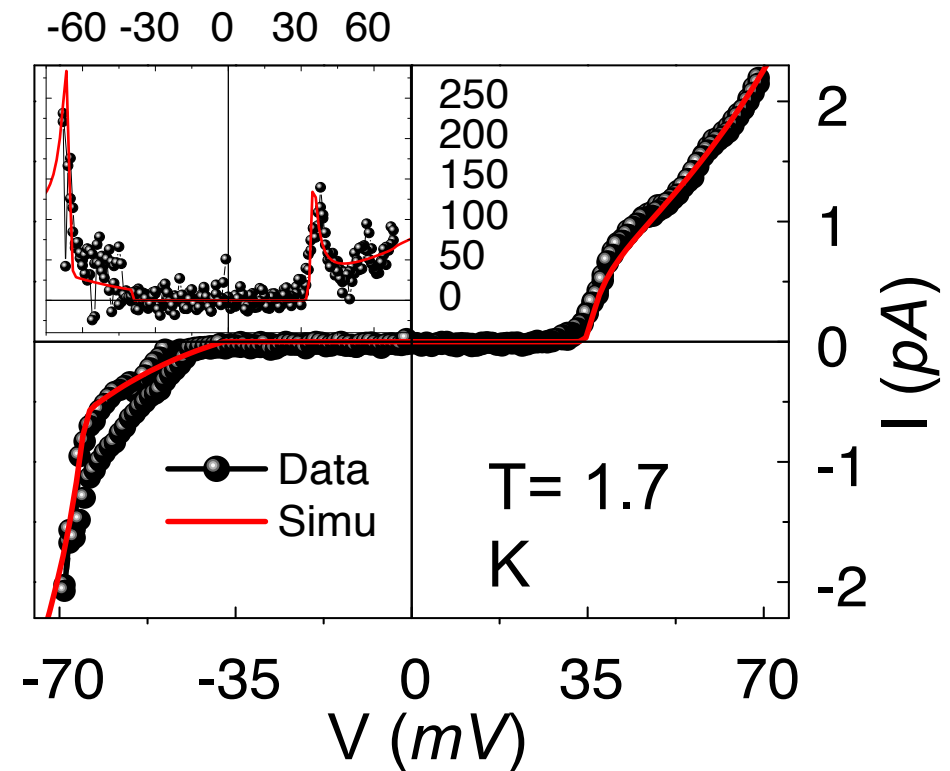
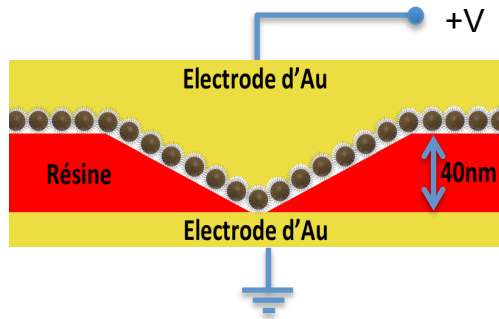
=> Obtention de monocouche dense de NPs de Co

Vers les nanodispositifs à une nanoparticule - mesures électriques.



- Electrode supérieure déposée par évaporation
- Effet de blocage de Coulomb.

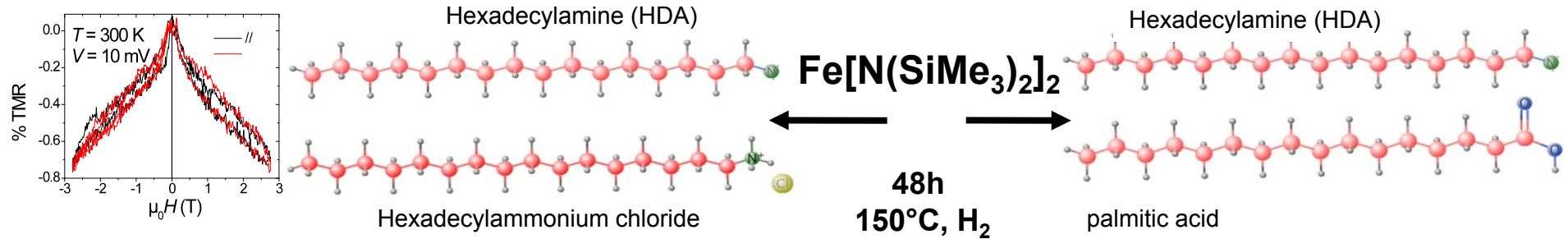
Vers les nanodispositifs à une nanoparticule - mesures électriques.



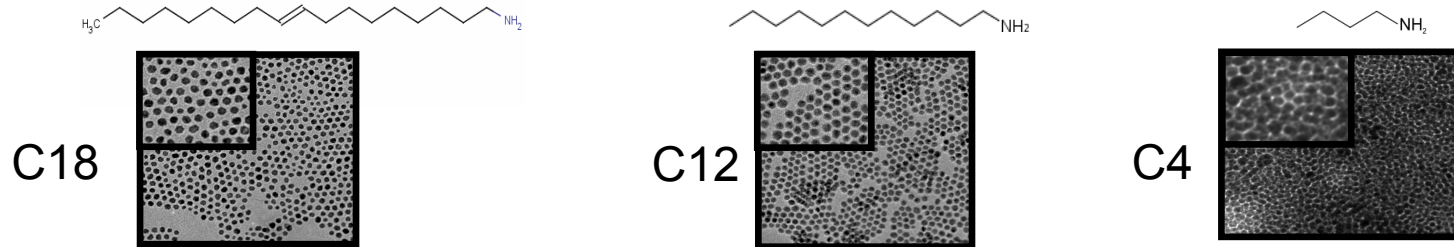
- Electrode supérieure déposée par évaporation
- Effet de blocage de Coulomb.
- Fit théorie Orthodoxe.
- => Caractéristique d'une nanoparticule.

Conclusions:

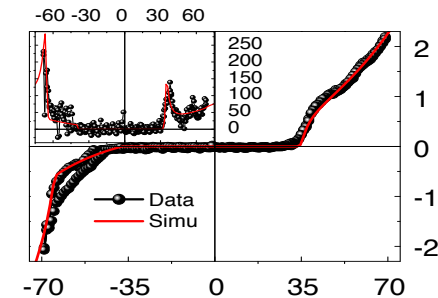
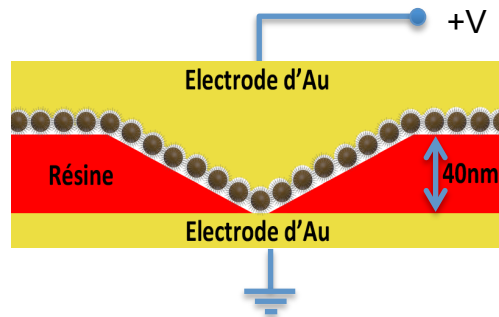
Optimisation de synthèse de NPs FM et métalliques pour la spintronique.



Modulation des barrières organiques : échange de ligands



Dispositif à NP unique : Nano-indentation / Dip coating.



Merci pour votre attention.



Conclusion and perspectives

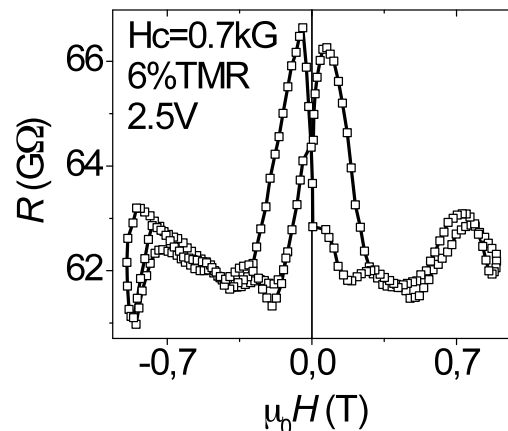
- approaches for integrating air-sensitive magnetic NPs into spintronics devices
- TMR up to room temperature
- natural organic ligands are efficient spin conservative barriers

Increasing TMR → reducing dipolar interactions

⇒ higher anisotropy NPs (Co, shape...)

⇒ smaller arrays

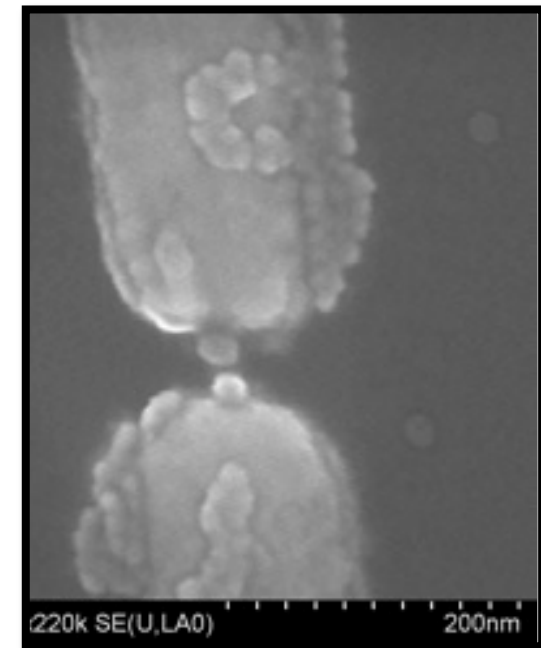
200 nm gap



40 nm gap

Dielectrophoresis

→ simple configuration



Amplitude de la TMR?

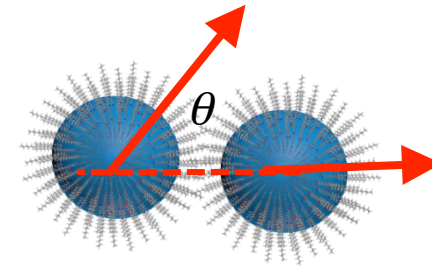
TMR in NPs assemblies: Inoue and Maekawa's model:

Inoue and Maekawa, Phys. Rev. B 53, R11927 (1996)

$$\text{TMR} \propto P^2(1 - \langle \cos \theta \rangle)$$

P : spin polarization

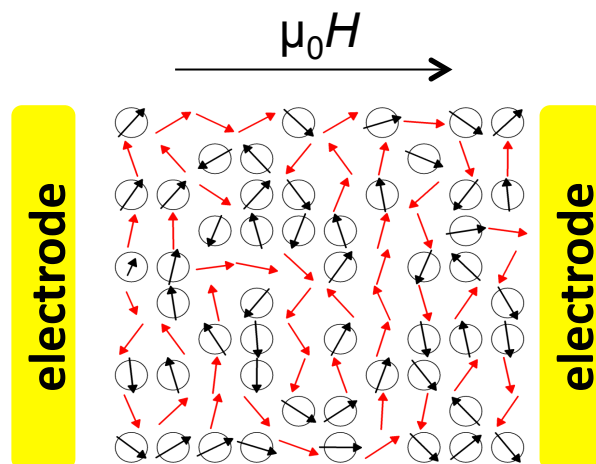
θ : angle between two neighboring magnetization $\Rightarrow P_{\text{exp}} \sim 10\% < P_{\text{Fe@Al}_2\text{O}_3} (35\%)$



TMR = 1.6 %

→ interparticle interactions \Rightarrow numerical simulations

- Dipolar interactions $\nearrow \Rightarrow$ TMR \searrow Kechrakos and Trohidou, Phys. Rev. B 71, 054416 (2005)



- Creation of ferromagnetic-like domains of macrospins

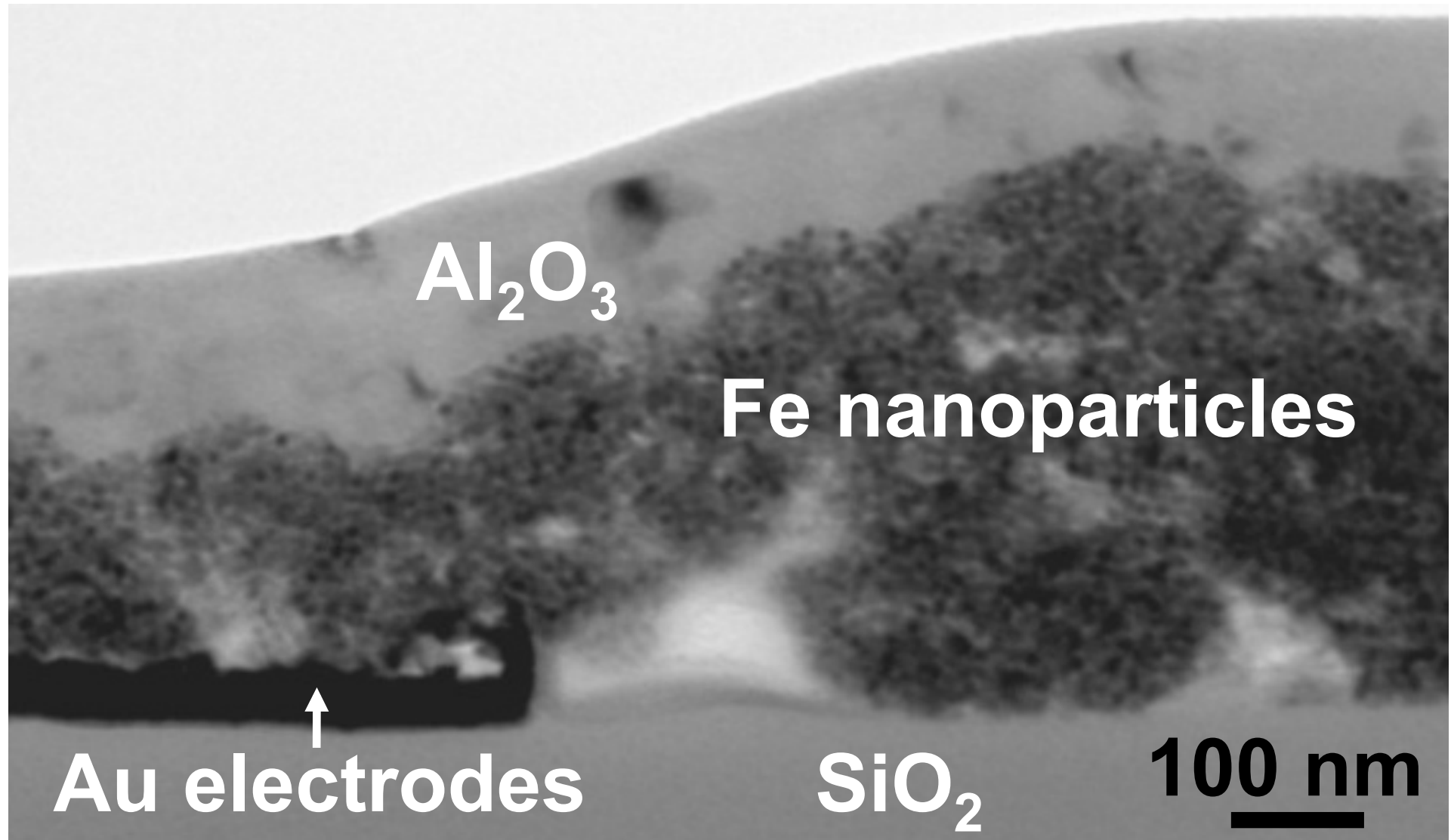
\Rightarrow at $\mu_0 H_C$: $\langle M \rangle = 0$ but $\langle \cos \theta \rangle \neq 0$

\Rightarrow TMR \searrow

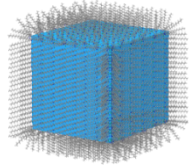
- effect of interactions reinforced: low anisotropy, large assemblies

R.P. Tan, J. Phys. D 19, 165002 (2010)

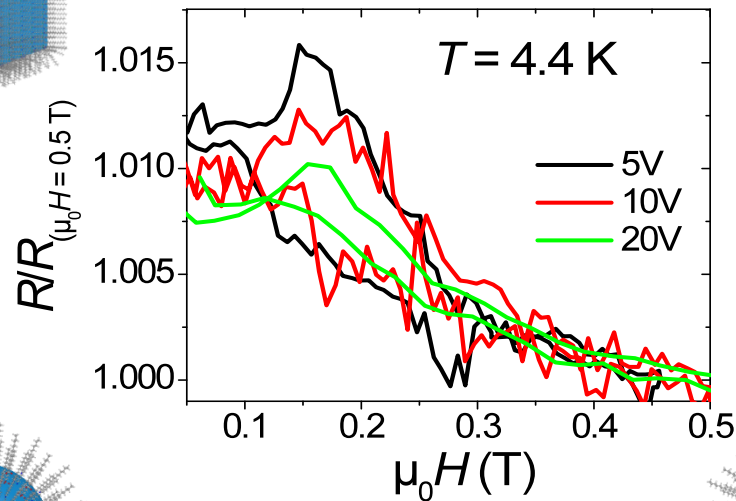
Room Temperature Tunnel Magnetoresistance in metallic Fe Nanoparticles Assemblies



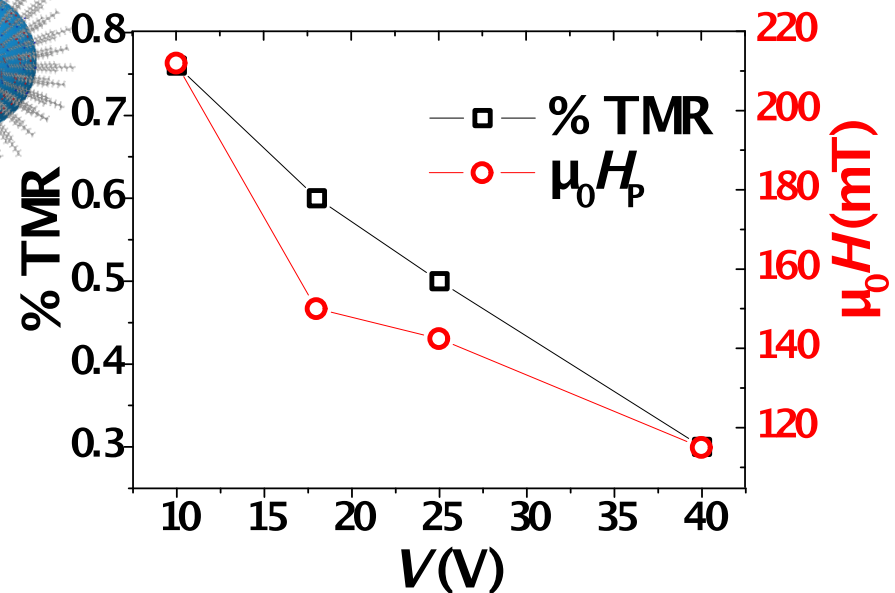
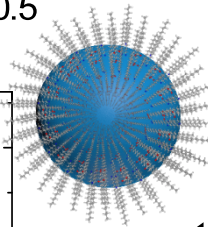
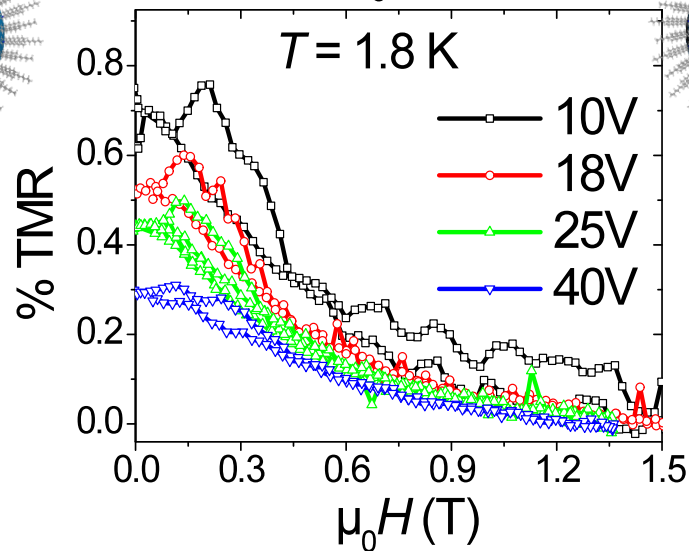
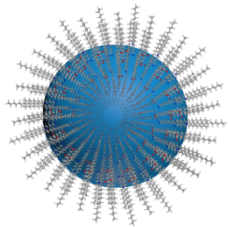
Magneto-transport measurements



Voltage dependence of TMR and $\mu_0 H_p$

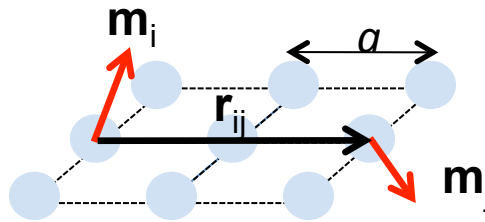


- TMR \downarrow when $V \uparrow$
- hysteretic peaks at $\mu_0 H_p \sim 150 \text{ mT} > \mu_0 H_c \sim 40 \text{ mT}$ (VSM)
- Coulomb blockade regime:
Current flows preferentially through large NPs
- magnetization measurements on the whole assembly

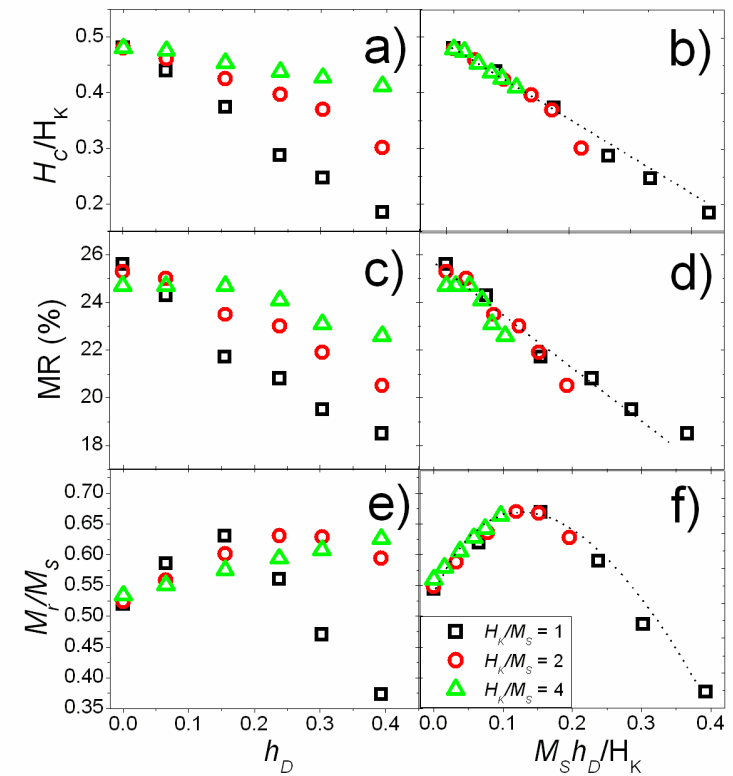
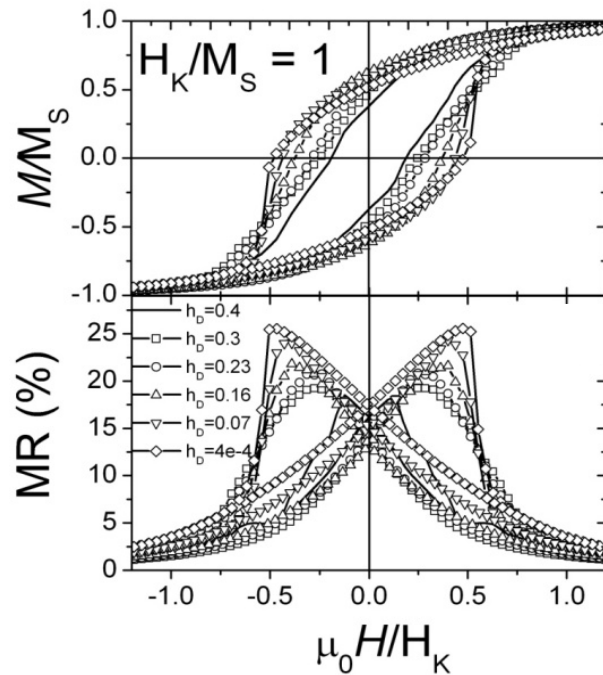


Elaboration and magneto-transport measurements of spintronics devices based on chemically-prepared magnetic metallic nanoparticles

- réseaux carré $N \times N$ de nanoparticules
- volume V (fixe)
- axe de facile aimantation aléatoire
- résolution de l'équation LLG



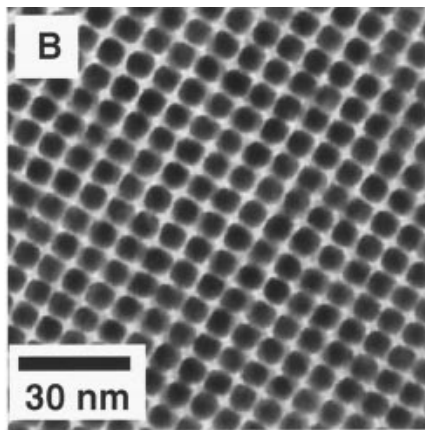
- $h_D = V/a^3$
- $H_K/M_S = 2K_{\text{eff}}/M_S^2$



Contexte général

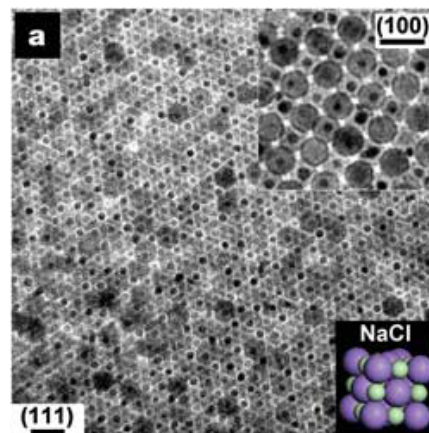
NPs préparées par voie chimique \Rightarrow contrôle de la taille, composition, organisation, anisotropie,

Réseaux 2D de NPs FePt



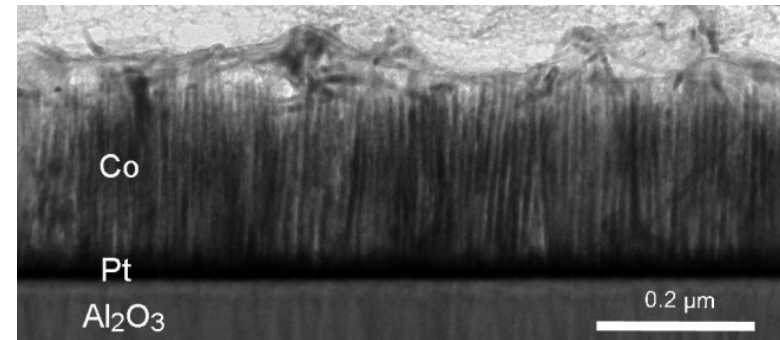
S. Sun *et al*, Science 287, 5460 (2000)

Réseaux 2D de NPs d'Au et de γ -Fe₂O₃



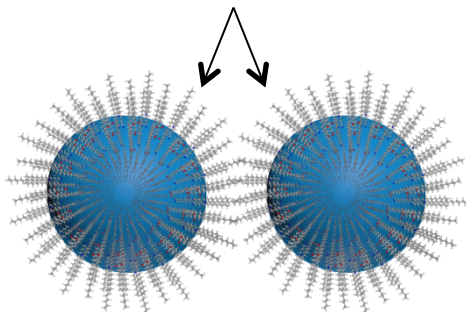
E. V. Shevchenko *et al*, Nature 439, 7072 (2006)

Réseaux 2D of de nanobâtonnets de Co



M. Respaud, Brevet Français (2010)

Ligands / Molécules organiques



\Rightarrow Rôle double des molécules organiques

- Stabilisation des NPs
- Rôle de barrière entre les objets magnétiques
 \Rightarrow conduction tunnel, blocage de Coulomb