

DEIMOS

Intégration des nano-aimants :

étude de l'aimantation en surface

À l'échelle du nanomètre, la matière se réinvente et de nouvelles propriétés apparaissent. Dans le domaine du magnétisme, l'effet de taille associé à des effets de forme ont fait du nanomagnétisme une discipline fascinante à de nombreux niveaux. Cependant, plus la taille des nano-objets diminue, et plus leur caractérisation devient difficile. Ligne de lumière à la pointe dans ce domaine, DEIMOS offre des techniques de mesures magnétiques basées sur l'absorption des rayons X polarisés permettant ce type d'études.

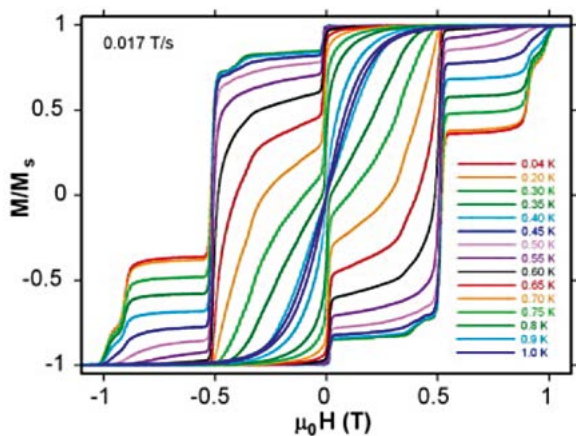


Figure 1. Courbes d'aimantation (aimantation de l'échantillon en fonction du champ magnétique appliqué) de molécules aimant de type Fe_4 isolées sur un monocristal d'or et mesurées par magnétométrie microSQUID (avec une vitesse de balayage du champ magnétique de 0,017 Tesla/s et à des températures ≤ 1 Kelvin). La présence de courbes d'hystérésis montre la bistabilité magnétique des Fe_4 à des températures ≤ 1 K; la forme en « marches d'escalier » de ces courbes prouve que la dynamique de spin est dominée par les effets quantiques [réf.1].

Aujourd'hui on retrouve les nanoparticules magnétiques dans des applications variées, de l'environnement aux thérapies contre le cancer, mais aussi dans le développement des futures générations de dispositifs pour le stockage de

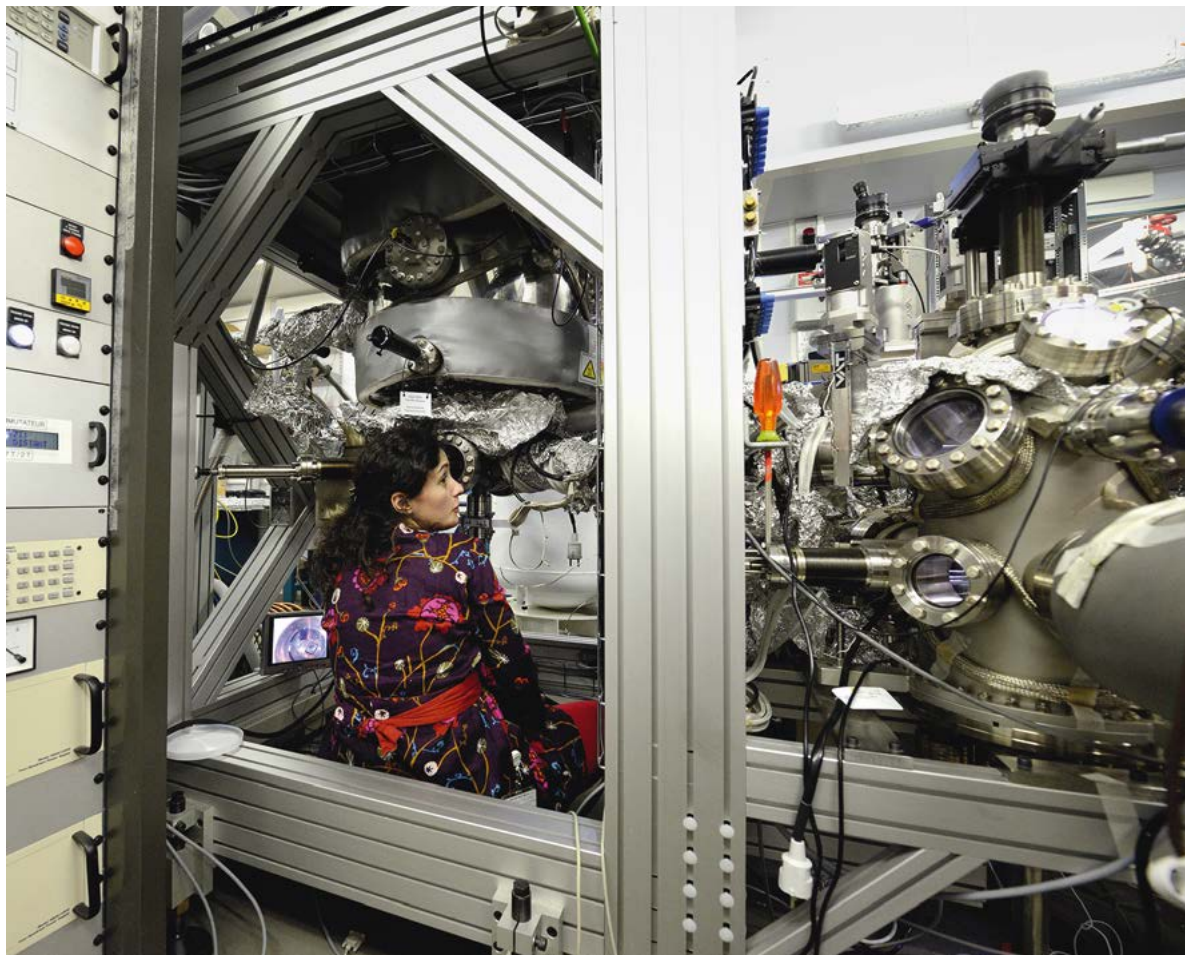
l'information. Cependant, les techniques standard de magnétométrie donnent des informations « macroscopiques » sur les systèmes étudiés. Il leur est ainsi difficile de distinguer la contribution de chaque élément dans un alliage ou de détecter des quantités infimes de matière telles que rencontrées dans les nano-structures. C'est pour toutes ces raisons que les méthodes de mesures magnétiques basées sur l'absorption des rayons X polarisés (circulaires et linéaires; cf. encadré) sont devenues indispensables à la progression de cette discipline.

Molécules aimants

Les SMM, Single Molecular Magnets (« molécules aimant ») sont parmi les plus petits assemblages magnétiques connus. Composée d'un petit nombre d'atomes dont quelques ions paramagnétiques, cette nouvelle classe « d'aimants » fournit une opportunité unique d'observer la coexistence de propriétés classiques et quantiques (cf. fig. 1; réf.1). En effet, bien que certaines molécules dans leur état fondamental soient magnétiques, elles peuvent dans certains cas présenter des effets tunnel quantique de l'aimantation, faisant d'elles de sérieuses concurrentes dans la course vers les nouvelles générations de dispositifs dédiés au stockage de

données et basés sur l'électronique de spin (réf.2). Cependant, si ces effets ont pu être observés dans le cas de poudres de SMM, pour parvenir à de telles applications technologiques il faut pouvoir démontrer que leurs propriétés persistent lorsqu'on isole les molécules sur une surface. En 2009 grâce à une collaboration entre le groupe de R. Sessoli (Département de Chimie, Université de Florence, Italie) et Ph. Saintavrit (IMPMC-CNRS, Université Pierre et Marie Curie, France et associé à la ligne DEIMOS), cet effet « mémoire » à l'échelle d'une molécule a pu être mesuré pour la première fois (réf.3).

Cette étape essentielle vers l'application technologique d'une mémoire moléculaire n'avait rien d'évident. La molécule, un cluster de 4 atomes de Fer (III) doté d'une structure de type hélice d'avion, a dû être fonctionnalisée par une chaîne carbonée pour permettre à la molécule de s'attacher à la surface du substrat, ici un monocristal d'or. Puis il a fallu l'extrême sensibilité de surface et la sélectivité chimique de l'XMCD (cf. encadré) pour réussir à mesurer cette infime quantité de matière répartie dans une monocouche. Et fait remarquable, comme les mesures XMCD peuvent être réalisées à des températures inférieures



Edwige Otero, scientifique de ligne sur DEIMOS, au pied de la station expérimentale CroMag.

à 1 Kelvin, il a aussi été possible d'observer les phénomènes quantiques, mesurés jusqu'ici uniquement sur des poudres.

Dans la continuité de ces travaux, des mesures en XNLD (dichroïsme naturel linéaire des rayons X) ont été faites pour corrélérer la longueur de la chaîne carbonée avec l'agencement structurel des molécules adsorbées à la surface du monocristal d'or. Les chercheurs sont ainsi parvenus à démontrer que les chaînes courtes favorisent la croissance de films ordonnés (réf.4). En outre, ces molécules d'ordre structurel élevé, présentent alors des températures d'anisotropie magnétique plus importantes. Ces résultats exceptionnels démontrent que les SMM peuvent être

optimisées de manière à être intégrées à des dispositifs électroniques.

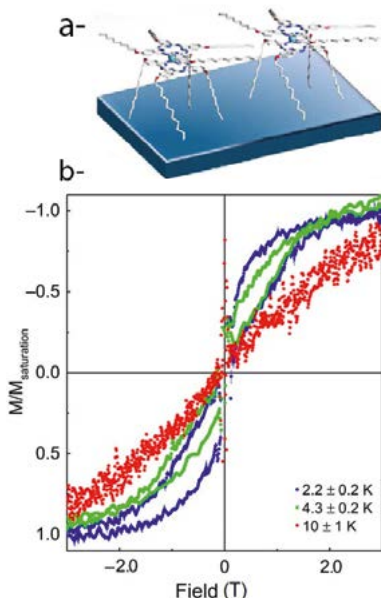
Vers des bits quantiques et memristance moléculaire

Aussi, grâce à la sélectivité chimique des spectroscopies d'absorption de rayons-X utilisées, il a également été possible d'étudier les interactions entre les molécules et le substrat (or, cuivre, nickel, silicium), information capitale en vue d'une application technologique. Ainsi, des molécules de type « sandwich » à base de lanthanides, ici $TbPc_2$ (une famille de SMM dans laquelle un atome de terbium est pris entre deux cycles de phthalocyanine) ont été étudiées sur la ligne DEIMOS. À nouveau la molécule $TbPc_2$ a été fonctionnalisée

de manière à favoriser son organisation à la surface du substrat, ici du silicium (cf fig. 2-a). Une augmentation importante et inattendue de la stabilité magnétique de la molécule ainsi isolée en monocouche a alors été mesurée (cf fig. 2-b ; réf.5), très certainement due à la proximité du silicium. Grâce à ces travaux, les scientifiques sont ainsi parvenus à transférer leur compréhension de phénomènes fondamentaux en applications technologiques, dont certaines très anticipées telles que les bits quantiques.

Un autre exemple de recherches menées dans le but de réaliser des dispositifs de taille nanométrique destinés au stockage de l'information est le premier prototype de memristance moléculaire,

Figure 2.
a - Représentation schématique de molécules de $TbPc_2(OC_{11}H_{21})_8$ adsorbées sur silicium par des chaînes de 11 atomes de carbone.
b - Courbes d'aimantation XMCD d'une monocouche de molécules de $TbPc_2(OC_{11}H_{21})_8$ assemblées sur silicium (enregistrées au seuil M_s du terbium et avec une vitesse de balayage du champ magnétique de 0,05 Tesla/s) [réf.5].



recherches menées sur la ligne DEIMOS par des chercheurs de l'Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS) et de L'Institut Technologique de Karlsruhe (KIT). Les chercheurs ont mesuré par XMCD l'alternance entre un état haut-spin/haute conduction et un état bas-spin/basse conduction à l'échelle d'une

molécule (réf.6). En ajoutant ainsi une fonctionnalité de spin aux interrupteurs moléculaires ils sont parvenus à démontrer la faisabilité d'appareils moléculaires pour la spintronique.

→ **Contact :**
 edwige.otero@synchrotron-soleil.fr

Références :

- 1- A. Cornia et al. 2008. Inorganica Chimica Acta 2008, Vol. 361, p 3481-3488.
 - 2- D. Gatteschi & R. Sessoli 2003. Angewandte Chemie Int. Ed. 2003, Vol. 42, No. 3 p 243.
 - 3- M. Mannini et al. 2009. Nature Materials 2009, 8, p 194.
 - 4- M. Mannini et al. 2010. Nature 2010, 468, No. 7322, p 417.
 - 5- M. Mannini et al. 2014. Nature Communications 2014, 5, No. 5582.
 - 6- T. Miyamachi et al. 2012. Nature Communications, 3, N° 938.
- www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/DEIMOS

Le dichroïsme magnétique circulaire des rayons X (XMCD en anglais) a été observé pour la première fois en 1986 (un an après sa prédiction théorique). Il repose sur l'absorption préférentielle par des matériaux magnétiques de rayons X polarisés circulairement à gauche ou à droite. Lié à l'état de spin des atomes absorbants, il permet de sonder la structure magnétique de ces atomes. D'autre part, l'absorption des rayons X étant dépendante de l'énergie, le XMCD renseigne aussi sur la configuration électronique de chaque atome présent dans la matière sondée (on parle alors de sélectivité chimique). Dans certains cas, l'XMCD peut également permettre de distinguer entre les différentes contributions à l'aimantation, comme le moment magnétique de spin et d'orbite. Aujourd'hui, presque tous les synchrotrons du

monde ont des lignes de lumière dédiées à l'XMCD. À SOLEIL, la ligne DEIMOS a été optimisée pour réaliser des études XMCD dans la gamme des rayons X mous (350eV-2500eV). En analysant uniquement les premiers nm de la matière, cette technique s'est fait une place dans la communauté des nanomatériaux magnétiques, dont font partie les aimants moléculaires.

Les spectres XMCD sont obtenus par la différence entre deux spectres d'absorption X ayant le vecteur de polarisation circulaire orienté soit parallèlement soit antiparallèlement au champ magnétique extérieur. Ainsi cette technique est très sensible à la stabilité du faisceau (en énergie, en flux et en polarisation) et la reproductibilité (capacité de répéter les mêmes scans XMCD sans modification du signal) est

un facteur clé pour une ligne XMCD de pointe, telle que DEIMOS. De plus, l'environnement échantillon sur DEIMOS a été conçu spécifiquement pour des études en nano-magnétisme : il offre la possibilité d'appliquer un champ externe atteignant 7 Tesla, un porte échantillon refroidi jusqu'à 1,5K et des conditions de préparation similaires à celles d'un laboratoire de recherche, incluant une boîte à gants, une chambre d'épitaxie par jet moléculaire (MBE) avec des cellules d'évaporation pour métaux et molécules, et plusieurs outils de caractérisation en ultravide in situ (ex : un microscope à effet tunnel (STM) à température variable, une optique de diffraction des électrons lents (LEED), un analyseur Auger).