



**HAL**  
open science

# Supraconductivité de proximité: des métaux aux molécules

Sophie Guéron

► **To cite this version:**

Sophie Guéron. Supraconductivité de proximité: des métaux aux molécules. Physique [physics].  
Université Paris Sud - Paris XI, 2009. tel-00550571

**HAL Id: tel-00550571**

**<https://theses.hal.science/tel-00550571v1>**

Submitted on 28 Dec 2010

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# UNIVERSITE PARIS SUD

## Habilitation à Diriger des Recherches Spécialité : Matière condensée

### Supraconductivité de proximité : des métaux aux molécules

### Superconducting proximity effect: from metals to molecules

Soutenue le 8 juin 2009 devant le jury composé de :

|                    |                                     |            |
|--------------------|-------------------------------------|------------|
| Marco Aprili,      | Université Paris Sud                |            |
| Hélène Bouchiat,   | Université Paris Sud (invitée)      |            |
| Claude Chapelier,  | CEA Grenoble,                       | Rapporteur |
| Frank Hekking,     | Université Joseph Fourier, Grenoble |            |
| Christoph Strunk , | Université de Regensburg            | Rapporteur |



Le travail résumé ci-après a été réalisé au sein du groupe de physique mésoscopique du Laboratoire de Physique des Solides à Orsay. Ce groupe a été créé par Hélène Bouchiat et Bertrand Reulet, et ils m'ont intégrée à leur équipe, à laquelle se sont joints ensuite Richard Deblock, Alik Kasumov, et Meydi Ferrier.

Je n'exposerai pas de façon extensive le bonheur que j'ai à faire partie de cette équipe au sein de laquelle le travail quotidien de recherche est synonyme de curiosité, bidouille, découvertes, discussions, ratages et surprises, mais je tenais à remercier toutes les personnes que je côtoie quotidiennement ou ai côtoyées durant mes dix années à Orsay :

Meydi, aux côtés de qui j'ai effectué la plupart des recherches décrites dans ce manuscrit. Sa patience et lucidité confèrent la confiance nécessaire pour aborder et démêler des questions complexes.

Alik, dont l'inventivité, la créativité et l'habileté produisent des échantillons merveilleux.

Richard, qui illumine les discussions par sa capacité à résumer, clarifier, et répondre aux questions embrouillées que je lui présente. Son efficacité dans la mise en place des outils de notre équipe, du logiciel d'acquisition des données à l'implantation de la salle nano, sa façon de procéder avec ordre, méthode, et intelligence, conduisent à des résultats impressionnants, délivrés avec sa légendaire modestie.

Bertrand, qui m'a accueillie à bras ouverts dans le groupe, dont les connaissances en électronique, informatique, physique, et la curiosité intellectuelle m'impressionnent.

Hélène, qui est un modèle, sur le plan de la recherche ainsi qu'à bien d'autres égards. Sa curiosité intellectuelle, son imagination, inventivité et intuitions physiques sont impressionnantes. Il est également remarquable qu'elle y allie des qualités humaines dont elle fait profiter les membres de son groupe ainsi que toutes les personnes qui croisent son chemin.

La plupart des expériences décrites dans ce manuscrit sont partie intégrante du travail de thèse ou du postdoctorat d'étudiants et jeunes chercheurs avec qui j'ai eu grand plaisir à travailler : Mathieu Kociak, lors de sa thèse sur les nanotubes de carbone et la mesure des échantillons d'ADN. Meydi Ferrier, lors de sa thèse sur les nanotubes de carbone et la cohérence de phase dans les réseaux. Lionel Angers, lors de sa thèse sur la rectification mésoscopique et l'effet de proximité. Francesca Chiodi, lors de sa thèse sur la mesure haute fréquence d'un anneau hybride SNS. Alexei Chepelianskii, lors de sa thèse sur l'ADN, la rectification hors d'équilibre, et de nombreux autres sujets qui me dépassent ! C. Ojeda, avec qui nous nous sommes lancés sur la voie du graphène. Ces étudiants ont souvent eu le courage et l'audace de persévérer dans des entreprises auxquelles j'avais presque renoncé. La contribution des post-docs du groupe est aussi énorme : Alistair Rowe, Philippe Roche, dont la précision et profondeur m'impressionnent ; Alexandros Shailos qui a réalisé nos premiers contacts sur le graphène multifeuillets. Sawako Nakamae, qui s'est lancée avec énergie à l'attaque des propriétés de l'ADN ; Miguel Monteverde, dont l'inventivité, la gentillesse et l'expertise ont porté leurs fruits sur les expériences sur le graphène.

Du côté des théoriciens du laboratoire, un grand merci à Gilles Montambaux, Christophe Texier et Jean-Noël Fuchs, qui rivalisent d'ingéniosité pour exposer de façon claire des concepts difficiles ; à J. Cayssol, qui m'a patiemment expliqué les subtilités de la réflexion d'Andreev dans le graphène. A Pierre Delplace qui a effectué un stage dans notre groupe, à Marc Goerbig pour son cours sur le graphène.

Un cordial salut au dynamique (sans jeu de mot) groupe NS2 de Marco Aprili, Bertrand Reulet, Julien Gabelli et Charis Quay, en espérant faire mentir Marco pour qui la physique

mésoscopique se réduit à reproduire les expériences réalisées par nos illustres prédécesseurs il y a plus de quarante ans.

Je voudrais citer aussi les personnes avec qui j'ai collaboré lors de mes recherches (et j'en oublie sûrement) :

Au laboratoire, Raphaël Weil pour la nanofabrication, Jean-Pierre Jamet, Luc Fruchter, André Thiaville (je garde un souvenir ému de ses initiatives lors de l'installation du système de lithographie et les réparations improvisées du microscope électronique du bâtiment 504), et Sandrine Autier-Laurent nouvellement arrivée ;

Toute l'équipe STEM du LPS et en particulier Mathieu Kociak, Odile Stéphan, Alex Glotter. Maximilien Cazayous, Yann Gallais, Alain Sacuto pour les mesures de Raman sur le graphène ;

Dans l'équipe ADN du LPS Françoise Livollant, Eric Raspaud, Amélie Leforestier;

Au CSNSM Frank Fortuna pour toute son aide avec l'utilisation du FIB ;

Willy Nativel et Christian Collet pour l'utilisation du FIB de Thalès ;

A l'Institut Gustave Roussy Olivier Pietrement, Eric Le Cam, Etienne Delain, Sophie Baconnais pour les dépôts d'ADN et de Penthylamine, au muséum d'Histoire Naturelle Jean-Louis Mergny et Sébastien Lyonnais ;

A Moscou, Dmitry Klinov, pour ses échantillons d'ADN qui recèlent encore quelques mystères ;

A Grenoble, Jean-Claude Villégier pour ses couches de NbN ;

Dominique Mailly, Frédéric Pierre, Ulf Gennser, pour les hétérojonctions et l'aide à la fabrication d'échantillon dans la salle blanche du LPN ;

Pour les mesures d'aimantation dans les nanotubes de carbone François Ladieu, Miguel Ocio et Benjamin Sacépé, à Saclay.

Concernant les nanotubes de carbone, pour la fabrication de rubans, P. Poulin à Bordeaux, et leur caractérisation aux rayons X Pascale Launois au LPS ; Pour la fabrication de membranes de nitrure suspendues, Lionel Buchaillot, Vincent Agache, et Anne-Sophie Rollier à l'IEMN de Lille ; Pour les mesures de Raman sur nanotubes de carbone Anne-Marie Bonnot à Grenoble.

Takis Kontos, pour son enthousiasme constant lors de nos conversations.

Du côté des théoriciens, Juan Carlos Cuevas, Alfredo Levy Yeyati, Jan von Delft, Dmitry Maslov, Reinhold Egger et Alessandro De Martino.

Un grand merci à toutes les personnes côtoyées avant mon arrivée à Orsay, que ce soit lors de ma thèse (Yves Noat, Dmitry Rodichev, Norman Birge, Jan van Ruitenbeek, Elke Scheer, tout le groupe Quantronique : Hugues Pothier, Pief Orfila, Daniel Estève, Michel Devoret, Philippe Joyez, Cristian Urbina) ou lors de mon séjour post doctoral à Cornell (Dan Ralph, Ed Myers, Mandar Deshmukh, Abhay Pasupathy, David Salinas).

Merci aussi à tout le personnel technique et administratif du 510, en particulier les services mécanique, cryogénie, soutien aux expériences, informatique : Gilles Guiller, Jean-Pierre Sauvage, Jean-Louis Signoret, Domianozuck, Vincent Klein, Brahim Kasmi, ainsi que Marc Nardonne, et Patrick Pari à Saclay pour la cryogénie.

Pour l'aspect administratif, un grand merci à Marie-France Cozic pour sa bonne humeur et sa capacité à répondre aux demandes de plus en plus ridicules des administrations. Merci aussi à Alain Clément, Véronique Thieulart, Marie-France Mariotto, Nadine Mehl, Christelle. Euvrard, Sylvie Falcinelli, Jean-Luc Picot, Sophie Tourlet, et les directeurs/rices successifs du laboratoire, Jean Charvolin, Jean-Paul Pouget et Dominique Chandesaris.

Merci aux membres du jury de cette Habilitation : Christoph Strunk, Marco Aprili, Claude Chapelier, Frank Hekking, et Bernard Pannetier, et à Anu Jannaganathan, responsable des thèses et habilitations .

Je termine avec un remerciement spécial à mon collègue de café et ami Julien Bobroff pour ces cafés-philo de comptoir/physique/politique qui sont un indispensable début à mes journées de recherche au laboratoire.

Orsay, le 1er Septembre 2010

## Table des matières

|          |                                                                                                              |           |
|----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Introduction.....</b>                                                                                     | <b>9</b>  |
| <b>2</b> | <b>Supraconductivité induite classique.....</b>                                                              | <b>11</b> |
| 2.1      | Image microscopique : la réflexion d'Andreev.....                                                            | 11        |
| 2.2      | La densité d'états .....                                                                                     | 16        |
| 2.3      | Résistance .....                                                                                             | 17        |
| 2.4      | Jonction tunnel NS.....                                                                                      | 18        |
| 2.5      | Interférences quantiques dans le métal normal .....                                                          | 18        |
| 2.6      | Courant critique d'une jonction SNS cohérente.....                                                           | 22        |
| 2.7      | Relation courant phase.....                                                                                  | 23        |
| 2.8      | Supraconductivité hors équilibre et dynamique de la jonction SNS.....                                        | 27        |
| <b>3</b> | <b>Spécificités de la supraconductivité induite à travers des molécules.....</b>                             | <b>31</b> |
| 3.1      | Rôle de la transmission .....                                                                                | 31        |
| 3.2      | Occupation du niveau moléculaire : jonction 0 et jonction $\pi$ .....                                        | 31        |
| 3.3      | Résistance de contact. ....                                                                                  | 35        |
| <b>4</b> | <b>Du métal au grain métallique : Spectroscopie tunnel de nanoparticules<br/>ferromagnétiques .....</b>      | <b>37</b> |
| 4.1      | Mesure du spectre d'addition de nanograins métalliques. ....                                                 | 37        |
| 4.2      | Le cas d'école : l'aluminium.....                                                                            | 37        |
| 4.3      | Nanograins ferromagnétiques .....                                                                            | 38        |
| <b>5</b> | <b>Effet de proximité à travers des métallofullérènes.....</b>                                               | <b>45</b> |
| 5.1      | Etats magnétiques de la molécule de Gd@C82 .....                                                             | 45        |
| 5.2      | Effet de proximité à travers un seul dimère de Gd@C82 .....                                                  | 46        |
| 5.3      | Absence d'effet de proximité dans un agrégat.....                                                            | 49        |
| 5.4      | Perspectives : Contrôler l'état électronique grâce à la phase supraconductrice ?.....                        | 50        |
| 5.5      | Autres perspectives .....                                                                                    | 51        |
| <b>6</b> | <b>Transport à travers des molécules d'ADN.....</b>                                                          | <b>53</b> |
| 6.1      | Intérêt des molécules d'ADN.....                                                                             | 53        |
| 6.2      | Conditions expérimentales :.....                                                                             | 55        |
| 6.3      | Effet de proximité dans des molécules d'ADN lambda.....                                                      | 55        |
| 6.4      | Propriétés de conduction entre électrodes non supraconductrices. Lien avec la hauteur de la<br>molécule..... | 57        |
| 6.5      | Mesures magnétiques, lien avec la forme structurale. ....                                                    | 58        |
| 6.6      | Mesures ac .....                                                                                             | 59        |
| 6.7      | Où en est la polémique?.....                                                                                 | 59        |
| 6.8      | Conclusion et perspectives.....                                                                              | 62        |
| <b>7</b> | <b>Transport à travers un ou plusieurs plans de graphène.....</b>                                            | <b>65</b> |
| 7.1      | Fabrication d'échantillons.....                                                                              | 67        |
| 7.2      | Graphène suspendu .....                                                                                      | 68        |
| 7.3      | Effet de proximité dans le graphène .....                                                                    | 69        |
| 7.4      | Perspectives.....                                                                                            | 71        |
| <b>8</b> | <b>Supraconductivité induite et intrinsèque dans les nanotubes de carbone .....</b>                          | <b>73</b> |
| 8.1      | Les nanotubes de carbone, des fils moléculaires conducteurs .....                                            | 73        |
| 8.2      | Supraconductivité induite dans les nanotubes de carbone individuels .....                                    | 74        |
| 8.3      | Les nanotubes de carbone, plus petits fils supraconducteurs ? .....                                          | 75        |
| 8.4      | Régimes de transport dans les nanotubes de carbone .....                                                     | 79        |
| <b>9</b> | <b>Projets .....</b>                                                                                         | <b>83</b> |
| 9.1      | Mesure de la relation courant-phase à basse et haute fréquence.....                                          | 83        |
| 9.2      | Interaction supraconductivité-modes propres dans des échantillons suspendus.....                             | 84        |
| 9.3      | Modulation de la supraconductivité de proximité.....                                                         | 85        |
| 9.4      | Effets de dynamique dans les circuits de proximité.....                                                      | 86        |
| 9.5      | Supraconductivité et Effet Hall.....                                                                         | 86        |
| 9.6      | Systèmes de proximité utilisés comme détecteurs de champ magnétique .....                                    | 87        |

|           |                                                                                         |            |
|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 9.7       | Effets de proximité dans d'autres matériaux.....                                        | 88         |
| 9.8       | Physique mésoscopique de 0 à 3D sans effet de proximité .....                           | 89         |
| 9.9       | Conclusion .....                                                                        | 89         |
| <b>10</b> | <b>Annexe 1 .....</b>                                                                   | <b>91</b>  |
| 10.1      | Fabrication d'électrodes supraconductrices avec un microscope dual ions/électrons ..... | 91         |
| 10.2      | Propriétés du tungstène produit.....                                                    | 91         |
| 10.3      | Inconvénient de cette méthode : contamination.....                                      | 92         |
| 10.4      | Exemples de réalisations.....                                                           | 93         |
| <b>11</b> | <b>Annexe 2 : Propriétés des différents échantillons mesurés.....</b>                   | <b>96</b>  |
| 11.1      | Densité d'états et écarts entre niveaux .....                                           | 96         |
| 11.2      | Choix des électrodes .....                                                              | 97         |
| <b>12</b> | <b>Liste de publications .....</b>                                                      | <b>101</b> |
| <b>13</b> | <b>Bibliographie.....</b>                                                               | <b>105</b> |
| 13.1      | Effet de proximité classique et à travers des molécules.....                            | 105        |
| 13.2      | Spectroscopie tunnel de nanograins.....                                                 | 108        |
| 13.3      | Metallofullérène.....                                                                   | 109        |
| 13.4      | ADN.....                                                                                | 109        |
| 13.5      | Graphène.....                                                                           | 111        |
| 13.6      | Nanotubes de carbone.....                                                               | 111        |
| 13.7      | Projets .....                                                                           | 114        |
| 13.8      | Electrodes de W .....                                                                   | 115        |



# 1 Introduction

Dans une expérience d'effet de proximité, on met en contact un métal supraconducteur (S) et un métal normal (N). L'état fondamental d'un supraconducteur est un état à N corps, décrit par une fonction d'onde macroscopique, qui représente un système dans lequel les électrons sont appariés en paires dites paires de Cooper. Dans le métal normal (N), les électrons forment un état à N corps qui peut en première approximation être considéré comme un gaz d'électrons indépendants. La supraconductivité inhomogène a été étudiée théoriquement et expérimentalement dès les années 60 (voir livres et articles de synthèse De Gennes 1966, Likharev 1979, Illichev 2004). La supraconductivité mésoscopique est plus récente (Kastalsky 1991, Petrashov 1993, deVegvar 1994, etc...).

Dans la supraconductivité de proximité mésoscopique, il s'agit de comprendre quelles propriétés supraconductrices pénètrent dans un conducteur mésoscopique, c'est-à-dire quantiquement cohérent (en pratique un conducteur métallique ou en gaz bidimensionnel d'électrons de taille micrométrique à basse température). L'état supraconducteur dû à l'interaction attractive entre les électrons du supraconducteur ne se propage pas tel quel dans un matériau non supraconducteur, donc dans lequel les interactions électroniques ne sont pas attractives. Mais les corrélations de paires qui caractérisent l'état supraconducteur pénètrent pourtant bel et bien dans un conducteur proche du supraconducteur, par le mécanisme de la réflexion d'Andreev. Ces corrélations pénètrent sur une longueur de l'ordre de la longueur de cohérence de phase, et peuvent donc donner lieu à des phénomènes d'interférence dans le métal normal. L'effet de proximité mésoscopique est en pratique bien compris dans ses propriétés les plus simples : densité d'états induite, supercourant, dépendances en température. Je décrirai brièvement les principales caractéristiques de cet effet de proximité mésoscopique, qui ne dépend que peu du matériau considéré, une fois que sont connues ses dimensions et la qualité de l'interface<sup>1</sup>.

La supraconductivité de proximité moléculaire, quant à elle, est sans doute moins universelle, pour plusieurs raisons. D'une part la grande variété de systèmes moléculaires pouvant être sondés : fils moléculaires tels les nanotubes de carbone, l'ADN, fils semi-conducteurs; plans moléculaires comme le graphène ou des multiplans de graphène ; molécules à plus proprement parler comme les métallofullérènes. Chaque molécule possède un spectre d'excitations propre, caractérisé par l'écart entre niveaux, la dégénérescence des niveaux, la polarisation de spin, une structure de bande particulière, etc... alors que les métaux ou gaz bidimensionnels d'électrons ont, aux énergies considérées, une structure de bande pratiquement constante, et ne diffèrent principalement que par le régime de transport (diffusif ou balistique). D'autre part le couplage entre électrode supraconductrice

---

<sup>1</sup> Je parle ici d'un conducteur qu'on peut qualifier de neutre, c'est-à-dire dans lequel la théorie du liquide de Fermi est valable : métal noble, gaz bidimensionnel d'électrons en particulier. Je ne considère pas (ou presque pas) les ferromagnétiques dilués, pour lesquels l'effet de proximité est différent et extrêmement riche, voir par exemple thèse T. Kontos ou HDR M. Aprili.

et molécule conduit à un élargissement des niveaux, et plusieurs régimes se présentent, selon les valeurs relatives du gap supraconducteur  $\Delta$ , de l'écart entre niveaux  $\delta$ , de l'énergie de charge  $E_c$ , la largeur des niveaux  $\Gamma$ , et la parité de l'occupation de ces niveaux.

Dans ce mémoire, je montrerai comment on peut extraire, à partir de mesures de transport principalement, des informations telles que la nature des corrélations électroniques dans l'état fondamental (corrélations magnétiques, supraconductrices, ....), le signe des interactions prédominantes (liquide de Fermi, liquide de Luttinger), ou bien encore les régimes de transport et de couplages intra molécules (entre nanotubes de carbones au sein d'un faisceau de nanotubes, entre fullérènes au sein d'un amas).

Dans certaines expériences, il est aussi possible d'agir sur le système moléculaire : amélioration des contacts par recuit, destruction de la supraconductivité par dépôt de molécules organiques, modification des densités électroniques par l'ajout d'une électrode couplée électrostatiquement au système (électrode dite de grille).

Enfin je décrirai les directions de recherche que j'entends poursuivre dans l'avenir.

## 2 Supraconductivité induite classique

L'effet de proximité que je qualifie de classique est l'effet de proximité entre un (ou plusieurs) supraconducteur (S) et un conducteur non supraconducteur (normal, N) comportant un grand nombre de canaux de conduction : en pratique, un métal noble (cuivre, or, argent), ou un gaz bidimensionnel d'électrons. L'effet de proximité est alors pratiquement universel, dans le sens qu'il ne dépend que peu des propriétés des conducteurs normaux. Il dépend seulement de la géométrie de l'échantillon et du régime de transport (diffusif ou balistique). Cet effet de proximité est alors compris comme la pénétration de corrélations de paires dans le conducteur non supraconducteur. Sa description théorique est très aboutie, avec plusieurs formalismes : celui des fonctions de Green moyennées le cas échéant sur le désordre (équations d'Usadel), celui des matrices de collisions, voire matrices aléatoires pour les fluctuations, les simulations Monte Carlo, etc... Dans ce mémoire je me contenterai d'évoquer le processus microscopique qui permet de décrire, parfois quantitativement, cet effet de proximité, à savoir la réflexion d'Andreev. Les conséquences dépendent du nombre d'électrodes supraconductrices et de la transparence des interfaces NS.

### 2.1 Image microscopique : la réflexion d'Andreev

#### 2.1.1 Réflexion d'Andreev à une interface NS

La réflexion d'Andreev est un phénomène qui apparaît à une interface NS aux bornes de laquelle est imposée une tension nulle (ou du moins bien plus petite que le gap supraconducteur). Une quasi-particule du métal normal n'a pas l'énergie suffisante pour passer comme quasi-particule dans le supraconducteur. Seul un processus du second ordre permet le passage du courant : c'est la réflexion d'Andreev, par laquelle deux électrons du métal normal forment une paire de Cooper dans le supraconducteur. La réflexion d'Andreev peut être vue de deux façons équivalentes, qui sont illustrées dans la Figure 1 : i) Comme le passage dans le supraconducteur de deux électrons du métal normal presque conjugués par renversement du sens du temps ( $e_1$  et  $e_2$ ), ou ii) Comme la réflexion d'un électron ( $e_1$ ) en un trou ( $h_2$ ).

La conservation du moment parallèle à l'interface NS et l'hypothèse que les paires de Cooper se déplacent toutes rigoureusement perpendiculairement à l'interface font que les quasi-particules de la paire d'Andreev ont le même  $k_y$  et des  $k_x$  qui peuvent différer légèrement (voir Figure 2).

Cette réflexion d'Andreev dépend de la probabilité de traverser la barrière (Blonder 1982) mais aussi du nombre de collisions contre la barrière, et de la longueur de cohérence de phase dans le métal normal. Elle est responsable de la modification des propriétés du métal normal près d'une interface NS à basse tension : modification de la densité d'états à une particule, de la résistance d'une jonction NS, effets d'interférence.

La réflexion d'Andreev a été visualisée de façon élégante en 1983, dans une expérience sensible à la focalisation des trajectoires d'électrons et de trous en présence d'un champ magnétique (Benistant 1983, Tsoi 1999). Une pointe injecte des électrons dans un métal normal balistique, dont une face peut être recouverte d'un métal supraconducteur, et une autre pointe collectrice mesure la tension. Les trajectoires sont représentées Figure 3, pour un champ faible  $H_1$  ainsi que pour le champ  $H_2$  pour lequel le diamètre de l'orbite cyclotron est égal à la distance émetteur collecteur. Dans le cas (a) le métal normal est seul, et dans le cas (b) un supraconducteur recouvre la face inférieure du N. Les courbes expérimentales représentent la tension mesurée au collecteur dans les deux cas. Les pics intenses  $\alpha$  correspondent aux champs forts  $-H_2 > 0$  pour lesquels les électrons émis arrivent au collecteur directement le long d'une demi orbite cyclotron. Les pics  $\gamma$  d'amplitude 100 fois plus faible et opposée, à des champs  $H_1 < 0$  plus faibles, correspondent aux trous générés par réflexion d'Andreev à l'interface NS, qui sont focalisés sur le collecteur. Ces pics ne sont pas présents en l'absence de la couche S.

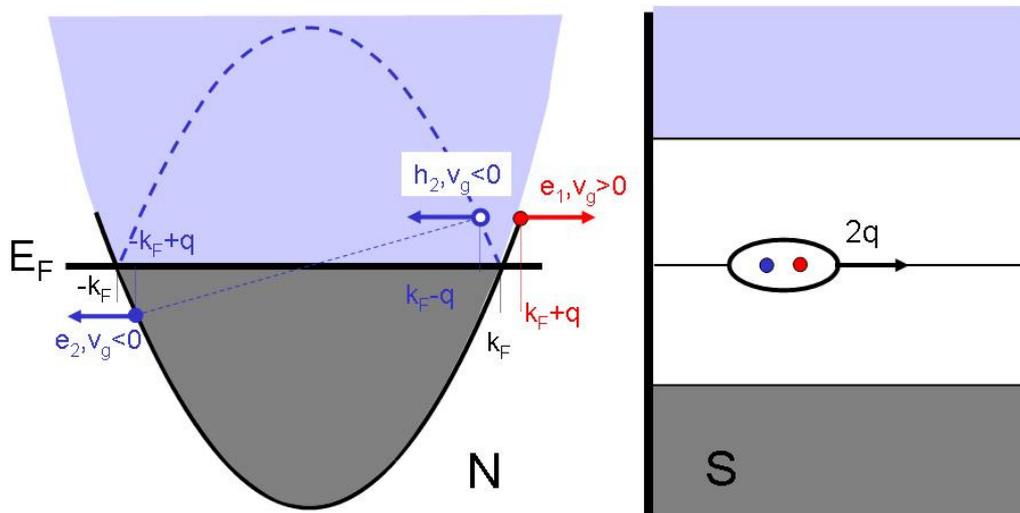


Figure 1 La réflexion d'Andreev à une interface NS peut être vue de deux façons équivalentes : i) Comme le passage dans le supraconducteur de deux électrons du métal normal presque conjugués par renversement du sens du temps ( $e_1$  et  $e_2$ , respectivement d'énergie légèrement supérieure et inférieure à l'énergie de Fermi  $E_F$ ). Ou bien ii) Comme la réflexion d'un électron ( $e_1$ ) en un trou ( $h_2$ ). Le trou  $h_2$  correspond à l'absence de l'électron  $e_2$ , il a un nombre d'onde ( $k_F-q$ ) opposé à celui de  $e_2$  mais la même vitesse de groupe, orientée vers les énergies croissantes. C'est la vitesse de groupe qui est représentée par des flèches dans le métal normal. La paire d'électrons  $e_1$  et  $e_2$ , comme la paire de Cooper qu'ils vont former dans le supraconducteur, a un nombre d'onde total  $2q$ . De façon similaire, on peut considérer que l'électron  $e_1$ , de nombre d'onde  $k_{F+q}$ , est réfléchi en un trou  $h_2$  de nombre d'onde  $k_{F-q}$ , ce qui de même produit une paire de Cooper de nombre d'onde total  $2q$ .

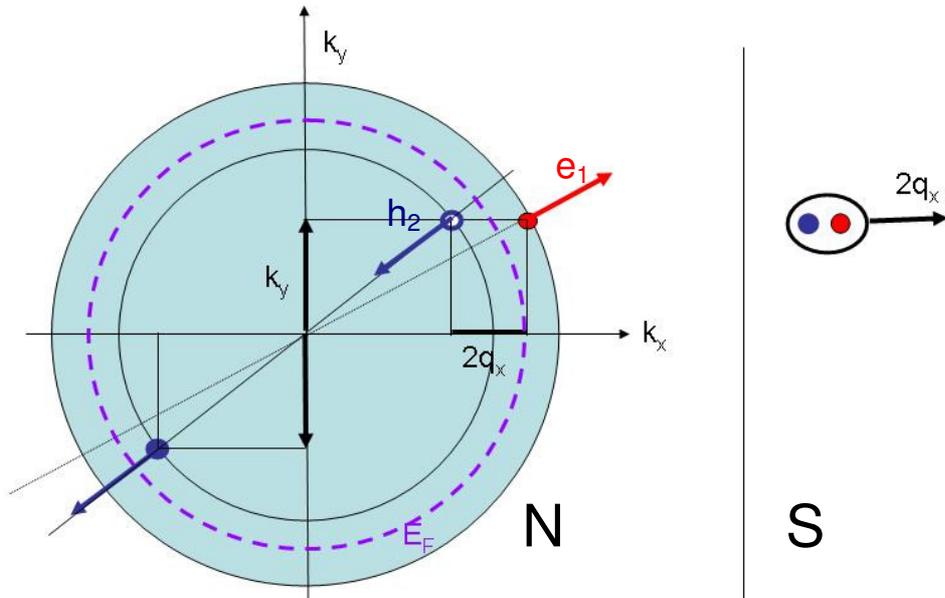


Figure 2 Représentation bidimensionnelle de la réflexion d'Andreev, dans le plan  $(k_x, k_y)$ . Si l'on impose que toutes les paires de Cooper du supraconducteur possèdent le même nombre d'onde total  $2q_x$  perpendiculaire à l'interface NS, alors les deux électrons du métal normal arrivant avec un angle non nul par rapport à la normale à l'interface doivent avoir leurs impulsions  $k_y$  strictement opposées, et leurs impulsions  $k_x$  différent de  $2q_x$ .

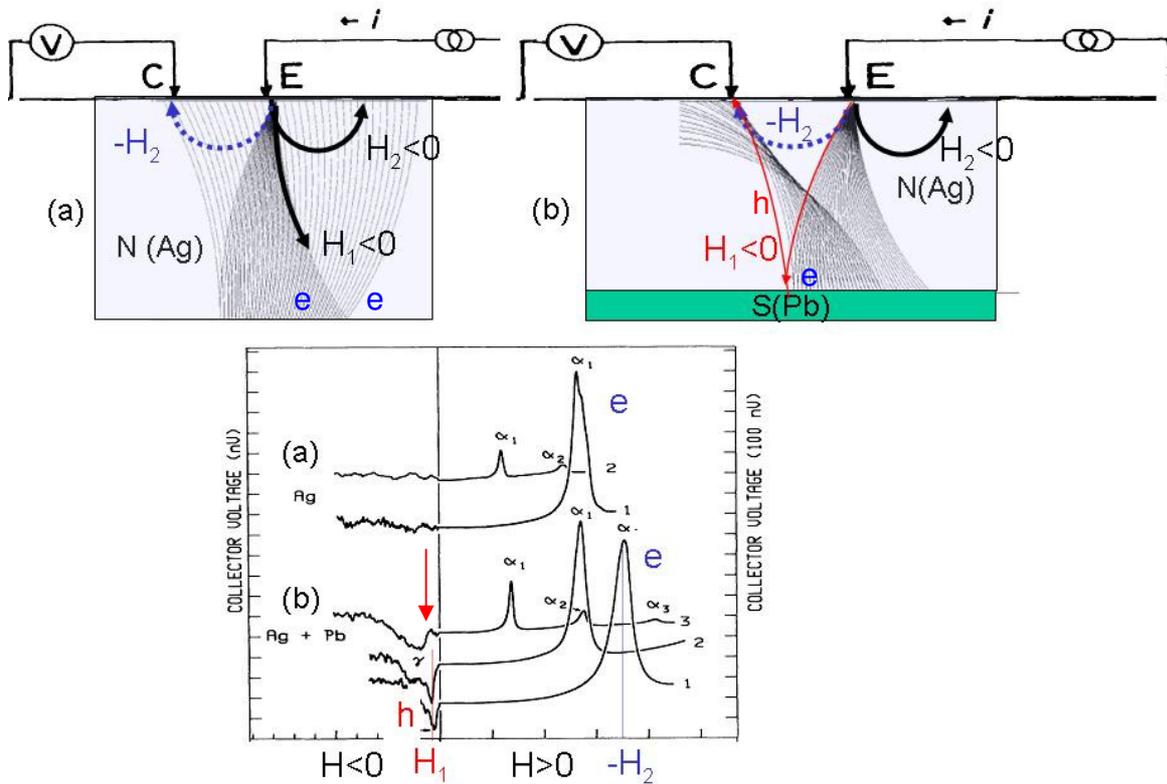
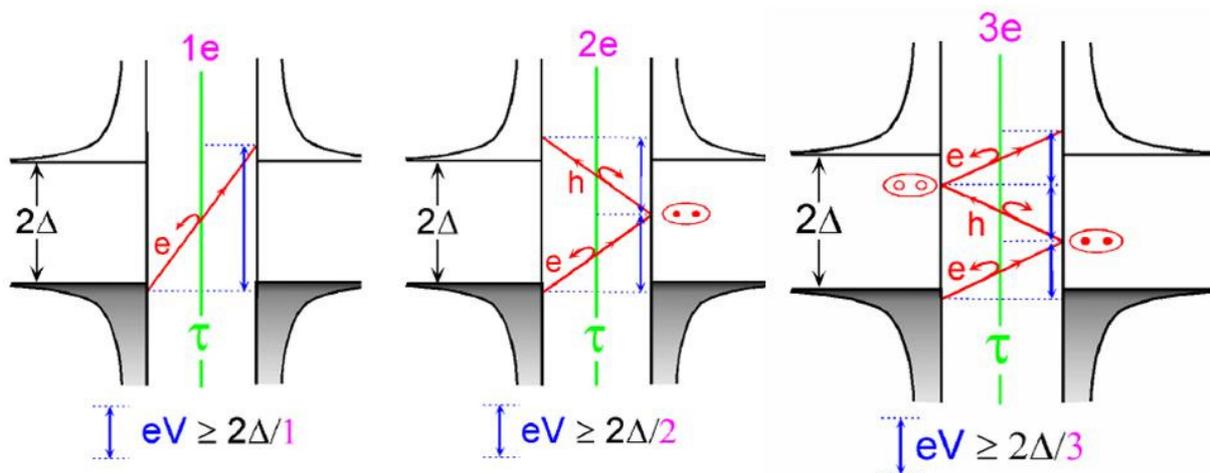


Figure 3 Détection des trous émis par réflexion d'Andreev à une interface NS (d'après van Kempen 1983 et Tsoi 1999). (a) Echantillon en N seul (Ag balistique). Les pics  $\alpha$  correspondent aux électrons focalisés sur le collecteur aux champs  $-H_2$  tels que l'orbite cyclotron correspond à la distance émetteur collecteur. La réflexion spéculaire sur la surface de l'Ag ne focalise pas les électrons. (b) Une couche de S (Pb) est accolée à la couche N. Une tension négative apparaît, qui correspond aux trous émis par réflexion d'Andreev et focalisés près du collecteur pour un champ  $H_1$  négatif (pics  $\gamma$ , indiqués par une flèche).

### 2.1.2 Réflexions d'Andreev multiples entre deux supraconducteurs couplés

Il existe aussi un mécanisme appelé réflexion d'Andreev multiple, qui concerne le transport entre deux supraconducteurs couplés (le couplage peut être réalisé par pratiquement n'importe quel matériau, isolant, métal normal, molécule) et polarisés par une tension  $V$  inférieure à deux fois le gap supraconducteur. Une quasi-particule d'un supraconducteur est transférée dans l'autre supraconducteur comme quasi-particule à l'issue de plusieurs réflexions d'Andreev (voir Figure 4). La quasi-particule incidente (de type électron par exemple) acquiert l'énergie potentielle  $eV$  lors de son passage d'une électrode S à l'autre, et à l'issue d'une réflexion d'Andreev, est transformée en quasi-particule de type trou réfléchi qui acquiert à son tour une énergie potentielle  $eV$  lors de son retour vers l'électrode initiale, et se réfléchit en électron et ainsi de suite tant que l'énergie totale accumulée est inférieure à  $2\Delta$ . De sorte qu'une réflexion d'Andreev dite « d'ordre  $n$  » correspond à  $n$  traversées de l'échantillon, avec une énergie potentielle accumulée  $neV$ , et  $n$  charges sont transférées lorsque  $neV=2\Delta$ .



**Figure 4** Illustration des réflexions multiples d'Andreev d'ordre pair et impair (d'après thèse R. Cron, 2001)

En pratique pour chaque canal de conduction il y a une certaine probabilité de réflexion normale (un électron incident donne un électron réfléchi) et une autre probabilité de réflexion d'Andreev, de sorte que le calcul de la caractéristique courant-tension d'une jonction SNS doit tenir compte des différentes réflexions possibles, et est compliqué surtout à basse tension lorsque de nombreuses réflexions d'Andreev d'ordre élevé sont à prendre en compte. Pourtant, ces réflexions d'Andreev multiples sont en général bien visibles dans les caractéristiques courant-tension de pratiquement toutes les jonctions S/matériau/S, sous la forme de pics de conductance à toutes les tensions sous-multiples de  $2\Delta$  (Flensberg 1988).

D'autres signatures des réflexions d'Andreev multiples sont les marches dans la fonction de distribution en énergie qui en découlent (Pierre 2001), ainsi que l'excès de bruit de grenaille induit par le transfert de charges multiples (Hoffman 2004, Lhotel 2007).

Puisque la longueur des trajectoires dans le métal couplant les supraconducteurs dépend de l'ordre de la réflexion d'Andreev, on conçoit comment pour certains ordres la longueur de la trajectoire sera plus longue que la longueur de cohérence de l'échantillon, et que pour d'autres (d'ordre faible) la trajectoire sera cohérente. On distingue ainsi le régime cohérent du régime incohérent, d'après la comparaison entre la longueur de l'échantillon et la longueur de cohérence  $L_c = \min(L_E = (\hbar D/E)^{1/2}, L_\phi)$ . Le cas cohérent correspond à  $L \ll \xi_s$ , et le cas incohérent correspond à  $L > L_c$ . Le cas intermédiaire correspond à  $\xi < L < L_\phi$ , et selon la valeur de la tension, on peut passer d'un régime à l'autre (Cuevas 2006).

### 2.1.3 Etats liés d'Andreev à tension nulle, entre deux supraconducteurs couplés

Les états liés d'Andreev sont les états stationnaires qui s'établissent dans le conducteur placé entre deux supraconducteurs, en l'absence de tension. Ce sont ces états qui (en première approximation) portent le supercourant. L'énergie de ces états dépend de la phase accumulée dans le conducteur, ainsi que la phase du paramètre d'ordre de chaque électrode S. La Figure 5 représente ainsi le cas d'une jonction SNS balistique, dans laquelle la phase accumulée le long d'un aller-retour dans le conducteur normal balistique dépend de la longueur du conducteur et de la différence de phase des paramètres d'ordre des électrodes. Il est ainsi simple de comprendre pourquoi différents conducteurs ou régimes de transport résulteront en des états liés différents. En particulier, un déphasage supplémentaire peut être causé par l'existence de moments magnétiques entre les deux supraconducteurs.

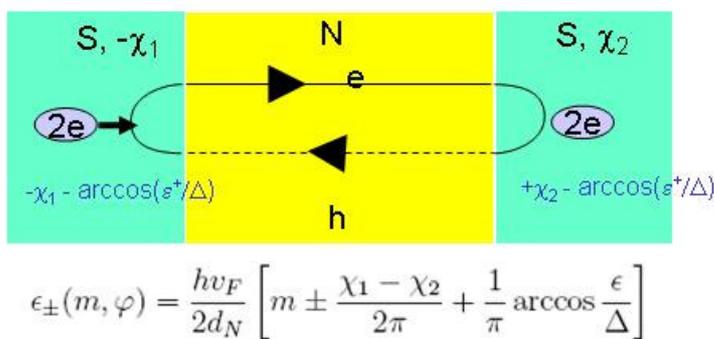


Figure 5 Etats liés d'Andreev dans une jonction SNS balistique. L'énergie des états est donnée par la condition de quantification le long de la trajectoire fermée correspondant à la propagation balistique d'un électron d'énergie  $\epsilon$  dans le métal normal de longueur  $d_N$ , sa réflexion et transformation en un trou à l'interface NS (avec un déphasage de  $\chi_2 - \text{Arccos}(\epsilon/\Delta)$ ), le retour le long de  $d_N$  et enfin la réflexion en électron avec un second déphasage de  $-\chi_1 - \text{Arccos}(\epsilon/\Delta)$ .

Le supercourant dépend du spectre des états liés d'Andreev ainsi que de l'occupation de ces états (voir paragraphe 2.7) : la nature du conducteur déterminera donc la relation  $I(\varphi)$ , l'occupation des états d'Andreev déterminera la dépendance en température de courant critique des jonctions ainsi que les effets hors d'équilibre qui pourront influencer sur le supercourant. Ces états liés ont été observés dans une bicouche SN par spectroscopie tunnel par Rowell 1973.

## 2.2 La densité d'états

La densité d'états à une particule du métal normal est modifiée par la proximité avec le supraconducteur. Un gap est induit si la longueur du métal normal est inférieure à la longueur de cohérence de phase (expérience de la Figure 7). Ce gap peut se comprendre en considérant que les électrons partagent leur temps entre le supraconducteur et le métal normal. Le gap du supraconducteur est alors comme dilué entre les deux métaux. La densité d'états est modifiée mais ne comporte pas de gap si la longueur du fil normal est supérieure à la longueur de cohérence de phase dans le métal normal (expérience de la Figure 6). Ces densités d'états dépendent des conditions aux limites, en particulier de la phase supraconductrice.

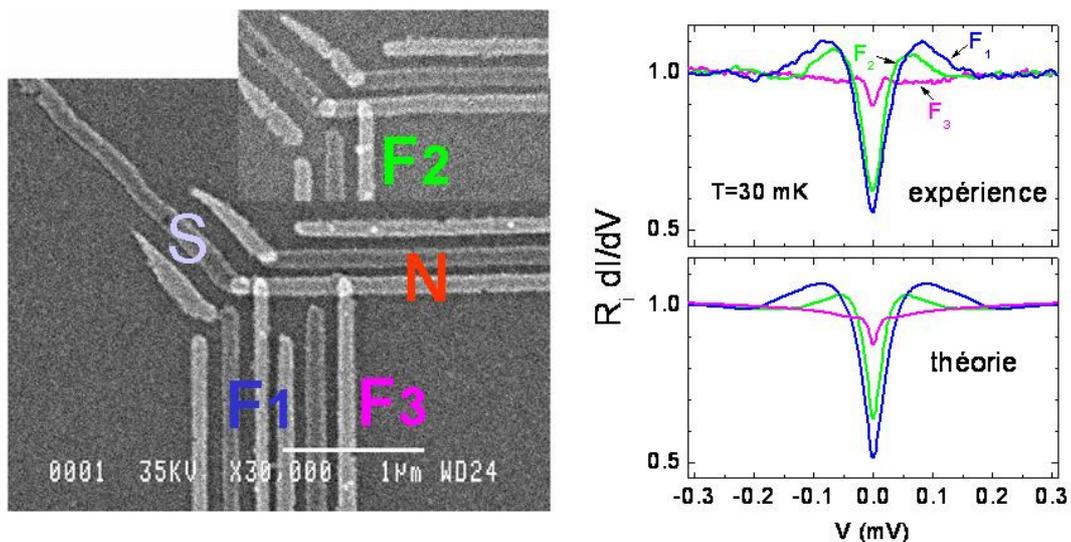


Figure 6 Jonction SN entre deux fils semi infinis en bon contact (S=Al, N=Cu). La densité d'états induite par effet de proximité dans le métal normal est mesurée par une électrode sonde en métal normal en contact tunnel (les électrodes sonde sont étiquetées F1, F2 ou F3). La densité d'états dans le métal normal est réduite de près de 50% à une centaine de nanomètres du contact NS, mais ne comporte pas de gap, en raison de la longueur du métal normal, plus grande que la longueur de cohérence de phase. Les énergies de Thouless  $\hbar D/x^2$  correspondant à la distance de la sonde sont proches des énergies des pics de densité d'état. D'après Guéron 1996.

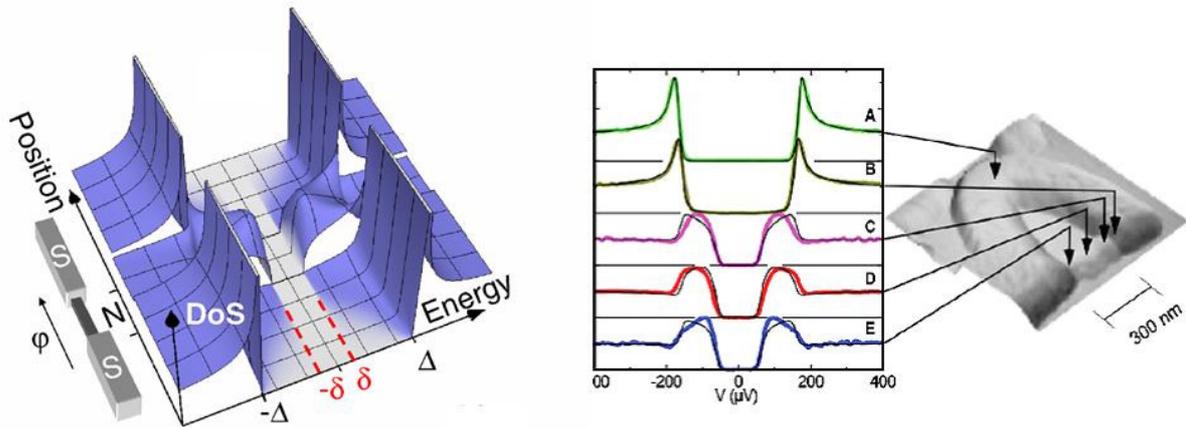


Figure 7 Densité d'états calculée et mesurée par STM dans un fil N de longueur inférieure à la longueur de cohérence de phase, entre deux électrodes supraconductrices. Le gap induit dans le métal normal est de l'ordre de  $\delta=3.5 E_{Th}$ . L'effet de proximité inverse, c'est-à-dire la modification de la densité d'états dans le supraconducteur, est aussi calculée et mesurée. Les auteurs ont aussi modulé la densité d'états induite dans le métal normal en enserrant un flux magnétique dans la structure en forme d'anneau (D'après Lesueur 2008).

### 2.3 Résistance

Pour une interface transparente, la résistance de la jonction NS est inférieure à celle de la même jonction NN (c'est-à-dire de la jonction lorsque le métal supraconducteur est dans son état normal). La résistance de la jonction NS est même deux fois plus petite que celle de la jonction NN dans le cas où le conducteur normal est *ballistique*, signe du passage de deux électrons au lieu d'un seul dans l'état N. Si le métal normal est *diffusif*, la résistance décroît au plus de 15 %, autour de la température correspondant à cinq fois l'énergie de Thouless, et à température nulle la résistance est égale à celle dans l'état normal (Courtois 1996, Courtois 1999) ! Ce résultat contre intuitif dans la mesure où à température nulle les corrélations supraconductrices pénètrent sur une grande longueur (la longueur de cohérence) est détaillé dans Charlat 1997, Courtois 1999 et Beennakker 1999. Dans le formalisme des canaux de transmission, la conductance NS est une somme  $G_{NS} = 2e^2/h \cdot \sum T_n / (2 - T_n)^2$ . Dans un conducteur diffusif, certaines transmissions sont très proches de 1 (seules, elles conduiraient à une conductance double), d'autres très proches de 0 (seules, elles conduiraient à une conductance nulle), et la combinaison entrant dans la somme conduit en fait à une conductance égale à  $G_{NN}$ .

Une jonction SNS de longueur  $L$  très supérieure à la longueur de cohérence de phase  $L_\phi$  se comporte comme deux jonctions SN en série. Mais quand  $L < L_\phi$ , le comportement change du tout au tout : la résistance d'une jonction SNS tombe à zéro lorsque le fil normal est quantiquement cohérent à la température de l'expérience, à condition que les fluctuations thermiques soient suffisamment faibles, ce qui correspond à (Ambegaokar 1969) :  $k_B T < (\hbar/e)(L_c/10)$ . L'échantillon est alors traversé par un

supercourant, que l'on peut se représenter comme porté par les états liés d'Andreev dans le métal normal (cf sections 2.1.3 et 2.7), voir Figure 8.

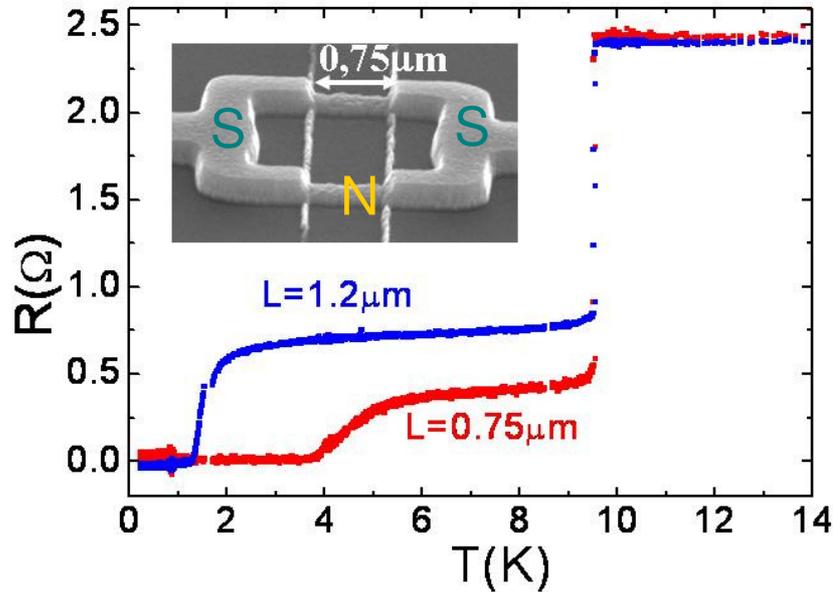


Figure 8 Transition supraconductrice et transition de proximité pour deux échantillons SNS en forme de SQUID. La première chute de résistance correspond à la transition supraconductrice du niobium, la seconde à la pénétration des corrélations de paire sur toute la longueur du métal normal, de sorte qu'un supercourant peut s'établir par effet de proximité. La température à laquelle s'établit ce supercourant induit par effet de proximité dépend de la longueur du métal normal, puisqu'il est nécessaire que la longueur de cohérence de phase dans le métal normal soit plus grande que la longueur du métal normal. Ici N=Au, S=Nb/Au, et L est la longueur du fil de métal normal (Thèse L. Angers, Angers 2008).

## 2.4 Jonction tunnel NS

Dans le cas de contacts de faible transparence (contacts tunnel), la résistance augmente à basse température : elle passe de  $R_T$  dans l'état normal, à  $R_T^2/r(L_\phi, L_T)$  dans l'état supraconducteur, où  $r(L_\phi, L_T)$  désigne la résistance d'une longueur  $L_\phi$  ou  $L_T$  du métal normal. Le facteur  $R_T^2$  traduit le fait que deux électrons doivent passer par effet tunnel dans le supraconducteur, ce qui augmente grandement la résistance ; des interférences constructives dans le métal normal tant qu'il est cohérent permettent toutefois d'augmenter la probabilité de passer par effet tunnel, ce que traduit le  $r(L_\phi)$  au dénominateur (Hekking 1993, Thèse Guéron 1997).

## 2.5 Interférences quantiques dans le métal normal

Nous avons vu qu'une paire d'Andreev a une impulsion totale petite devant  $\hbar k_F$ , puisqu'elle est composée de quasi-particules d'impulsions pratiquement opposées. Cette propriété conduit à des effets

d'interférences bien plus importants que dans les métaux normaux sans proximité avec des supraconducteurs.

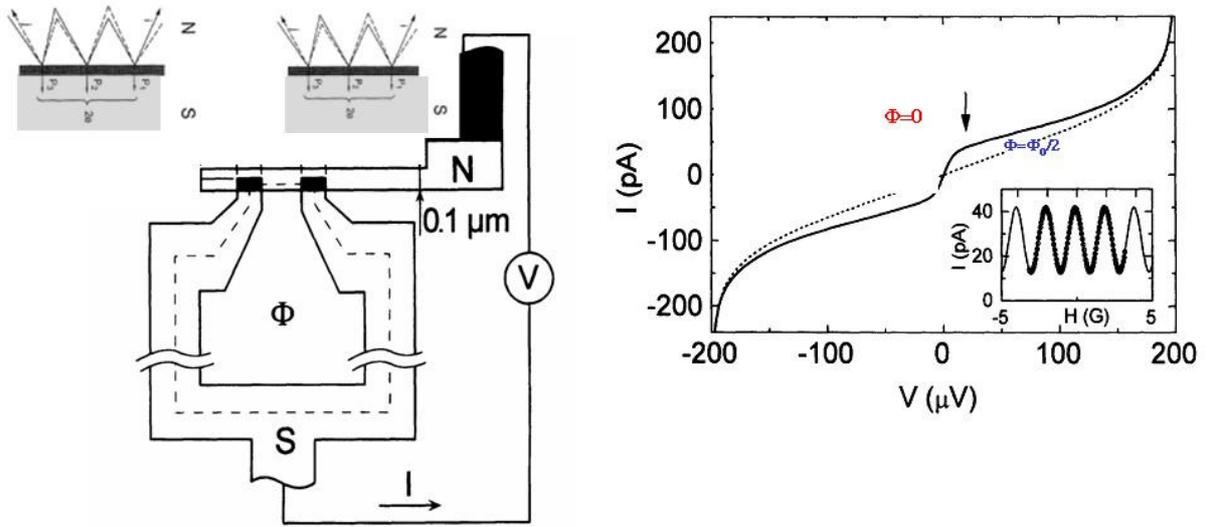
En effet, dans l'approximation semi classique, les interférences dans un métal normal sont dues aux termes  $\sum A_p A_{p'}^* \exp[(i/\hbar)(S_p - S_{p'})]$ , où  $S_p$  est l'action suivant la trajectoire  $p$ , et  $A_p$  est l'amplitude complexe de l'onde  $p$ . L'action  $S_p$ , qui correspond au déphasage accumulé le long de la trajectoire  $p$ , est donnée par  $S_p = \int \hbar \mathbf{k}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} - E t - (e/\hbar) \mathbf{A} \cdot d\mathbf{r}$ . Cette expression montre qu'une classe de trajectoires donnant un terme d'interférence non nul est constituée de trajectoires comportant une boucle, parcourue par des électrons conjugués par renversement du sens du temps, pour lesquelles  $S_p = S_{p'}$ . Ces trajectoires étant en très petit nombre par rapport au nombre total de trajectoires du métal, elles donnent une correction faible, dite de « localisation faible », à la conductance totale du fil métallique. La correction est de l'ordre de  $\delta G \sim e^2/h$ , ce qui pour un bon métal ( $G \gg e^2/h$ ) est une petite correction relative.

En revanche, en raison de la réflexion d'Andreev, le transport à travers une interface NS étant (à tension nulle ou faible) *entièrement* le fait d'électrons conjugués par renversement du sens du temps, on conçoit que les effets d'interférence soient bien plus importants dans des échantillons mésoscopiques NS, et sont en général augmentés par la nature diffusif du transport.

C'est ce qui a été trouvé dans de nombreuses expériences à base d'interféromètres NS (Petrashov 1993, Pothier 1994, Courtois 1996,...), et expliqué dans le cadre de théories semi classiques (pour un revue, voir par exemple Beenakker 1994, Hekking 2005). L'exemple du NISquid est illustré Figure 9.

Nous avons récemment aussi réalisé des interféromètres SNS, qui ne sont autres que des SQUIDS DC où l'isolant de chaque jonction S/isolant/S est remplacé par un fil normal mésoscopique (thèses L. Angers et F. Chiodi, Angers 2008).

Enfin, nous avons mis en évidence le rôle de la géométrie dans la façon dont le champ magnétique détruit l'effet de proximité dans une jonction SNS diffusif. Nous avons montré expérimentalement que le courant critique d'une jonction SNS plutôt 1D, c'est-à-dire comportant un fil normal long et étroit, décroissait de façon monotone en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement. Le courant critique d'une jonction SNS plutôt 2D, en revanche, décroît de façon oscillante avec le champ.



**Figure 9** Un interféromètre NS, le "NISquid". Il comprend une boucle supraconductrice séparée du fil de métal normal par deux jonctions tunnel. Le courant entre le S et le N à tension inférieure au gap supraconducteur est dû principalement à la conversion de paires de Cooper en paire d'Andreev. Les paires d'Andreev, faites de paires d'électrons conjugués par renversement du temps, peuvent interférer dans le métal normal le long de trajectoires diffusives, tant que celles-ci sont plus courtes que la longueur de cohérence de phase. Les interférences sont modulées par le champ magnétique (théorie Hekking 1993, expérience Pothier 1994).

Une description qualitative de cette différence est donnée par G. Montambaux (Montambaux 2007), qui compare le cas 1D tunnel au cas 1D diffusif (cf Figure 10). Dans les deux cas, le courant critique est donné par  $I_c = I_0 \langle e^{-i2\pi/\Phi_0 \int A \cdot dr} \rangle_C = I_0 \langle e^{-i2\pi\Phi(C)/\Phi_0} \rangle_C$ , avec  $\Phi_0 = h/2e$  le quantum de flux. Le courant

critique est ainsi une moyenne sur les trajectoires entre les deux supraconducteurs d'un terme de phase qui dépend de la phase accumulée sur chaque trajectoire. Dans le cas d'une jonction tunnel, toutes les trajectoires ont la même longueur et le terme  $\langle e^{-i2\pi/\Phi_0 \int A \cdot dr} \rangle_C$  s'écrit  $\int e^{-i2\pi/\Phi_0 B L y} dy$ , ce qui conduit à la

figure de diffraction bien connue  $I_c = I_0 \text{lsin}(\pi\Phi/\Phi_0)/(\pi\Phi/\Phi_0)$  : selon la valeur du champ magnétique, les différentes phases accumulées lors des trajectoires à partir d'ordonnées différentes peuvent s'ajouter constructivement ou destructivement. Dans le cas diffusif, les trajectoires n'ont pas toutes la même longueur, et le calcul du déphasage durant la traversée n'est pas simple. G. Montambaux a montré que le terme  $\langle e^{-i2\pi/\Phi_0 \int A \cdot dr} \rangle_C$  est donné par le rapport  $\int P_B(x, x', t) dt / \int P_0(x, x', t) dt$ , où  $P_B(x, x', t)$  est

la probabilité de diffuser d'un supraconducteur à l'autre. Le résultat est une fonction monotone  $I_c = I_0 \cdot \pi\Phi/(\sqrt{3}\Phi_0)/\sinh(\pi\Phi/(\sqrt{3}\Phi_0))$ . Le cas de la jonction balistique avec différents angles n'a pas, à notre connaissance, été calculé.

La théorie semi classique de l'effet de proximité dans le cas d'échantillons diffusifs, basée sur les équations d'Usadel, peut en principe décrire tous les aspects de l'effet de proximité. Dans ce cas

précis, la simulation numérique des équations d'Usadel par Cuevas et Bergeret reproduit la différence entre une extinction monotone de l'effet de proximité dans une géométrie 1D (fil normal long et étroit) et une extinction oscillante dans une géométrie 2D (fil plus large que long), voir Cuevas 2007b. La théorie ne parvient pas à décrire les expériences de façon parfaite, probablement car ni la pénétration du champ dans les électrodes supraconductrices ni les effets inductifs n'ont été pris en compte, voir Figure 11.

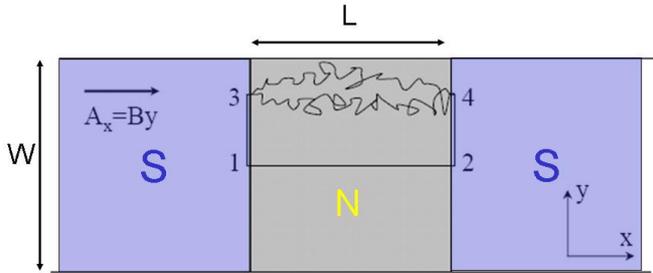


Figure 10 Illustration des trajectoires diffusives responsables du déphasage par un flux magnétique (d'après Montambaux 2007).

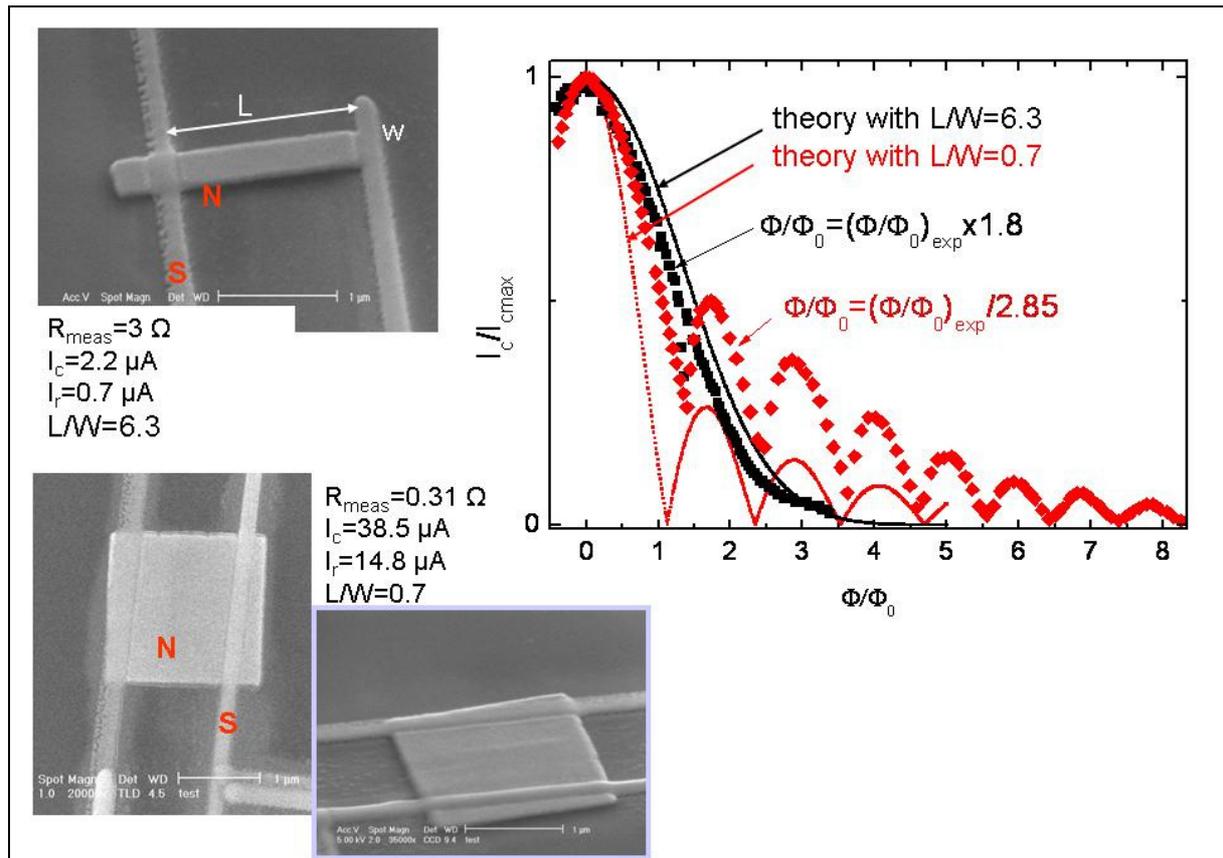


Figure 11 Atténuation du courant critique d'une jonction SNS longue par un champ magnétique, pour deux fils N de rapports d'aspect  $L/W$  très différents, et comparaison avec la théorie (J.C. Cuevas, non publié, et thèse F. Chiodi, 2008). Les images prises au microscope électronique représentent les deux jonctions SNS mesurées. Les courants critiques mesurés sont portés en points épais (diamants rouges pour géométrie 2D, carrés noirs pour géométrie 1D), et comparés à la théorie calculée pour les deux rapports d'aspects mesurés (points fins). Le comportement de la jonction 2D est oscillant, celui de la jonction 1D est monotone. Notons que l'accord entre théorie et expérience n'est obtenu que si l'on modifie les échelles de

**flux des courbes expérimentales. Une explication possible est la non prise en compte dans la théorie de la pénétration du champ magnétique dans les électrodes normales, ni de l'effet d'écrantage du champ par les électrodes.**

## 2.6 Courant critique d'une jonction SNS cohérente

La valeur maximale du supercourant à travers une jonction SNS dépend de la longueur de la partie normale. On distingue ainsi jonction longue et jonction courte, selon que la longueur du métal normal est supérieure ou inférieure à la longueur de cohérence supraconductrice  $(\hbar D/\Delta)^{1/2}$ , où  $\Delta$  est le gap supraconducteur, et  $D$  est la constante de diffusion du métal normal. Dans la cas de la jonction courte, seule la valeur de  $\Delta$  intervient, alors que c'est l'énergie de Thouless qui entre en jeu dans une jonction longue. Les dépendances en température du courant critique sont aussi très différentes, puisque le courant critique de la jonction courte ne dépend pratiquement pas de la température pour une température inférieure à  $T_c/2$ , alors que le courant critique d'une jonction longue décroît en pratique de façon exponentielle avec une température caractéristique de l'ordre de  $10 E_{Th}$ , ce qui correspond à une décroissance bien plus rapide en jonction longue qu'en jonction courte (voir Figure 12).

On peut résumer la différence jonction courte/jonction longue dans le tableau comparatif suivant (ici et dans tout ce manuscrit, l'énergie de Thouless vaut  $E_{Th} = \hbar D/L^2$ ) :

| Type de jonction                                            | Gap                         | $e(R, R_N)I_c(T = 0)$                    | $eR_N I_c(T)$                                                                                | $eR_N I(\varphi)$                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Tunnel                                                      |                             | $\frac{\pi}{2} \Delta$                   | $\frac{\pi}{2} \Delta(T) \tanh \frac{\Delta(T)}{2k_B T}$                                     | $\frac{\pi \Delta}{2} \sin \varphi$                                                                                                                            |
| Courte diffuse<br>Interface parfaite                        | $\Delta$                    | $2.07 \Delta$                            |                                                                                              | $\frac{\pi \Delta}{2} \ln \frac{1 + \sin(\varphi/2)}{1 - \sin(\varphi/2)} \cos(\varphi/2)$<br>$= -2\pi \Delta \sum \frac{(-1)^n}{(2n+1)(2n-1)} \sin(n\varphi)$ |
| Longue diffuse<br>Interface parfaite                        | $3.2 E_{Th}$                | $10.82 E_{Th}$                           | $\propto \left(\frac{k_B T}{E_{Th}}\right)^{3/2} e^{-L/L_T}$<br>$\approx e^{-T/(10 E_{Th})}$ | $-33 E_{Th} \sum \frac{(-1)^n}{(2n+1)(2n-1)} \sin(n\varphi)$                                                                                                   |
| Longue diffuse<br>Interface imparfaite<br>$R = R_N(1 + 2r)$ | $\frac{0.64}{0.2+r} E_{Th}$ | $\approx \frac{5r^{0.3}}{0.22+r} E_{Th}$ | $\propto \left(\frac{k_B T}{E_{Th}}\right)^{1/2} e^{-L/L_T}$<br>pour $r \gg 1$               |                                                                                                                                                                |

i) Le résultat de la jonction courte SNS est le même que pour le cas d'un micropont supraconducteur, traité en limite sale par Kulik et Omelyanchuk. Dubos et al ont montré que le pré - facteur diffère du résultat Ambegaokar Baratoff par un facteur numérique :  $2.07=1.326*\pi/2$ .

ii) Les cas intermédiaires entre jonction courte et longue sont calculés numériquement, dans Dubos 2000, Cuevas 2007, Hekkila 2002.

La prise en compte d'une interface imparfaite (Cuevas 2007, Hekkila 2002) montre que dans le cas d'une jonction longue le mini gap induit décroît, ainsi que le courant critique (ce qui n'est pas vrai dans une jonction courte !). La décroissance en température du courant critique est plus rapide lorsque la résistance de l'interface augmente, mais devient universelle dans le cas d'une interface très opaque. Dans le cas d'une jonction longue, la résistance de l'interface ne change que très peu le produit  $R_N I_c$ .

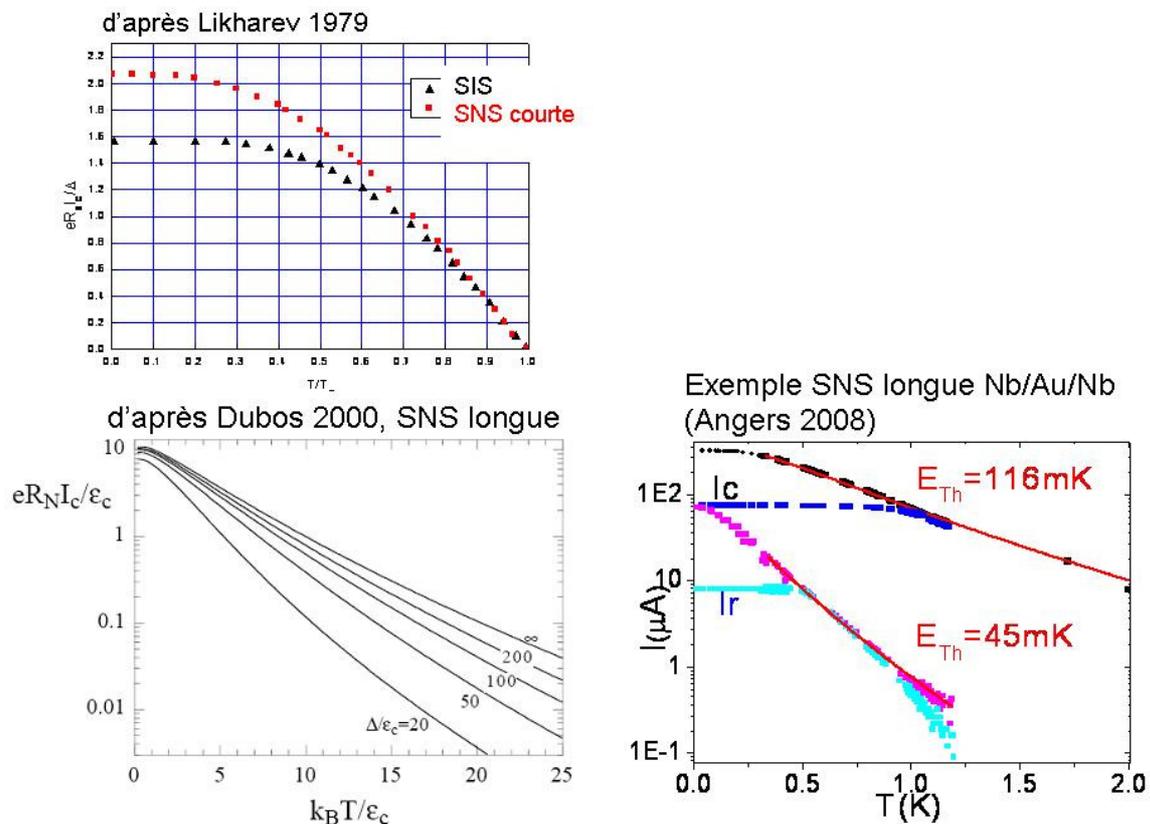


Figure 12 Décroissance du courant critique en fonction de la température, pour différents types de jonctions. Le courant critique d'une jonction courte ne chute pratiquement pas en-deça de la moitié de la température critique, alors que la décroissance du courant critique d'une jonction longue est exponentielle, avec une énergie caractéristique égale à environ 10 fois l'énergie de Thouless.

### 2.7 Relation courant phase

Le supraconducteur est non seulement un réservoir d'électrons appariés, mais aussi un réservoir de phase supraconductrice dans la mesure où il impose une valeur constante à la phase de la fonction d'onde macroscopique décrivant l'ensemble des paires qui le constituent. Le supercourant circulant entre deux supraconducteurs est dû aux états liés d'Andreev qui s'établissent dans le métal normal

couplant les deux supraconducteurs, dont l'énergie est inférieure au gap supraconducteur, ainsi qu'à des états résonants d'énergie proche mais supérieure à  $\Delta$ . L'écart en énergie entre deux états consécutifs est  $h v_F / L$  dans un métal normal (ballistique) de longueur  $L$ . Les énergies de ces états dépendant de la différence de phase aux bornes du métal, la relation entre le courant et la phase est donc intimement liée au spectre des états d'Andreev puisque le courant est donné par  $I = \Sigma \partial E_n / \partial \phi$ .

La Figure 13 compare la situation d'un anneau entièrement normal avec celle d'une jonction SNS, dans le cas le plus simple de transport balistique dans le métal normal (Cayssol 2003).

Dans le cas d'un anneau normal monocanal, sans désordre, sans interactions, et isolé, le signe du courant porté par chaque niveau alterne, de sorte que le signe du courant sommé sur tous les états occupés dépend de la parité du nombre d'électrons dans l'anneau. La valeur absolue du courant est  $e v_F / L$  pour un seul canal, et le courant est périodique de période  $\Phi_0$ . Le courant moyen, c'est-à-dire le courant moyenné sur un grand nombre de tels anneaux (comportant un nombre d'électrons légèrement différent) est du même ordre de grandeur, mais est périodique de période  $\Phi_0 / 2$ , et paramagnétique.

Pour un anneau normal comportant  $M$  canaux de conduction (où  $M = A / \lambda_F^2$  avec  $A$  la section de l'anneau), le courant moyen est aussi paramagnétique, périodique de période  $\Phi_0 / 2$ , et de même amplitude  $e v_F / L$ . Le courant typique, c'est-à-dire le courant qu'on mesurerait dans un seul anneau, est lui d'ordre  $\sqrt{M} e v_F / L$ , et de signe variable (Bouchiat 1989).

Il est intéressant de noter que les grandes similitudes dans l'expression des états mènent dans les deux cas à des relations courant-phase linéaires par partie. Mais le courant critique d'une jonction SNS est  $M$  fois plus grand que le courant permanent moyen d'un anneau normal. La raison en est que les  $L / \xi_s$  niveaux d'Andreev sont pratiquement  $M$  fois dégénérés dans le cas SNS, car tous les canaux transverses contribuent le même courant qui ne dépend que de la composante perpendiculaire à l'interface NS (cf Figure 2). Au contraire, dans l'anneau entièrement N, chaque canal transverse correspond à une énergie différente, de sorte qu'il n'y a pas de dégénérescence et qu'en fin de compte le courant permanent moyen est égal au courant porté par un seul canal.

Le cas d'une constriction entre deux supraconducteurs (ScS) comportant un seul canal de conduction avec une transmission  $\tau$  imparfaite (comprise entre 0 et 1) est illustré Figure 14. La relation courant-phase passe de très non sinusoïdale pour des transmissions proches de 1, à pratiquement sinusoïdale pour des transmissions faibles (on retrouve ainsi le cas parfaitement sinusoïdal de la jonction tunnel). Cette relation courant-phase a été mesurée par Koops 1996 et Della Rocca 2007. Ce cas est important car toute configuration expérimentale peut être décrite par un ensemble de canaux de transmission  $\tau$  dont la distribution est spécifique à la géométrie considérée : fil diffusif, jonction tunnel, jonction désordonnée, etc... Les propriétés de l'effet de proximité s'obtiennent alors en intégrant sur la distribution de ces transmissions.

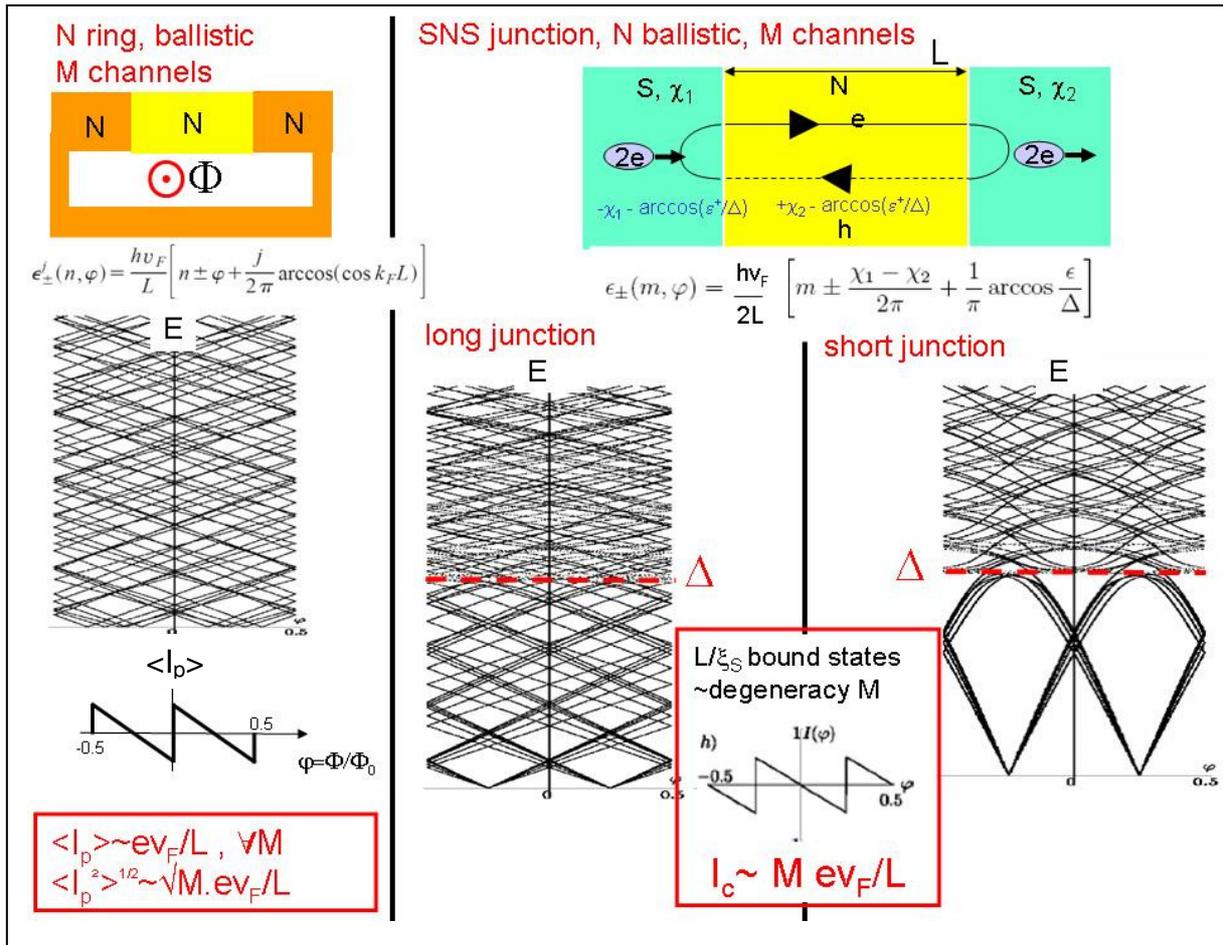


Figure 13 Comparaison entre l’anneau normal et l’anneau SNS, dans le cas **ballistique**. A gauche : spectre et relation courant phase d’un fil multi canal balistique de longueur  $L$  dans la limite canonique sans interaction. La différence de phase en ses bornes est imposée par un flux magnétique en configuration annulaire. Le courant permanent est indépendant du nombre de canaux transverses, donc de la section du fil. A droite, un anneau SNS avec  $N$  balistique, dans les limites longue et courte. Le supercourant est proportionnel au nombre de canaux de conduction, car les  $L/\xi_S$  niveaux d’Andreev sont pratiquement dégénérés. (D’après Cayssol 2003, Ishii 1970, Bardeen 1972).

Enfin, le cas SNS diffusif est illustré Figure 15, dans le cas de jonctions longue ou courte. Le courant critique de la jonction courte désordonnée est égal au résultat balistique, multiplié par  $l_e/L$ , où  $l_e$  est le libre parcours élastique : ce facteur multiplicatif est simplement la probabilité qu’a un électron de traverser l’échantillon sans subir de collision. Les expressions de la relation courant-phase dans le cas d’une jonction longue et d’une jonction courte sont semblables, avec un contenu en harmonique en  $1/n^2$ , et la différence entre jonction longue et courte tient à l’échelle d’énergie qui intervient, l’énergie de Thouless remplaçant le gap supraconducteur (voir aussi le Tableau 1).

L’harmonique  $n$  peut être associé à  $n$  allers-retours dans le fil normal. Il est alors tentant de lui associer un temps de parcours  $n\tau_D$  (et non pas  $n^2\tau_D$  puisque l’électron et le trou d’une paire d’Andreev parcourent la même trajectoire diffuse). Cette vision impliquerait donc qu’en augmentant la

fréquence, la relation courant-phase deviendrait plus pauvre en harmonique au fur et à mesure que la fréquence excéderait la fréquence de  $n$  allers-retours.

Expérimentalement, la différence de phase entre les deux supraconducteurs d'une jonction SNS peut être soit imposée par un flux magnétique (pour une géométrie annulaire), soit être déterminée par le courant que l'on impose à travers la jonction (cas d'un fil SNS connecté).

La relation courant phase d'une jonction longue diffusive a été mesurée par C. Strunk à basse fréquence à l'aide d'une barre Hall (Fuechsle 2007). Nous tentons de réaliser une mesure à haute fréquence de la réponse en phase et hors phase d'une jonction SNS à un flux ac (Thèse F. Chiodi). La réponse en phase sonderait les états liés stationnaires, et la dissipation correspondrait à des transitions entre niveaux d'Andreev induits par les photons haute fréquence.

Superconducting point contact, transmission  $\tau$

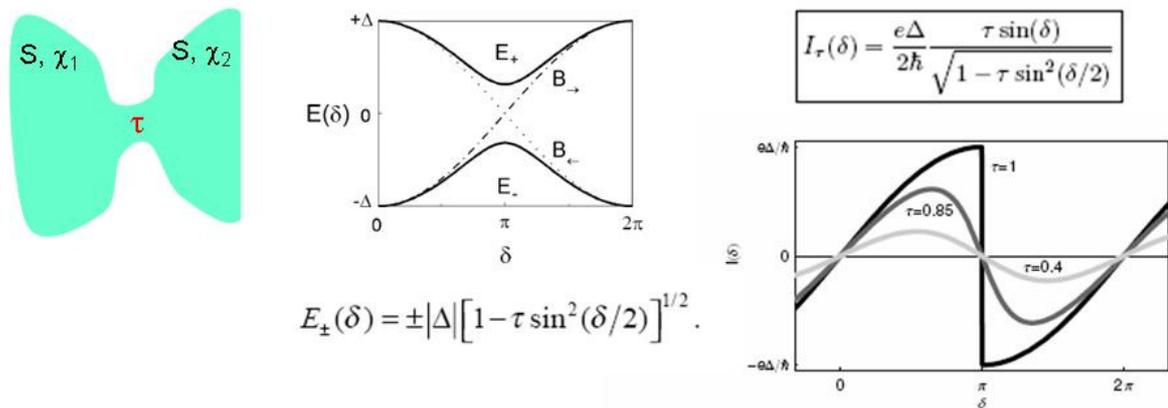
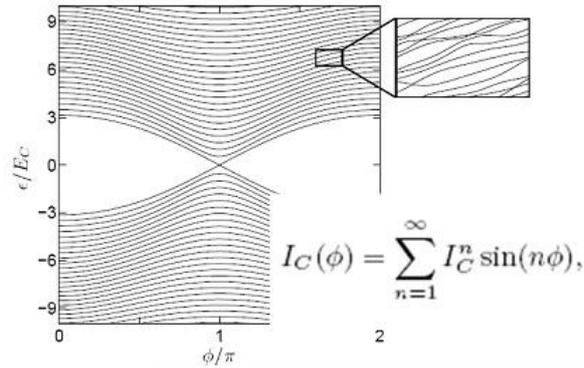


Figure 14 Etats liés d'Andreev et relation courant-phase d'une constriction supraconductrice de transmission  $\tau$  (d'après Thèse B. Huard 2006).

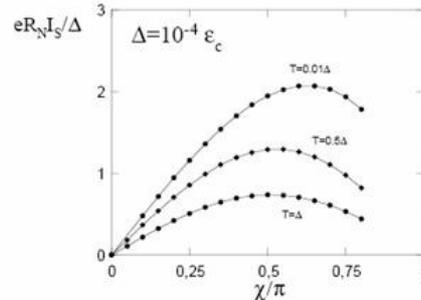
## Diffusive SNS junction



### Short junction

$$eR_N I(\chi) = \frac{\pi\Delta}{2} \ln \left( \frac{1 + \sin \chi/2}{1 - \sin \chi/2} \right) \cos \chi/2$$

$$I_C^n = -\frac{2\pi(-1)^n e\Delta}{R_N(2n+1)(2n-1)}$$



### Long junction

$$I_C^n = -\frac{33}{R_N(2n+1)(2n-1)} (-1)^n e E_{Th}$$

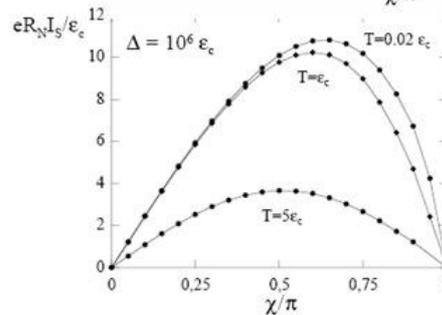


Figure 15 Etats liés et relation courant phase dans SNS avec N diffusif. Comparaison entre la jonction courte et longue. D'après Argaman 1999, Thèse Dubos, et Heikkila 2002.

## 2.8 Supraconductivité hors équilibre et dynamique de la jonction SNS

Cette question est complexe en raison de la relation Josephson ac qui relie la dérivée temporelle de la phase du paramètre d'ordre supraconducteur à la tension aux bornes d'une jonction :  $V = \hbar/(2e)\partial\phi/\partial t$ .

Il résulte de cette relation que :

- i) A  $V=0$ , la phase est constante, et la relation  $I(\phi)$  caractérise les propriétés d'équilibre du système considéré.
- ii) A  $V_{dc} \neq 0$ , la phase évolue au cours du temps, causant l'apparition d'une tension ac. Selon la nature et l'écart entre les niveaux d'énergie, la phase peut parcourir un seul niveau ou bien il peut y avoir des transitions Landau-Zener entre niveaux.
- iii) A  $V_{dc}$  élevée, la courbe  $I_{dc}(V_{dc})$  est dans certains cas calculable en prenant en compte un nombre gérable de réflexions d'Andreev (Averin 1995, OBTK (Flensberg 1988), équations d'Usadel, Cuevas 2006), voir Figure 16.

- iv) A  $V_{dc}$  faible, le courant est dû à un nombre considérable de réflexions d'Andreev, puisqu'un électron doit subir  $2\Delta/eV$  réflexions d'Andreev pour passer d'un supraconducteur à un autre. Ce calcul est donc difficile.
- v) De plus, en général la dynamique de la phase n'est pas simplement imposée par la tension aux bornes de la jonction, mais dépend également de la dynamique du circuit extérieur à la jonction.

Expérimentalement, il existe plusieurs façons de sonder cette dynamique :

D'une part, en mesurant la caractéristique  $I(V)$  de jonctions polarisées en  $V$ . Pour des jonctions de faible impédance, l'impédance du circuit de mesure est idéalement nulle, ce qui n'est réalisable qu'avec un squid...

D'autre part, en imposant une différence de phase alternative. Ce sont les expériences que nous entreprenons à l'aide d'un flux radio-fréquence imposé par les lignes de champ d'un résonateur haute fréquence (thèse F. Chiodi).

Cet aperçu succinct n'est pas exhaustif, et j'ai omis de nombreux aspects de l'effet de proximité. En particulier, la modulation du supercourant par des effets hors équilibre (Baselmans 2001 et 2002), le transport de chaleur (Rajauria 2007 et 2008), etc...

Il reste aussi de nombreuses questions ouvertes, que j'espère aborder dans le futur : les questions liées à la dynamique de l'effet de proximité, mais aussi les questions de modification de cohérence de phase induite dans le métal normal par l'effet de proximité qui modifie la densité d'états du métal.

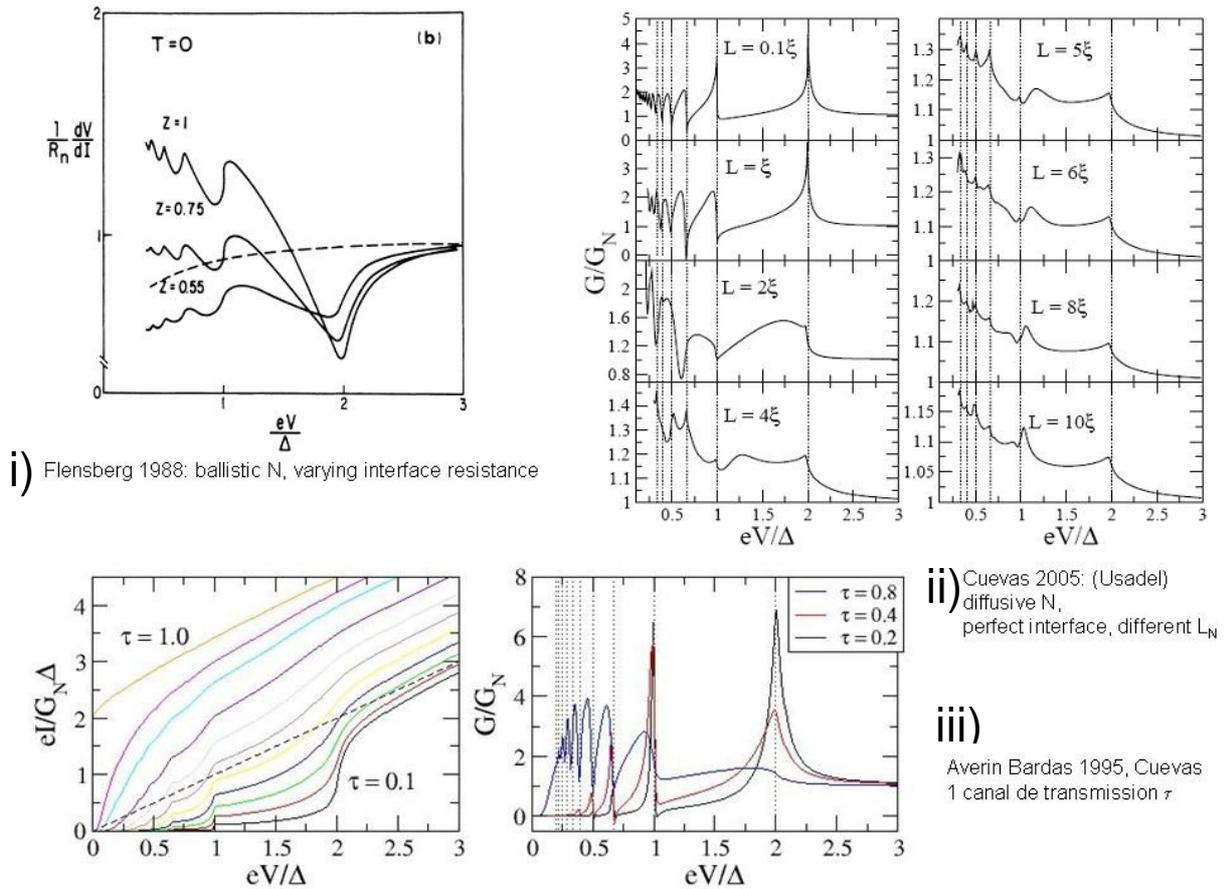


Figure 16 Dérivées des courbes  $I(V)$  théoriques pour une jonction SNS, à  $T=0$ , calculées avec différentes méthodes : (i) en suivant les réflexions d'Andreev dans le cas N balistique (le paramètre  $Z$  est proportionnel à la résistance de l'interface), (ii) en résolvant numériquement les équations d'Usadel. (iii) Une troisième méthode est de calculer le résultat pour un canal de transmission  $\tau$  (représenté dans les courbes du bas) et d'intégrer sur toutes les transmissions, avec une distribution de transmission déterminée par la configuration expérimentale : fil diffusif, jonction tunnel, jonction désordonnée. On remarque dans toutes ces courbes des pics de conductance différentielle à des tensions sous multiples de  $2\Delta$  ou proches de ces valeurs. Les formes des courbes dépendent de la qualité de l'interface, ainsi que de la longueur du fil normal dans le cas diffusif.



### 3 Spécificités de la supraconductivité induite à travers des molécules

Que devient l'effet de proximité lorsque deux supraconducteurs sont connectés à des molécules ou fils moléculaires et non plus à un métal normal « neutre »? Quelle influence la structure de bande a-t-elle sur l'effet de proximité? Réciproquement, comment l'effet de proximité renseigne-t-il sur les propriétés électroniques des systèmes connectés à des électrodes supraconductrices?

La différence principale est que la transmission devient résonante à certaines énergies, qui correspondent aux états moléculaires de la « molécule ». Celle-ci peut être un point quantique, un îlot métallique, un conducteur organique, par exemple un allotrope du carbone, etc...

On s'attend donc à ce que l'effet de proximité puisse dépendre de la nature de l'état moléculaire sondé. Certains états peuvent être mieux couplés aux électrodes, par l'étendue de leur fonction d'onde ou bien par leur position par rapport au niveau de Fermi de l'électrode supraconductrice, ou par rapport au gap, ou bien posséder un spin non nul, etc...

#### 3.1 Rôle de la transmission

La transmission détermine si les niveaux d'énergie sondés sont ceux de la molécule ou s'il y a hybridation entre contact et molécule.

Dans le cas d'un contact tunnel, la molécule est peu perturbée par les électrodes supraconductrices. Il est possible d'accéder au spectre d'excitations, lui-même lié aux états électroniques de la molécule.

Le cas opposé d'un bon contact entre molécule et supraconducteur est invasif. Il peut y avoir mélange entre les états moléculaires et les états des électrodes supraconductrices.

De façon générale, il faut prendre en compte toutes les énergies caractéristiques : l'énergie de charge, qui quantifie la répulsion coulombienne entre niveaux au moyen d'une capacité  $C$  :  $E_c = e^2 / 2C = U$  ; le taux tunnel  $\Gamma$  qui élargit les niveaux moléculaires, relié à la transmission du contact  $\tau$  à travers  $\Gamma_{L,R} = \tau_{L,R} \rho_{L,R}(\mu)$ , où  $\rho_{L,R}$  est la densité d'états dans l'électrode de gauche (L) ou de droite (R) ; enfin, la position du niveau moléculaire considéré ( $\epsilon$ ) et l'écart d'énergie  $\delta$  entre deux niveaux moléculaires successifs. De plus, l'énergie du gap supraconducteur entre aussi en jeu.

#### 3.2 Occupation du niveau moléculaire : jonction 0 et jonction $\pi$

Une différence majeure est déterminée par l'occupation des niveaux moléculaires.

i) Dans le régime de couplage faible, pour lequel l'énergie de charge est bien supérieure à l'écart entre niveaux de la molécule et à l'élargissement des niveaux ( $U \gg \delta \gg \Gamma$ ), la double occupation des niveaux est fort improbable. Par conséquent, on peut considérer que l'état moléculaire est occupé par soit zéro soit un électron de spin  $1/2$ .

### 3- Spécificités de la supraconductivité induite à travers des molécules

Lorsqu'on prend en compte les électrodes supraconductrices, on peut établir qu'une paire de Cooper ne peut être transmise d'une électrode supraconductrice à l'autre que par passage virtuel d'électrons un par un, avec un renversement de l'ordre des spins de la paire. Ceci conduit à un couplage Josephson négatif, autrement dit une jonction  $\pi$ . (Choi 2004, Siano 2005, Vecino 2003). Le courant critique est faible, la caractéristique courant phase est sinusoïdale (comme dans une jonction tunnel), et l'état fondamental est doublet.

ii) Dans l'autre limite de couplage fort et une capacité suffisamment grande pour que le blocage de Coulomb soit faible ( $U \sim \Gamma$ ), on peut ne considérer qu'un seul niveau effectif, dégénéré en spin. Si l'énergie de ce niveau est inférieure au gap des électrodes, les quasi-particules et les réflexions d'Andreev multiples sont à prendre en compte, ce qui conduit à une riche structure sous le gap et des régions de résistance différentielle négative (voir Figure 17).

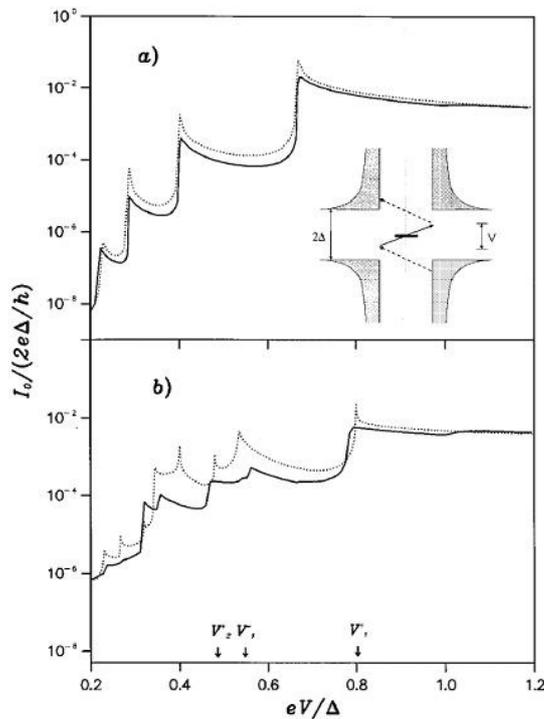


FIG. 4. Detail of the subgap structure for  $\Gamma = 5 \times 10^{-2} \Delta$  with  $\epsilon = 0$  (a) and  $\epsilon = 0.2\Delta$  (b). Full line: complete numerical calculation; dotted line: sequential approximation discussed in the text. The inset represents a typical resonant "trajectory" mediated by two Andreev reflections. The arrows indicate the position of the first resonances for  $\epsilon = 0.2\Delta$ .

**Figure 17 Courbe  $I(V)$  d'une jonction S molécule S, dans le cas  $\Gamma < \Delta$  d'après Levy Yeyati 1997. La courbe  $I(V)$  est due au passage séquentiel d'un S à l'autre, d'un bord du gap à l'autre, en passant par l'état moléculaire résonant. La  $I(V)$  contient la structure sous le gap typique des réflexions d'Andreev multiples. Mais contrairement au cas S/métal N/S, l'existence d'états moléculaires résonants donne lieu à des résistances différentielles négatives. Si le niveau moléculaire n'est pas au niveau de Fermi, les résonances sont dédoublées.**

Cette limite de bonne transmission, avec une occupation impaire des niveaux moléculaires, est aussi celle du régime Kondo. En régime Kondo il s'établit une résonance dite résonance Kondo au niveau de

### 3- Spécificités de la supraconductivité induite à travers des molécules

Fermi des électrodes, ce qui amplifie le courant Josephson (jusqu'à atteindre la limite dite unitaire du courant critique d'une jonction courte). Le spin localisé du point quantique est écranté et la jonction est dite jonction 0.

Cette résonance subsiste même en présence du gap supraconducteur des électrodes si  $T_K > \Delta$ , mais ne peut pas se former si  $T_K < \Delta$ , faute de quasi-particules pour former la résonance Kondo (voir Figure 18). La relation courant-phase est très non sinusoïdale, comme dans une jonction courte. La température Kondo en dessous de laquelle s'établit le régime Kondo est donnée par :

$$T_K = \sqrt{U\Gamma/2} \exp \left[ -\frac{\pi}{8U\Gamma} |4\epsilon^2 - U^2| \right]$$

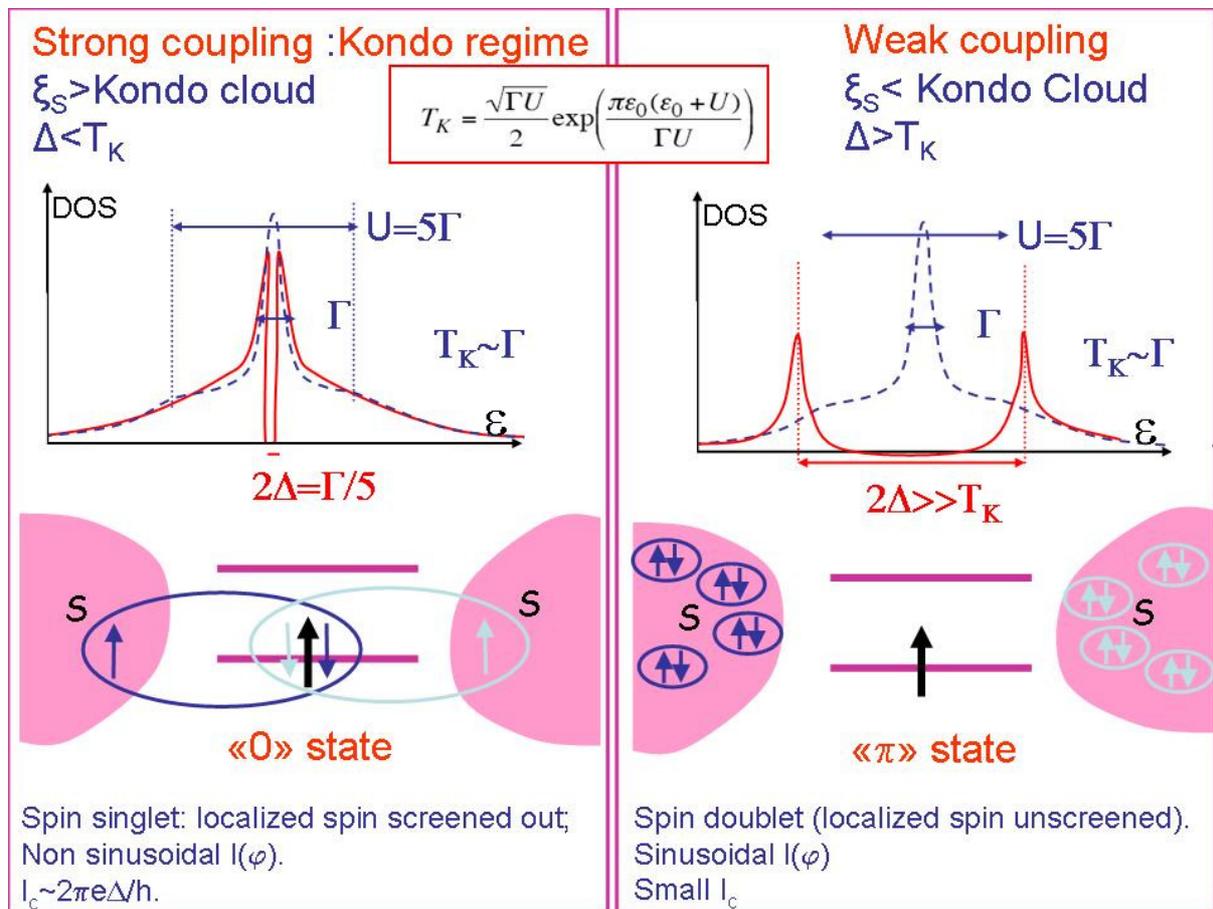


Figure 18 Compétition effet Kondo/supraconductivité dans une jonction S/molécule/S. A gauche jonction "0" pour un gap supraconducteur assez petit: l'état de spin est singulet car le spin du point quantique est écranté par l'effet Kondo. Le passage des paires de Cooper est résonant à travers la résonance Kondo. La relation courant-phase est non sinusoïdale, et le courant critique peut atteindre la limite unitaire. A droite, jonction «π» dans le cas d'un grand gap supraconducteur : limite du couplage faible. La résonance Kondo est supprimée par la supraconductivité, et le spin du point quantique n'est pas écranté (état doublet). La relation courant-phase est sinusoïdale mais avec un signe opposé à celui de la jonction tunnel usuelle, et le courant critique est faible (d'après Vecino 2003, Clerk 2000, Bauer 2007). La densité d'état est schématiquement représentée en trait continu rouge (respectivement en pointillés bleus) lorsque les électrodes sont supraconductrices (normales).

### 3- Spécificités de la supraconductivité induite à travers des molécules

Schématiquement, on peut dire qu'on a affaire à une jonction  $\pi$  lorsque l'état moléculaire comporte un moment magnétique non écranté, et une jonction 0 lorsque le moment magnétique est écranté ou absent (occupation des niveaux par un nombre pair d'électrons). Rappelons que les premières jonctions  $\pi$  ont été observées dans des jonctions S/couche ferromagnétique/S. Au niveau moléculaire, un seul spin non écranté suffit à induire une jonction  $\pi$ , mais un moment magnétique plus important peut aussi mener à une jonction  $\pi$ .

Il est instructif de se représenter ces jonctions 0 ou  $\pi$  en termes de niveaux d'Andreev : par exemple, on peut suivre le passage d'une jonction 0 à jonction  $\pi$  en augmentant progressivement l'interaction d'échange au sein d'un point quantique (Vecino 2003) : Une faible interaction d'échange ou un faible moment magnétique dédouble les états liés d'Andreev en levant la dégénérescence de spin qui prévaut en l'absence d'interaction d'échange. Lorsque l'interaction d'échange est de l'ordre de la constante de couplage  $\Gamma$ , deux niveaux d'Andreev de courbures différentes se croisent, et la relation courant-phase devient discontinue aux points de croisements, et comporte deux sections caractéristiques de jonctions 0 autour de  $\varphi=0$  et  $\varphi=2\pi$ , et une branche de type jonction  $\pi$  autour de  $\varphi=\pi$  (voir Figure 19).

Le calcul Kondo complet en variant le rapport  $\Delta/T_K$  montre aussi des transitions 0- $\pi$  similaires (Choi 2004, Bauer 2007).

Enfin, l'image simple précédente montre comment des transitions 0- $\pi$  peuvent avoir lieu lorsque l'îlot quantique est une molécule magnétique dont le spin total peut varier, comme par exemple dans le cas du dimère de Gd@C82 que je présente plus loin (Bergeret 2006, Lee 2008).

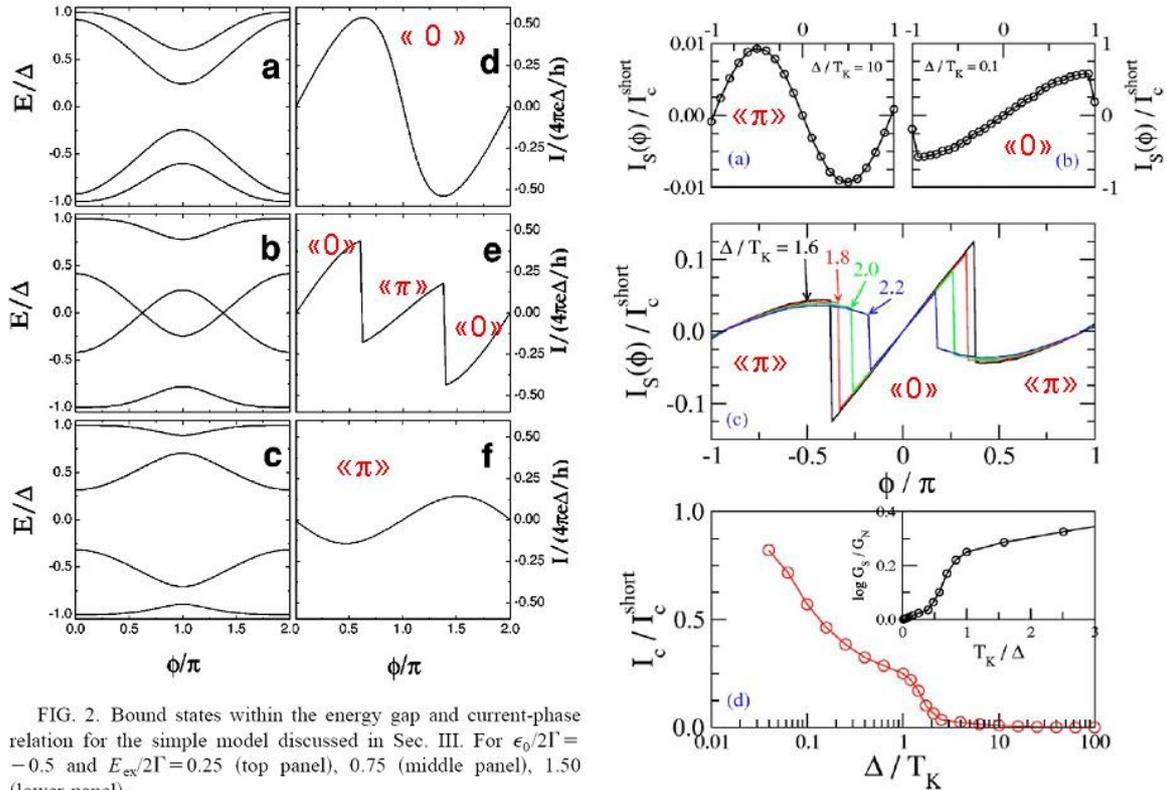


FIG. 2. Bound states within the energy gap and current-phase relation for the simple model discussed in Sec. III. For  $\epsilon_0/2\Gamma = -0.5$  and  $E_{ex}/2\Gamma = 0.25$  (top panel), 0.75 (middle panel), 1.50 (lower panel).

Vecino 2003, exchange interaction model

Choi 2004, Kondo calculation

Figure 19 Illustration de la transition entre jonction 0 et jonction  $\pi$  selon l'importance de l'interaction d'échange (à gauche, modèle simple), ou le rapport  $\Delta/T_K$  (calcul Kondo).

### 3.3 Résistance de contact.

Dans le cas d'une molécule, la surface de contact  $A$  entre électrode et molécule est petite, donc le nombre de canaux de conduction, approximativement donné par  $M=A/\lambda_F^2$  est faible, ce qui a deux conséquences :

- L'apparition d'une résistance de contact non négligeable, qui vaut  $R_Q/(2M)$  pour un système sans effet de proximité, avec  $R_Q=h/e^2=25.8$  k $\Omega$ .
- Une résistance supplémentaire dans un système SN, due à la conversion d'électrons en paires dans le supraconducteur. C'est la résistance de contact d'Andreev, mise en évidence par Klapwijk (Boogaard 2004, Klapwijk 2004), et dont l'ordre de grandeur est la résistance d'une longueur  $\xi_S$  de supraconducteur (dans l'état normal).



## **4 Du métal au grain métallique : Spectroscopie tunnel de nanoparticules ferromagnétiques**

### ***4.1 Mesure du spectre d'addition de nanograins métalliques.***

La spectroscopie tunnel de nanograins métalliques suffisamment petits pour que le spectre soit discret aux températures de l'expérience est une façon d'explorer le spectre d'addition, lui-même relié au spectre des excitations du système (voir par exemple l'article de synthèse von Delft 2001).

Dans un modèle élémentaire, l'écart entre niveaux électroniques est de l'ordre de  $E_F/N$ , où  $N$  est le nombre d'atomes et  $E_F$  l'énergie de Fermi, de l'ordre de l'eV dans les métaux. Pour avoir un écart entre niveaux de l'ordre du Kelvin ou moins, il faut  $N$  inférieur à  $10^4$ , ce qui correspond à des grains métalliques de rayon compris entre 1 et 4 nm. Les échantillons sont donc des nanograins métalliques hémisphériques, de rayon compris entre 1 et 4 nanomètres, connectés à deux électrodes d'aluminium via deux barrières tunnel d'oxyde d'aluminium. Les nanograins comportent donc environ 1000 électrons. L'Al est ici choisi en raison de la facilité de réaliser une barrière d'oxyde, et non pas pour ses propriétés supraconductrices.

#### Principe de la mesure

On mesure la conductance différentielle de l'ensemble électrode/nano grain/électrode en fonction de la tension appliquée. Cette conductance est nulle tant que la tension appliquée n'est pas égale à la différence d'énergie entre un état du grain à  $N+1$  électrons et un état à  $N$  électrons. Cette différence d'énergie, qu'on appellera énergie d'addition, est composée de deux parties : d'une part l'énergie de charge  $e^2/C$  qui est l'énergie pour charger le grain avec un électron supplémentaire. D'autre part, une énergie de l'ordre de l'écart entre niveaux dans le grain. En réalité, la différence d'énergie correspond à la différence d'énergie de Fermi de l'état avec  $N+1$  électrons et de l'état avec  $N$  électrons, et dans le cas d'un fondamental à  $N$  corps, il est a priori difficile de prédire cette différence.

La valeur de la conductance tunnel renseigne sur le couplage des états aux électrodes, et la position des résonances correspond à l'énergie des états.

### ***4.2 Le cas d'école : l'aluminium***

D. Ralph et C. Black ont initié cette technique par l'exploration du spectre d'addition de nano particules d'aluminium (Ralph 1995, Black 1996). Ils ont montré par exemple que la supraconductivité existe bel et bien dans un système à nombre de particules fixe, et ont aussi confirmé expérimentalement le critère d'Anderson pour la taille minimale d'un grain supraconducteur : l'état fondamental apparié n'existe que dans des grains suffisamment gros pour que l'écart entre niveaux soit inférieur au gap supraconducteur. Autrement dit, il faut plusieurs états pour former l'état collectif supraconducteur.

#### 4- Du métal au grain métallique : Spectroscopie tunnel de nanoparticules ferromagnétiques

Un aspect remarquable des expériences sur les grains d'aluminium est la simplicité des états d'addition. La dégénérescence de spin à champ nul, levée linéairement en champ par l'énergie Zeeman, l'alternance pair-impair dans l'occupation des niveaux discrets, l'écart entre niveaux, tout (à part l'existence du gap supraconducteur) correspond à un modèle de particules indépendantes dans un puits de potentiel.

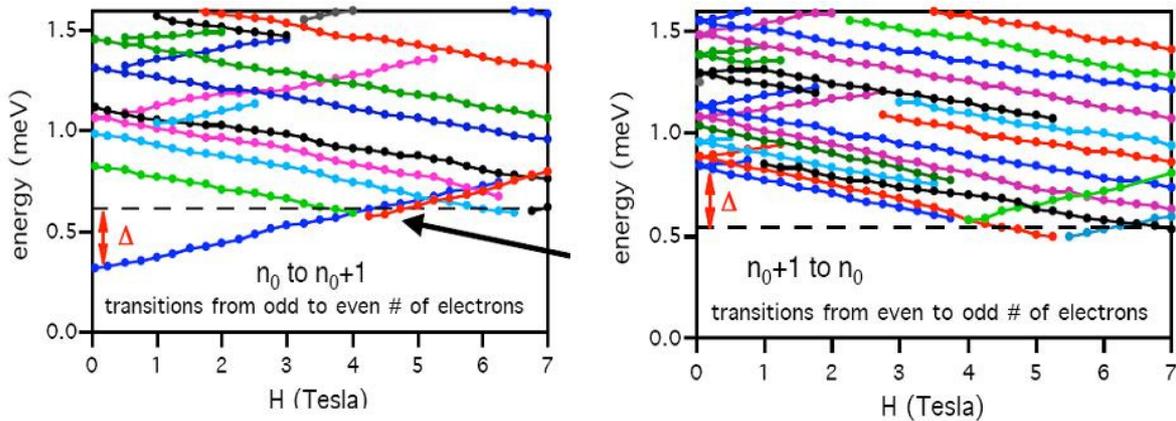


Figure 20 Cas simple du spectre d'addition d'une nanoparticule d'Al de 5 nm de rayon, lors de l'ajout d'un électron qui fait passer le nombre d'électrons dans la particule d'impair à pair (panneau de gauche) ou de pair à impair (panneau de droite). La pente des niveaux correspond à l'énergie Zeeman pour l'augmentation ou la décroissance du spin lors de l'événement tunnel. La supraconductivité est détruite par des champs de l'ordre de 4 T. D'après C. Black et D. Ralph (1995, 1996), mesures à 100 mK.

### 4.3 Nanograins ferromagnétiques

Le ferromagnétisme est un état fondamental résultant de l'interaction d'échange, une interaction à N corps. Le champ d'échange lève la dégénérescence de spin, et la structure de bande n'est donc plus symétrique pour les spins : elle comporte deux bandes, pour les électrons majoritaires (c'est-à-dire comportant plus d'états d'un spin donné au niveau de Fermi) et minoritaires. En mesurant le spectre d'addition de nanograins ferromagnétiques, on sonde le ferromagnétisme à l'échelle des états électroniques individuels. Parmi les questions posées, il y a celle de la traduction microscopique, au niveau des états individuels, de la polarisation de spin (35% environ au niveau de Fermi pour le cobalt macroscopique). De même, quel est l'équivalent microscopique de l'anisotropie magnétique (axe facile d'aimantation dans la nanoparticule) ? Varie-t-elle d'état à état ? On sait que cette anisotropie magnétique est due à l'interaction spin-orbite, en présence de laquelle le spin n'est plus un bon nombre quantique. Comment évolue donc le spectre d'addition en fonction du champ magnétique ? Enfin, comment varient les énergies des états propres lorsque l'aimantation (macroscopique) du nanograin magnétique se retourne ?

#### 4.3.1 Spectre d'addition de nanograins de Cobalt

La Figure 21 montre le spectre d'addition d'une particule de Co de diamètre compris entre 1 et 4 nanomètre (le grain étant enterré entre les électrodes, on ne peut pas connaître sa taille exacte. Mais l'observation au microscope électronique en transmission (figure b) de grain déposés sur le même type

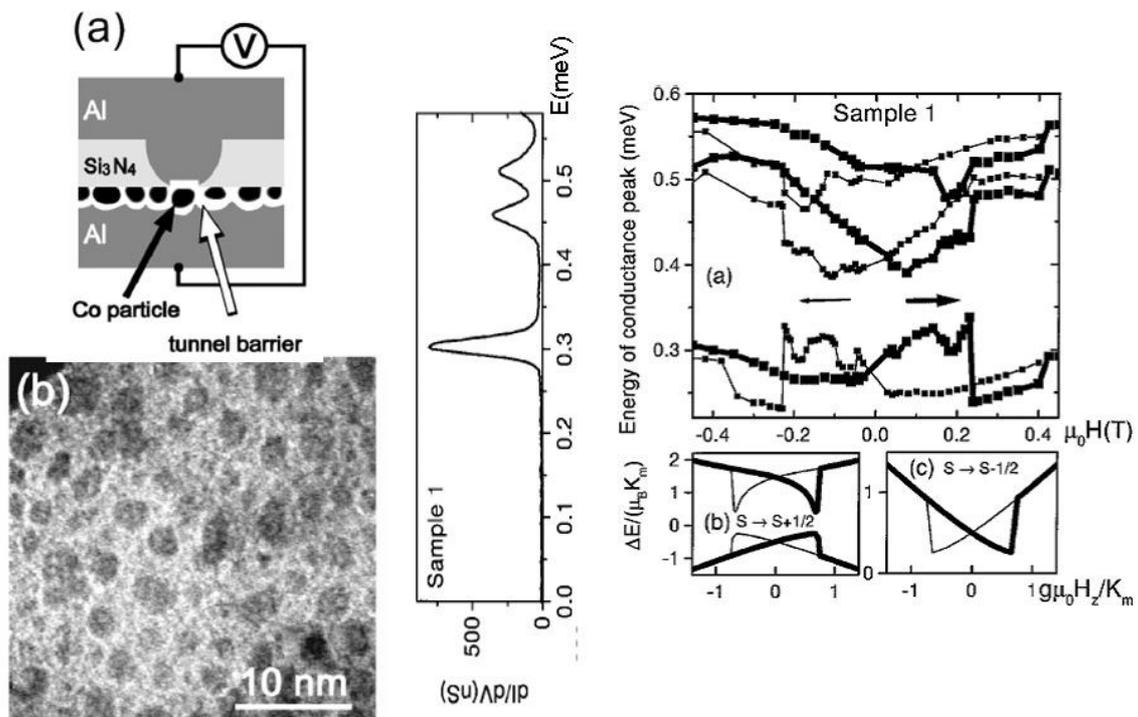
#### 4- Du métal au grain métallique : Spectroscopie tunnel de nanoparticules ferromagnétiques

d'électrode permet d'estimer la distribution en taille des nanograins). Cette figure est représentative de plusieurs échantillons mesurés durant mon post-doctorat (Guéron 1999) ainsi qu'ensuite par M. Deshmukh (Deshmukh 2001) durant sa thèse de doctorat (9 échantillons au total).

Les trois premiers pics dans le spectre d'addition sont visibles sur la courbe centrale (c), et leur variation en champ magnétique est représentée dans le panneau de droite.

La position des résonances varie en champ magnétique, et on observe un saut dans la position des trois résonances à un champ (ici 0.23 Tesla) qui correspond au champ de retournement de l'aimantation du nanograin. Les énergies sont donc couplées à l'orientation du moment magnétique du nanograin. On observe aussi que les énergies d'addition peuvent soit augmenter soit diminuer à la transition de retournement, et de façon plus générale, que différentes résonances ont des variations en champ différentes (à part le saut au champ de retournement, commun à toutes les résonances) et qui peuvent être non monotones en champ.

Enfin, on trouve un écart entre énergie de résonance de 0.2 meV ou moins. Cette valeur est bien inférieure (un à deux ordres de grandeur) à l'écart entre niveaux attendu dans une image d'électrons indépendants, compte tenu de la densité d'états (en incluant les états sp et d) du Co : 0.88 eV/atome, ce qui donne des écarts entre niveaux de 0.75 à 40 meV pour des tailles de grain comprises entre 4 et 1 nm.



**Figure 21 (d'après Guéron 1999) Spectroscopie tunnel d'un nanograin magnétique de cobalt. (a) Schéma de l'échantillon, comportant un nanograin de Co séparé par une barrière d'oxyde des électrodes d'Al. (b) Image en microscopie à transmission de grain de Co préparés sur une couche d'Al oxydé, donc dans des conditions similaires à celles produisant les nanoparticules telles celle mesurée dans l'expérience de spectroscopie tunnel. (c) Spectre d'addition : conductance différentielle en fonction de l'énergie, qui n'est**

autre que la tension aux bornes de la nanoparticule, renormalisée par le facteur de division des tensions par les capacités des deux jonctions tunnel en série.

### 4.3.2 Description théorique simple d'un nanograin magnétique

L'expérience précédente peut être qualitativement expliquée par une description simple des énergies en jeu dans un nanograin magnétique. La compétition entre énergie orbitale (ou cinétique) et énergie d'échange se traduit par le critère de Stoner qui, selon le matériau, donne lieu à un fondamental ferromagnétique ou non. Pour le cobalt, on suppose que la compétition énergie orbitale/ énergie d'échange conduit à un spin  $S_0$ , à peu près égal au nombre d'électrons dans le grain, soit de l'ordre de 1000 pour des grains nanométriques, et qui ne varie pas en fonction du champ. Seule l'orientation de ce spin peut changer, ce qui correspond à l'énergie d'anisotropie (d)  $k_N (\vec{S} \cdot \hat{n})^2 / S_0$ . Enfin, le champ magnétique accroît l'énergie des états de spin antiparallèles au champ et décroît celle des états de spin parallèle au champ, ce qui s'exprime dans le terme Zeeman (c). Le Hamiltonien du grain comportant

N électrons s'écrit donc :

$$\mathcal{H} = -g_{\text{eff}} \mu_B \mu_0 \vec{H} \cdot \vec{S} - k_N (\vec{S} \cdot \hat{n})^2 / S_0$$

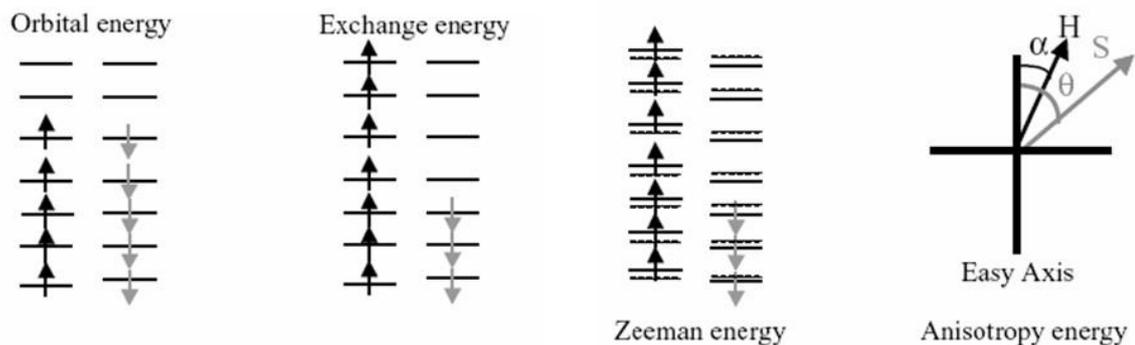
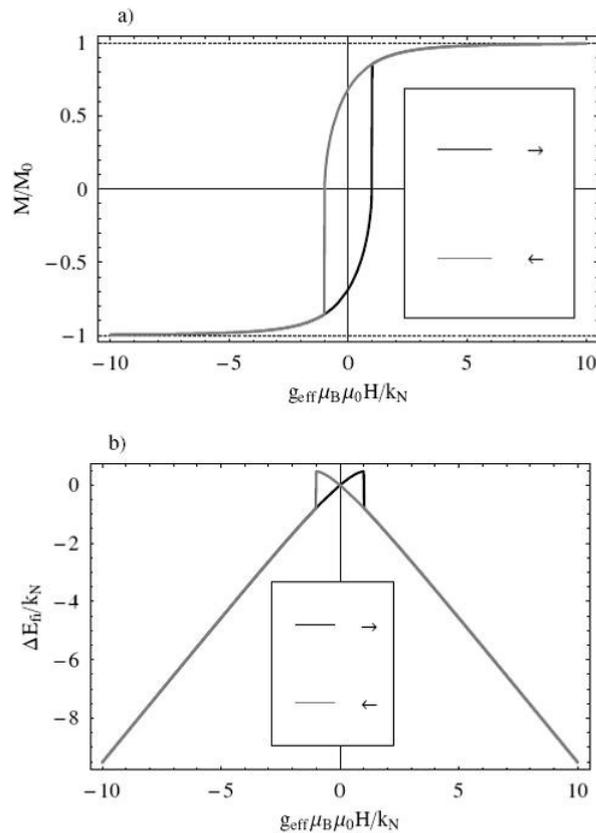


Figure 22 D'après la thèse de M. Deshmukh. Illustration des différents termes en jeu dans le Hamiltonien d'une nanoparticule magnétique. (a) Le terme d'énergie orbitale tend à minimiser l'énergie cinétique, donc à peupler les états de plus basse énergie, ce qui minimise le spin. (b) Le terme d'énergie d'échange tend à aligner les spins. (c) L'énergie Zeeman décale chaque niveau en énergie d'une quantité proportionnelle au champ magnétique. (d) L'énergie d'anisotropie magnétique tend à orienter le moment magnétique total de la particule le long d'une direction privilégiée, dite axe facile d'aimantation.

Le premier terme décrit l'énergie Zeeman associée au spin total  $\hbar S$ , de norme  $\hbar S_0$ . Le vecteur  $\mathbf{n}$  est le vecteur unitaire de l'axe de facile aimantation, et  $k_N$  est l'énergie d'anisotropie (uni axiale). On suppose que l'axe facile est le même pour tous les états. En revanche, on considère que la constante d'anisotropie  $k_N$  peut différer entre l'état à  $N$  électrons et celui à  $N \pm 1$  électrons. Pour chaque champ magnétique, on peut déterminer l'énergie du fondamental, pour  $N$  ou  $N \pm 1$  électrons, en déterminant la direction du spin du grain qui minimise l'énergie. Les énergies de résonance sont alors (en considérant que l'énergie de charge ne dépend pas du champ) la différence  $E(N \pm 1) - E(N)$ . La Figure 23 illustre le lien entre les variations de l'aimantation et celles de l'énergie d'adition, dans un modèle où l'anisotropie est constante et indépendante du nombre d'électrons sur le grain. Ce modèle rend bien

#### 4- Du métal au grain métallique : Spectroscopie tunnel de nanoparticules ferromagnétiques

compte de la variation en champ d'une résonance de la Figure 21(d). Pour expliquer les variations différentes pour les trois résonances, il faut supposer que l'énergie d'anisotropie varie d'état à état. La Figure 24 montre qu'il est possible de reproduire l'aspect des variations des énergies d'addition en choisissant des énergies d'anisotropie qui varient de quelques pour cent pour un grain contenant 1000 atomes. Nos résultats expérimentaux ont stimulé de nombreux travaux théoriques, visant en particulier à estimer la distribution des constantes d'anisotropie dans des nanograins (Canali 2000, Kleff 2001 et 2002, Cehovin 2002, 2003 et 2004, Usaj 2005, Brouwer 2005, Gorokhov 2003).



**Figure 23** Comparaison entre (a) la projection du moment magnétique du nanograin le long de l'axe facile d'aimantation, et (b) l'énergie d'addition, i.e. la position du pic de conductance tunnel du système électrode/grain ferromagnétique/électrode (d'après thèse de M. Deshmukh).

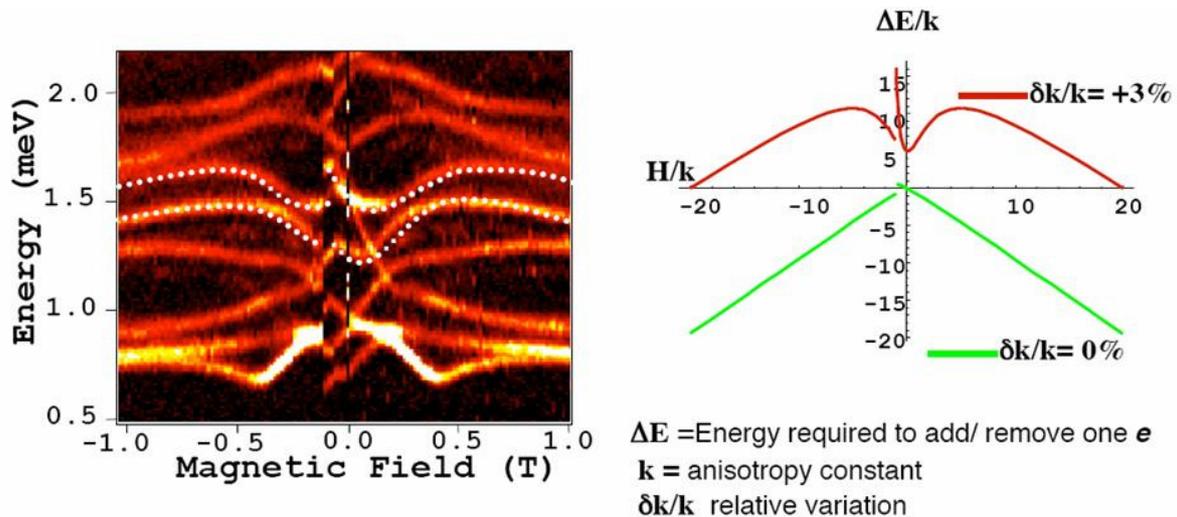


Figure 24 Variation du spectre d'addition en fonction du champ magnétique (échantillon différent), à 100 mK, et comparaison avec le modèle comportant des énergies d'anisotropie qui diffèrent de  $\delta k$  entre le grain avec  $N$  électrons et le grain avec  $N+1$  électrons (d'après Deshmukh 2001).

### 4.3.3 Rôle des excitations hors équilibre dans la densité du spectre d'addition

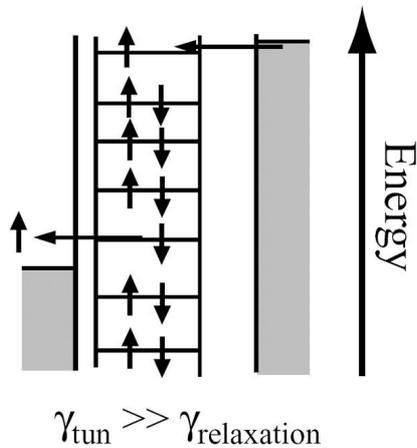
Comme mentionné au paragraphe 4.3.1, on remarque sur tous les spectres d'addition (voir Figure 21 et Figure 24) d'une part que les niveaux se croisent sans s'éviter, et d'autre part que le nombre d'états est important : L'écart entre deux niveaux est de l'ordre de 0.1 meV, de dix à cent fois plus petit qu'attendu pour ces grains de taille nanométrique.

Ces observations suggèrent que toutes les résonances ne correspondent pas uniquement à un électron supplémentaire occupant un état vide du grain et quittant ce même état pour passer dans l'autre électrode. Il faut aussi envisager les situations hors équilibre, qui correspondent à un électron d'un état autre quittant le grain. Ceci peut se produire si la tension de polarisation est plus élevée que l'écart entre niveaux (cf Figure 25). Il reste alors dans le grain une excitation qui ne relaxe pas si le temps tunnel est plus court que le temps de relaxation (pour des courants tunnel de l'ordre du pA, ceci correspond à des temps de relaxation supérieurs à la fraction de microseconde). Cette excitation génère une résonance à une énergie supérieure à l'énergie d'addition sans excitation dans le grain. Dans des particules magnétiques, les excitations peuvent être du type électron trou mais aussi du type excitations de spin.

L'ajout d'une grille électrostatique, qui permet de réduire la tension de polarisation induisant le transport tunnel à travers le grain, a été inventé par Black et Ralph, et implémenté par M. Deshmukh après mon départ de Cornell pour le cas d'un grain ferromagnétique. L'idée étant qu'on peut compenser l'énergie de charge par une charge induite sur le grain grâce à une tension sur l'électrode de grille. Ceci permet alors de réduire la tension de polarisation nécessaire pour charger le grain à

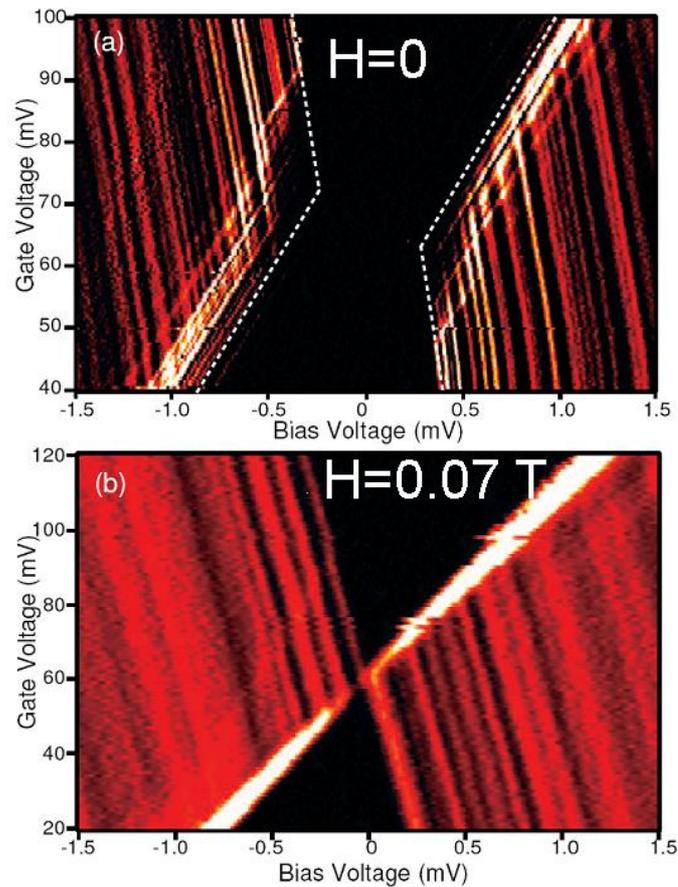
#### 4- Du métal au grain métallique : Spectroscopie tunnel de nanoparticules ferromagnétiques

seulement l'énergie du premier état libre sur le grain, et on compte ainsi faire disparaître les résonances correspondant à des états excités du grain.



**Figure 25** Excitation hors équilibre générée par une tension de polarisation supérieure à l'écart entre niveaux (d'après thèse M. Deshmukh). Ici la tension appliquée est supérieure à 4 fois l'écart entre niveaux, et 4 états du grain peuvent donc contribuer à la formation d'excitations.

Dans le cas des particules de Co, la disparition de certaines résonances de basse énergie a en effet été observée, mais uniquement lorsque les électrodes sont dans l'état supraconducteur. (Voir cinq premières résonances sur la Figure 26). Ces résonances sont présentes même à tension de polarisation nulle lorsque les électrodes sont dans l'état normal, ce qui n'est pas compris à l'heure actuelle.



**Figure 26** Spectre d'addition d'une nanoparticule de Co en champ magnétique nul (les électrodes sont alors supraconductrices), et en champ suffisant pour rendre les électrodes normales. D'après M. Deshmukh.

#### 4.3.4 Prolongements de ce travail:

Durant sa thèse de doctorat, Mandar Deshmukh a prolongé mon travail sur les nanoparticules de cobalt, en particulier en incorporant une électrode de grille dans la structure Al/nanoparticule Co/Al. J'ai évoqué précédemment de nombreux résultats de sa thèse.

Il a aussi utilisé le spectre discret de nanoparticules d'Al pour mesurer la polarisation magnétique d'électrodes en Co ou Ni, dans le système Al/ nanoparticule d'Al/ (Co ou Ni). La polarisation est déduite de l'asymétrie du décalage Zeeman des énergies d'addition. Cette asymétrie est due au réajustement du potentiel chimique de l'électrode ferromagnétique, qui dépend de sa polarisation en spin.

D'autres interactions peuvent être explorées par spectroscopie tunnel de nanoparticules magnétiques: outre l'interaction d'échange, l'interaction spin-orbite notamment a été explorée par Salinas et Guéron (Salinas 1999) et Petta 2000 (postérieur à mon post-doc).

La spectroscopie tunnel de nanoparticules d'or a été explorée à Harvard par D. Davidovic (Davidovic 1999, 2000), et plus récemment a été reprise par le groupe de D. Ralph (Kuemmeth 2008).

## 5 Effet de proximité à travers des métallobfullérènes

La molécule de métallobfullérène est le système le plus petit que nous ayons mesuré. C'est une molécule comportant 82 atomes de carbone en forme de cage, entourant un atome de la famille des terres rares, le gadolinium, qui porte un spin localisé. C'est un système simple car il comporte un faible nombre d'atomes. La prouesse technique était de réaliser des électrodes suffisamment proches pour piéger un faible nombre de molécules, et de plus la fabrication d'électrodes suspendues a permis la visualisation des molécules. Enfin, les électrodes étant supraconductrices et le gadolinium étant une terre rare, il était possible de réaliser une expérience de proximité dépendant de l'état de spin des molécules.

### 5.1 Etats magnétiques de la molécule de Gd@C82

#### Monomère de Gd@C<sub>82</sub>

La molécule de Gd@C<sub>82</sub> est une molécule de transfert de charge : l'atome de Gd cède trois électrons à la cage de fullerène. Les états électroniques ont été calculés par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) par Senapati et al (2004). Ils trouvent que dans l'état fondamental, le spin porté par Gd<sup>3+</sup> est de 7/2, celui porté par la cage, C<sub>82</sub><sup>3-</sup>, est de 1/2, et les deux moments sont antiparallèles, ce qui conduit à un spin total 3 de multiplicité 7. L'énergie de l'état excité le plus proche est supérieure de 2.6 meV, et correspond aux deux moments parallèles ; le spin total est 4, de multiplicité M=9.

Les propriétés de conduction ont été calculées dans la configuration représentée Figure 27 D'après Senapati 2004 : la molécule est connectée à des électrodes d'or, dont le premier atome est situé à 2 Angstrom de la cage. La conductivité de la molécule est de l'ordre de 6 kΩ, et d'après les calculs, les fonctions d'ondes HOMO et LUMO, ne recouvrent que peu l'atome de Gd, suggérant que l'état de spin du Gd ne joue qu'un faible rôle.

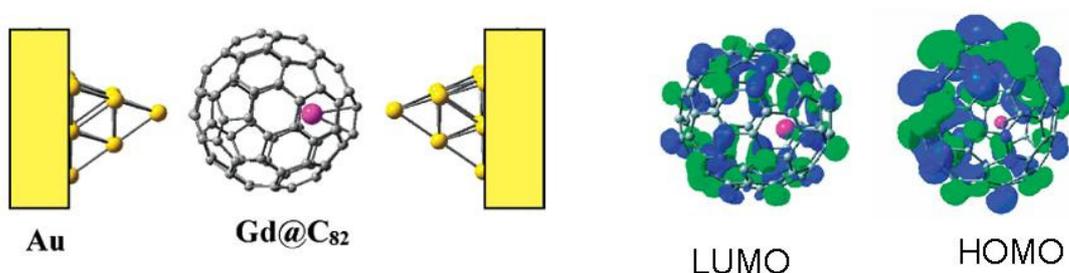


Figure 27 D'après Senapati 2004

#### Dimère de Gd@C<sub>82</sub>

Les molécules de Gd@C<sub>82</sub> sont souvent assemblées sous forme de dimères (Hasegawa 1997, Furukawa 2003). L'état de spin correspond à deux octets S=7/2 indépendants. Le couplage entre ces

deux octets serait antiferromagnétique avec une constante  $J= 0.7$  K (mesure d'aimantation sous 5 T, extrapolation de la loi de Curie-Weiss sous 3K, Funusaka 1995). Le couplage dipolaire ( $E=(\mu_0/4\pi)(\mu_1.\mu_2)/r^3$  de deux spins  $S=7/2$  distants de  $r=1$  nm est plus petit, de l'ordre de 50 mK.

### Agrégat de Gd@C82

Le magnétisme d'un agrégat d'une dizaine de ces molécules correspond au magnétisme d'un antiferromagnétique frustré. Le moment est ainsi variable, fort à fort champ et minimum (mais non nul en général) à bas champ.

## **5.2 Effet de proximité à travers un seul dimère de Gd@C82**

L'échantillon a été fabriqué par A. Kasumov lors de son séjour au Japon, au laboratoire de Rikken. Il a réalisé des électrodes supraconductrices suspendues et distantes de quelques nanomètres, à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés (voir description en annexe 1). Les molécules ont été projetées sur l'échantillon, et un dimère a été piégé entre les électrodes polarisées par une tension de 100 mV. La visualisation de la molécule a été réalisée *après* la mesure à froid de l'échantillon, avec un microscope en transmission à haute résolution (Kasumov 2005).

Comme présenté Figure 28, la résistance de l'échantillon n'est pas excessivement élevée : 18 k $\Omega$  à 4 K. L'effet de proximité se manifeste vers 0.7 K, soit une température bien inférieure à la température de transition des contacts, qui vaut entre 3 et 5 K (voir annexe 1). Une des explications de cette faible température de transition vers un effet de proximité pourrait être qu'au dessus de 0.7 K, l'état magnétique du dimère est fluctuant, ce qui détruit la cohérence quantique et empêche le passage des paires supraconductrices d'une électrode à l'autre. A température plus basse, la configuration magnétique de spins antiparallèles serait gelée, et le passage des paires de Cooper pourrait avoir lieu, conduisant à une chute de résistance. Pourtant, l'effet de proximité n'est pas complet puisque la résistance ne tombe pas à zéro. La raison en est peut-être fondamentale (et liée à la subsistance à basse température de fluctuations magnétiques), ou alors pourrait être attribuable à une insuffisance de filtrage du bruit électromagnétique dans le cas précis de cette expérience. D'autres échantillons sont nécessaires pour pouvoir trancher.

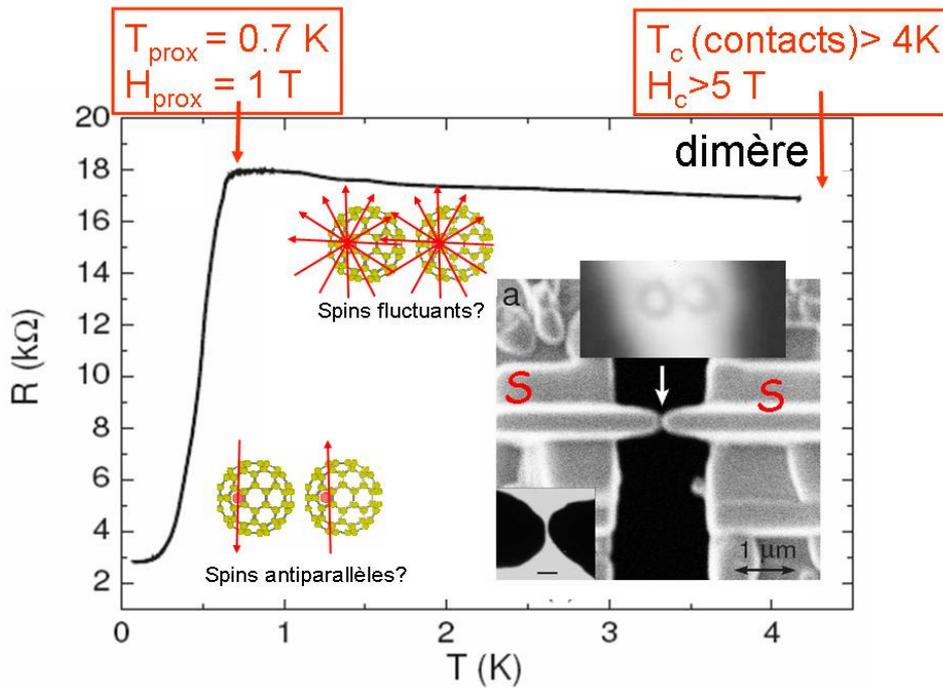


Figure 28 Effet de proximité à travers un dimère de Gd@C82. La résistance chute vers 0.7 K, bien en dessous de la température critique des contacts supraconducteurs, peut-être en raison de la perte de cohérence induite par la fluctuation des spins du dimère. En insert, image prise au microscope à faisceau d'ions focalisés (FIB) des électrodes suspendues, et image prise au microscope électronique en transmission du dimère mesuré (d'après Kasumov 2005).

Bien que la résistance ne s'annule pas complètement, les courbes  $I(V)$  comportent les caractéristiques de réflexion d'Andreev multiple à travers un état de la molécule. Le dédoublement des pics visible sur la Figure 29 et la Figure 30 pourrait être le signe que l'état moléculaire n'est pas situé exactement au niveau de Fermi des électrodes supraconductrices.

Nous considérons que le courant auquel la résistance différentielle s'accroît brusquement est un pseudo courant critique. Curieusement, on observe que ce courant augmente avant de diminuer lorsque la température augmente. Pourrait-il s'agir d'une manifestation d'une transition  $\pi/0$  en température causée par la transition F/AF de l'aimantation du dimère? Nous n'avons pas de moyen de l'affirmer avec certitude.

D'autre part, le courant critique diminue linéairement en champ magnétique, comme le champ critique des électrodes supraconductrices (voir annexe), mais le champ critique dans cette jonction est pratiquement six fois plus petit. Peut-être l'explication réside-t-elle dans un effet de focalisation du champ magnétique par les électrodes supraconductrices dans la région entre les électrodes ?

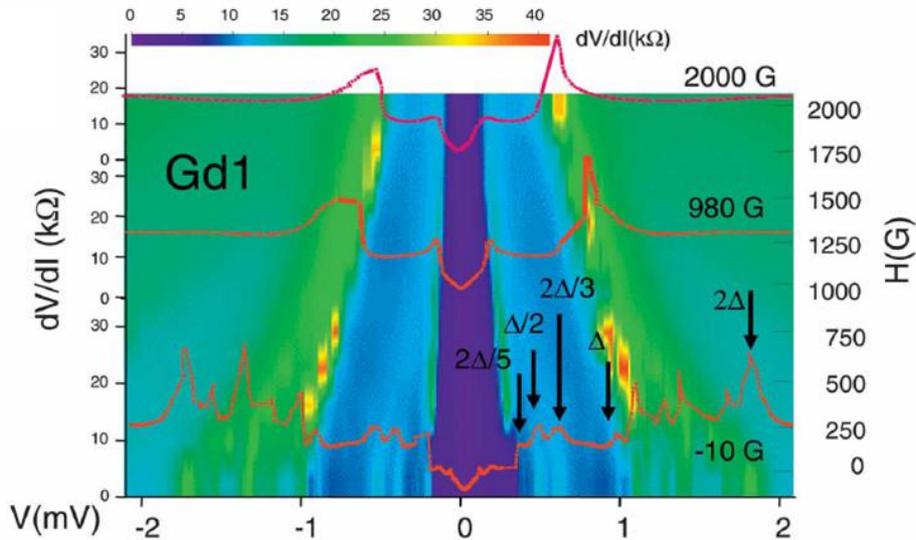


Figure 29 Résistance différentielle en fonction de la tension de polarisation (pour différentes valeurs du champ magnétique), faisant apparaître des pics de résistance à des sous-multiples du gap supraconducteur des électrodes.

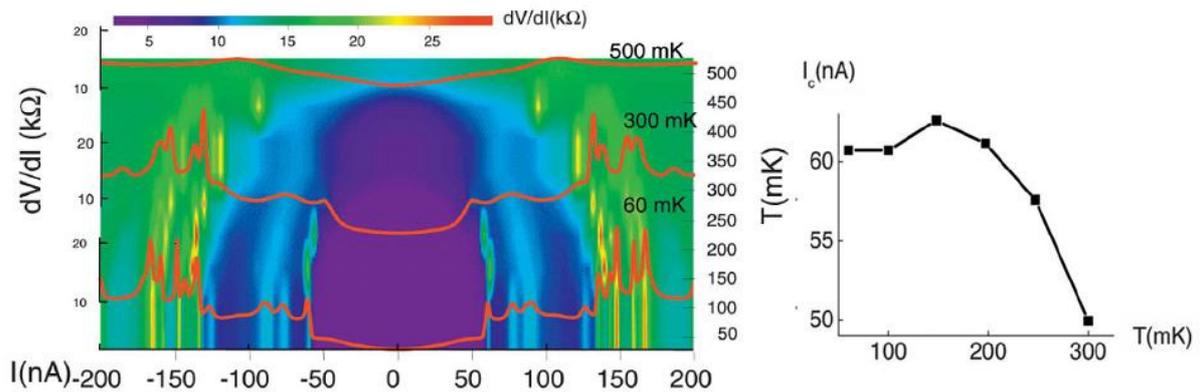


Figure 30 Résistance différentielle en fonction du courant de polarisation. On associe une sorte de courant critique à la valeur du courant pour laquelle la résistance différentielle saute brusquement à une valeur élevée. Ce pseudo courant critique est porté sur la courbe de droite, et présente un comportement non monotone qui n'est pas compris.

Enfin, on peut se demander si on aurait pu confondre cet effet de proximité avec un effet Kondo. En effet, l'effet Kondo comme l'effet de proximité se traduisent par une augmentation de la conductance à basse température. Ce qui permet de distinguer les deux est le comportement en champ magnétique. Dans l'effet Kondo, le pic de conductance en champ nul se scinde en deux pics de conductance décalés de  $g\mu_B H$  en champ magnétique (voir par exemple Pasupathy 2002), ce qui n'est pas le cas ici. D'autre part, les saut de résistance hystérétiques sont typiques de l'effet de proximité.

### 5.3 Absence d'effet de proximité dans un agrégat

Deux autres échantillons ont été mesurés. Ils comportaient plusieurs molécules de Gd@C82, vraisemblablement entre cinq et dix. Le nombre exact n'a pu être déterminé en raison de la détérioration de l'échantillon sous le faisceau électronique du microscope à transmission durant le comptage. Comme le montre la Figure 31, la résistance augmente légèrement lorsque la température diminue : aucune trace d'effet de proximité n'est visible, bien que les électrodes soient supraconductrices, tout comme celles décrites dans le paragraphe précédent. En revanche, l'ordre magnétique se caractérise par une magnétorésistance hystérétique pour un échantillon. Nous expliquons cette magnétorésistance par l'existence de deux états magnétiques possibles. A fort champ, le moment de l'agrégat est maximal, et la résistance est élevée, comme attendu pour une résistance entre un supraconducteur et un échantillon polarisé en spin. A bas champ, le moment est plus petit et la résistance NS est plus faible.

Cette magnétorésistance hystérétique persiste jusqu'à 5 K, ce qui suggère que l'interaction magnétique serait supérieure à cette énergie.

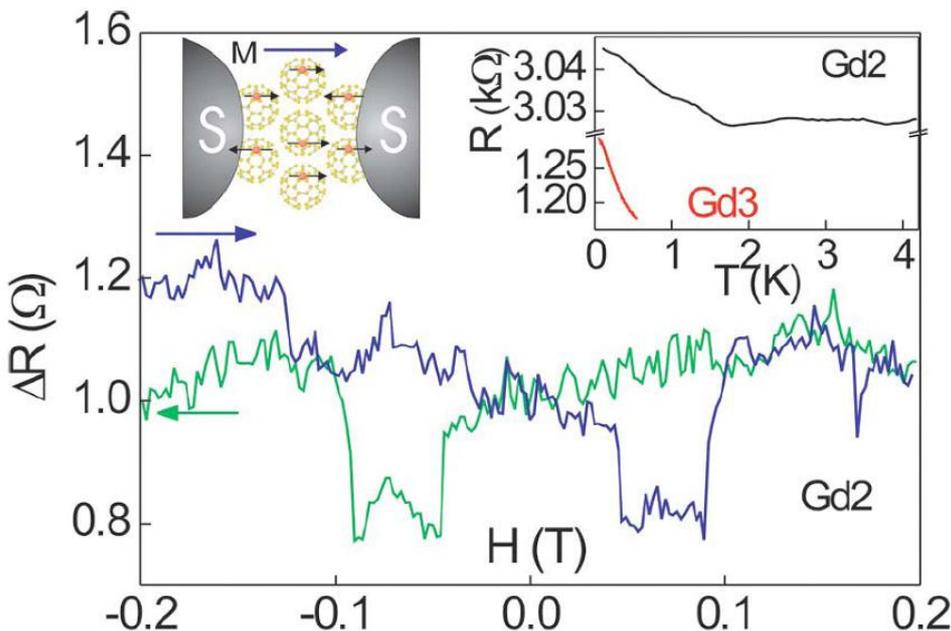


Figure 31 Absence d'effet de proximité dans un agrégat de plus de 7 molécules de Gd@C82 et magnétorésistance hystérétique à 4 K (d'après Kasumov 2005).

#### **5.4 Perspectives : Contrôler l'état électronique grâce à la phase supraconductrice ?**

Ce travail a donné lieu à un calcul théorique (Bergeret 2006), dans lequel le dimère est décrit comme deux points quantiques fortement couplés entre eux. Il s'agit donc d'une molécule-double point quantique, dont les états liant et anti-liant sont semblables aux deux premiers états accessibles d'un point quantique unique avec une forte énergie de répulsion sur site. Le couplage aux électrodes S est assez fort, comme suggéré par la faible résistance (6 k $\Omega$ ). On est donc a priori dans un régime d'effet Kondo, mais dont la température Kondo n'est peut-être pas très différente de la température de l'expérience.

L'ingrédient supplémentaire est le couplage du point quantique aux deux spins 7/2 (considérés comme classiques) portés par les atomes de Gd, et l'idée théorique est que l'état électronique du système peut influencer l'état de ces spins localisés. En effet, lorsque le nombre d'électrons sur le point quantique est impair, le moment magnétique dû au spin 1/2 porté par l'électron, s'il n'est pas complètement écranté par les corrélations Kondo, peut produire un champ magnétique local qui tend à aligner les spins localisés, favorisant ainsi le couplage ferromagnétique des spins du Gd. Au contraire, si l'écrantage du spin 1/2 par les corrélations Kondo est total, c'est le couplage antiferromagnétique entre les spins du Gd qui serait favorisé. La transition entre ces deux cas limite peut être causée par la température : on aurait une situation AF à basse température lorsque l'écrantage Kondo est complet, et une situation F à plus haute température, pour  $T > T_K$ . Remarquons que sauf si on invoque l'effet de proximité triplet, ce scénario prédirait un plus fort courant critique à basse température qu'à haute température, et ne semble donc pas expliquer la dépendance observée du courant critique en fonction de T.

Le calcul théorique suggère que la transition pourrait aussi être contrôlée par la différence de phase entre les deux électrodes supraconductrices. En effet, le calcul de la relation courant-phase avec les paramètres de notre système (voir Figure 32) établit que pour les deux états magnétiques F et AF, le système passe d'une jonction 0 à une jonction  $\pi$  lorsque la différence de phase supraconductrice augmente. Le calcul de l'énergie de chaque état suggère que pour une différence de phase supérieure à  $0.7\pi$ , l'énergie de l'état F est inférieure à celle de l'état AF. Le système transite donc depuis un état AF correspondant à une jonction 0 pour cette différence de phase, vers un état F correspondant à une jonction  $\pi$ . On a donc affaire à un contrôle du moment magnétique de la molécule par la différence de phase supraconductrice !

L'extension de cette expérience serait donc la réalisation d'une boucle qui permette le contrôle de la différence de phase entre les deux électrodes supraconductrices (cf Figure 32).

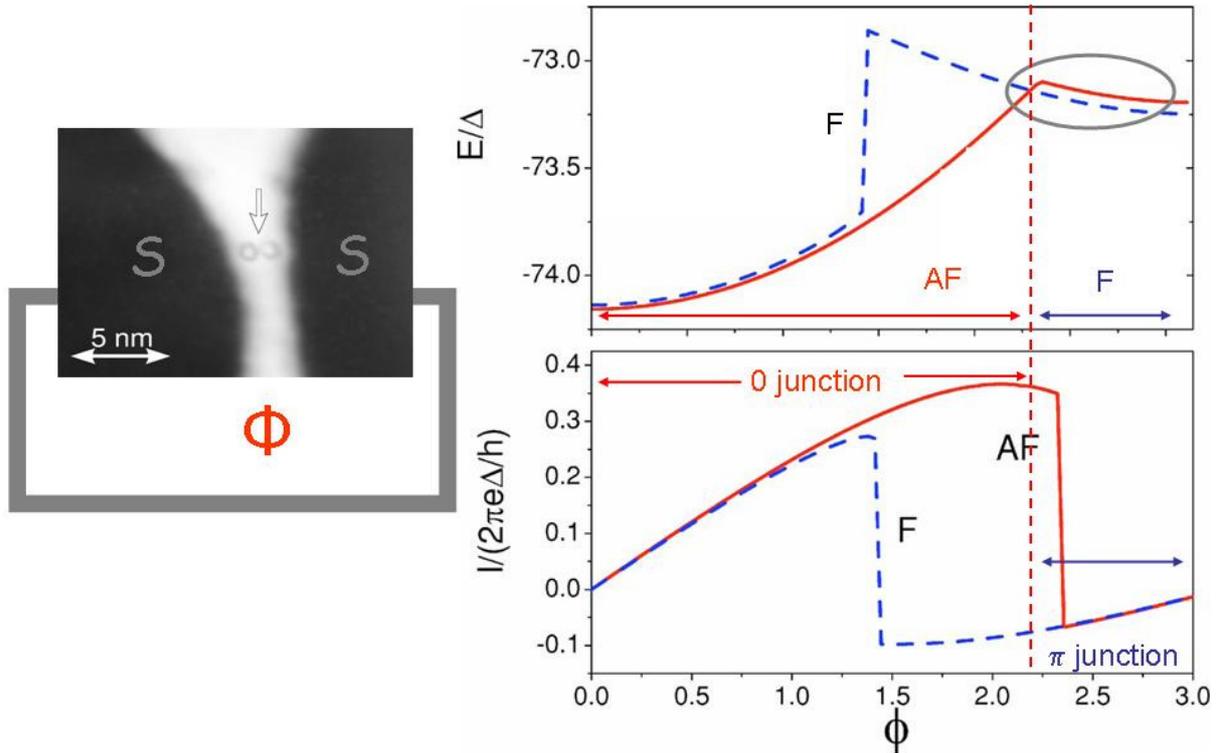


Figure 32 D'après Bergeret 2006. Une boucle supraconductrice enserrant un flux magnétique  $\Phi$  permettrait de contrôler la différence de phase entre les électrodes supraconductrices, et ainsi contrôler l'orientation des moments portés par le dimère de Gd@C82, et les faire passer de antiparallèle (état AF) à parallèle (état F).

### 5.5 Autres perspectives

Nous aimerions simplifier le système en mesurant un monomère entre des électrodes supraconductrices. Il faudra donc plutôt travailler avec La@C82, qui a moins tendance à s'agréger, ou bien avec Gd@C82 à partir de solutions plus diluées. D'autres molécules sont envisageable, par exemple les quadruplexes de G4 (voir chapitre suivant).

La difficulté pratique reste la fabrication de ces électrodes suspendues avec un interstice de l'ordre du nanomètre pour piéger ces petites molécules. A. Kasumov y travaille, en collaboration avec F. Fortuna et M. Kociak. La croissance des électrodes se fait au FIB, avec une mesure simultanée de la résistance pour arrêter la croissance avant fermeture complète de l'interstice. L'observation au microscope en transmission permet d'agrandir de façon contrôlée le gap, mais un problème constant semble être la stabilité des électrodes une fois le gap formé. Il semblerait que les électrodes s'écartent avec le temps. Enfin, il serait utile, mais extrêmement difficile, d'incorporer une grille électrostatique tout en gardant la possibilité d'observer les molécules...



## 6 Transport à travers des molécules d'ADN

C'est sans doute le résultat le plus controversé de nos recherches. Nous avons trouvé que des molécules d'ADN lambda déposées sur des surfaces et connectées à des électrodes distantes de quelques centaines de nanomètres sont conductrices (résistance de quelques centaines de k $\Omega$ ), et exhibent même de la supraconductivité de proximité à basse température.

### 6.1 Intérêt des molécules d'ADN

L'ADN double brin est un fil moléculaire assez rigide avec une longueur de persistance de 50 nanomètres, un diamètre de 2 nanomètres, et une longueur pouvant atteindre 16 microns (dans les molécules d'ADN du virus bactériophage Lambda).

Sa structure est en double hélice avec à l'intérieur de l'hélice deux bases aromatiques complémentaires, C-G ou A-T reliées par des liaisons hydrogène. Les montants de l'hélice comportent des sucres liés à des phosphates chargés négativement. L'ADN est donc une molécule chargée négativement, qui en solution est entourée de contre ions chargés positivement.

Il est aussi possible de fabriquer des brins d'ADN de séquence parfaitement contrôlée, ce qui permet de choisir la séquence de paires de bases ainsi que le désordre de bases dans un brin.

La possibilité de conduction électronique dans ces molécules repose sur l'existence d'orbitales  $\pi$  dans chaque base, et sur le fait que l'empilement des paires de base est assez compact ; chaque paire de bases est située à environ 0.3 nm de la paire au-dessus ou en dessous (Eley and Spivey, 1962). Cette distance est la même que l'écart entre plans atomiques dans du graphite. Le recouvrement d'orbitales atomiques permettrait donc la délocalisation électronique perpendiculairement aux plans des paires de base, parallèlement à l'hélice. Les calculs sont rendus difficiles par d'une part la nécessité de prendre en compte l'environnement de chaque base (sucres, phosphates, eau, contre-ions), d'autre part l'inclusion du désordre de base le long de l'hélice. La plupart des calculs s'accordent pour décrire chaque base comme ayant une différence d'énergie entre HOMO (highest occupied molecular orbital) et LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) de plusieurs eV. Le couplage électronique interbase (entre les LUMO ou les HOMO de deux bases successives dans l'hélice) a été estimé par Endres et al. Il dépend de la conformation de l'ADN, A ou B, et est bien plus important dans l'ADN B, où il peut atteindre 0.1 eV, alors qu'il est pratiquement nul pour la forme A de l'ADN. Le couplage n'est toutefois pas suffisant pour surmonter la différence de potentiel d'ionisation entre deux bases voisines, qui est par exemple de 0.6 eV entre la guanine et la thymine. Ces estimations suggèrent donc une localisation des états électroniques dans les plans des paires de bases.

Il reste que le dopage pourrait compenser ce gap d'énergie : il est intéressant de noter qu'une charge en excès d'un électron toutes les 10 paires de base correspond dans le vide à une énergie électrostatique (un dopage) de  $e/(4\pi\epsilon_0 d) = 1$  eV pour  $d = 3$  nm!

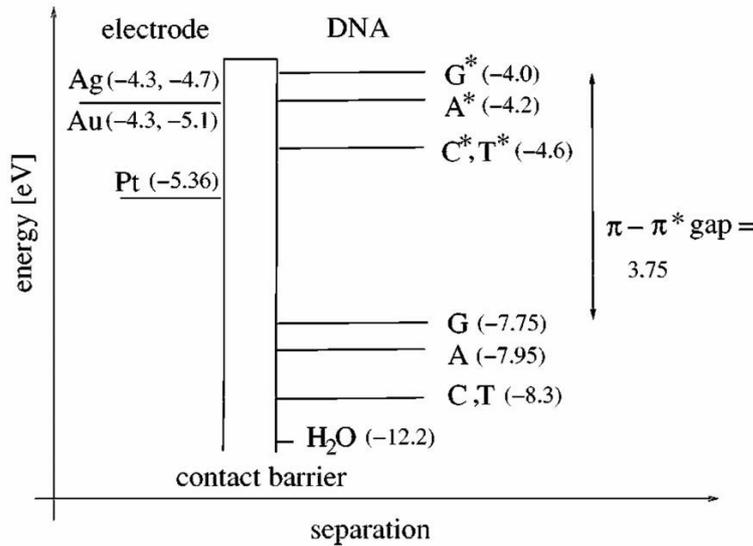


Figure 33 D'après Endres 2004 : Travaux de sortie de quelques métaux, et potentiel d'ionisation des bases de l'ADN. Chaque base ayant une énergie différente, une séquence de bases aperiodique correspond à un désordre le long de la molécule d'ADN.

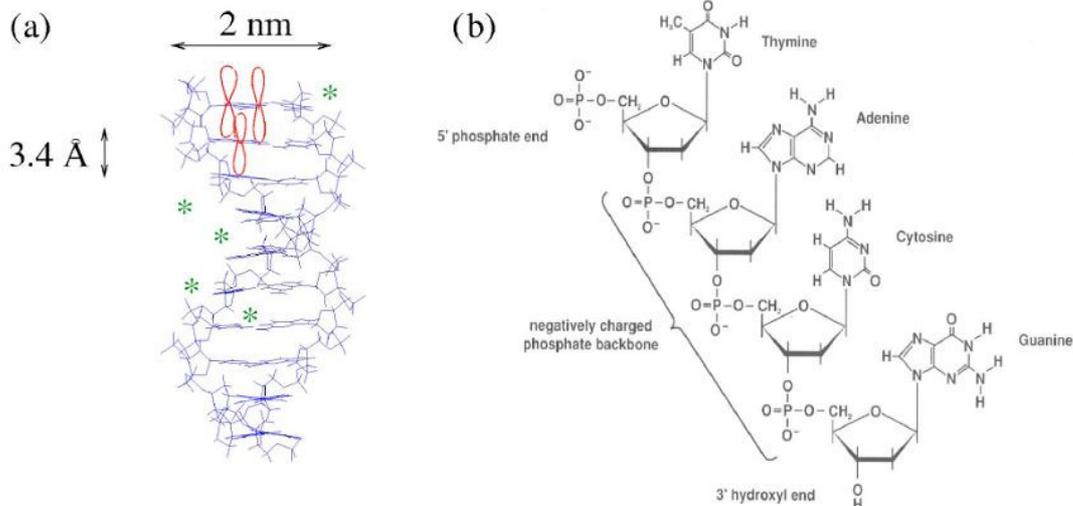


Figure 34 (a) Schéma de la double hélice d'ADN, avec les orbitales p<sub>z</sub> schématisées en rouge, et les étoiles qui représentent les contre-ions positifs qui neutralisent les ions phosphate chargés négativement. (b) les quatre bases aromatiques avec leur sucre et phosphates (d'après Endres 2004).

L'intérêt pratique d'un tel fil moléculaire conducteur est potentiellement grand : en effet, les molécules d'ADN peuvent être aisément manipulées, étalées sur une surface et offrent des propriétés d'auto-assemblage qui peuvent être exploitées pour la conception de nano-circuits auto-organisés. L'ADN peut être synthétisé en solutions monodisperses et sa manipulation est maintenant bien connue grâce à son étude poussée dans le domaine de la biologie.

## 6.2 Conditions expérimentales :

Pour les deux expériences que je présente, la solution d'ADN a été préparée et déposée à Moscou, par Dmitry Klinov. La solution initiale d'ADN Lambda a une concentration de 1 à 5  $\mu\text{g/ml}$ , dans une solution tampon d'ammonium acétate de concentration 10 à 30 mM et  $\text{MgCl}_2$  de concentration 7 à 9 mM. La technique de dépôt commence avec une goutte de 10 à 15  $\mu\text{l}$  de solution, qu'on laisse incuber pendant 5 à 10 minutes. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau et séché au papier filtre et/ou à l'argon. Pour l'expérience avec les électrodes de Re/C, D. Klinov a utilisé une pompe péristaltique, qui impose un débit de l'ordre du  $\text{cm/s}$  sur la surface. La surface de Mica a été traitée par un plasma de Pentylamine, qui facilite l'accroche de l'ADN sur des surfaces carbonées par interaction entre l'ADN chargé négativement et les groupements  $\text{NH}^+$  déposés sur le carbone (Dubochet 1971).

Les électrodes sont réalisées sur un substrat de mica sans utilisation de résine. Le métal déposé (Re/C ou PtC) est gravé sur de grandes distances avec un laser puis on utilise un FIB pour réaliser une fente de quelques dizaines à centaines de nanomètres de large, sur une longueur de 50 à 100  $\mu\text{m}$ .

## 6.3 Effet de proximité dans des molécules d'ADN lambda

Nous avons été les premiers à observer une chute de résistance à basse température dans une jonction supraconducteur/ADN/supraconducteur, signature d'un transport cohérent à travers l'ADN sur quelques centaines de nm (Kasumov 2001). Les contacts étaient en Re/C sur Mica, et l'ADN de l'ADN Lambda de 16  $\mu\text{m}$  de long, était peigné sur la surface. Selon les échantillons, entre 2 et 50 brins pointaient les deux contacts. La résistance varie entre 11 et 40  $\text{k}\Omega$  à température ambiante, ce qui correspond environ à 100  $\text{k}\Omega$  par brin (ou encore une conductivité de  $10^{-4} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

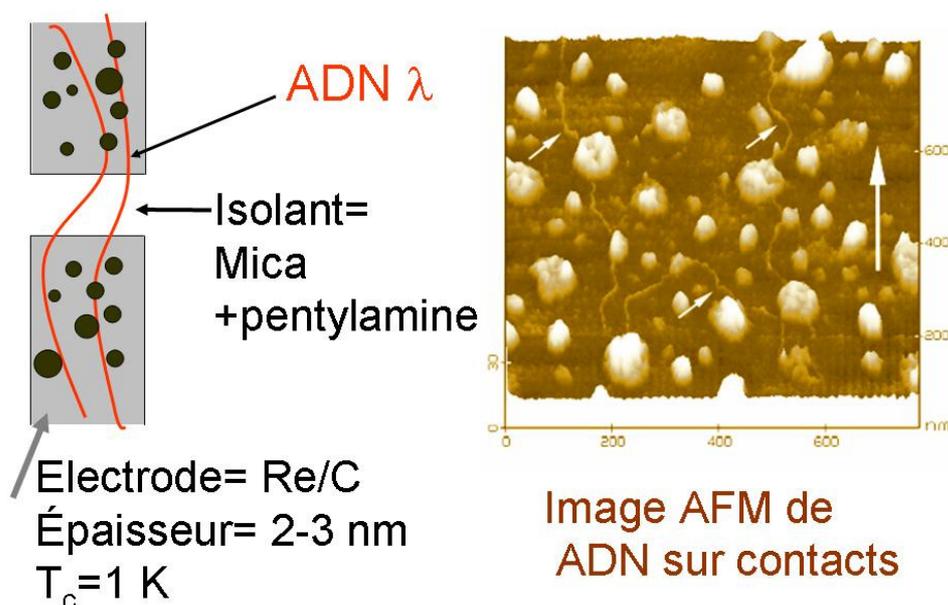


Figure 35, d'après Kasumov 2001

Les résultats pour trois échantillons sont présentés Figure 36. A 4.2 K lorsque les contacts sont normaux, la caractéristique IV est linéaire : l'ADN se comporte comme une simple résistance ! A plus basse température, lorsque les contacts deviennent supraconducteurs, un effet de proximité se développe : la résistance de l'échantillon chute lorsque la température diminue. L'effet de proximité n'est pas complet, puisque la résistance ne s'annule pas, mais la résistance diminue tout de même d'un facteur quatre. Il est même possible d'extrapoler une vitesse de Fermi  $v_F$  pour les électrons dans l'ADN à partir de la température  $T$  à laquelle l'effet de proximité se manifeste, en utilisant le critère qualitatif que  $L=L_T$ , où  $L$  est la longueur de l'ADN entre les électrodes, et  $L_T$  la longueur de cohérence de phase associée à la température  $T$  :  $L_T=\hbar v_F/k_B T$ . On trouve  $v_F$  de l'ordre de  $10^4$  m/s, ce qui n'est que 100 fois plus faible que la vitesse de Fermi des métaux usuels !

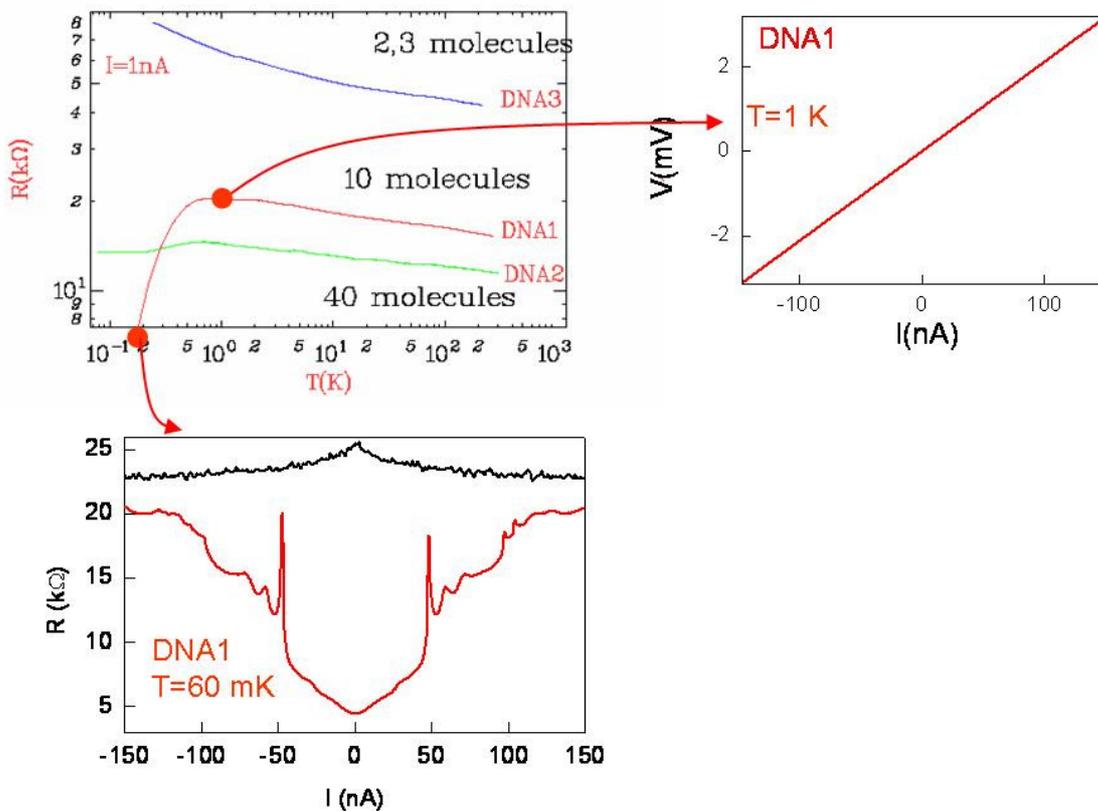
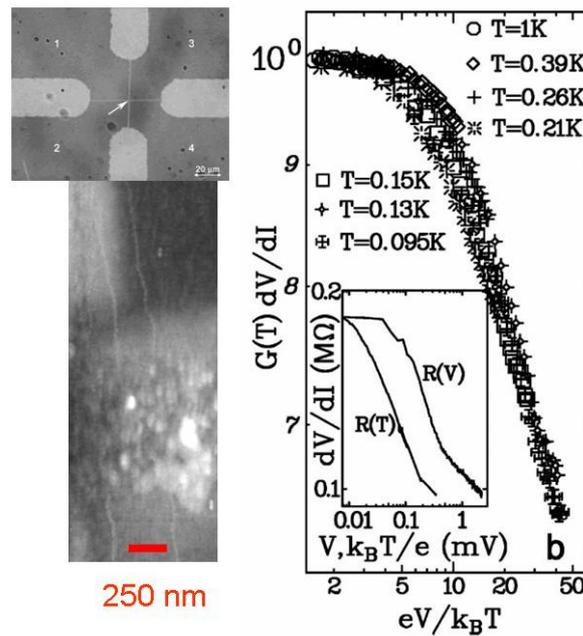


Figure 36 Propriétés de conduction d'ADN lambda peigné entre des électrodes de PtC. Panneau de gauche : Résistance en fonction de la température de trois échantillons comportant entre 2 et 40 molécules. A droite, Courbe  $V(I)$  à 1 Kelvin, au-dessus de la température critique des contacts, de l'échantillon DNA1. En bas: Conductance différentielle à 60 mK, bien en dessous de la température critique des contacts, à champ magnétique nul et à 1 Tesla. L'effet de proximité se caractérise par une chute de résistance de 20  $k\Omega$  à moins de 5  $k\Omega$  à basse température, courant nul, et champ magnétique nul.

Après réchauffement de l'expérience, nous avons testé que la résistance devenait infinie après introduction d'une DNA-se, confirmant ainsi que la conduction mesurée était due aux molécules d'ADN.

### 6.4 Propriétés de conduction entre électrodes non supraconductrices. Lien avec la hauteur de la molécule.

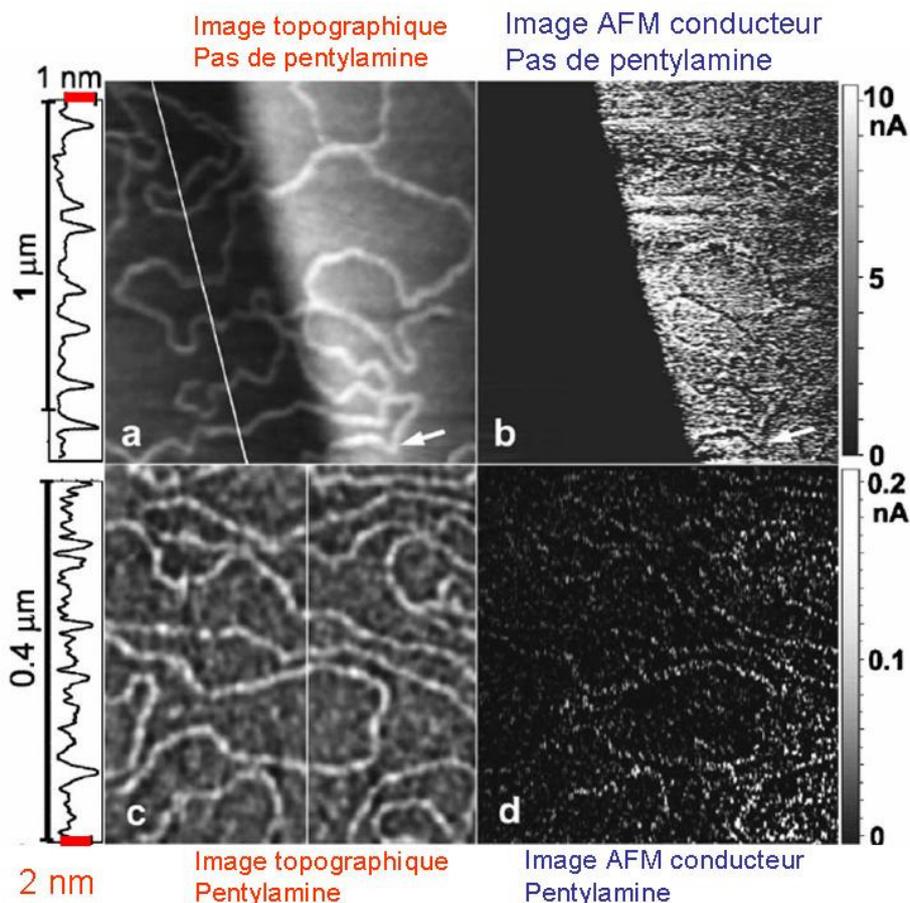
Une conductivité du même ordre a été trouvée pour des molécules d'ADN Lambda connectées à des électrodes normales en PtC (Kasumov 2004). Dans ces expériences, les variations en tension et en température de la résistance différentielle étaient similaires, en loi de puissance  $R(T) \sim T^{-0.27}$  et  $R(V) \sim V^{-0.29}$  (Figure 37). Comme pour le cas des nanotubes, ce comportement indique soit du blocage de Coulomb dynamique, soit un comportement liquide de Luttinger.



**Figure 37** Loi d'échelle pour le comportement de la résistance différentielle en fonction de la tension et de la température, image optique et AFM de molécules déposées dans la région de la fente isolante réalisée au faisceau d'ions focalisé : les molécules sont visibles de part et d'autre de la fente, mais peu dans la région isolante du fait de sa rugosité (D'après Kasumov 2004).

Enfin, une comparaison a été effectuée par D. Klinov de la hauteur de molécules déposées sur substrat avec ou sans traitement de Pentylamine, et de leurs propriétés de conduction, déterminée par la technique de l'AFM conducteur. Cette technique consiste à mesurer pour une tension donnée le courant qui circule lorsque la pointe conductrice d'un microscope à force atomique (AFM) est posée en différents points d'un échantillon. Les résultats sont présentés Figure 38 : Cette figure suggère que les molécules d'ADN sont conductrices lorsque leur hauteur est de 2 nm, ce qui correspond environ au diamètre de la double hélice. Ceci est réalisé lorsque la surface est traitée par un plasma de Pentylamine. Au contraire, sans traitement pas la pentylamine, les molécules apparaissent en noir (même pour une échelle de courant identique à l'échelle des images inférieures), et leur hauteur est inférieure au nanomètre. Ces expériences ont été réalisées par D. Klinov à température ambiante, ce qui fait qu'on ne peut pas exclure un rôle des ions dans la conduction (contrairement aux mesures à basse température). Notons que dans nos dépôts ultérieurs à Orsay et à l'IGR (avec O. Pietrement, S.

Lyonnais et E. LeCam), sur des surfaces pentylaminées, nous n'avons pas (encore ?) réussi à obtenir des molécules aussi épaisses. Nous venons toutefois tout récemment (A. Chepelianskii et A. Kasumov, 2009) d'obtenir de nouveaux échantillons conducteurs jusqu'à basse température, toujours à base d'ADN  $\lambda$  déposé sur des substrats de PtC fonctionnalisés avec de la Pentylamine par D. Klinov. Les fentes isolantes sont réalisées au FIB en mesurant la conductance durant la gravure, ce qui permet d'obtenir des fentes assez petites (100 nm), et induit de la supraconductivité dans le PtC en bord de fente par contamination au Ga. Nous avons mesuré ici encore de la supraconductivité de proximité induite dans les molécules d'ADN (expériences en cours).



**Figure 38** Images topographique et en mode AFM conducteur de deux échantillons. Images supérieures: molécules d'ADN  $\lambda$  déposées sur un substrat de Mica avec une électrode de PtC, sans plasma de Pentylamine. La hauteur des molécules est de 1 nm, on ne voit pas de conduction au niveau des molécules. Images inférieures : ADN  $\lambda$  déposé sur Mica avec une électrode de PtC (non visible), avec activation par plasma de Pentylamine. La hauteur des molécules est de 2 nm, et elles apparaissent conductrices. Mesures réalisées par D. Klinov, à température ambiante.

### 6.5 Mesures magnétiques, lien avec la forme structurale.

Des mesures magnétiques de molécules  $\lambda$  selon le degré d'hydratation ont été conduites par S. Nakamae durant son séjour post-doctoral dans le groupe (Nakamae 2005). Elle a trouvé une transition

entre un état diamagnétique lorsque l'ADN est sous forme déshydratée, correspondant à une configuration A, et un paramagnétisme pour la forme hydratée de l'ADN, majoritairement sous forme d'ADN B. La question de savoir si ce paramagnétisme pourrait être attribué à des courants orbitaux circulant dans la double hélice est ouverte, et d'autres expériences, par exemple sur des molécules courtes orientées visant à mettre en évidence une anisotropie de cet effet, sont nécessaires.

### **6.6 Mesures ac**

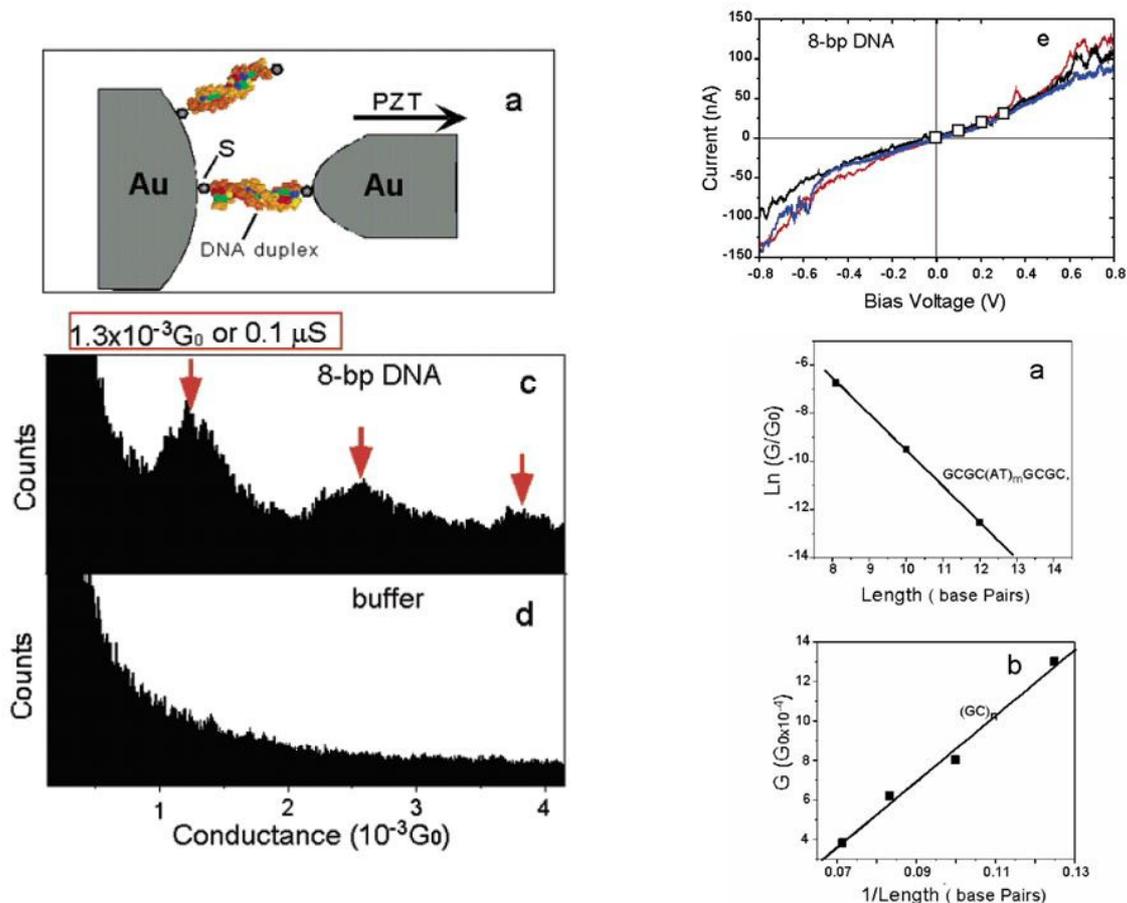
Une différente orientation est la mesure à haute fréquence des propriétés de conduction de l'ADN, à travers la mesure d'un grand nombre de molécules posées sur un résonateur haute fréquence. Ces mesures ont l'avantage qu'elles s'affranchissent de contacts, puisque les molécules ne sont couplées qu'inductivement et/ou capacitivement à un résonateur supraconducteur multimode. Le groupe, notamment B. Reulet, H. Bouchiat, et R. Deblock, ainsi qu'Y. Noat, ont l'expérience de ces résonateurs qui ont déjà été couplés à des anneaux conducteurs en métal ou gaz bidimensionnel. La géométrie annulaire a l'avantage de donner une signature par sa périodicité en champ magnétique. Ici une difficulté supplémentaire est que pour l'instant nous n'avons pas mesuré des anneaux d'ADN mais des brins.

L'expérience consiste à suivre les variations de la réponse électromagnétique du résonateur à chaque résonance en fonction de la présence ou non d'ADN, de son état d'hydratation, voire en présence ou en absence d'éclairement. La variation de fréquence de résonance est reliée à la réponse non dissipative de l'ADN, tandis que la variation du facteur de qualité est reliée à la réponse dissipative de l'ADN, donc à l'absorption et la conduction électronique. La réponse électromagnétique pourrait ainsi être déterminée pour une trentaine de fréquences entre 300 MHz et 8 GHz. Les expériences (réalisées en grande partie par M. Ferrier et A. Chepelianskii) en sont pour l'instant à un stade préliminaire. Elles montrent une diminution du facteur de qualité en présence d'ADN, mais il est pour le moment difficile de dire si cette dissipation est induite par la conduction électronique ou par la phase vitreuse de l'ADN aux concentrations utilisées.

### **6.7 Où en est la polémique?**

Pour une molécule souple et fragile comme l'ADN, dont la délocalisation électronique dépend de façon cruciale de l'empilement des paires de bases, il est aisé de comprendre qu'on puisse trouver qu'elle est isolante lorsqu'elle est déposée sur une surface. Et il existe en effet de nombreux résultats expérimentaux tendant à montrer que les molécules d'ADN sont isolantes, ou du moins semi-conductrices avec un gap électronique allant d'une fraction d'eV à plusieurs eV (Porath 2000, de Pablo 2000, Bockrath 2002). Notre but étant d'établir les conditions dans lesquelles l'ADN est conducteur, nous nous attardons plutôt sur des expériences ayant trouvé que l'ADN est conducteur, et en tirons les conclusions sur lesquelles la plupart des gens peuvent s'accorder.

Les belles expériences de Xu (Xu 2004) ont montré que l'ADN conduit sur de courtes distances (la dizaine de paires de bases, soit quelques nanomètres). Ces expériences s'inspirent des expériences de jonctions à cassure dans lesquelles on mesure la conductance d'un contact entre deux métaux au fur et à mesure de son ouverture. Ici Xu et al. mesurent la conductance en solution entre une électrode fixe et une pointe que l'on approche ou éloigne d'une surface d'or recouverte de molécules d'ADN (Figure 39). La conductance dépend du nombre de molécules qui forment le contact entre la surface et la pointe. Un histogramme des conductances mesurées pour plusieurs cycles d'approche-retrait de la pointe montre que les conductances les plus probables sont, outre la valeur nulle correspondant à l'absence de molécule accrochée, des valeurs multiples de  $1.3 \cdot 10^{-3} G_0$ , soit  $0.1 \mu S$ , soit encore une résistance de  $10 M\Omega$  pour un duplex de 8 paires de bases (Figure 39 c). Les expériences ont aussi trouvé une différence entre les brins GC et les brins AT : la conductance décroît linéairement avec la longueur pour les brins GC, et exponentiellement pour les brins AT. Notons aussi que la résistance mesurée comprend la résistance des deux contacts molécule fonctionnalisée -électrode, en l'occurrence la fonctionnalisation est une molécule thiolée à chaque extrémité du double brin, ce qui fait que la conductance des molécules elles-mêmes est en réalité bien supérieure : La résistance d'un thiol dépend à la fois de la longueur de la chaîne carbonée, et du travail de sortie des électrodes. Beebe et al (Beebe 2002) ont montré que la résistance d'alcane thiols entre des électrodes d'Au variait entre  $100 k\Omega$  et la centaine de  $G\Omega$  lorsque le nombre de groupements Méthylènes variait de 1 à 12. Ces auteurs ont aussi montré que la résistance de contact (c'est-à-dire pour une longueur d'alcane extrapolée à zéro) de jonctions métal/alcane thiol/métal dépendait du métal, et valait  $1 k\Omega$  pour le Pt et  $100 k\Omega$  pour l'Au, le Pd ou l'Ag.



**Figure 39 (d'après Xu 2004) : Statistique de la conduction de doubles brins comportant 8 paires de base. La mesure est faite en solution, à température ambiante, en étirant un contact. L'histogramme des conductances est piqué autour de multiples de  $1.3 \cdot 10^{-3} G_0$ . En outre les caractéristiques  $I(V)$  ne présentent pas de gap. Enfin, la conductance décroît linéairement avec la longueur pour les brins GC, et exponentiellement pour les brins AT.**

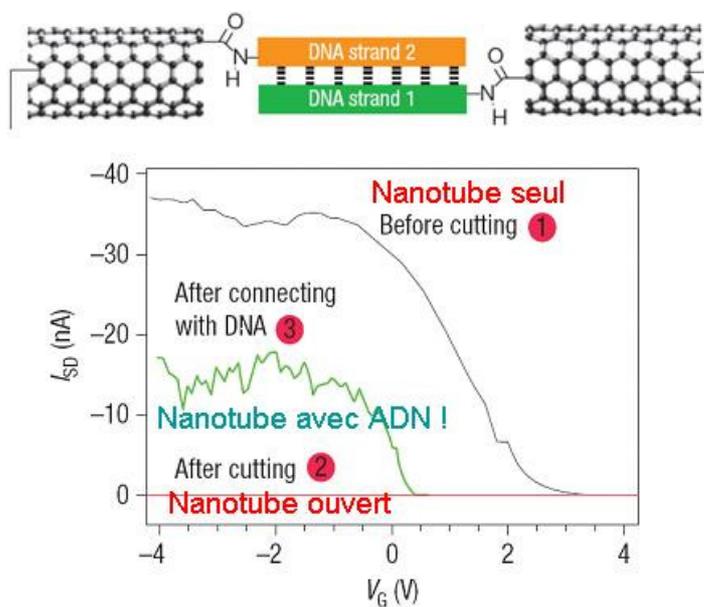
Soghomonian et collaborateurs (Soghomonian 2004) ont comparé la conduction d'un grand nombre de molécules d'ADN Lambda accrochées à des électrodes de Cr/Au distantes de  $8 \mu\text{m}$  (et de  $50 \mu\text{m}$  de large), soit 24 000 paires de bases (!), qu'ils ont créées avec une coupure et puis ont ensuite réparées. L'ADN réparé conduit sur  $8 \mu\text{m}$  de distances, de façon reproductible, et sans gap. La conductivité déduite de l'expérience est de  $3 \cdot 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ , ce qui correspond tout de même à une résistance de  $10 \text{ G}\Omega$  pour une molécule de  $10 \text{ nm}$  de long. D'autres résultats (Scheer 2008, Tuukkanen 2005) trouvent aussi des résistances de l'ordre du  $\text{M}\Omega$  au  $\text{G}\Omega$ , et trouvent que cette conduction dépend de l'état d'hydratation.

Enfin, des résultats spectaculaires ont été obtenus tout récemment par Barton et Guo, dans une expérience où biologie, chimie et transport sont remarquablement maîtrisés. Le principe de l'expérience est d'insérer un duplex d'ADN (de  $6 \text{ nm}$  de long) au milieu d'un nanotube de carbone sectionné, dont les propriétés électroniques ont été mesurées au préalable. Le résultat est que dans 10 cas sur 370 (!), l'ensemble nanotube/ADN/nanotube conduit le courant. La résistance estimée est de  $0.1$  à  $5 \text{ M}\Omega$ , et comprend les liaisons covalentes amines aux extrémités de l'ADN. La résistance

intrinsèque de l'ADN est donc inférieure. Pour comparaison, la résistivité d'un cylindre de graphite de dimensions identiques devrait être de l'ordre du  $M\Omega$  (Dresselhaus Carbone...).

De plus, en attachant de manière covalente un seul brin aux deux extrémités des nanotubes, l'effet de la séquence du brin complémentaire sur la conduction a pu être caractérisé. Les auteurs trouvent qu'un seul mésappariement suffit à augmenter la résistance de l'ensemble d'un facteur 300, ce qui indique que potentiellement la mesure de la résistance permet de caractériser une séquence à la base près. D'autre part, les auteurs trouvent que les monobrans conduisent aussi, mais beaucoup moins, et sont bien moins stables.

Enfin, des réactions avec des enzymes sélectives démontrent que les duplexes d'ADN conducteurs ainsi insérés ont une conformation native.



**Figure 40** Caractéristique courant en fonction de la tension de grille, pour une tension source drain de 50 mV de l'échantillon, à trois stades de l'expérience: 1, Nanotube avant sectionnement ; 2, nanotube sectionné (pas de conduction) ; 3, ensemble nanotube + duplex d'ADN fixé au nanotube par des liaisons covalentes amines : le caractère semi-conducteur du tube est retrouvé, et la résistance de l'ensemble n'a été divisée que par un facteur 2 ! La tension source-drain est de 50 mV. D'après Barton 2008.

## 6.8 Conclusion et perspectives

Les quelques résultats présentés montrent que dans certaines conditions, l'ADN peut conduire sur des distances de plusieurs nanomètres, de façon ohmique (i.e. sans gap), avec une conductivité supérieure à  $10^4 \Omega^{-1}m^{-1}$ , ce qui correspond à moins que 10 k $\Omega$  par paire de base. Pour mémoire, la conductivité d'un fil de cuivre de section  $\pi 10^{-8} m$  comme l'ADN serait de  $10^6 \Omega^{-1}m^{-1}$ , soit seulement 100 fois plus. La clé est de trouver les bonnes conditions de dépôt, de contact, etc..., et qui soient de plus reproductibles. Outre l'enjeu concernant les applications, l'enjeu fondamental est important.

Par exemple, la structure hélicoïdale de l'ADN, comme celle des nanotubes, peut donner lieu à des effets intéressants. de Martino et Egger suggèrent que l'hélicité d'un conducteur unidimensionnel permet de déterminer l'intensité des interactions entre électrons, en mesurant le (faible) courant pair en tension et impair en champ, dans des échantillons dont la symétrie spatiale est brisée, par exemple par la présence de deux impuretés. Leur calcul, appliqué aux nanotubes de carbone, devrait être valable pour les molécules d'ADN.

D'autre part, dans le cas particulier d'anneaux d'ADN, la détection de courants permanents pourrait s'effectuer sur un ensemble d'anneaux identiques à la base près, donc à l'électron près en principe. Le signal serait donc multiplié par le nombre de molécules d'ADN, et ne serait pas une moyenne d'ensemble, contrairement aux expériences sur les anneaux métalliques ou semi-conducteurs. L'intérêt est fondamental puisque l'effet des interactions électroniques sur les courants permanents n'est pas encore complètement compris et qu'ils n'ont encore jamais été mesurés dans un système 1D présentant de fortes interactions.

#### Essais avec des molécules G4

Afin de nous affranchir du désordre dû à des séquences de bases aléatoires nous utilisons aussi des molécules de G4 qui ne présentent que des quartets de G (c'est-à-dire un assemblage de 4 guanines), qui sont plus favorables au transport électronique. Ces molécules ne mesurent pour l'instant que quelques nanomètres et doivent être insérées dans des nanointerstices. Nos essais préliminaires ont montré que les molécules n'étaient pas facilement piégées dans un gap, ce qui imposerait alors de faire des essais de piégeage avec des tétramères fonctionnalisés, ou bien dans un champ électrique oscillant (diélectrophorèse).

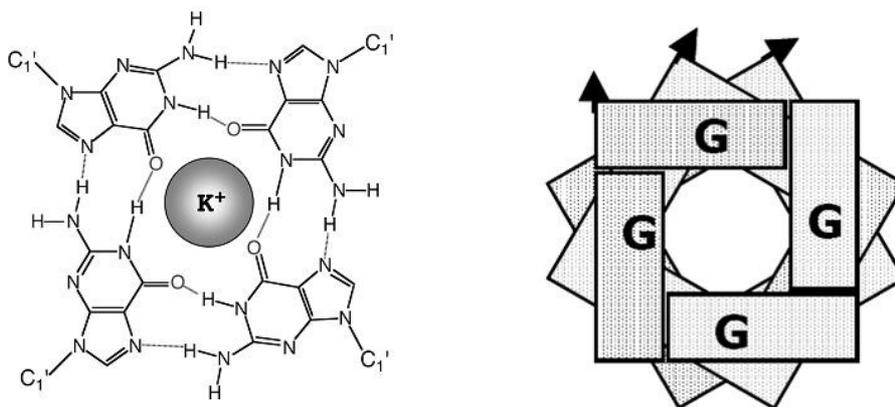


Figure 41 D'après Gellert 1962 et Calzolari 2001. A gauche, structure d'un quartet de G. A droite, quadruplex vu le long de la chaîne.

## 6- Transport à travers des molécules d'ADN

Nous réalisons également des essais avec des brins plus longs mais de structure plus enchevêtrée (collaboration O. Piétrement et S. Lyonnais, voir Lyonnais 2008).

## 7 Transport à travers un ou plusieurs plans de graphène.

La recherche sur le graphène, un plan unique d'atomes de carbone, a connu une envolée récente (Novoselov 2004, Geim 2007, Katsnelson 2007). L'engouement est à la fois théorique et expérimental. En effet, l'arrangement hexagonal des atomes du plan graphitique conduit à une relation de dispersion linéaire. Alors qu'une relation de dispersion quadratique confère une masse aux porteurs, la relation linéaire leur donne un caractère relativiste : leur masse est nulle et leur vitesse est la vitesse de Fermi, de l'ordre d'un centième de la vitesse de la lumière (identique à celle des métaux). C'est une situation presque unique en matière condensée. La structure de bande du graphène comporte deux cônes inversés en chacun des six points de la surface de Fermi (deux points inéquivalents, dit points de Dirac) La symétrie parfaite électron-trou à basse énergie qui en découle est une autre particularité du graphène. Grâce à la faible densité électronique, il est possible de doper le graphène avec une électrode électrostatique, et de passer d'un régime de porteurs de type trou à un régime de porteurs de type électron.

Les conséquences de cette structure de bande unique sont multiples, en particulier l'effet Hall quantique dit relativiste pour des monocouches, le paradoxe de Klein qui devrait conduire à des directions de propagation où la transmission à travers une barrière de potentiel est parfaite. Des bicouches ont aussi leur effet Hall quantique propre, et une structure de bande sans gap mais parabolique. Du côté de la supraconductivité de proximité, la structure de bande particulière devrait théoriquement conduire, à dopage nul, à un nouveau mécanisme de réflexion d'Andreev, non plus rétro-diffusé, mais spéculaire (Beenakker 2006). J'ai représenté sur la Figure 42 et la Figure 43 les deux types de réflexion d'Andreev selon le degré de dopage. Les conséquences en sont multiples, tant pour le monocouche (Beenakker, Akhmerov 2007, Titov 2006) que pour le bicouche (Ludwig 2007). Enfin, la région proche du demi-remplissage est particulièrement intéressante puisque dans cette région le vecteur d'onde est pratiquement nul, donc la longueur d'onde de Fermi presque infinie, de sorte que la condition  $k_{F|e} > 1$ , qui correspond à un régime de transport semi-classique, n'est plus réalisée ! On devrait donc pouvoir déceler dans cette région des manifestations quantiques nouvelles du transport.

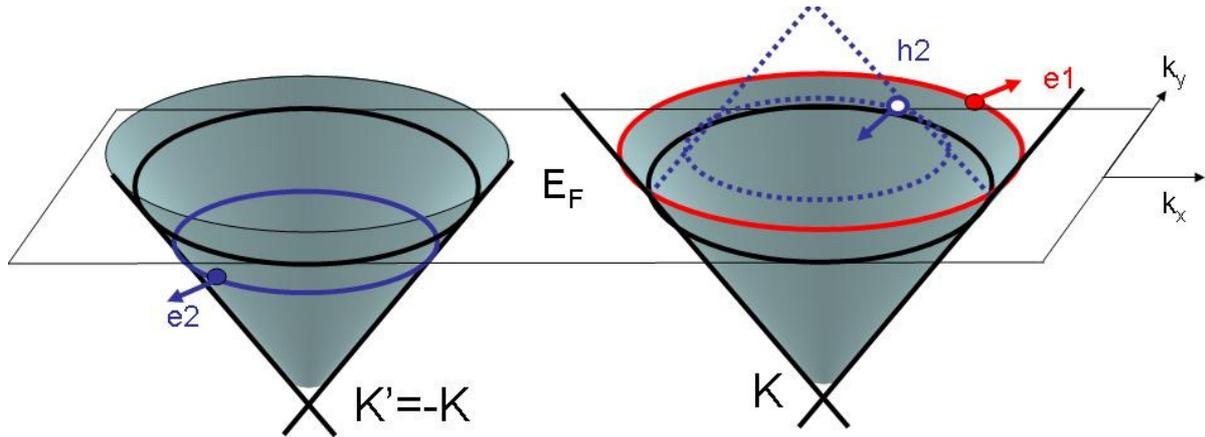


Figure 42 Réflexion d'Andreev habituelle dans le graphène, à fort dopage. Le supraconducteur, à droite, n'est pas représenté. Les points indiquent les positions dans l'espace des vecteurs d'onde  $k$ , et les flèches les vitesses de groupe. La vitesse de groupe d'un électron, comme celle d'un trou, pointe dans la direction des énergies croissantes. Un électron  $e_1$  de vitesse de groupe  $v_x$  vers la droite s'allie avec un électron  $e_2$  pratiquement conjugué par renversement du sens du temps, donc dans la vallée  $K'$ , de vitesse de groupe  $v_x$  vers la gauche, ou de façon équivalente est réfléchi en un trou  $h_2$  de vitesse de groupe  $v_x$  vers la gauche. Comme le moment  $k_y$  doit être conservé dans la réflexion, la vitesse de groupe  $v_y$  est inversée dans cette réflexion d'Andreev.

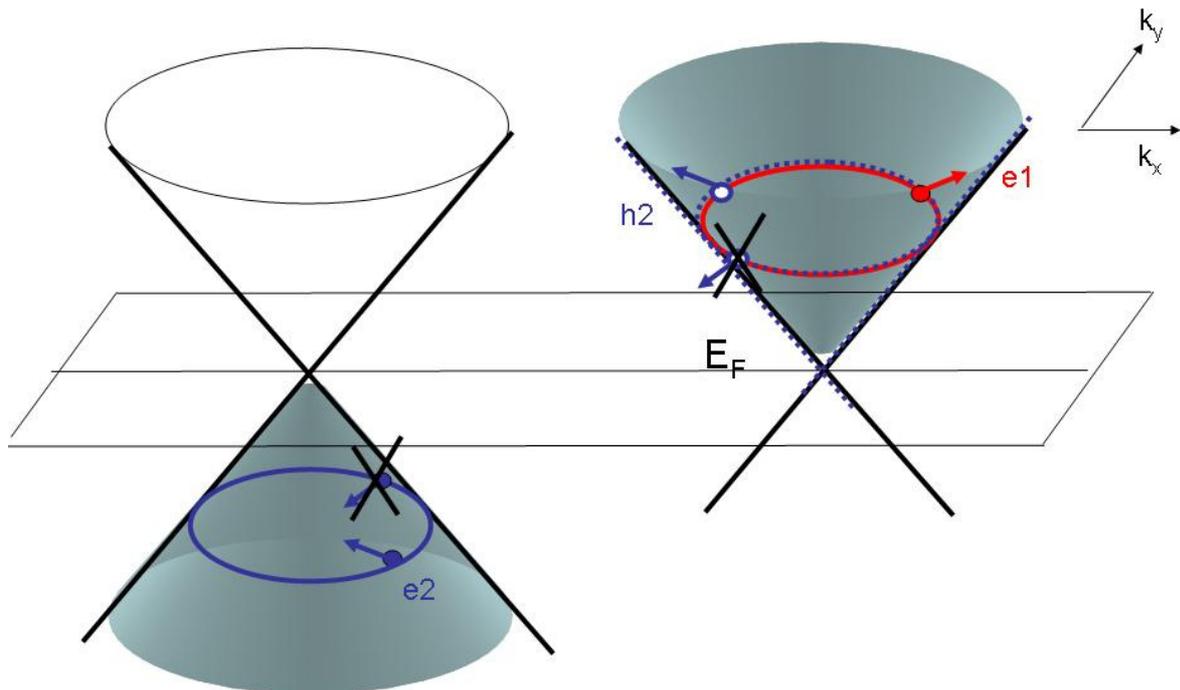


Figure 43 Réflexion d'Andreev spéculaire à dopage nul (demi remplissage). Le supraconducteur, à droite, n'est pas représenté. Un électron  $e_1$  de vitesse de groupe  $v_x$  vers la droite s'allie avec un électron  $e_2$  de vitesse de groupe  $v_x$  vers la gauche, ou de façon équivalente est réfléchi en un trou  $h_2$  de vitesse de groupe  $v_x$  vers la gauche. Comme le vecteur  $k_y$  doit être conservé dans cette réflexion d'Andreev, seul le trou  $h_2$  avec le même  $v_y$  que  $e_1$  est autorisé. Ceci donne le nom de spéculaire à cette réflexion. La différence entre les deux cas (rétro réflexion ou réflexion spéculaire) provient du fait que la vitesse de groupe d'un électron, comme celle d'un trou, pointe dans la direction des énergies croissantes, de telle sorte que les vitesses de groupe dans la bande de conduction (cône supérieur) pointent vers l'extérieur des cônes, alors que celles de la bande de valence (cône inférieur) pointent vers l'intérieur du cône.

## 7- Transport à travers un ou plusieurs plans de graphène.

Les calculs théoriques traitent souvent une couche de graphène avec des conditions aux bords bien définies, alors qu'en réalité les bords des échantillons réels ne sont pas les axes cristallins (zigzag ou armchairs). L'effet du désordre (chargé, non chargé) et des interactions (à courte ou longue portée) est encore à l'étude, tant du côté théorique qu'expérimental. La compréhension de la dépendance de la résistivité en fonction du dopage (tension sur l'électrode de grille) n'est pas encore totale en dehors du régime balistique.

Il est donc encore trop tôt pour savoir si le graphène détrônera les gaz bidimensionnels d'électrons formés à partir d'hétérojonctions (AsGa par exemple). Nous nous intéressons plutôt aux propriétés particulières conférées par la structure de bande originale de ce composé : alors que la masse effective des porteurs dans une hétérojonction est constante, cette masse effective est nulle dans le graphène. La vitesse des porteurs dans une hétérojonction dépend du dopage car la structure de bande est parabolique, tandis que dans le graphène la vitesse des électrons est constante. Une autre différence est que dans le graphène on peut contrôler avec la tension de la grille si les porteurs sont des électrons ou des trous.

Du côté expérimental, les signatures spectaculaires de la structure de bande « relativiste » du graphène abondent depuis les trois dernières années, en particulier en ce qui concerne l'effet Hall quantique (Novoselov 2004, Geim 2007, Kastnelson 2007).

La supraconductivité de proximité a également été observée dans le graphène sous la forme d'un effet Josephson (Heersche 2007, Andrei 2008) modulable par la tension de grille, ainsi que des réflexions d'Andreev multiples (Shailos 2007). Les échantillons étaient dans le régime diffusif, et le dopage non uniforme empêchait probablement d'atteindre la région dopage < gap supraconducteur nécessaire à la rétro diffusion spéculaire d'Andreev.

### **7.1 Fabrication d'échantillons**

Il existe actuellement deux techniques de fabrication du graphène.

La première, dite de croissance épitaxiale, inventée par W. deHeer et C. Berger, consiste à faire croître à haute température à partir d'un substrat de carbure de Silicium des couches de graphène. La face du substrat détermine la vitesse de croissance des couches de graphène. Le côté avec plusieurs couches en comporte une dont le dopage est bien supérieur, et qui comporte plusieurs des propriétés électroniques du graphène. Cette technique est propice aux mesures de photo émission par exemple, mais est pour l'instant incompatible avec l'incorporation d'une grille électrostatique.

La deuxième technique, plus artisanale, est aussi la plus répandue. Il s'agit simplement de cliver du graphite un grand nombre de fois à l'aide d'un simple scotch (qui ne laisse pas de résidus), et de plaquer le scotch sur un substrat de silicium dopé, recouvert d'une couche d'oxyde. Le principe est que dans de rares cas (quelques cas sur un centimètre carré) une couche de graphène adhère au substrat et se détache des autres plans de graphite, qui restent sur le scotch. Les morceaux n'ont donc pas un

## 7- Transport à travers un ou plusieurs plans de graphène.

contour fixe. Il arrive parfois qu'on voit des bords aux contours formant un angle de 30 degrés, mais en général ce n'est pas le cas.

La recherche des rares flocons de graphène déposés sur le substrat se fait au microscope optique. Le contraste optique dépend en effet du nombre de couches de graphène, ainsi que de l'épaisseur d'oxyde de silicium au-dessus du silicium dopé. De bons contrastes sont obtenus avec une épaisseur d'oxyde (obtenu par croissance thermique) de 300 nm. La microscopie Raman permet d'identifier avec certitude la monocouche de graphène, ainsi que la bicouche, voire la tricouche (collaboration Y. Gallais, M. Cazayous, A. Sacuto). La détermination précise du nombre de couches est plus difficile au-delà.

Enfin, il semble que la taille des plans de graphène obtenus dépende de l'état de cristallisation du graphite initial, ainsi que de la propreté de la surface du substrat. Ainsi, les morceaux de graphène qu'obtient le groupe de A. Geim à Manchester ont plusieurs centaines de microns de diamètre, plus que dix fois plus étendus que les bouts de graphène déposés par les autres groupes avec la même méthode. La mine de charbon d'où provient le graphite (Corée du Nord, Madagascar, Inde...) a visiblement son importance, ainsi que l'endroit précis dans la mine ! Mais au final le graphène au sein du circuit de mesure n'aura que quelques microns, donc la taille du morceau de graphène déposé n'a pas tant d'importance.

### **7.2 Graphène suspendu**

(A. Kasumov, post-doctorat d'A. Shailos, M. Monteverde, thèse A. Chepelianskii, C. Ojeda)

Des expériences préliminaires ont été réalisées sur un feuillet de graphite comprenant une trentaine de couches suspendues sur des électrodes de part et d'autre d'une fente réalisée dans une membrane de nitrure de silicium. En appliquant des radiofréquences le mode fondamental d'excitation mécanique a pu être détecté par mesure de conductance différentielle en régime tunnel. Une série de pics périodiques observés dans la résistance différentielle, absents dans le graphite massif, sont vraisemblablement dus à des modes de phonons particuliers en fort couplage avec les électrons (Chepelianskii 2009). Il reste à explorer la dépendance de l'effet en fonction du nombre de couches et en champ magnétique sachant que l'exfoliation du graphène suspendu pose un problème technique délicat.

La direction suivie actuellement est celle de la gravure du substrat une fois le graphène connecté aux électrodes (technique initiée par Kim et al.). L'intérêt pratique de la suspension des échantillons est qu'elle permet l'amélioration de leur qualité grâce à un recuit par passage de courant électrique. En effet, la température de l'échantillon est telle que les impuretés se désorbent et le libre parcours moyen augmente considérablement. L'homogénéité du dopage augmente, grâce à la diminution du nombre de

poches dopées localement. Il reste bien sûr à contrôler que le recuit par courant n'induit pas d'électromigration de molécules des contacts...

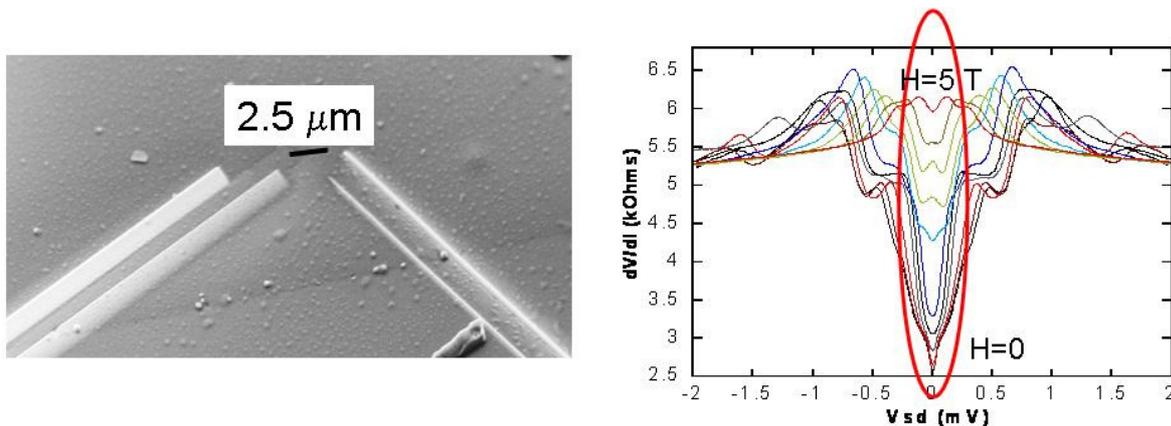
### 7.3 Effet de proximité dans le graphène

(A. Shailos, M. Monteverde, C. Ojeda, M. Ferrier)

#### 7.3.1 Multicouche connectée à des électrodes de tungstène

Nous avons connecté une multicouche comportant moins de 7 couches de graphène à des électrodes supraconductrices fabriquées à Thales par décomposition d'un gaz organométallique de tungstène sous faisceau d'ions focalisé. De façon reproductible des électrodes de tungstène dopées au gallium et carbone, qu'elles soient fabriquées à Thalès (Coll. C. Collet et W. Nativel) ou plus récemment au CSNSM (A. Kasumov, F. Fortuna, S. Collin, O. Plantevin), deviennent supraconductrices entre 4K et 5K et surtout possèdent un champ critique atteignant 10 Teslas ou plus à très basse température (voir Annexe 1).

Les mesures de transport non linéaire à très basse température ont permis l'observation de réflexions d'Andreev multiples. Toutefois un courant Josephson n'a pas été observé, probablement à cause de l'espacement trop important entre les électrodes supraconductrices (2 microns, sans doute bien plus que la longueur de cohérence de phase dans la multicouche). Un comportement complexe en champ magnétique de la conductance est visible à tension nulle : la conductance oscille entre un maximum local et un minimum local en fonction du champ, avec une périodicité de l'ordre de quelques Tesla. Ce comportement rappelle celui des gaz 2D en champ magnétique (Eroms 2007). Il pourrait correspondre aux interférences d'orbites cyclotrons parcourues par des électrons et des trous générées à l'interface graphène /supraconducteur lors des réflexions d'Andreev.



**Figure 44** Effet de proximité incomplet dans une multicouche de graphène (moins de 7 couches). La résistance à tension nulle oscille entre un minimum local et un maximum local, avec une périodicité de quelques Teslas. Les pics de résistance à tension finie, variant avec le champ magnétique, sont attribués à des réflexions d'Andreev multiples (d'après Shailos 2007).

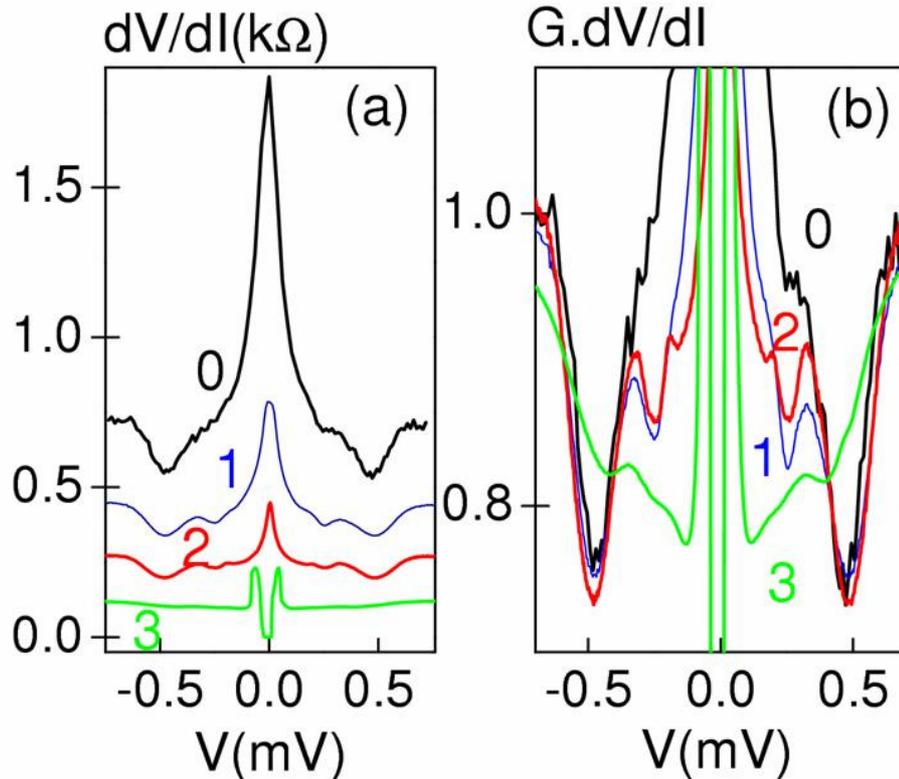
### **7.3.2 Effet de proximité modifié par recuit (thèse C. Ojeda)**

Plus récemment, nous avons modifié l'effet de proximité induit dans une monocouche de graphène par des électrodes supraconductrices en Pt/Ta distantes de 400 nm. En effet (Figure 45), à basse température nous avons initialement obtenu des résultats similaires à ceux présentés précédemment : des réflexions d'Andreev multiples, traduisant l'existence d'une interface imparfaite.

Mais nous avons ensuite recuit l'échantillon, comme initié par A. Bachtold (Bachtold 2007), en faisant passer un fort courant dans l'échantillon : jusqu'à 10 mA pendant quelques minutes. Après ce « recuit » par du courant, l'effet de proximité a été complet : un supercourant de plusieurs centaines de nanoampères parcourait l'échantillon.

Il est difficile de savoir si l'effet du recuit a été de nettoyer l'échantillon, en faisant diffuser les impuretés et en le rendant moins diffusif, ou d'améliorer la qualité des contacts, en faisant diffuser les oxydes à l'interface, ou bien encore si l'effet a été d'augmenter fortement le dopage du graphène en faisant diffuser des atomes des électrodes sur le graphène.

La figure d'interférence du courant critique en fonction du champ magnétique, qui a pour période d'oscillation un quantum de flux à travers la surface du graphène, est en tout cas une preuve que c'est bien le graphène qui transporte le supercourant, et pas un chemin de conduction métallique créé par la diffusion de particules de métal supraconducteur générées lors du recuit.



**Figure 45** Amélioration de l'effet de proximité dans une monocouche de graphène par un recuit par un courant : la résistance différentielle à tension nulle, maximale avant recuit, devient nulle après le recuit numéro 3. Le panneau (b) présente la résistance normalisée, pour comparer les réflexions multiples d'Andreev en fonction du recuit. Les creux de résistance à des sous-multiples de 2 fois le gap supraconducteur des électrodes, correspondant aux réflexions multiples d'Andreev, deviennent plus visibles avec le recuit (courbes 1 et 2), puis deviennent moins visibles lorsque l'interface graphène/supraconducteur est presque parfaite (transmission proche de 1, courbe 3). D'après Ojeda 2009.

## 7.4 Perspectives

Le travail principal est l'amélioration de la qualité du graphène avec le but d'atteindre un régime balistique mais surtout une homogénéité de dopage la plus grande possible. Pour cela, il est sans doute nécessaire de suspendre le graphène.

La physique à explorer est celle de l'effet Hall et la supraconductivité, avec peut-être la possibilité d'aller plus loin que ce qui a été fait avec les gaz 2D des hétérojonctions ; la supraconductivité et les modes de vibration ; voire les jonctions p/n et la comparaison avec les systèmes NS (voir chapitre projets). Enfin, la limite du régime quantique, près du point de Dirac, lorsque la condition  $k_F l_c > 1$  de transport semi-classique n'est pas vérifiée (voir chapitre projets).

La possibilité de générer une supraconductivité de proximité sur des grandes distances dans le graphène en réalisant un réseau de nanoplots supraconducteurs faiblement dilués a été aussi suggérée, ceci en raison de sa faible densité électrique (Feigelman 2008). Selon l'arrangement des nanoplots, il

## 7- Transport à travers un ou plusieurs plans de graphène.

est possible de choisir le type de supraconductivité 2D à réaliser: choix du degré de frustration du couplage Josephson par exemple, ainsi que de contrôler la transition supraconducteur/isolant.

## **8 Supraconductivité induite et intrinsèque dans les nanotubes de carbone**

(d'après un article paru dans Images de la Physique, 2004)

### ***8.1 Les nanotubes de carbone, des fils moléculaires conducteurs***

Nous avons vu que les conditions aux limites des échantillons de graphène n'étaient pas bien déterminées, puisque le graphène obtenu ressemble souvent à des feuilles déchirées.

Les nanotubes de carbone, au contraire, peuvent être vus comme des feuilles de graphène repliées sur elles-même de façon parfaite, sans raccord : ce sont des cylindres parfaits. Les conditions aux limites sont parfaitement définies et peuvent être caractérisées par le vecteur repliement de la feuille de graphène.

La direction de repliement (hélicité) et le diamètre du tube déterminent les conditions de quantification du vecteur d'onde transverse des fonctions d'ondes du nanotube. La structure de bande des nanotubes de carbone se déduit donc de celle du graphène en coupant celle-ci par une série de plans parallèles. On peut montrer que pour deux tiers des repliements possibles, les vecteurs d'onde quantifiés ne passent pas par les points de Dirac de la structure de bande du graphène. Le nanotube est alors semi-conducteur avec une bande d'énergie interdite de l'ordre de l'électronvolt pour un diamètre de l'ordre du nanomètre. Dans un tiers des cas en revanche, le vecteur d'onde quantifié se trouve au point de Dirac. Le nanotube est alors métallique avec seulement deux états électroniques au niveau de Fermi. A ces deux états correspondent deux modes ou canaux de conduction, se propageant dans la même direction, ce qui fait de ces nanotubes métalliques un système modèle pour l'étude du transport électronique à une dimension. Or un conducteur unidimensionnel est un objet rare car la présence de désordre peut bloquer le transport des électrons, l'obstacle ne pouvant être contourné comme dans un système à deux ou trois dimensions. Par ailleurs, il a été montré qu'une chaîne conductrice d'atomes minimise son énergie en développant une distorsion structurale périodique qui conduit à un état isolant (c'est la transition de Peierls). Ces phénomènes n'existent pas dans les nanotubes de carbone qui par leur qualité cristalline, leur grande rigidité et leur faible densité en électrons de conduction constituent un des rares fils moléculaires conducteurs.

On s'attend toutefois à ce que la répulsion coulombienne entre les électrons du tube modifie leur conduction à basse température. En effet alors que dans un conducteur bi ou tri dimensionnel, les porteurs du courant sont des quasi-particules, similaires aux électrons mais n'interagissant que faiblement entre elles car l'interaction coulombienne est efficacement écrantée, il en va tout autrement dans un conducteur unidimensionnel, dans lequel les interactions électroniques sont si importantes que la notion de particule individuelle perd son sens. L'état fondamental est fortement corrélé et ne peut pas être décrit en termes de quasi-particules. Cet état électronique corrélé d'un conducteur unidimensionnel s'appelle liquide de Luttinger. Les excitations collectives de basse énergie rappellent

## 8- Supraconductivité induite et intrinsèque dans les nanotubes de carbone

les ondes acoustiques sur une corde. Les modes d'excitation transportant la charge sont distincts de ceux transportant le spin. L'absence d'excitation de type particule se traduit par une densité d'états à une particule qui s'annule à basse énergie. Ainsi, faute d'états, il sera difficile d'injecter un électron dans un liquide de Luttinger : la résistance tunnel d'une jonction entre un métal normal et un nanotube de carbone devrait diverger à basse énergie et basse température, révélant la difficulté de convertir un électron en une excitation collective de charge de grande longueur d'onde.

Plusieurs expériences réalisées sur des tubes en contact tunnel avec les électrodes révèlent bien une augmentation en loi de puissance de la résistance au fur et à mesure que la température décroît. Ces expériences tendent à montrer que la composante répulsive des interactions électroniques est dominante et qu'à basse énergie un nanotube de carbone connecté par contact tunnel est isolant. En revanche il est difficile d'attribuer cette loi de puissance à un comportement de type liquide de Luttinger plutôt qu'à du blocage de Coulomb dynamique, car les exposants attendus sont semblables.

A basse température et énergie le nanotube de carbone ainsi connecté est isolant, à cause du blocage de Coulomb : Transférer un électron d'une électrode vers un nanotube coûte une énergie  $e^2/C$ , où  $C$  est la capacité entre le tube et l'électrode. Lorsque cette énergie devient supérieure à l'énergie thermique  $k_B T$  le transfert d'électrons est bloqué (blocage de Coulomb) tant que la tension aux bornes du tube reste inférieure à  $e/C$ . L'analyse du blocage de Coulomb sur les nanotubes fournit des informations intéressantes sur le spectre des états électroniques dans le tube. Mais le blocage de Coulomb rend difficile l'étude des propriétés de conduction.

Au contraire, les nanotubes fabriqués à Orsay sont en très bon contact avec les électrodes, grâce à la technique de nanosoudure inventée par Alik Kasumov : Un nanotube initialement sur une grille de microscope électronique est déposé par impulsion laser sur des contacts préparés de part et d'autre d'une fente réalisée dans une membrane suspendue de nitrure de silicium. L'impulsion laser provoque simultanément la chute du nanotube et la fusion locale des contacts métalliques, réalisant une nanosoudure entre le nanotube et les contacts. On obtient ainsi un échantillon suspendu qui peut être caractérisé en microscopie électronique en transmission.

Des expériences sur des échantillons ainsi contactés nous ont permis d'explorer jusqu'à très basse température le transport électronique dans des faisceaux de quelques dizaines à centaines de nanotubes mono-parois, ainsi que dans des tubes individuels. Nous avons obtenu des échantillons dont la résistance est basse, et ne varie que peu en température. Les courbes courant tension sont linéaires jusqu'à 1 K, indiquant que les échantillons sont métalliques jusqu'à cette température.

### ***8.2 Supraconductivité induite dans les nanotubes de carbone individuels***

La supraconductivité induite par effet de proximité avait été observée dans le groupe avant mon arrivée (Kasumov 1999). Ses principales caractéristiques étaient : (i) L'effet de proximité dans des nanotubes suspendus ; (ii) La première observation de supercourants à travers les nanotubes ; (iii) Des

## 8- Supraconductivité induite et intrinsèque dans les nanotubes de carbone

supercourants aussi bien dans les tubes uniques que dans des faisceaux de nanotubes ; (iv) Enfin, une valeur élevée du courant critique (plusieurs centaines de nanoAmpères).

D'autres groupes ont bien plus tard aussi mesuré des supercourants, mais avec des courants critiques au moins dix fois plus faibles (Jarillo-Herrero 2006, Cleuziou 2006, Tsuneta 2007, Pallecchi 2008, Liu 2009). Peut-être le caractère suspendu des tubes explique-t-il cette différence, ainsi que l'absence de grille conductrice proche du tube.

Certains aspects de l'effet de proximité dans les nanotubes suggèrent que ceux-ci sont intrinsèquement supraconducteurs : D'une part, la courbe courant-tension d'un nanotube sur contacts supraconducteurs présente une série de sauts hystérétiques. Ces sauts, caractéristiques de fils supraconducteurs unidimensionnels, ne sont jamais observés en situation de supraconductivité de proximité et suggèrent la présence de fluctuations supraconductrices même dans un nanotube unique. D'autre part, la valeur du supercourant est trop élevée : On trouve des produits  $R_N I_c$  parfois dix fois plus élevés que les valeurs prédites par la théorie SNS, en jonction courte comme en jonction longue, cf Tableau 1 (Kasumov 2003)! Ces deux particularités suggèrent que les nanotubes eux-mêmes seraient supraconducteurs.

Les vibrations mécaniques ont été détectées grâce à l'effet de proximité, qui donne une forte dépendance à la résistance d'un nanotube : en effet, la vibration détruit la cohérence de phase des nanotubes et par conséquent l'effet de proximité. La résistance du tube passe alors de zéro à sa valeur normale (Reulet 2000).

Depuis, dans notre groupe, R. Deblock et A. Eichler ont mesuré des nanotubes (sur substrat de Si dopé) connectés à des électrodes supraconductrices, dans un régime de couplage intermédiaire correspondant à l'effet Kondo. Le supercourant, assez faible (de l'ordre du nA), est fortement modulé par l'électrode de grille (Eichler 2009). La reprise de contacts à l'aide du FIB a aussi donné lieu à des supercourants.

Enfin, il a été suggéré que les courants critiques élevés mesurés pourraient être une conséquence de la nature 1D liquide de Luttinger des nanotubes de carbone (Affleck 2000, Gonzalez 2001 dans le cas d'interactions attractives), bien qu'initialement d'autres théories n'aient prédit aucune modification dans une jonction S/liquide de Luttinger/S (Maslov 1996, Fazio 1995 et 1996).

### **8.3 Les nanotubes de carbone, plus petits fils supraconducteurs ?**

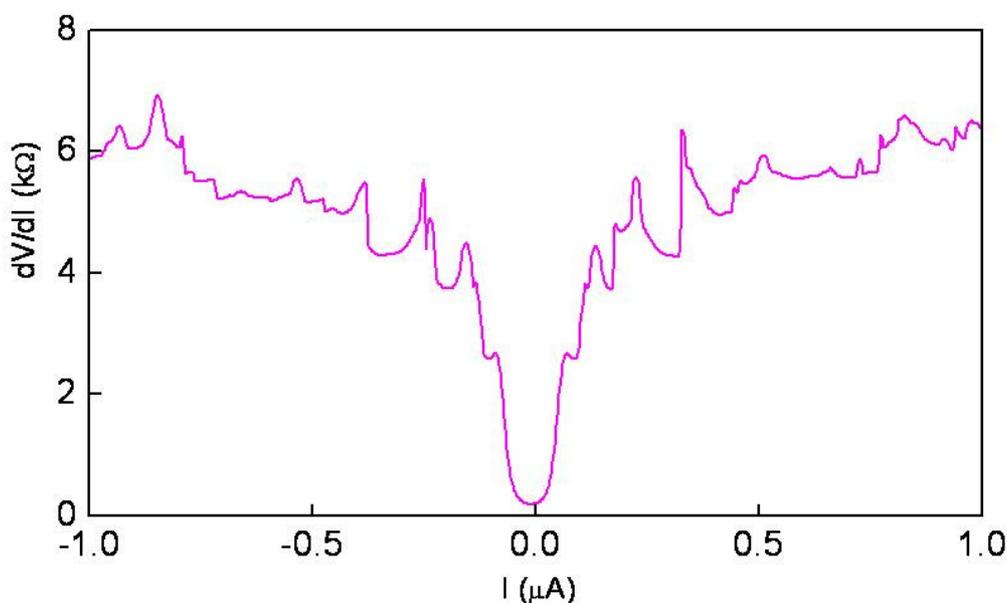
Pour tester la possibilité de supraconductivité intrinsèque des nanotubes, nous avons connecté des nanotubes à des électrodes non supraconductrices. Nous avons alors eu la surprise d'observer que les nanotubes en faisceaux de quelques dizaines ou centaines de tubes deviennent supraconducteurs en dessous de 0.3 K. C'est ce que l'on voit Figure 47 où la résistance d'un faisceau en fonction de la température présente une chute importante sur un domaine relativement large en température. Cette

## 8- Supraconductivité induite et intrinsèque dans les nanotubes de carbone

chute de résistance disparaît en champ magnétique au-delà de 1 Tesla. Ces caractéristiques sont typiques d'une transition supraconductrice dans des systèmes de faible dimensionnalité.

Il est important de remarquer que la résistance ne s'annule pas complètement. Il subsiste une résistance liée aux contacts normaux, et inversement proportionnelle au nombre de tubes du faisceau participant au transport, qui présentent chacun une résistance « à deux fils », dite résistance de contact, au moins égale à  $R_Q/4 = h/4e^2 = 6.5 \text{ k}\Omega$ . Cette résistance disparaît lorsque les contacts sont supraconducteurs.

Les courbes courant-tension, avec leurs sauts hystérétiques, indiquent que la supraconductivité est unidimensionnelle (cf Figure 46). Des effets analogues avaient déjà été observés dans des fils métalliques supraconducteurs mais c'est la première fois que la supraconductivité est observée dans un conducteur comportant un si faible nombre de canaux de conduction (une centaine).



**Figure 46** Résistance différentielle de la corde Pt2, comportant environ 300 nanotubes monoparoi, à 50 mK. Les sauts de résistance pour des courants croissants caractérisent la supraconductivité unidimensionnelle.

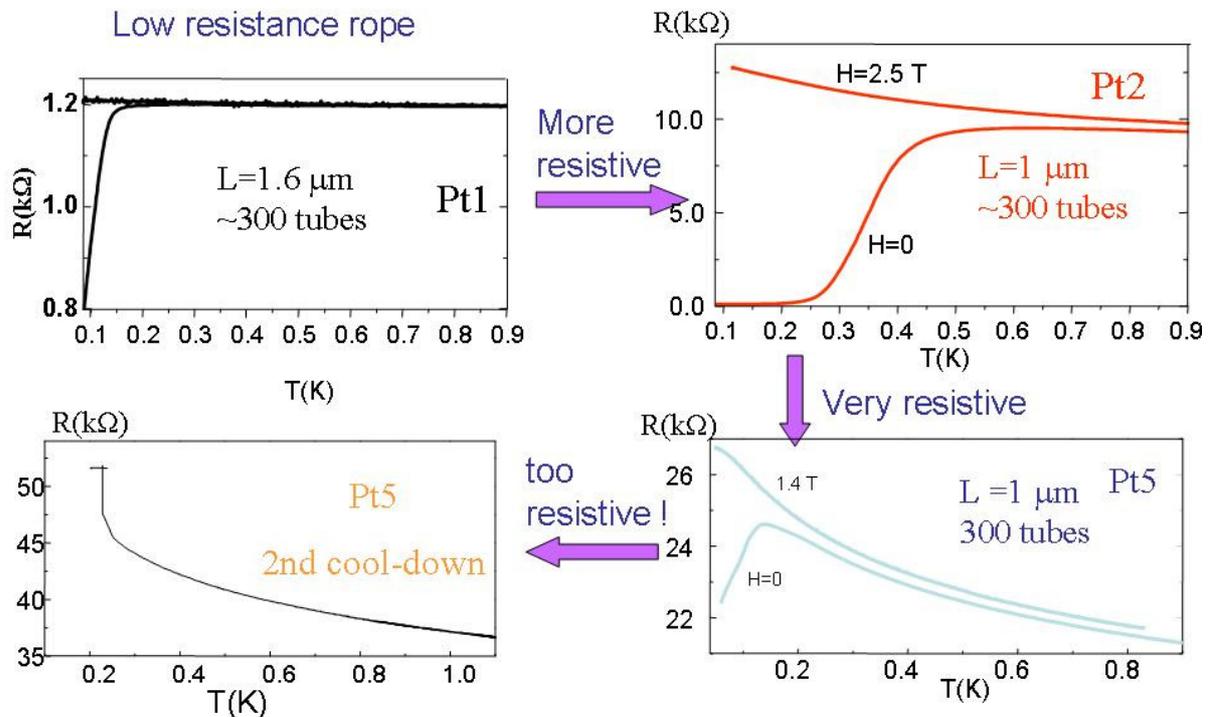
Les échantillons présentent une grande diversité de comportement. Nous avons identifié plusieurs paramètres importants de la transition supraconductrice : la longueur de l'échantillon, la présence de désordre, et le nombre de tubes participant au transport.

Longueur des tubes : La transition n'est observée que si la longueur de l'échantillon dépasse une longueur qui est de l'ordre du micron. Les tubes courts ne présentent en effet aucun signe de supraconductivité, celle-ci serait donc détruite par les contacts normaux : c'est ce qu'on appelle l'effet

## 8- Supraconductivité induite et intrinsèque dans les nanotubes de carbone

de proximité inverse. La longueur caractéristique de cet effet peut être reliée à la longueur de cohérence supraconductrice.

Désordre : Paradoxalement la présence de désordre peut favoriser l'observation de la supraconductivité, en protégeant les paires supraconductrices du nanotube des électrons normaux des contacts. De plus, le désordre est un élément nécessaire à la détection de la supraconductivité par une mesure de résistance : On ne s'attend en effet à aucune différence entre la résistance d'un nanotube sans désordre (dans lequel le transport est dit balistique) et celle d'un nanotube supraconducteur dont la résistance est nulle puisque les paires de Cooper ne voient pas de désordre ! Dans un faisceau de tubes, le désordre peut jouer un autre rôle, encore plus subtil, en autorisant des transferts d'électron de tube à tube qui n'existent pas lorsque les tubes sont parfaits mais d'hélicités différentes, voir le paragraphe 8.4.2. A l'inverse, trop de désordre peut détruire la supraconductivité, et rendre isolant un conducteur qui, plus ordonné, présenterait une transition supraconductrice. Ceci est illustré Figure 47.



**Figure 47** Influence du désordre dans les faisceaux de nanotubes sur la transition supraconductrice. Cette figure compare trois faisceaux comportant environ 300 tubes monoparoï, de longueur semblable, mais de résistance variable. Les contacts sont en métal normal (Pt/Au). Le faisceau de résistance la plus faible (Pt1) est le plus ordonné. Il présente une transition incomplète, que l'on attribue à un effet de proximité inverse assez fort en raison de la grande constante de diffusion. La résistance de Pt2 semble optimale, avec une température de transition autour de 500 mK, la plus forte qu'on ait observée. La résistance de Pt5 est grande et mène à une transition affaiblie, qui débute sous 200 mK. Lors d'un second refroidissement, la résistance dans l'état normal était plus élevée, et aucune chute de résistance n'a été décelée.

Nombre de tubes dans les faisceaux : On observe une transition supraconductrice d'autant plus étalée en température que le nombre de tubes dans les faisceaux est faible, ce qui renforce le caractère unidimensionnel de la transition et on ne sait pas encore bien ce que devient cette transition dans la limite d'un seul nanotube.

## 8- Supraconductivité induite et intrinsèque dans les nanotubes de carbone

### Supraconductivité d'un tube unique ?

Dans un système rigoureusement 1D, il ne peut y avoir d'ordre à température non nulle. Mais comme nous l'avons vu plus haut, l'observation de valeurs du courant critique plus élevées que ce qu'autorise la théorie pour un conducteur non- supraconducteur entre contacts supraconducteurs suggère l'existence de fluctuations supraconductrices intrinsèques au tube individuel. En particulier, ces expériences, contrairement à celles réalisées à plus haute température, suggèrent la présence d'interactions attractives entre électrons dans les nanotubes de carbone dont l'influence devient dominante à basse température.

### Modification de la supraconductivité par enrobage du tube dans un polymère.

Nous avons montré que lorsqu'on recouvre des cordes suspendues de polymère, la supraconductivité disparaît à basse température. Nous avons corrélé cette disparition au gel des modes de vibrations transverses dits de respiration, propres aux nanotubes. Cette découverte a son importance car elle suggère que la supraconductivité des cordes de nanotubes ne pourrait pas être observée si les cordes sont posées sur un substrat (Ferrier 2006b).

Paola Barbara et collaborateurs ont pourtant récemment trouvé des signes de supraconductivité dans des nanotubes uniques non suspendus (Barbara 2006) : Pour certaines tensions de grille uniquement, la résistance chutait à basse température de près de 20%. Ces tensions de grille correspondraient aux singularités de Van Hove des nanotubes. Des températures critiques de près de 30 K sont suggérées.

Mesures magnétiques (Ferrier 2006). Par la suite, M. Ferrier et H. Bouchiat, en collaboration avec M. Ocio et F. Ladieu à Saclay, ont détecté une réponse diamagnétique d'un ensemble de cordes de nanotubes de carbone. Cette mesure est délicate en raison d'une part de la faible taille des cordes comparée à la longueur de pénétration, d'autre part de la fraction non négligeable de particules ferromagnétiques de catalyseur présentes dans les échantillons.

Cette réponse diamagnétique, un pour mille de la réponse magnétique totale de l'échantillon, apparaît en dessous de 500 mK et pour des champs magnétiques inférieurs à 80 G. Rappelons que la chute de résistance à basse température des cordes de nanotubes connectées persiste jusqu'à des champs magnétiques de l'ordre du Tesla. Nous expliquons ces différences de champs critiques par le fait que le champ critique fort correspond à la destruction de la supraconductivité d'un tube unique, alors qu'un champ plus faible peut détruire les boucles de courant supraconductrices délocalisées sur plusieurs tubes d'une corde. Les plus grandes boucles de courant sont celles qui donnent le plus fort signal diamagnétique, et il est donc concevable qu'une mesure magnétique ne soit pas sensible au champ magnétique critique d'un tube unique.

### Origine de la supraconductivité des nanotubes de carbone ?

D'où proviendraient ces interactions attractives responsables de la supraconductivité? On connaît certes la supraconductivité dans le graphite dopé par des intercalants alcalins qui augmentent la densité de porteurs. Dans les nanotubes de carbone, les électrons venus des contacts pourraient-ils fournir un dopage suffisant ? De plus, il reste à identifier les phonons responsables de l'interaction attractive

## 8- Supraconductivité induite et intrinsèque dans les nanotubes de carbone

entre électrons, et en particulier à déterminer si le caractère suspendu de nos échantillons joue un rôle. Mais peut-être la supraconductivité des nanotubes pourrait-elle être propre à leur structure de bande intrinsèque, et à l'aspect liquide de Luttinger des nanotubes ? Gonzalez (Gonzalez 2002, 2003, 2004) a élaboré une théorie prenant en compte l'aspect 1D des nanotubes, et l'écrantage de l'interaction Coulombienne par les tubes environnants. Il établit ainsi un diagramme de phase, dans lequel les cordes comportant un grand nombre de tubes sont supraconductrices, et la supraconductivité disparaît pour de petites cordes, dont les interactions répulsives ne sont pas suffisamment écrantées. Il souligne aussi le rôle du moment total nul de la paire de Cooper pour expliquer que les paires soient délocalisées transversalement alors que les quasi-particules individuelles ne peuvent pas passer d'un tube à un autre qui aurait une hélicité différente. De Martino 2003 a quant à lui aussi décrit la transition supraconductrice en température en termes de sauts de phase activés thermiquement.

En conclusion, les faisceaux de nanotubes de carbone peuvent être considérés comme les plus petits supraconducteurs jamais mesurés, dans le sens où ils ne possèdent que quelques dizaines ou centaines de canaux de conduction. Cette supraconductivité dans les nanotubes de carbone a par la suite aussi été mesurée dans les multiparois (Takesue 2006), ainsi que dans des nanotubes uniques (Barbara. 2006). Le mécanisme invoqué dans ce dernier cas serait des instabilités de van Hove pour certaines valeurs précises de dopage. Notons que Haruyama et coll. (Murata 2008) affirment avoir trouvé de la supraconductivité dans des faisceaux de tubes monoparois dopés au bore, pour seulement certaines concentrations de bore.

Les nanotubes offrent ainsi la possibilité de comprendre les limites de la supraconductivité unidimensionnelle, et éventuellement d'envisager de moduler cette supraconductivité par l'action d'une électrode de grille électrostatique ou par l'ajout de dopants. Le mécanisme microscopique de la supraconductivité des nanotubes de carbone reste encore à élucider.

Parmi les expériences futures, nous aimerions mettre en évidence la supraconductivité dans des faisceaux plus petits que ceux mesurés jusqu'à présent, et possiblement atteindre la limite du nanotube unique. Nous cherchons aussi des moyens de modifier (si possible de façon réversible) la supraconductivité, par exemple en modifiant certains modes de phonons de nanotube. Nous projetons également de modifier de façon contrôlée le désordre dans une corde (par exemple par irradiation électronique dans un microscope électronique à balayage, ou ionique dans un microscope à faisceau d'ions focalisés). Enfin, nous aimerions tester la nature du transport dans des faisceaux de tubes par des mesures de transport transverse (voir chapitre projets).

### ***8.4 Régimes de transport dans les nanotubes de carbone***

## 8- Supraconductivité induite et intrinsèque dans les nanotubes de carbone

Les quatre échantillons de nanotubes uniques mesurés (et qui sont restés conducteurs à basse température) ont une résistance variant entre 15 et 50 k $\Omega$ . Comme chaque nanotube ne comporte que deux canaux de conduction, leur résistance doit en effet être suffisamment proche du quantum de résistance pour qu'ils restent métalliques à basse température. Et en effet, la résistance de ces tubes varie de moins d'un facteur deux lorsqu'on les refroidit. Au contraire, la résistance des *faisceaux* de nanotubes mesurées varie sur une gamme assez large : la résistance de douze faisceaux différents, mais comportant chacun le même nombre (entre 200 et 300) de nanotubes, varie entre 0.065 et 20 k $\Omega$  à 4 K. Cette grande variation traduit les différents régimes de transport selon le désordre à l'intérieur de chaque corde, les deux régimes limites étant la corde balistique et la corde diffusive. De façon générale et simplifiée, on peut définir un libre parcours élastique  $l_e$  minimum à partir de la résistance d'une corde R, donné par  $R=R_Q/(4N_m)$ .  $L/l_e$  dans un modèle de transport isotrope. Ici  $R_Q=h/e^2$  et  $N_m$  est le nombre de tubes métalliques. Les libre parcours ainsi déduits (et qui sont sous estimé car on ne tient pas compte d'une éventuelle résistance de contact) varient de 3 à 40 nm, sauf une corde dont la cristallinité était exceptionnelle, et dont le libre parcours élastique déduit de la résistance vaut 570 nm, soit un tiers de la longueur de la corde (voir Kasumov 2003). Il semblerait donc qu'en règle général, les faisceaux de nanotubes dont la longueur est de l'ordre du micron, puissent être considérés comme diffusifs, sauf quelques rares cas. Cependant le transport au sein d'un faisceau n'est vraisemblablement pas isotrope, et le degré d'anisotropie dépend du couplage inter tube, qui lui-même dépend du désordre !

Ci-dessous, je présente la mesure de bruit de grenaille dans les cordes de nanotubes, effectuée en vue d'établir le régime de transport. Je présente aussi un modèle de rôle du désordre dans le régime de transport au sein des faisceaux.

### 8.4.1 Mesures de bruit de grenaille

(post-doctorat P. Roche, Roche 2002, Roche 2003)

Nous avons été parmi les premiers à réaliser des mesures de bruit de grenaille sur les nanotubes car nos échantillons étant suspendus, ils sont bien moins soumis au bruit basse fréquence causé par les fluctuateurs qui se trouvent habituellement près des tubes, sur le substrat. Nous avons choisi de mesurer le bruit d'échantillons dont la résistance était faible. Ils sont donc vraisemblablement faiblement désordonnés et en bon contact avec leurs électrodes. Ceci est caractérisé par une faible dépendance de la résistance en température (variations inférieures à 20% entre l'ambiante et 1 K).

Pour les trois cordes suspendues mesurées, dont la résistance s'échelonne entre 0.2 e 1 k $\Omega$ , et qui comportent chacune environ 300 tubes, le bruit de grenaille autour de 1 K est inférieur à  $2eI/100$  dans la gamme de fréquence étudiée (quelques dizaines de kHz). Pour expliquer un bruit de grenaille de

cette faiblesse, on peut invoquer soit le transport balistique (mais alors tous les canaux ouverts doivent être parfaitement transmis à mieux que 10%, sauf un!), avec éventuellement des charges effectives inférieures à la charge élémentaire  $e$ , de l'ordre de  $e/3$  ; soit un transport à travers un grand nombre des tubes de la cordes, mais avec une charge effective très faible, de l'ordre de  $e/50$ .

Notons que P. Hakonen et son équipe ont récemment mesuré le bruit de grenaille dans des nanotubes multiparois, en distinguant les contributions des contacts de celles des tubes, et ont trouvé que le bruit de grenaille dans les tubes multiparois est également très faible, inférieur à  $2eI/30$  (Hakonen 2008).

Nous avons aussi mesuré le bruit de grenaille d'un tube unique suspendu, et trouvons un bruit inférieur à  $2eI/5$ . Ce facteur de réduction est compatible avec la transmission imparfaite du contact. T. Kontos (Hermann 2007) a aussi mesuré le bruit de grenaille d'un tube unique monoparoi dont la résistance varie en fonction de la tension de grille, et trouve que le bruit de grenaille dépend de la transmission des contacts presque comme attendu dans une théorie d'électrons indépendants. P. Hakonen a réalisé le même type d'expérience (Wu 2007) et trouve un facteur de Fano compris entre 0.4 et 1.2, qu'il attribue à des interactions électron-électron qui mèneraient à des corrélations soit négatives soit positives. Le groupe de Yamamoto (Recher 2006, Kim 2007) trouve au contraire des preuves de comportement Luttinger dans des systèmes comparables.

Comment expliquer l'importante réduction du bruit de grenaille dans les multiparois et les cordes très ordonnées? Outre l'idée que le transport est balistique, ou que la charge effective est très petite, une autre explication serait que le transport entre plusieurs nanotubes de la corde soit extrêmement corrélé, et donc silencieux car si tous les électrons se déplacent ensemble, il n'y a plus de bruit de partition. Trauzettel et collaborateurs ont calculé que les bruits de plusieurs liquides de Luttinger en parallèle devaient être scellés (« blocked »), c'est-à-dire identiques (Trauzettel 2002), mais pas silencieux...

### 8.4.2 Délocalisation par le désordre dans des faisceaux de nanotubes

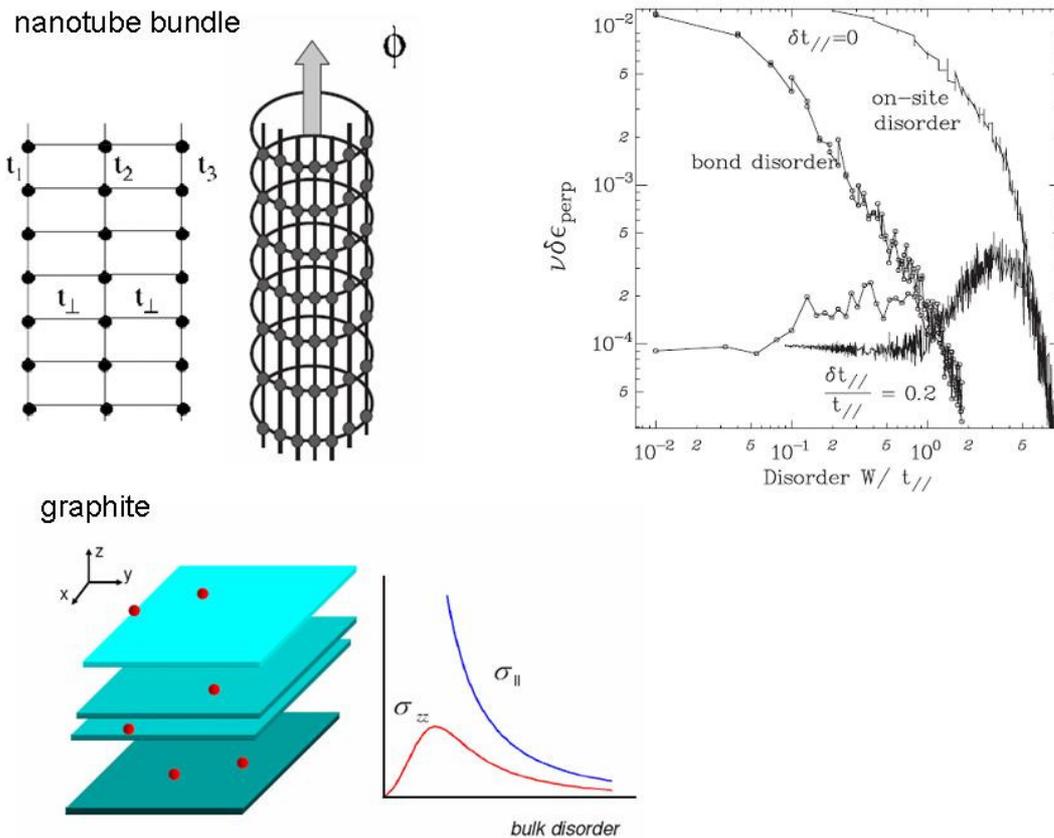
(Thèse M. Ferrier, A. Chepelianskii)

Les cordes de nanotubes sont caractérisées par une forte anisotropie et un arrangement compact de tubes monoparois d'hélicités différentes, ce qui donne lieu à un régime de transport intéressant. En effet, une assemblée de nanotubes d'hélicités différentes *sans désordre* conduirait à un transport balistique dans chaque tube indépendamment. Le transfert entre tubes étant impossible car deux tubes différents sont (en général) d'hélicité différente. En l'absence de couplage entre tubes, le désordre dans les tubes conduit à la localisation si la longueur du tube excède  $l_e$ , le libre parcours élastique. On aurait ainsi la situation où les cordes sont soit parfaitement balistiques, soit isolantes.

En réalité, la situation est plus riche car le désordre au sein des tubes permet le transfert entre tubes, et la délocalisation par le désordre ! Le mécanisme est décrit dans Ferrier 2008 : le désordre transforme la fonction d'onde de chaque tube d'onde plane en un paquet d'ondes planes comportant tous les

## 8- Supraconductivité induite et intrinsèque dans les nanotubes de carbone

vecteurs d'onde parallèles, et un transfert entre tubes voisins est possible. Lorsque l'intensité du désordre croît, le transport au sein d'une corde passe de 1D balistique (conductance  $G=2N_m G_Q$ ) à 3D balistique, et enfin 3D diffusif ( $G=2N_m(l_c/L)G_Q$  pour  $L < \xi_{loc}=2N_m l_c$ , la longueur de localisation de la corde). Nos simulations numériques ont montré que cette longueur de localisation (transverse) peut augmenter lorsque le désordre augmente, voir Figure 48.



**Figure 48** Illustration (d'après Ferrier 2008 et Maslov 2009) de la possible augmentation de la conductance par le désordre, dans des faisceaux de nanotubes de carbone et du graphite. La figure représente la sensibilité au flux magnétique des énergies transverses, ce qui traduit la délocalisation de la fonction d'onde le long de la circonférence de la corde. Pour des nanotubes de même hélicité ( $t_{//}$  identiques) le désordre localise les électrons. Lorsqu'on introduit une différence d'hélicité entre tubes voisins ( $\delta t_{//} \neq 0$ ), on voit que la délocalisation transverse est d'abord augmentée par le désordre, puis à plus fort désordre la localisation l'emporte. Le cas du graphite, traité par D. Maslov, est très semblable (voir texte).

Le cas du graphène est semblable, et a été traité tout récemment par Maslov (Maslov 2009). L'argument part du principe que dans du graphite parfait, le transport dans les plans et transverse (entre plan) est découplé. Le transport selon l'axe transverse (axe  $z$ ) étant unidimensionnel, le moindre désordre induit une localisation transverse. Mais comme ce désordre couple les degrés de liberté dans le plan et hors plan, il induit une délocalisation transverse, presque rigoureusement comme dans le cas des cordes de nanotubes. Il montre de même que la conductivité selon le plan  $z$ .

## 9 Projets

Toute une classe d'expériences en physique de proximité reste à explorer, à la fois en ce qui concerne les métaux et les molécules. En particulier, la mesure de la relation courant-phase, l'interaction supraconductivité-modes propres, la modulation de la supraconductivité de proximité, et enfin la compréhension des effets de dynamique dans les circuits de proximité.

### ***9.1 Mesure de la relation courant-phase à basse et haute fréquence***

Le but est de mesurer le supercourant qui circule à travers un conducteur (fil métallique, nanotube, graphène, molécule) placé entre des électrodes supraconductrices possédant une différence de phase donnée. Cette relation courant-phase est sensible au spectre d'énergie, et renseigne donc aussi sur les interactions (Caux 2002). La différence de phase supraconductrice peut être contrôlée par un flux magnétique dans l'échantillon lorsque celui-ci a une géométrie annulaire.

Cette expérience peut être réalisée à basse fréquence, par exemple en couplant inductivement l'anneau hybride à un magnétomètre à squid. Une autre méthode, qui s'inspire de Huard 2007, consiste à réaliser un squid dc asymétrique, c'est-à-dire comportant une jonction de faible courant critique et une jonction de fort courant critique. La jonction faible contiendra la molécule, et la jonction forte peut être une jonction tunnel très passante ou bien une jonction contenant un fil de métal normal. Tout récemment, une barre Hall a été employée par Strunk pour mesurer la relation courant-phase d'un anneau SNS (Fuchsele 2008).

Cette expérience peut aussi être réalisée à haute fréquence, en couplant un ou plusieurs anneaux S-molécule-S ou S-normal-S à un résonateur supraconducteur multimode. Le groupe a une grande expérience de ces résonateurs, puisqu'ils ont été utilisés durant les thèses de B. Reulet, Y. Noat, et R. Deblock pour détecter des courants permanents dans des anneaux entièrement normaux en gaz bidimensionnel d'électrons ou en argent. Dans ces expériences, le signal de  $10^5$  anneaux était mesuré, correspondant à un courant typique total de l'ordre de  $10 \mu\text{A}$ . Nous estimons qu'il doit être possible de détecter le courant circulant dans un seul anneau SNS ou SMS si celui-ci est de l'ordre du microAmpère, en optimisant le couplage inductif de l'anneau au résonateur. Nous venons de parvenir à mesurer de tels supercourants dans un seul anneau SNS (thèse F. Chiodi, 2008). L'anneau a été couplé au résonateur multimode par couplage direct (voir annexe). L'idée est de suivre la réponse magnétique en fréquence : la réponse en phase devrait laisser la place à une réponse hors phase lorsque la fréquence du flux magnétique dépasse la fréquence de réponse des électrons (fréquence associée à l'énergie de Thouless dans un métal). Les fréquences typiques mises en jeu sont de l'ordre du GHz, et les fréquences propres des résonateurs de Nb réalisés dans le groupe s'échelonnent de 300 MHz à plus

de 8 GHz. Les calculs correspondant à notre configuration expérimentale sont entrepris par Konstantin Tikhonov.

Nous comptons développer ces expériences pour des métaux nobles, ainsi que pour des molécules, en particulier le graphène, les nanotubes de carbone, dont les propriétés de conduction et la transmission des contacts ont l'avantage d'être modulables par des électrodes de grille électrostatiques. Ainsi, il devrait être possible de mesurer la relation courant-phase pour les mêmes molécules, mais dans des situations de couplage variables. En particulier les prédictions des relations courant-phase dans le régime Kondo et l'observation des transitions  $0-\pi$  induites par une tension de grille qui change la  $T_K$ .

Dans le cas de métallofullérènes ou de molécules faiblement magnétiques, il serait fascinant de pouvoir observer une transition  $0-\pi$  induite par la phase supraconductrice et qui traduirait le changement d'état magnétique de la molécule (voir paragraphe 3.2).

Un autre système qui serait fascinant à explorer est l'anneau de graphène bipolaire (pn), dont C. Beenakker a prédit qu'il doit être parcouru par un courant permanent équivalent au courant Josephson d'une jonction SNS balistique (Beenakker 2007)!

## ***9.2 Interaction supraconductivité-modes propres dans des échantillons suspendus***

La suspension d'échantillons, bien qu'ajoutant une difficulté technique, offre de nombreux avantages: possibilité de visualiser et caractériser l'échantillon en microscopie à transmission, découplage du substrat.

Ce dernier point a donné lieu à l'observation de certains modes de vibration dans les nanotubes de carbone et le graphène, excités par une irradiation micro-onde. Une première famille de modes est constituée des modes de basse fréquence, correspondant à la vibration en phase des différents plans de graphène, ou des modes mécaniques de type poutre du nanotube de carbone. Ces modes sont excités par irradiation micro-onde à proximité de l'échantillon, et détectés par la modification de la résistance qu'ils entraînent. Dans le cas de l'effet de proximité dans les nanotubes, les vibrations du tube détruisent la cohérence de phase des électrons et la résistance passe de zéro hors résonance à la résistance normale pour les fréquences propres de vibrations du nanotube (quelques centaines de MHz, Reulet 2000). Dans le cas des multicouches de graphène en contact tunnel avec les électrodes, la résistance diminue lorsqu'on excite la vibration avec un micro onde à la fréquence de résonance (quelques centaines de MHz, stage P. Delplace 2007, non publié).

Nous avons aussi détecté des modes de vibration d'énergie plus élevée dans le graphène multifeuillet (de l'ordre de 5 à 15 meV, correspondant au TeraHerz) grâce à leur effet sur le blocage de Coulomb dynamique : le pic de résistance à tension nulle est dupliqué aux tensions multiples de l'énergie du phonon mécanique (Chepelianskii 2009).

Nous projetons de réaliser d'autres expériences pour comprendre l'interaction électron-phonon dans le graphène: notamment le rôle du nombre de plans de graphène, l'intensité du couplage en fonction de la nature et polarisation du mode. En effet nos résultats jusqu'ici semblent indiquer une température électronique différente de la température des phonons (si tant est qu'il soit possible de définir de telles températures dans les situations qui peuvent être hors équilibre).

Enfin, avec des électrodes supraconductrices et un fort effet de proximité, il devrait être possible de détecter un mode de vibration par son battement avec l'effet Josephson ac. Pour atteindre ce but dans les multicouches de graphène, il sera nécessaire de trouver le métal supraconducteur le plus adapté au graphène (température critique élevée, transparence des contacts élevée), et qui résiste au traitement de suspension du graphène.

### **9.3 Modulation de la supraconductivité de proximité**

#### **9.3.1 Modulation de la transmission des contacts**

L'expérience de modulation de l'effet de proximité par recuit du graphène in situ par un fort courant, montre qu'il est possible de modifier la transparence de contacts S/graphène. Ceci peut être un moyen intéressant d'étudier différents régimes de l'effet de proximité, mais ne semble toutefois pas extrêmement contrôlable.

#### **9.3.2 Modulation par effet de champ**

L'effet de champ permet de moduler la conductance d'une molécule (par exemple les nanotubes de carbone) de façon bien plus contrôlée, réversible, et reproductible. L'effet de proximité est donc aussi modulable par effet de champ, comme cela a été vu dans le cas des fils moléculaires, nanotubes, et graphène. La configuration est celle d'un transistor à effet de champ. Le transistor à paires de Cooper est lui-même modulable par effet de champ (Joyez 1994). L'extension en est le transistor S/molécule/S, dans différents régimes de couplage.

Parmi ceux-ci, le régime Kondo est particulièrement intéressant, et a été réalisé dans de nombreuses molécules (gaz 2D, nanotubes de carbone, C60). Avec des électrodes supraconductrices, la modulation de la supraconductivité a déjà été détectée (Eichler 2009, Lindelof 2008) et est due à la modification du couplage et de la  $T_K$  qui lorsqu'elle est inférieure au gap des électrode tue le supercourant.

#### **9.3.3 Modulation par changement des propriétés de la molécule : par exemple, par effet de spin**

Selon la configuration de la molécule (ou du point quantique), il est bien accepté que la relation courant-phase peut passer d'une jonction 0 à une jonction  $\pi$ . La question de savoir si inversement la différence de phase peut changer la configuration d'une molécule est plus récente.

Dans le cas des dimères de C82, il a été prédit (Bergeret 2006) que la phase du supraconducteur pourrait contrôler la configuration magnétique du dimère, le faisant transiter d'une configuration antiparallèle à parallèle. Ceci conduirait à une transition  $0-\pi$ . Pour tester une telle proposition, il faudrait fabriquer une boucle supraconductrice autour d'une nanojonction contenant un dimère, et insérer ce circuit dans un circuit de mesure de la relation courant-phase.

De façon plus générale, il doit être possible (Zazunov 2008) de changer la conformation d'une molécule en contrôlant la différence de phase entre les électrodes supraconductrices, et même, en appliquant une tension continue, de périodiquement changer la conformation. La façon de détecter ce changement de conformation dépend du système considéré.

#### **9.4 Effets de dynamique dans les circuits de proximité**

Comme mentionné au chapitre sur l'effet de proximité, la dynamique de l'effet de proximité n'est pas encore pleinement comprise. Nous réfléchissons à plusieurs types d'expériences qui puissent sonder la dynamique : réponse à une tension alternative, à une tension dc, à une variation de phase alternative imposée...

La mesure de la susceptibilité alternative d'anneaux SNS modulés en phase, en fonction de la fréquence, est entreprise durant la thèse de F. Chiodi. Sa thèse porte aussi sur la mesure de courbes  $I(V)$  de fils SNS, polarisés en tension. F. Chiodi et B. Reulet analysent les réponses à haute fréquence à des impulsions de tension, pour déterminer le mécanisme qui provoque un retard à la réponse.

Une autre direction est poursuivie dans le groupe par R. Deblock, qui sonde avec des détecteurs haute fréquence à base de Jonction Josephson le bruit émis ou absorbé par un système couplé au détecteur. Ce système est adapté à des échantillons d'impédance élevée (jonction Josephson, transistor à paires de Cooper) et devrait convenir aux nanotubes et au graphène, voire à l'ADN. Avec ce détecteur, il est possible de détecter jusqu'aux centaines de GHz, ce qui correspond aux inverses des temps de traversée des échantillons. Il est prédit des signatures intéressantes des charges fractionnaires du liquide de Luttinger sur le bruit haute fréquence (Safi 2008). R. Deblock travaille à l'adaptation de ces détecteurs à des supraconducteurs à plus grand gap (Nb), qui permettraient d'augmenter encore la fréquence sondée.

Enfin, le transport photo assisté sous irradiation haute fréquence, avec une fréquence supérieure à l'inverse du temps de traversée de l'échantillon, donc pour des fréquences allant de la dizaine de GHz au THz, est aussi une voie à explorer (collaboration B. Reulet, J. C. Portal).

#### **9.5 Supraconductivité et Effet Hall**

L'approximation quasi-classique cesse d'être valable lorsque le rayon cyclotron devient inférieur au libre parcours élastique ( $r_c = \hbar k_F / (eB)$ ). Les trajectoires électroniques ne sont plus diffusives, mais

possèdent une courbure. La quantification des niveaux énergétique en niveaux de Landau intervient alors, et la physique des jonctions NS et SNS est modifiée.

Des expériences dans ce régime ont été réalisées dans les systèmes supraconducteurs/gaz bidimensionnels d'électrons dans des hétéro-jonctions semi-conductrices (Eroms 2007 pour Nb/ InAs, Batov 2007 pour NbN/GaInAs) et la théorie a été développée dans Asano 2000, Rakya 2007, Giazotto 2005, entre autres. Les supraconducteurs à fort champ critique utilisés sont généralement Nb ou NbN.

Nous projetons de transposer ces expériences au graphène, ce qui devrait donner lieu à une physique intéressante. En effet, l'interface S/graphène est meilleure que celle entre les supraconducteurs et les hétérojonctions, les supercourants sont donc plus importants. D'autre part, l'intérêt provient de la nature même du graphène avec ses deux types de réflexions d'Andreev et ses niveaux de Landau différents.

Les résultats prometteurs sur le graphène connecté à des électrodes de tungstène amorphe, possédant une température critique élevée (de l'ordre de 4 K, voir annexe) et un champ critique dépassant les 10 Tesla à basse température, laisse entrevoir la possibilité d'observer de l'effet de proximité dans le graphène en présence d'effet Hall quantique. La physique des paires d'Andreev le long d'orbite cyclotrons, alliées aux effets de structures de bande du graphène, conduisent à des prédictions spectaculaires autour du point de Dirac (Beenakker 2007). Nous avons déjà observé des oscillations de conductance en fonction du champ, mais dans un échantillon non suspendu, dans lequel le désordre était trop important pour observer de l'effet Hall. Un important travail d'amélioration de la qualité des échantillons est donc nécessaire.

## ***9.6 Systèmes de proximité utilisés comme détecteurs de champ magnétique***

Que ce soit pour la mesure de la relation courant phase, ou la mesure de courants permanents ou encore des effets de moments magnétiques induits par irradiation haute fréquence dans des échantillons mésoscopiques, des détecteurs ultra sensibles d'aimantation ou de susceptibilité magnétiques sont requis.

Nous travaillons actuellement avec un résonateur supraconducteur en Nb dont le haut facteur de qualité (10000 à basse température) permet la détection d'un courant de l'ordre du microampère qui circule dans un anneau de quelques dizaines de microns.

Nous avons exploré les propriétés de barres Hall réalisées en gaz bidimensionnel d'électrons (post-doctorat A. Rowe, stage P. Billangeon), mais les fluctuations mésoscopiques de la barre elle-même sont gênantes pour la mesure à basse température d'échantillons mésoscopiques.

Nous aimerions donc élaborer d'autres détecteurs de champ magnétique qui puissent sonder le magnétisme de systèmes mésoscopiques. En particulier, des variantes hybrides du squid dc ou du

NSquid, un NSquid sans jonction tunnel par exemple. Les avantages devraient être la facilité accrue de la fabrication, le fort courant détecté pour une tension fixée (la tension typique de l'effet de proximité, de l'ordre de l'énergie de Thouless), et peut-être une absence d'hystérésis et une moindre sensibilité à l'irradiation haute fréquence (voir Figure 49 le schéma des différents interféromètres de proximité).

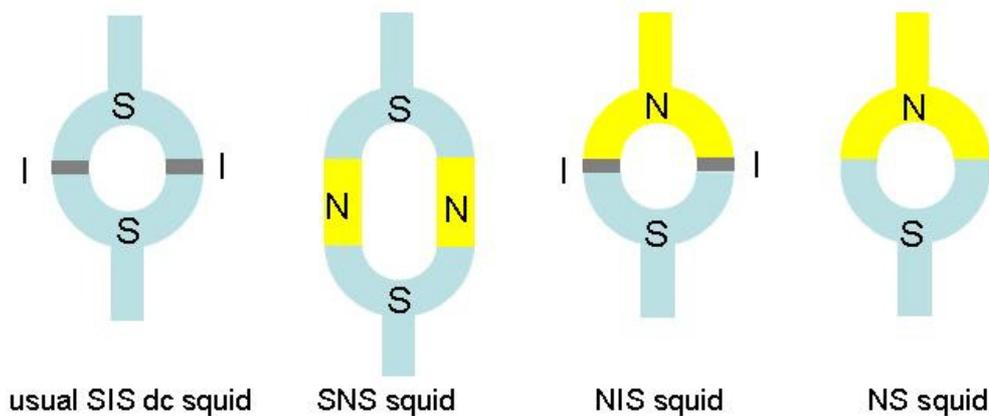


Figure 49 Schéma de quelques interféromètres de proximité

### 9.7 Effets de proximité dans d'autres matériaux

Des fils moléculaires semi-conducteurs, synthétisés depuis par d'autres groupes, ont donné des résultats prometteurs, en termes d'effet de proximité important et modulable :

- Nanofils d'InAs, dopés n, contactés par des électrodes d'Al (Doh 2005, van Dam 2006).
- Fils semi-conducteurs dans une conque : Ge dopé p dans une conque de Si (Xiang 2006), en excellent contact avec des électrodes d'Al. Les dimensions sont telles (diamètre de 15 nm, conque de 2 nm) que le diamètre du fil est de taille comparable à la longueur d'onde de Fermi. Les supercourants mesurés sont pratiquement quantifiés et augmentent de façon discrète avec le nombre de canaux transverses peuplés. Le rapport  $R_n I_s$  est à peu près  $\frac{1}{4}$  de la valeur attendue pour des jonctions courtes  $\pi\Delta/e$ . La transparence des contacts est estimée à 80%, et les auteurs affirment avoir observé jusqu'à la 25ème réflexion d'Andreev dans un fil de 100 nm de long.
- Il serait intéressant d'essayer de moduler la supraconductivité de proximité dans des films minces de bismuth, qui est un semi-métal de grande longueur d'onde de Fermi, exhibant des effets de confinement quantiques. La difficulté est de synthétiser les films minces de Bi de qualité suffisante (Dresselhaus 2003, Tian 2009). Le BiSn, avec sa structure de bande comportant des cônes de Dirac, semble aussi prometteur (Hsieh 2008, Kasumov 1996).
- Des nouveaux supraconducteurs bidimensionnels, formés à l'interface de deux isolants, ont été découverts récemment. Il serait intéressant de moduler leur propriété par effet de champ (Triscone, Barthelemy).

- Un effet de proximité de type supraconductivité triplet peut se développer dans les semi-métaux magnétiques (Keizer 2006) : le principe est que les paires supraconductrices de type s se transforment au niveau des interfaces en paires supraconductrices (ou paires d'Andreev) de type triplet, de spin parallèle, qui peuvent exister dans ces matériaux polarisés en spin.

### **9.8 Physique mésoscopique de 0 à 3D sans effet de proximité**

Je n'ai pas mentionné dans ce mémoire les travaux sur la conductance non linéaire d'échantillons mésoscopiques, l'effet photovoltaïque (de redressement) d'échantillons mésoscopiques irradiés par une onde radiofréquence. Des expériences ont été réalisées par L. Angers, E. Zakka-Bajjani et A. Chepelianskii dans des hétérojonctions GaAs de différentes géométries, ainsi que sur des molécules d'ADN et de graphène. Une idée est de déduire l'intensité des interactions électron-électron de l'asymétrie en champ magnétique de la conductance d'ordre 2. Cet outil sera à développer et à ajouter aux outils pour sonder la physique des échantillons explorés.

Nous voudrions aussi développer une méthode pour sonder le transport transverse dans les cordes de nanotubes et les multicouches de graphène. Ceci sera sans doute difficile techniquement, surtout pour les nanotubes de carbone. Dans le cas du graphène, on peut imaginer de se connecter avec le FIB au-dessus et en dessous si l'échantillon est suspendu, ou bien dans le cas d'un échantillon sur substrat de profiter du repliement pour tenter de se connecter aux deux faces.

### **9.9 Conclusion**

Les projets concernent plusieurs aspects de l'effet de proximité associé à des métaux ou molécules. Cette démarche permet d'approfondir la physique de l'effet de proximité, dans des aspects non encore compris (dynamique de la diffusion dans les jonctions longues). Ce faisant, les expériences réalisées dans le domaine plus simple des métaux sont applicable ou suggèrent des expériences similaires réalisées avec des molécules. La richesse théorique et expérimentale tient à la nature des molécules choisies: des nanotubes au graphène, de l'ADN aux fullérènes, ces molécules sont intéressantes en elles-mêmes par leur structure de bande par exemple, mais peuvent aussi servir de modèles simples à des questions de physique complexes: effet Kondo à deux spins, dans le cas des fullérènes par exemple. Enfin, ces méthodes et expériences seront applicable à de nouvelles molécules dont nous ne soupçonnons pas encore l'existence ou les propriétés, et pour lesquelles nous continuerons d'ouvrir l'oeil!



## 10 Annexe 1

### 10.1 Fabrication d'électrodes supraconductrices avec un microscope dual ions/électrons

Un microscope avec une colonne électronique et une colonne ionique permet de réaliser des échantillons d'une façon moins conventionnelle que la lithographie électronique. La colonne électronique permet la visualisation classique, et la colonne ionique a deux fonctions : D'une part la gravure de matière par bombardement avec des ions focalisés. D'autre part, le dépôt de métal par décomposition d'une vapeur organométallique sous ce faisceau d'ions. Elle permet aussi la visualisation, tout comme la colonne électronique. Cette méthode a plusieurs avantages : d'une part elle n'implique pas l'utilisation de résine organique. D'autre part, elle permet le nettoyage d'une surface par gravure superficielle avant la reprise de contact avec le dépôt, ce qui est extrêmement utile pour des circuits d'effet de proximité ou de reprise de contact sur des métaux formant des couches d'oxyde isolant comme le Nb. D'autre part, les fils de W ainsi déposés sont des supraconducteurs très intéressants.

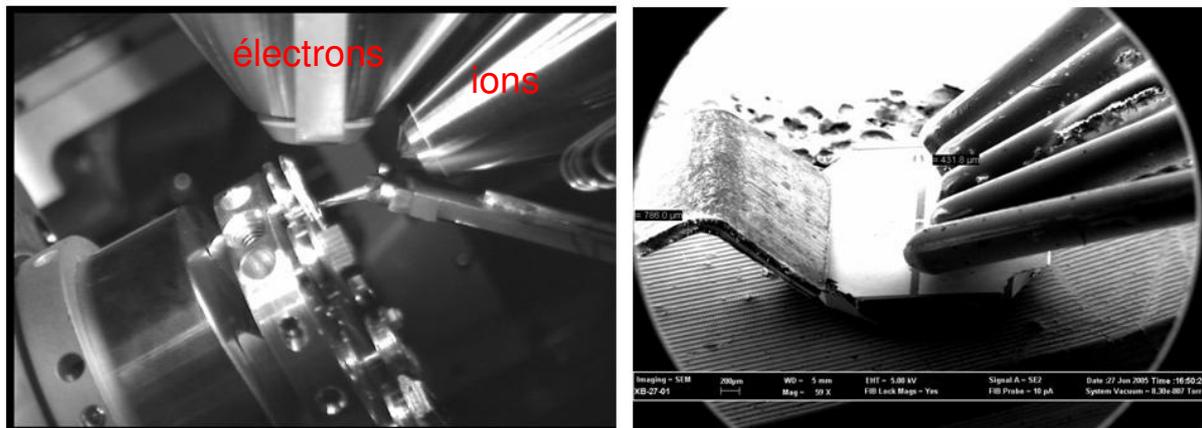


Figure 50 Vues prise par caméra de l'intérieur de la chambre du microscope à faisceau d'ions focalisés du CSNSM Orsay. A gauche, on voit les deux colonnes (électronique et ionique), le bras porte buses, et la platine inclinée à  $60^\circ$  pour être normale à l'incidence des ions. A droite : Image prise au microscope électronique de l'échantillon (membrane de Nitrure de Silicium sur Si, fendue au centre, de taille  $(3 \text{ mm})^2$ ), et des buses d'injection de gaz. L'une sert à l'injection de carbonyle de tungstène  $\text{W}(\text{CO})_6$ , dont la décomposition sous le faisceau ionique produit le tungstène métallique supraconducteur. Les autres buses comportent des précurseurs de Pt, de l'eau, et un isolant ( $\text{SiO}$ )

### 10.2 Propriétés du tungstène produit

Le tungstène produit dans des conditions bien précises (balayage rapide du faisceau d'ions: pour 10 pA, 40 ns/pixel,  $10^7$  passes, fait un fil de 5 microns de long par 100 nm de large et 100 nm d'épais environ en 20 secondes) est en fait un mélange de tungstène, de carbone, de gallium, et d'oxygène. Les

proportions respectives des éléments sont variable, de l'ordre de 75%, 10%, 10%, 5% et 40% pour Kasumov 2005, et 40%, 40%, 20%, 0% (Sadki 2004). Le mécanisme de dépôt serait la décomposition du gaz précurseur par les atomes de la surface, activés par l'énergie des ions Ga incidents. Selon le courant d'ions Gallium injecté et le nombre de passes du faisceau, la largeur du fil varie entre moins de la centaine de nanomètres et plusieurs centaines de nanomètres. L'épaisseur peut aller jusqu'au micron. La résistance par carré de tels fils de W est variable : entre la dizaine d'Ohm et le kiloOhm. En revanche, la température de transition supraconductrice est de façon reproductible comprise entre 3.5 et 5 K. Un aspect remarquable du tungstène ainsi produit est la valeur élevée du champ critique : jusqu'à 7 T à 1K, peut-être plus de 10 T à basse température (voir Figure 51). Cette valeur élevée est attribuée au fort désordre du film (libre parcours élastique estimé à 20 nm). Sa température critique de 4 K, soit 100 fois plus que la  $T_c$  du W massif (12 mK, champ critique 1 G), pourrait être due aux inclusions d'ions Ga, le Ga étant lui-même supraconducteur avec une  $T_c$  de 1 K, et une  $H_c$  de 50 G (Kasumov 2005, Sadki 2004, 2005, Guillaumon 2008).

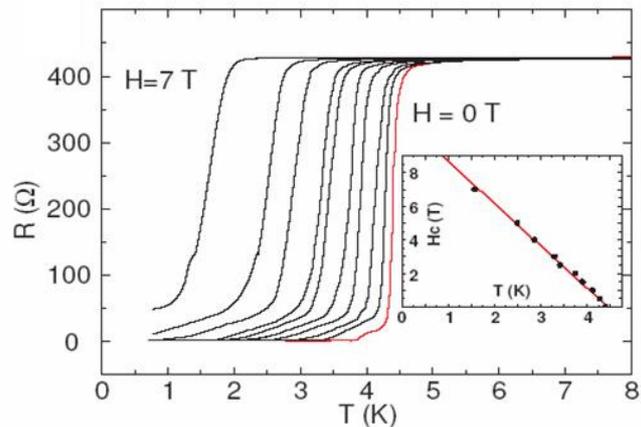
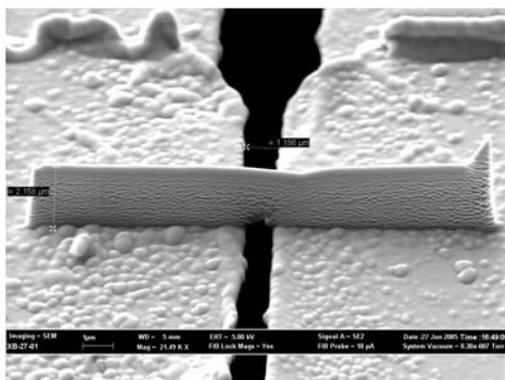


Figure 51 Propriétés d'un fil de W supraconducteur, en partie suspendu, réalisé au FIB (faisceau d'ions focalisés) (A. Kasumov et R. Deblock).

### 10.3 Inconvénient de cette méthode : contamination.

Un inconvénient de cette méthode est le dépôt d'un film amorphe autour de la zone directement balayée par les ions incidents, peut-être en raison de la décomposition de la vapeur de tungstène par les électrons retrodiffusés. Cette zone de contamination, qui pour un courant ionique de 30 pA forme un halo de 200 nm de large environ, limite la distance à laquelle on peut approcher deux électrodes de W sans risquer de les court-circuiter .

Pour mémoire, les taux de gravure du Nb, Si, Pd, etc...sont assez similaires et de l'ordre de 0.1  $\mu\text{m}^3/\text{nA}\cdot\text{s}$ .

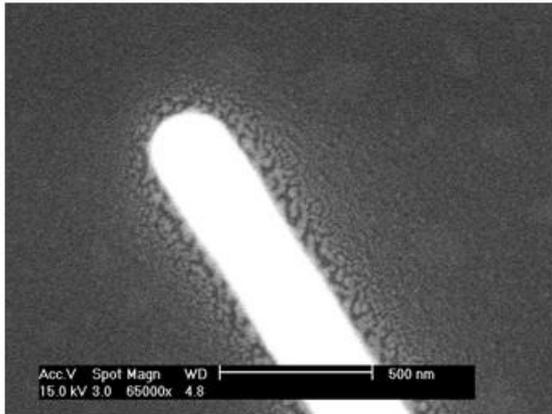


Figure 52 Halo de contamination autour d'un fil de W réalisé au FIB. La distance entre les bords les plus proches de deux tels fils doit être supérieure à 300 nm pour être sûr d'éviter de les court-circuiter.

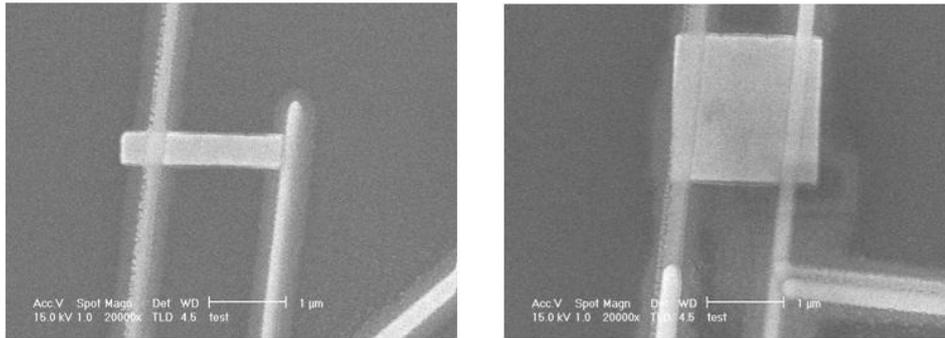
## 10.4 Exemples de réalisations

### 10.4.1 Nanogap

A. Kasumov a inventé un mode de croissance d'électrodes à partir des flancs d'une fente, tel que chaque électrode est suspendue sur une longueur d'un demi micron environ, et que les deux électrodes se faisant face sont séparées de quelques nanomètres, voire d'une fraction de nanomètre (Kasumov 2005). Cette technique a été inventée lors de son séjour au Japon, et développée à Thalès puis au CSNSM. La difficulté réside dans la nécessité d'arrêter la croissance juste à temps, c'est-à-dire avant que les deux électrodes se faisant face ne se touchent. Ceci peut se faire en mesurant la résistance du circuit durant la croissance. Dès que la résistance atteint le kilo Ohm, on arrête la croissance. Le contact peut ultérieurement être rouvert sous irradiation de faisceau d'électrons dans un microscope à transmission (A. Kasumov, M. Kociak). Cette méthode est toutefois extrêmement délicate, et les contacts peuvent s'ouvrir suite à des impulsions électriques mal contrôlées lors de manipulation du FIB.

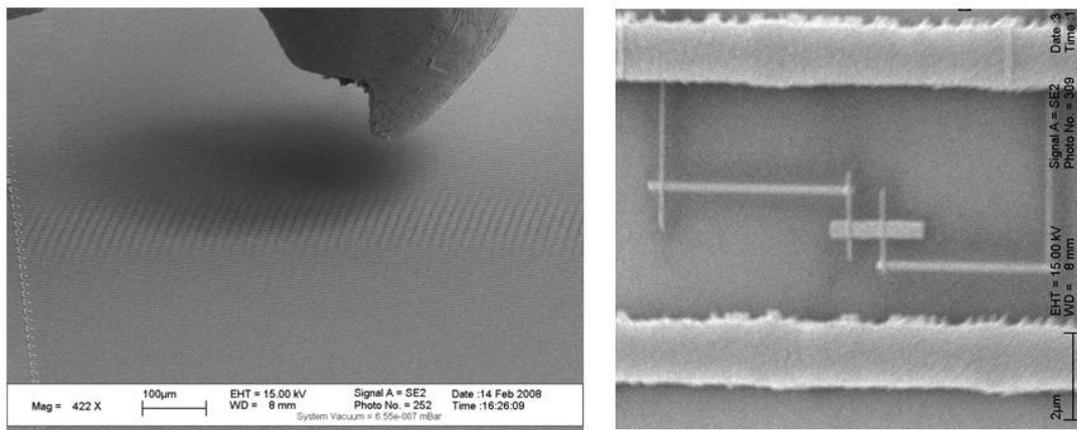
### 10.4.2 Effet de proximité

Grâce à la gravure par les ions Ga, qui peut être très légère si nécessaire, il est possible de réaliser de bons contacts (avec des interfaces transparentes) entre métal normal et le tungstène supraconducteur déposé au FIB. Nous avons par exemple induit des supercourants importants avec des électrodes de W déposées au FIB, sur des fils d'or de 1 micron de long, et de rapports d'aspect très différents, voir Figure 53 (thèse F. Chiodi) et Figure 11.



**Figure 53** Contacts supraconducteurs en W sur deux fils d'or de même longueur (un micron) et de largeur différente, pour tester l'effet du rapport d'aspect sur la modulation de l'effet de proximité par le champ magnétique (Thèse F. Chiodi).

Nous avons aussi connecté un fil d'or à un résonateur en Nb avec des fils de W pour former un squid ac (voir Figure 54), en vue de la mesure de la relation courant-phase dans le fil d'or, dans une gamme de fréquences comprises entre 0.3 et 8 GHz , et plus généralement la mesure en phase et hors phase de la susceptibilité magnétique de cet anneau SNS (Thèse F. Chiodi).



**Figure 54** Fabrication d'un squid ac autour d'un fil d'or préalablement déposé et couplé à un résonateur multimode. Image de droite (prise au MEB) : Le supraconducteur en contact avec l'or est le W, et l'anneau en W se raccorde au Nb d'un résonateur multimode. Image de gauche (MEB) : Une des difficultés de l'exercice est d'approcher la buse suffisamment près du résonateur sans dommage ! (Thèse F. Chiodi). Incidemment, cet échantillon ne marchera pas car l'épaisseur du fil de W est insuffisante pour assurer la connection électrique au Nb, dont l'épaisseur est d'un micron.

### 10.4.3 Prise de contact sur multicouches et monocouches de graphène

Nous sommes parvenus à connecter au FIB une multicouche de graphène (Shailos 2007), mais pour l'instant nous n'avons pas réussi à contacter des monocouches. Peut être que le dépôts de tungstène s'accompagne d'une gravure de la couche supérieure de graphène. D'autres essais sont nécessaires

pour optimiser la technique de dépôt du W sur la monocouche unique de graphène, qui est essentiel pour les expériences d'effet de proximité en régime de fort champ magnétique.

## 11 Annexe 2 : Propriétés des différents échantillons mesurés

### 11.1 Densité d'états et écarts entre niveaux

Pour mémoire, je rappelle dans le tableau 1 ci-dessous l'expression de la densité d'états (nombre d'états par unité d'énergie et par unité de volume) à une, deux et trois dimensions, pour le cas d'une relation de dispersion parabolique et le cas d'une relation de dispersion linéaire. L'écart en énergie entre niveaux correspondant est aussi porté.

|                                                              |                                           |                                              |
|--------------------------------------------------------------|-------------------------------------------|----------------------------------------------|
| $n(E) = \frac{dN}{dE} \frac{1}{L^d}$                         | $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$              | $E = \hbar k v_F$                            |
| $n^{3D}(E) = \frac{g}{2\pi^2} k^2 \frac{\delta k}{\delta E}$ | $\frac{g}{2\pi^2} \frac{mk_F}{\hbar^2}$   | $\frac{g}{2\pi^2} \frac{k_F^2}{\hbar v_F}$   |
| $n^{2D}(E) = \frac{g}{2\pi} k \frac{\delta k}{\delta E}$     | $\frac{g}{2\pi} \frac{m}{\hbar^2}$        | $\frac{g}{2\pi} \frac{k_F}{\hbar v_F}$       |
| $n^{1D}(E) = \frac{g}{\pi} \frac{\delta k}{\delta E}$        | $\frac{g}{\pi} \frac{m}{\hbar^2 k_F}$     | $\frac{g}{\pi \hbar v_F}$                    |
| $\delta E = g \frac{dE}{dN} = \frac{g}{L^d n(E)}$            |                                           |                                              |
| $\delta E^{3D}$                                              | $\frac{2\pi^2}{L^3} \frac{\hbar^2}{mk_F}$ | $\frac{2\pi^2}{L^3} \frac{\hbar v_F}{k_F^2}$ |
| $\delta E^{2D}$                                              | $\frac{2\pi}{L^2} \frac{\hbar^2}{m}$      | $\frac{2\pi}{L^2} \frac{\hbar v_F}{k_F}$     |
| $\delta E^{1D}$                                              | $\frac{\pi}{L} \frac{\hbar^2 k_F}{m}$     | $\frac{\pi}{L} \hbar v_F$                    |

Tableau 2 Densité d'états  $n(E)$  à 1D, 2D, 3D et écart entre niveaux  $\delta E$ , pour une relation de dispersion  $E(k)$  respectivement quadratique et linéaire (avec  $v_F$  constante).  $g$  est la dégénérescence, qui vaut 2 dans le cas de la seule dégénérescence de spin, et 4 dans le cas de la dégénérescence de spin et de vallée (graphène).  $N$  est le nombre total d'états. Enfin, on remarque qu'on passe des formules du cas parabolique à celles du cas linéaire en remplaçant  $m$  par  $\hbar k/v_F$ .

Le tableau 2 compare l'écart entre niveaux et l'énergie de charge  $E_C=e^2/C$  pour trois systèmes différents : les nanotubes de carbone, le graphène, et les nanoparticules métalliques. La capacité est la combinaison de quatre capacités en parallèle, à savoir la capacité propre de la molécule, la capacité de couplage à l'électrode de grille  $C_g$ , et la capacité entre la molécule et les deux électrodes source et drain  $C_s, C_d$ . Pour un nanotube de carbone de longueur  $L$ , toutes les capacités sont du même ordre de grandeur, donné par  $\epsilon_0\epsilon_r L/\ln(2L/\text{diamètre})$ , et l'énergie de charge est du même ordre que l'écart entre niveaux pour un nanotube de un micron de long. Pour le graphène, la capacité entre le graphène et les électrode source ou drain surpassent généralement largement la capacité entre le graphène et l'électrode de grille placée quelques centaines de nanomètres plus loin (Scott 2005). Ceci est a fortiori vrai dans le cas de bons (et larges) contacts, pour lesquels on peut négliger l'énergie de charge.

|            | Nanotube                                                                                                                          | Graphène                                                                                                                                                                 | Nanoparticule                                                                                                                 |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| C          | $C_{NT} \approx C_g \approx C_{s,d} = \frac{\epsilon_0\epsilon_r L}{\ln(2L/d)}$<br>$\approx 7.10^{-18} \cdot (\frac{L}{\mu m})$ F | $C_g = \frac{\epsilon_0\epsilon_r A}{d_{SiO_2}} = 2.10^{-16} F$ ( $A = 1\mu m^2$ )<br>$C_{s,d} = \epsilon_0\epsilon_r A_{cont}/d_{graph-elect}$                          | $C_g = \frac{\epsilon_0\epsilon_r R^2}{d_{insul}} \approx \epsilon_0\epsilon_r R$<br>$\approx 10^{-20} F$ ( $R \approx 1nm$ ) |
| $E_c$      | $\approx \frac{10 meV}{L/\mu m}$                                                                                                  | $\approx meV (1\mu m)^2$                                                                                                                                                 | $\approx eV$                                                                                                                  |
| $\delta E$ | $\frac{h\nu_F}{L} \approx \frac{6 meV}{L/\mu m}$                                                                                  | $\frac{h\nu_F}{L^2} \frac{1}{k_F}$ avec $k_F = \sqrt{\frac{4\pi\epsilon_0\epsilon_r V_g}{ed_{SiO_2}g}}$<br>$\approx \frac{140 \mu eV}{\sqrt{V_g}} \frac{1}{(L/\mu m)^2}$ | $E_F/N \approx meV(1000 \text{ atoms})$                                                                                       |

**Tableau 3 Capacité, énergie de charge et écart entre niveaux pour un nanotube de 1 micron de long, du graphène de un micron carré, et une nanoparticule métallique de rayon 1 nanomètre. Pour le graphène, nous avons supposé que la grille électrostatique était distante de 300 nm du graphène, avec comme diélectrique de l'oxyde de silicium.**

Dans le cas de la nanoparticule métallique, la capacité est calculée en supposant que l'électrode de grille et les électrodes source et drain sont toutes placées à une distance proche du rayon de la nanoparticule, ce qui est le cas dans la configuration expérimentale. L'estimation de l'écart entre niveaux suppose les niveaux équidistants, mais en réalité l'écart entre niveaux dépend des symétries par rapport au renversement du sens du temps.

## 11.2 Choix des électrodes

Je cite ici les matériaux testés dans les diverses expériences du groupe.

### 11.2.1 Contacts sur ADN

PtC, Re/C, avec fonctionnalisation par la Pentylamine.

### 11.2.2 Contacts sur nanotubes

#### 11.2.2.1 Nanotubes suspendus en travers d'une fente

Pour les nanotubes en travers d'une fente, la lithographie électronique est à proscrire car les résines bouchent les fentes de taille inférieure au micron. Le contact peut donc être réalisé par impulsion laser ou bien par croissance CVD.

Contact par impulsion laser : 1 couche réfractaire déposée sur la membrane de nitrure de silicium, puis recouverte d'un métal à basse température de fusion

Ta/Au 5 nm/100 nm,  $T_c=0.4$  K

Re/Au 100 nm/ 100 nm,  $T_c =1$  K

Ta/Sn 5 nm/ 100 nm,  $T_c= 0.6$  K à 3 K

Cr/Au 5 nm/100 nm, normal

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Pt/Au 5 nm/3 nm/200 nm, normal

Pour les nanotubes réalisés par croissance CVD (autour de 1000°C) il faut des métaux réfractaires : Ta, Pt. Le catalyseur est déposé par-dessus (Al Fe ou Co). Le contact au nanotube n'est alors pas excellent, et nous avons fait une reprise de contact ensuite avec du W réalisé au FIB.

#### 11.2.2.2 Nanotubes sur substrats

La fabrication d'échantillons de nanotubes sur substrats est surtout développée par R. Deblock, par CVD dans un four réalisé par A. Kasumov, H. Bouchiat et M. Monteverde. Les contacts supraconducteurs réalisés jusqu'à présent sont en Pd/Al ou Pd/Nb déposés au canon électronique. La technique du Nb associé à une résine organique est délicate. Le dépôt à travers un masque de PMMA est satisfaisant pour des grandes dimensions, mais moins pour des petites dimensions (R. Deblock et J. Basset). Pour cela, l'utilisation du Viktrex est préférable, mais sa mise ne œuvre est plus compliquée.

### 11.2.3 Contacts sur graphène

W sur multicouches

Pt/Pd par pulvérisation : bon contact sur bicouche, évolue sur monocouche.

Pt/Ta/Pt contact amélioré par recuit (courant).

Ti/Al et Ti/Au évolue au cours du temps.

Pd seul par pulvérisation marche bien sur bicouches.

#### **11.2.4 Effet de proximité dans les métaux**

Al/Au bon

Al/Cu bon (dans cet ordre !)

Al/Ag mauvais

Au/Nb bon, mais technique difficile.



## 12 Liste de publications

### Proximity effect in metals

#### **Proximity DC squids in the long junction limit (5)**

L. Angers, F. Chiodi, J. C. Cuevas, G. Montambaux, M. Ferrier, S. Guéron, H. Bouchiat, Phys. Rev B **77**, 165408 (2008).

### Graphene

#### **Tuning the proximity effect in a superconductor-graphene-superconductor junction,**

C. M. Ojeda-Aristizabal, M. Ferrier, S. Guéron and H. Bouchiat, accepted for publication in Phys. Rev. B (2009).

#### **Phonon assisted dynamical Coulomb blockade in a thin suspended graphite sheet**

A. Chepelianskii, P. Delplace, A. Shailos, A. Kasumov, R. Deblock, M. Monteverde, M. Ferrier, S. Guéron, and H. Bouchiat, submitted to Phys. Rev. Lett.

#### **Proximity Induced Superconductivity and Multiple Andreev Reflections in Few-Layer-Graphene (7)**

A. Shailos, W. Nativel, A. Kasumov, C. Collet, M. Ferrier, S. Guéron, R. Deblock, H. Bouchiat, Euro. Phys. Lett. **79**, 57008 (2007).

### Molecules

#### **Proximity Effect in a Superconductor-Metallofullerene-Superconductor Molecular Junction: Transport Measurements and Direct Observation of Metallofullerenes (10)**

Kasumov A.Yu., Tsukagoshi K., Kawamura M., Kobayashi T., Aoyagi Y., Senba K., Kodama T., Nishikawa H., I. Ikemoto, K. Kikuchi, V.T. Volkov, Deblock R., Gueron S., Bouchiat H., Phys. Rev. B **72**, 033414 (2005).

### Mesoscopics

#### **Geometrical dependence of decoherence by electronic interactions in a GaAs/GaAlAs square network (0)**

M. Ferrier, A.C.H. Rowe, S. Guéron, H. Bouchiat, C. Texier, and G. Montambaux, Phys. Rev. Lett. **100**, 146802 (2008).

#### **Magnetic field asymmetry of mesoscopic dc rectification in Aharonov Bohm rings (12)**

L. Angers, E. Zakka-Bajjani, R. Deblock, S. Guéron, A. Cavanna, U. Gennser, H. Bouchiat, and M. Polianski Phys. Rev. B **75**, 115309 (2007).

#### **Direct measurement of the phase coherence length in a GaAs/GaAlAs square network (10)**

Ferrier M., Angers L., Gueron S., Bouchiat H., Texier C., Montambaux G., Mailly D., Phys. Rev. Lett. **93**, 246804 (2004).

### Nanotubes

#### **Disorder-induced transverse delocalization in ropes of carbon nanotubes (0)**

M. Ferrier, A. Chepelianskii, S. Guéron, and H. Bouchiat, Phys. Rev B **77**, 195420 (2008).

#### **CVD growth of carbon nanotubes at very low pressure of acetylene (0)**

Yu.A. Kasumov, I.I. Khodos, V.T. Volkov, V.I. Levashov, V.N. Matveev, A. Shailos, S. Guéron, M. Kobylko, M. Kociak, H. Bouchiat, V. Agache, A.S. Rollier, L. Buchailot, A.M. Bonnot and A.Yu. Kasumov, Appl. Phys. A **88**, 687–691 (2007).

#### **Alteration of superconductivity of suspended carbon nanotubes by deposition of organic molecules (0)**

M. Ferrier, A. Yu. Kasumov, V. Agache, L. Buchailot, A-M. Bonnot, C. Naud, V. Bouchiat, R. Deblock, M. Kociak, M. Kobylko, S. Guéron and H. Bouchiat, Phys. Rev. B **74**, 241402 (2006).

#### **Superconductivity in ropes of carbon nanotubes (4)**

M. Ferrier, A. De Martino, A. Kasumov, S. Guéron, M. Kociak, R. Egger and H. Bouchiat, Solid State Communications **131**(9-10), 615-623 (2004).

**Quantum transport through carbon nanotubes: Proximity-induced and intrinsic superconductivity (52)**  
 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).

**Strong reduction of shot noise in single wall carbon nanotubes (33)**  
 M. Kociak, P.E. Roche, S. Guéron, A.Kasumov, B. Reulet and H. Bouchiat,  
 EPJB 28, 217 (2002).

**Shot noise in carbon nanotubes**  
 P.E. Roche, M. Kociak, M. Ferrier, S. Guéron, A. Kasumov, B. Reulet, H. Bouchiat,  
 Proc. SPIE, Vol. 5115, 104 (2003).

**Superconductivity in ropes of Single-Walled Carbon Nanotubes (179)**  
 M. Kociak, A. Yu. Kasumov, S. Guéron, B. Reulet, I. I. Khodos, Yu. B. Gorbatov, V. T. Volkov, L. Vaccarini et  
 H. Bouchiat,  
 Phys. Rev. Lett. 86, 2416 (2001).

**Transport quantique dans les nanotubes de carbone**  
 S. Guéron et H. Bouchiat,  
 Images de la Physique 2003-2004 (2004), CNRS Editions.

### DNA

**Thickness and low-temperature conductivity of DNA molecules (34)**  
 A. Yu. Kasumov, D.V. Klinov, P.-E. Roche, S. Guéron, and H. Bouchiat,  
 Appl. Phys. Lett. 84, 1007 (2004).

**Proximity-Induced Superconductivity in DNA (317)**  
 A. Yu. Kasumov, M. Kociak, S. Guéron, B. Reulet, V. T. Volkov, D. V. Klinov, et H. Bouchiat,  
 Science, 291, 280-282 (2001).

**Functionalization of DNA G-Wires for patterning and nanofabrication (0)**  
 S. Lyonnais, O. Piétrement, A. Chepelianskii, S. Guéron, L. Lacroix, E. Le Cam, and J.-L. Mergny,  
 Nucleic Acids Symposium Series No. 52 689–690, Oxford University Press,  
 Symposium date: 8th September 2008 doi:10.1093/nass/nrn348,(2008).

### Nanoparticles

**Magnetic Anisotropy Variations and Nonequilibrium Tunneling in a Cobalt Nanoparticle (31)**  
 M. M. Deshmukh, S. Kleff, S. Guéron, E. Bonet, A. N. Pasupathy, J. von Delft, and D. C. Ralph,  
 Phys. Rev. Lett. 87, 226801 (2001).

**Tunneling via Individual Electronic States in Ferromagnetic Nanoparticles (79)**  
 S. Guéron, Mandar M. Deshmukh, E.B. Myers, and D.C. Ralph,  
 Phys. Rev. Lett. 83, 4148 (1999).

**Effects of spin-orbit interactions on tunneling via discrete energy levels in metal nanoparticles (22)**  
 D. G. Salinas, S. Guéron, D. C. Ralph, C. T. Black, and M. Tinkham,  
 Phys. Rev. B 60, 6137-6145 (1999) .

### Publications of Thesis work

**Energy distribution function of quasiparticles in mesoscopic wires (156)**  
 POTHIER H., GUÉRON S., BIRGE N.O., ESTEVE D., DEVORET M.H.  
 Phys. Rev. Lett. 79, 3490 (1997) .

**Energy distribution of electrons in an out-of-equilibrium metallic wire (28)**  
 H. Pothier , S. Guéron, Norman O. Birge , D. Esteve , M.H. Devoret  
 Z. Phys. B, Condens. Matter (Germany) 104, 178-182 (1997)

**Superconducting proximity effect probed on a mesoscopic length scale (110)**  
 GUÉRON S., POTHIER H., BIRGE N.O., ESTEVE D., DEVORET M.H.  
 Phys. Rev. Lett., 77, 3025-3028 (1996) .

**Flux-modulated Andreev current caused by electronic interference** (108)  
POTHIER H., GUÉRON S., ESTEVE D., DEVORET M.H.  
Phys. Rev. Lett. 73, 2488-2492 (1994) .



## 13 Bibliographie

### 13.1 Effet de proximité classique et à travers des molécules

- Ambegaokar 1969 “Voltage due to thermal noise in the dc Josephson effect”, V. Ambegaokar and B. Halperin, *Phys. Rev. Lett.* 22, 1364 (1969).
- Angers 2008 “Proximity DC squids in the long junction limit”, L. Angers, F. Chiodi, J. C. Cuevas, G. Montambaux, M. Ferrier, S. Guéron, H. Bouchiat, *Phys. Rev B* **77**, 165408 (2008).
- Argaman 1999 “Nonequilibrium Josephson-like effects in wide mesoscopic S–N–S junctions”, Nathan Argaman, cond-mat 9903069.
- Averin 1995 “ac Josephson Effect in a Single Quantum Channel”, D. Averin and A. Bardas, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 1831 (1995).
- Bardeen 1972 “Josephson Current Flow in Pure Superconducting-Normal-Superconducting Junctions”, John Bardeen and Jared L. Johnson, *Phys. Rev. B* **5**, 72 (1972).
- Baselmans 1999 “Reversing the direction of the supercurrent in a controllable Josephson junction.”, Baselmans, J. J. A., Morpurgo, A. F., van Wees, B. J., & Klapwijk, T. M. *Nature* **397**, 43-45 (1999).
- Baselmans 2001 “Nonequilibrium supercurrent transport in controllable superconductor–normal-metal–superconductor junctions”, J. J. Baselmans, B. J. van Wees, and T. M. Klapwijk, *Phys. Rev. B* **63**, 094504 (2001).
- Baselmans 2002 “Direct Observation of the Transition from the Conventional Superconducting State to the  $\pi$  State in a Controllable Josephson Junction”, J. J. Baselmans, T. T. Heikkilä, B. J. van Wees, and T. M. Klapwijk, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 207002 (2002); “Direct demonstration of circulating currents in a controllable  $\pi$ -SQUID generated by a 0 to  $\pi$  transition of the weak links”, J. J. Baselmans, B. J. van Wees, and T. M. Klapwijk, *Phys. Rev. B* **65**, 224513 (2002).
- Bauer 2007 “Spectral properties of locally correlated electrons in a BCS superconductor”, J. Bauer, A. Oguri and A. C. Hewson, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** 486211 (2007).
- Beenakker 1999 “Why does a metal–superconductor junction have a resistance”, C. Beenakker, arXiv:cond-mat/9909293, published in *Quantum Mesoscopic Phenomena and Mesoscopic Devices in Microelectronics*, edited by I.O. Kulik and R. Ellialtıoglu, NATO Science Series C559 (Kluwer, Dordrecht, 2000): pp. 51-60
- Benistant 1983 “Direct observation of Andreev Reflection”, Benistant, van Kempen, Wyder, *Phys. Rev. Lett.* **51** (1983).
- Bergeret 2006 “Interplay between Josephson effect and magnetic interactions in double quantum dots”, F. S. Bergeret, A. Levy Yeyati, and A. Martín-Rodero, *Phys. Rev. B* **74**, 132505 (2006).
- Blonder 1982 “Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion”, G. Blonder, M. Tinkham, T. Klapwijk, *Phys. Rev. B* **25** 4515, (1982).
- Boogaard 2004 “Resistance of superconducting nanowires connected to normal-metal leads”, G. R. Boogaard, A. H. Verbruggen, W. Belzig, and T. M. Klapwijk, *Phys. Rev. B* **69**, 220503(R) (2004).

- Bouchiat 1989 “Persistent currents in mesoscopic rings: ensemble averages and half-flux-quantum periodicity”, H. Bouchiat and G. Montambaux, *J. Phys. France* 50, 2695 (1989).
- Cayssol 2003 “Isolated hybrid normal/superconducting ring in a magnetic flux: From persistent current to Josephson current”, J. Cayssol, Takis Kontos, and Gilles Montambaux, *Phys. Rev. B* 67, 184508 (2003).
- Charlat 1997 « Transport et cohérence quantique dans les nanocircuits hybrides supraconducteur/métal », P. Charlat, thèse U. J. Fourier, Grenoble (1997).
- Choi 2004 “Kondo effect and Josephson current through a quantum dot between two superconductors”, Mahn-Soo Choi, Minchul Lee, Kicheon Kang, and W. Belzig, *Phys. Rev. B* 70, 020502(R) (2004).
- Clerk 2000 “Andreev scattering and the Kondo effect”, Aashish A. Clerk, Vinay Ambegaokar, Selman Hershfield, *Phys. Rev. B* 61, 3555 (2000).
- Courtois 1999 “The Spectral Conductance of a Proximity Superconductor and the Reentrance Effect”, H. Courtois, P. Charlat, Ph. Gandit, D. Mailly, and B. Pannetier, *J. Low Temp Phys.* 116, 187 (1999).
- Cuevas 2006 “Proximity effect and multiple Andreev reflections in diffusive superconductor–normal-metal–superconductor junctions”, J. C. Cuevas, J. Hammer, J. Kopu J. K. Viljas, and M. Eschrig, *Phys Rev B* 73, 184505 (2006).
- Cuevas 2007a “Density of states and supercurrent in diffusive SNS junctions: Roles of nonideal interfaces and spin-flip scattering”, J. C. Hammer, J. C. Cuevas, F. S. Bergeret and W. Belzig, *Phys. Rev. B* 76, 064514 (2007).
- Cuevas 2007b “Magnetic Interference Patterns and Vortices in Diffusive SNS junctions”, J. C. Cuevas, F. S. Bergeret, *Phys. Rev. Lett.* 99, 217002 (2007).
- Della Rocca 2007 “Measurement of the Current-Phase Relation of Superconducting Atomic Contacts”, M. L. Della Rocca, M. Chauvin, B. Huard, H. Pothier, D. Esteve, and C. Urbina, *Phys. Rev. Lett.* 99, 127005 (2007).
- de Vegvar 1994 « Mesoscopic Transport in Tunable Andreev Interferometers », P. G. de Vegvar, T. A. Fulton, W. H. Mallison, and R. E. Miller, *Phys. Rev. Lett.* 73, 1416 (1994).
- Dubos 1999 « Transport électronique dans des nanojonctions supraconducteur -métal normal – supraconducteur », thèse U. J. Fourier, Grenoble (2000).
- Flensberg 1998 “Subharmonic energy-gap structure in superconducting weak links”, K. Flensberg, J. Bindslev Hansen, M. Octavio, *Phys. Rev. B* 38, 8707 (1988).
- Fuchsele 2007 “Effect of Microwaves on the Current-Phase-Relation in SNS Josephson Junctions”, M. Fuechsle, J. Bentner, D.A. Ryndyk, M. Reinwald, W. Wegscheider, and C. Strunk, *cond-mat* 2007.
- Golubov 2004 “The current-phase relation in Josephson junctions”, A. A. Golubov, M. Yu. Kupriyanov, E. Il’ichev, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 76, No. 2 (2004).
- Heikkilä 2002 “Supercurrent-carrying density of states in diffusive mesoscopic Josephson weak links”, T. T. Heikkilä, J. Särkkä, and F. K. Wilhelm, *Phys. Rev. B* 66, 84513 (2002).
- Hekking 1993 “Interference of two electrons entering a superconductor”, F. W. J. Hekking and Yu. V. Nazarov, *Phys. Rev. Lett.* 71, 1625 - 1628 (1993) .

- Hoffmann 2004 “Mesoscopic transition in the shot noise of diffusive superconductor–normal-metal–superconductor junctions”, C. Hoffmann, F. Lefloch, M. Sanquer, and B. Pannetier, *Phys. Rev. B* **70**, 180503 (2004).
- Ishii 1970 “Josephson currents through junctions with normal metal barriers”, C. Ishii, *Prog. Theor. Phys.* **44**, 1525 (1970).
- Kastalski 1991 “Observation of pair currents in superconductor-semiconductor contacts”, A. Kastalsky, A. W. Kleinsasser, L. H. Greene, R. Bhat, F. P. Milliken, and J. P. Harbison, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3026 (1991).
- Klapwijk 2004 “Proximity effect from an Andreev perspective”, *Journal of Superconductivity: Incorporating Novel Magnetism*, Vol. 17, No. 5 (2004). Microelectronics, edited by I. O. Kulik and R. Ellialtioglu (Kluwer, Dordrecht).
- Koops 1996 “Direct Observation of the Current-Phase Relation of an Adjustable Superconducting Point Contact”, M. C. Koops, G. V. van Duyneveldt, and R. de Bruyn Ouboter, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 2542 (1996).
- Lee 2008 “Josephson effect through an isotropic magnetic molecule”, M. Lee; T. Jonckheere, and T. Martin, *Phys. Rev. Lett* **101**, 146804 (2008).
- Lesueur 2008 “Phase Controlled Superconducting Proximity Effect Probed by Tunneling Spectroscopy”, H. le Sueur, P. Joyez, H. Pothier, C. Urbina, and D. Esteve, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 197002 (2008).
- Levy Yeyati 1997 “Resonant tunneling through a small quantum dot coupled to superconducting leads”, A. Levy Yeyati, J. C. Cuevas, A. Lopez-Davalos, and A. Martin-Rodero, *Phys. Rev. B* **55** R6136 (1997).
- Lhotel 2007 “Divergence at Low Bias and Down-Mixing of the Current Noise in a Diffusive Superconductor–Normal-Metal–Superconductor Junction”, E. Lhotel, O. Coupiac, F. Lefloch, H. Courtois, and M. Sanquer, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 117002 (2007).
- Likharev 1979 “Superconducting weak links”, K. Likharev, *Rev. Mod. Phys* **51**, 101 (1979).
- Montambaux 2007 “Interference pattern of a long diffusive Josephson junction”, G. Montambaux, [arXiv:0707.0411](https://arxiv.org/abs/0707.0411).
- Petrashov 1993 “Phase memory effects in mesoscopic rings with superconducting ‘mirrors’”, V. T. Petrashov, V. N. Antonov, P. Delsing, and R. Claeson, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 347 (1993).
- Petrashov 1995 “Phase Controlled Conductance of Mesoscopic Structures with Superconducting ‘Mirrors’”, V. T. Petrashov, V. N. Antonov, P. Delsing, and T. Claeson, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 5268 (1995).
- Pierre 2001 “Multiple Andreev Reflections Revealed by the Energy Distribution of Quasiparticles”, F. Pierre, A. Anthore, H. Pothier, C. Urbina, and D. Esteve, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 1078 (2001).
- Rajauria 2007 “Electron and Phonon Cooling in a Superconductor–Normal-Metal–Superconductor Tunnel Junction”, Sukumar Rajauria, P. S. Luo, T. Fournier, F. W. Hekking, H. Courtois, and B. Pannetier, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 047004 (2007).
- Rajauria 2008 “Andreev Current-Induced Dissipation in a Hybrid Superconducting Tunnel Junction”, Sukumar Rajauria, P. Gandit, T. Fournier, F. W. Hekking, B. Pannetier, and H. Courtois, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 207002 (2008).

- Rowell 1973 “Tunneling observation of bound states in a normal metal-superconductor sandwich”, Phys. Rev. Lett. 30, 167 (1973).
- Siano 2005 “Josephson Current through a Nanoscale Magnetic Quantum Dot”, F. Siano and R. Egger, Phys. Rev. Lett. **93**, 047002 (2004).
- Tsoi 1999 “Studying conduction-electron/interface interactions using transverse electron focusing”, V. S. Tsoi, J. Bass, P. Wyder, Rev. Mod. Phys. 71, 1641 (1999).
- Vecino 2003 “Josephson current through a correlated quantum level: Andreev states and  $\pi$  junction behavior”, E. Vecino, A. Martin-Rodero, and A. Levy Yeyati, Phys. Rev. B **68**, 035105 (2003).
- Zhou 1998 “Density of States in Superconductor-Normal Metal-Superconductor Junctions”, F. Zhou, P. Charlat, B. Spivak and B. Pannetier, JLTP, 110, 841 (1998).

### **13.2 Spectroscopie tunnel de nanograins**

- Black 1996 “Spectroscopy of the superconducting gap in individual nanometer-scale aluminum particles”, Black, C. T., Ralph, D. C., & Tinkham, M.. Phys. Rev. Lett. 76, 688-691 (1996).
- Brouwer 2005 “Bound on Anisotropy in Itinerant Ferromagnets from Random Impurities”, Brouwer P. W. and Gorokhov D. A., Phys. Rev. Lett., 95 (2005) 017202.
- Canali 2000 “Theory of Tunneling Spectroscopy in Ferromagnetic Nanoparticles” C. M. Canali and A. H. MacDonald, Phys. Rev. Lett. 85, 5623 (2000).
- Cehovin 2002 “Magnetization orientation dependence of the quasiparticle spectrum and hysteresis in ferromagnetic metal nanoparticles”, Cehovin A., Canali C. M. and MacDonald A. H., Phys. Rev. B, 66 (2002) 094430.
- Cehovin 2003 “Elementary excitations of ferromagnetic metal nanoparticles”, Cehovin A., Canali C. M. and MacDonald A. H., Phys. Rev. B, 68 (2003) 014423.
- Cehovin 2004 “Orbital and spin contributions to the g tensors in metal nanoparticles”, Cehovin A., Canali C. M. and MacDonald A. H., Phys. Rev. B, 69 (2004) 045411.
- Davidovic 2000 “Fine structure in the energy spectra of ultrasmall Au nanoparticles”, Dragomir D. Davidović and M. Tinkham, Phys. Rev. B 61, R16359 (2000).
- Davidović 1999 “Spectroscopy, Interactions, and Level Splittings in Au Nanoparticles”, D. Davidović and M. Tinkham, Phys. Rev. Lett. 83, 1644 (1999).
- Deshmukh 2001 “Magnetic Anisotropy Variations and Nonequilibrium Tunneling in a Cobalt Nanoparticle”, Deshmukh M. M., Kleff S., Guéron S., Bonet E., Pasupathy A. N., von Delft J. and Ralph D. C., Phys. Rev. Lett., 87 (2001) 226801.
- Deshmukh 2002 Deshmukh M. M., PhD Thesis, Cornell University (2002).
- Gorokhov 2003 “Fluctuations of g Factors in Metal Nanoparticles: Effects of Electron-Electron Interaction and Spin-Orbit Scattering” Gorokhov D. A. and Brouwer P. W., Phys. Rev. Lett., 91 (2003) 186602.
- Guéron 1999 “Tunneling via Individual Electronic States in Ferromagnetic Nanoparticles”, Guéron S., Deshmukh M. M., Myers E. B. and Ralph D. C., Phys. Rev. Lett., 83 (1999) 4148.
- Kleff 2001 “Model for ferromagnetic nanograins with discrete electronic states” Kleff S., von Delft J., Deshmukh M. M. and Ralph D. C., Phys. Rev. B, 64 (2001) 220401.

- Kleff 2002 “Nonequilibrium excitations in ferromagnetic nanoparticles”, Kleff S. and von Delft J., *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 214421.
- Kuemmeth 2008 “Measurement of discrete energy-level spectra in individual chemically-synthesized gold nanoparticles”, F. Kuemmeth, K. I. Bolotin, S.-F. Shi, D. C. Ralph, *Nano Lett.* **8**, 4506 (2008).
- Ralph 1995 “Spectroscopic measurements of discrete electronic states in single metal particles”, Ralph, D. C., Black, C. T., & Tinkham, M. *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3241-3244 (1995).
- Usaj 2005 “Anisotropy in ferromagnetic nanoparticles: Level-to-level fluctuations of a collective effect”. G. Usaj and H. U. Baranger, *Europhys. Lett.*, **72** (1), pp. 110–116 (2005)
- Von Delft 2001 von Delft J. and Ralph D. C., *Phys. Rep.*, 345 (2001) 62.

### 13.3 Metallofullérène

- Bergeret 2006 “Interplay between Josephson effect and magnetic interactions in double quantum dots”, F. S. Bergeret, A. Levy Yeyati, and A. Martín-Rodero, *Phys. Rev. B* **74**, 132505 (2006).
- De Franceschi 2005 “Tunable Supercurrent Through Semiconductor Nanowires”, Yong-Joo Doh, Jorden A. van Dam, Aarnoud L. Roest, Erik P. A. M. Bakkers, Leo P. Kouwenhoven, Silvano De Franceschi, *Science* **309**, 272 (2005).
- De Franceschi 2006 “Supercurrent reversal in quantum dots », Jorden A. van Dam, Yuli V. Nazarov, Erik P. A. M. Bakkers, Silvano De Franceschi, & Leo P. Kouwenhoven, *Nature* **442**, 667 (2006).
- Furukawa 2003 “High-Field/High-Frequency ESR Study of Gd@C82-I”, Ko Furukawa, Shingo Okubo, Haruhito Kato, Hisanori Shinohara, and Tatsuhisa Kato, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10933-10937.
- Funasaka 1999 “Magnetic Properties of Rare-Earth Metallofullerenes”, Hideyuki Funasaka,\* Kenji Sugiyama, Kazunori Yamamoto, and Takeshi Takahashi, *J. Phys. Chem.* 1995, **99**, 1826-1830.
- Hasegawa 1997 “STM study of one-dimensional cluster formation of fullerenes: Dimerization of Y@C82”, Hasegawa, Y.; Ling, Y.; Yamazaki, S.; Hashizume, T.; Shinohara, H.; Sakai, A.; Pickering, H. W.; Sakurai, T. *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 6470-6473.
- Kasumov 2005 “Proximity Effect in a Superconductor-Metallofullerene-Superconductor Molecular Junction: Transport Measurements and Direct Observation of Metallofullerenes”, Kasumov A.Yu., Tsukagoshi K., Kawamura M., Kobayashi T., Aoyagi Y., Senba K., Kodama T., Nishikawa H., I. Ikemoto, K. Kikuchi, V.T. Volkov, Deblock R. , Gueron S., Bouchiat H., *Phys. Rev. B* **72**, 033414 (2005).
- Pasupathy 2002 “Coulomb blockade and the Kondo effect in single-atom transistors” Abhay Pasupathy, Jiwoong Park, Jonas Goldsmith et al., *Nature* **417**, 722 (2002).
- Senapati 2004 “Electronic Transport, Structure, and Energetics of Endohedral Gd@C82 Metallofullerenes”, L. Senapati, J. Schrier, and K. B. Whaley, *Nanolett* 2004, Vol. 4, No. 112073-2078.

### 13.4 ADN

- Barton 2008 “Conductivity of a single DNA duplex bridging a carbon nanotube gap”, X. Guo, A. Gorodetsky, J. Hone, J. Barton, and C. Nuckolls, *Nature Nanotechnology* **3**, 164

- (2008).
- Caetano 2005 “Sequencing-Independent Delocalization in a DNA-Like Double Chain with Base Pairing”, R. A. Caetano and P. A. Schulz *Phys. Rev. Lett* 95, 126601 (2005).
- Calzolari 2002 "G-Quartet Biomolecular Nanowires", A. Calzolari, **R. Di Felice**, E. Molinari, and A. Garbesi, , *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3331 (2002).
- Bockrath 2002 “Scanned Conductance Microscopy of Carbon Nanotubes and  $\lambda$ -DNA”, Marc Bockrath, Nina Markovic, Adam Shepard, and M. Tinkham, Leonid Gurevich and Leo P. Kouwenhoven, Mingshaw W. Wu and L. L. Sohn, *Nanolett.* 2, 187 (2002).
- De Martino 2006 ”Nonlinear Magnetotransport in Interacting Chiral Nanotubes”, A. De Martino, R. Egger, A. M. Tselik, *Phys. Rev. Lett* 97, 076402, (2006).
- De Pablo 2000 “Absence of dc-Conductivity in  $\lambda$ -DNA”, P. J. de Pablo, F. Moreno-Herrero, J. Colchero, J. Gómez Herrero, P. Herrero, A. M. Baró, Pablo Ordejón, José M. Soler, and Emilio Artacho, *Phys. Rev. Lett.* 85, 4992 (2000).
- Dubochet 1971 “A new preparation method for dark field electron microscopy of biomacromolecules” J. Dubochet et al, *J. Ultrastruct. Res*, 35, 147, 1971.
- Endres 2004 “Colloquium: The quest for high-conductance DNA”, R. G. Endres, D. Cox, R. Singh, *Rev. Mod. Phys.* **76**, (2004).
- Fink 1999 “Electrical conduction through DNA molecules”, Fink, H. W.; Schönenberger, C. *Nature* 398, 407 (1999).
- Geller 1962 “Helix formation by guanylic acid”, Martin Gellert, Marie N. Lipsett, and David R. Davies, *PNAS* 48, 2013 (1962).
- Kang 2008 “Electrical characterization of DNA in mechanically controlled break-junctions”, N. Kang, A. Erbe, and E. Scheer, *New J. Phys.* 10 (2008) 023030.
- Kasumov 2004 “Thickness and low-temperature conductivity of DNA molecules”, A.Yu. Kasumov, D.V. Klinov, P.-E. Roche, S. Guéron, and H. Bouchiat, *Appl. Phys. Lett.* 84, 1007 (2004).
- Kasumov 2001 “Proximity-Induced Superconductivity in DNA”, A. Yu. Kasumov, M. Kociak, S. Guéron, B. Reulet, V. T. Volkov, D. V. Klinov, et H. Bouchiat, *Science*, 291, 280-282 (2001).
- Lyonnais 2008 “Functionalization of DNA G-Wires for patterning and nanofabrication”, S. Lyonnais, O. Piétrement, A. Chepelianskii, S. Guéron, L. Lacroix, E. Le Cam, and J.-L. Mergny, *Nucleic Acids Symposium Series No. 52* 689–690, Oxford University Press, Symposium date: 8th September 2008 doi:10.1093/nass/nrn348,(2008).
- Nakamae 2005 ” Intrinsic Low Temperature Paramagnetism in B-DNA”, S. Nakamae, M. Cazayous, A. Sacuto, P. Monod, and H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.* **94**,248102 (2005).
- Porath 2000 “Direct measurement of electrical transport through DNA molecules”, D. Porath, A.Bezryadin, S. de Vries, and C. Dekker, *Nature* **403**, 635 (2000).
- Soghomonian 2004 “Comparative current–voltage characteristics of nicked and repaired I-DNA”, B. Hartzell and B. McCord, D. Asare, H. Chen, J. J. Heremans, and V. Soghomonian, *App. Phys. Lett.* 82, 26, 4800 (2003).
- Tuukkanen 2005 “Dielectrophoresis of nanoscale dsDNA and humidity effects on its electrical conductivity”, S. Tuukkanen, A. Kuzyk, J.J. Toppari, V.P. Hytönen, T. Ihalainen, and P. Törmä, *Appl. Phys. Lett.* 87 183102 (2005).

Xu 2004 "Direct Conductance Measurement of Single DNA Molecules in Aqueous Solution", Bingqian Xu, Peiming Zhang, Xiulan Li, and Nongjian Tao, *Nano Lett.*, Vol. 4, No. 6, 1105 (2004).

Xiao 2004 "Measurement of single molecule conductance: Benzenedithiol and benzenedimethanethiol", Xiao, XY; Xu, BQ; Tao, NJ, *Nano Lett.* **2004**, 4, 1105.

### 13.5 Graphène

Beenakker 2006 "Specular Andreev reflection in graphene", C. W. J. Beenakker, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 246802 (2006).

Eroms 2005 "Andreev Reflection at High Magnetic Fields: Evidence for Electron and Hole Transport in Edge States", J. Eroms and D. Weiss, J. De Boeck and G. Borghs, U. Zülicke, *Phys. Rev. Lett.* 95, 107001 (2005).

Eroms 2007 "Transport in Nb-InAs structures: from phase coherence to the edge state regime", J. Eroms and D. Weiss, *Appl. Phys. A* 89, 639 (2007).

Feigelman 2008 "Proximity-induced superconductivity in graphene ", M. V. Feigel'man, M. A. Skvortsov, K. S. Tikhonov, *Pris'ma v ZhETF* 88, 780 (2008).

Geim 2007 "The rise of graphene", A.K.Geim, K.S. Novoselov, *Nature Materials* 6, 183-191 (2007).

Heersche 2007 "Bipolar supercurrent in graphene", H. Heersche, Pablo Jarillo-Herrero, Jeroen B. Oostinga, Lieven M. K. Vandersypen & Alberto F. Morpurgo, *Nature* 56, 446 (2007).

Katsnelson 2007 "Graphene: new bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics", M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, *Solid State Commun.* 143, 3-13 (2007).

Novoselov 2004 "Two Dimensional Atomic Crystals", K. S. Novoselov, D. Jiang, T. Booth, V.V. Khotkevich, S. M. Morozov, A. K. Geim, *PNAS* 102, 10451 (2005); "Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films", K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, *Science*, Vol 306, 666 (2004).

Scott 2005 "Coulomb Oscillations and Hall Effect in Quasi-2D Graphite Quantum Dots", J. Scott Bunch, Yuval Yaish, Markus Brink, Kirill Bolotin, and Paul L. McEuen, *Nanoletters* 5, 287 (2005).

Shailos 2007 "Proximity Induced Superconductivity and Multiple Andreev Reflections in Few-Layer-Graphene", A. Shailos, W. Nativel, A. Kasumov, C. Collet, M. Ferrier, S. Guéron, R. Deblock, H. Bouchiat, *Euro. Phys. Lett.* 79, 57008 (2007).

Xu "Josephson Current and Multiple Andreev Reflections in Graphene SNS Junctions", Xu Du, Ivan Skachko and Eva Y. Andrei, *Phys. Rev. B* **77**, 184507 (2008).

### 13.6 Nanotubes de carbone

Affleck 2000 "Andreev scattering and Josephson current in a one-dimensional electron liquid", I. Affleck, J.S. Caux, A. Zagoskin, *Phys. Rev. B* 62, 1433 (2000).

Barbara 2006 "Zero-bias anomaly and possible superconductivity in single-walled carbon nanotubes", Jian Zhang, Alexander Tselev, Yanfei Yang, Kyle Hatton, and Paola Barbara, Serhii Shafraniuk, *Phys. Rev. B* **74**, 155414 (2006).

- Beebe 2002 “Contact Resistance in Metal-Molecule-Metal Junctions Based on Aliphatic SAMs: Effects of Surface Linker and Metal Work Function”, Jeremy M. Beebe, Vincent B. Engelkes, Larry L. Miller, and C. Daniel Frisbie, *J. Al. Chem. Soc.* , 124, 11268 (2002).
- Bellucci 2007 “Theoretical approach to electronic screening and correlated superconductivity in carbon nanotubes”, S. Bellucci, M. Cini, P. Onorato, and E. Perfetto, *Phys. Rev. B* 75, 014523 (2007).
- Cleuziou 2006 “Carbon nanotube superconducting quantum interference device”, J.-P. Cleuziou W. Wernsdorfer V. Bouchiat T. Ondarçuhu & M. Monthieux, *Nature Nanotechnology* 1, 53 (2006).
- De Martino 2004 “Effective low-energy theory of superconductivity in carbon nanotube ropes”, A. De Martino and R. Egger, *Phys. Rev. B* 70, 014508 (2004).
- Eichler 2009 “Tuning the Josephson current in carbon nanotubes with the Kondo effect”, A. Eichler, R. Deblock, M. Weiss, C. Karrasch, V. Meden, C. Schönenberger, and H. Bouchiat, *cond-mat* 2009.
- Fazio 1995 “Josephson current through a Luttinger liquid”, R. Fazio, F. Hekking, A. Odintsov, *Phys. Rev. Lett.* 74, 1843 (1995).
- Fazio 1996 “dc and ac Josephson effect in a superconductor-Luttinger-liquid-superconductor system”, R. Fazio, F. Hekking, A. Odintsov, *Phys. Rev. B* 53, 6653 (1996).
- Ferrier 2004 “Superconductivity in ropes of carbon nanotubes”, M. Ferrier, A. De Martino, A. Kasumov, S. Guéron, M. Kociak, R. Egger and H. Bouchiat, *Solid State Communications* 131(9-10), 615-623 (2004).
- Ferrier 2006: “Superconducting diamagnetic fluctuations in ropes of carbon nanotubes”, M. Ferrier, F. Ladieu, M. Ocio, B. Sacépé, T. Vaugien, V. Pichot, P. Launois, and H. Bouchiat, *Phys. Rev. B* 73, 094520 (2006).
- Ferrier 2006b “Alteration of superconductivity of suspended carbon nanotubes by deposition of organic molecules”, M. Ferrier, A. Yu. Kasumov, V. Agache, L. Buchailot, A-M. Bonnot, C. Naud, V. Bouchiat, R. Deblock, M. Kociak, M. Kobylko, S. Guéron and H. Bouchiat, *Phys. Rev. B* 74, 241402 (2006).
- Ferrier 2008 “Disorder-induced transverse delocalization in ropes of carbon nanotubes”, M. Ferrier, A. Chepelianskii, S. Guéron, and H. Bouchiat, *Phys. Rev. B* 77, 195420 (2008).
- Gonzalez 2001 “Consistency of superconducting correlations with one-dimensional electron interactions in carbon nanotubes”, J. Gonzalez, *Phys. Rev. Lett.* 87, 136401 (2001).
- Gonzalez 2002 “Microscopic model of superconductivity in carbon nanotubes”, J. Gonzalez, *Phys. Rev. Lett.* 88, 076403 (2002).
- Gonzalez 2003 “Superconductivity in carbon nanotube ropes”, J. Gonzalez, *Phys. Rev. B* 67, 014528 (2003).
- Gonzalez 2004 “Phase diagram of carbon nanotube ropes”, J. Gonzalez and J. V. Alvarez, *Phys. Rev. B* 70, 045410 (2004).
- Herrmann 2007 “Shot Noise in Fabry-Perot Interferometers Based on Carbon Nanotubes”, L. G. Herrmann, T. Delattre, P. Morfin, J.-M. Berroir, B. Plaçais, D. C. Glattli, and T. Kontos, *Phys. Rev. Lett.* 99, 156804 (2007).
- Jarillo 2006 “Quantum supercurrent transistors in carbon nanotubes”, Pablo Jarillo-Herrero,

- Jorden A. van Dam and Leo P. Kouwenhoven, *Nature* 439, 953-956 (2006).
- Karnaukhov 2006 “Hybridized mechanism of pairing of fermions in single-walled carbon nanotubes”, Igor Karnaukhov, Cees G. H. Diks, *Phys. Rev. B* 74, 235432 (2006).
- Kasumov 1999 “Supercurrents through Single-Walled Carbon Nanotubes”, A. Yu. Kasumov, R. Deblock, M. Kociak, B. Reulet, H. Bouchiat, I. I. Khodos, Yu. B. Gorbatov, V. T. Volkov, C. Journet and M. Burghard, *Science* 284, 1508 (1999).
- Kasumov 2003 “Quantum transport through carbon nanotubes : Proximity-induced and intrinsic superconductivity”, 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).
- Kim 2007 “Tomonaga-Luttinger Liquid Features in Ballistic Single-Walled Carbon Nanotubes: Conductance and Shot Noise”, Na Young Kim, Patrik Recher, William D. Oliver, Yoshihisa Yamamoto, Jing Kong, and Hongjie Dai, *Phys. Rev. Lett.* 99, 036802 (2007).
- Liu 2009 “Gate-Tunable Dissipation and “Superconductor-Insulator” Transition in Carbon Nanotube”, *Phys. Rev. Lett.* 102, 016803 (2009).
- Maslov 1996 “Josephson current and proximity effect in Luttinger liquids”, D. Maslov, M. Stone, P. Goldbart, D. Loss, *Phys. Rev. B* 53, 1548 (1996).
- Maslov 2009 “Delocalization by Disorder in Layered Systems”, Dmitrii L. Maslov, Vladimir I. Yudson, Andres M. Somoza, Miguel Ortuño, arXiv:0902.4847.
- Murata 2008 “Superconductivity in Thin Films of Boron-Doped Carbon Nanotubes”, N. Murata, J. Haruyama, J. Reppert, A. M. Rao, T. Koretsune, S. Saito, M. Matsudaira, and Y. Yagi, *Phys. Rev. Lett.* 101, 027002 (2008).
- Pallecchi 2006 “Carbon nanotube Josephson junctions with Nb contacts”, E. Pallecchi, M. Gaaß, D. A. Ryndyk, and Ch. Strunk, *Appl. Phys. Lett.* 93, 072501 (2008).
- Recher 2006 “Tomonaga-Luttinger liquid correlations and Fabry-Perot interference in conductance and finite-frequency shot noise in a single-walled carbon nanotube”, Patrik Recher, Na Young Kim, and Yoshihisa Yamamoto, *Phys. Rev. B* 74, 235438 (2006).
- Reulet 2000 “Acoustoelectric Effects in Carbon Nanotubes”, B. Reulet, A.Yu. Kasumov, M. Kociak, R. Deblock, I. I. Khodos, Yu. B. Gorbatov, V. T. Volkov, C. Journet, and H. Bouchiat, *Phys. Rev. Lett.* 85, 2829 (2000).
- Roche 2002 “Very low shot noise in carbon nanotubes”, P.-E. Roche, M. Kociak, S. Guéron, A. Kasumov, B. Reulet, and H. Bouchiat, *Eur. Phys. J. B* 28, 217 (2002).
- Roche 2003 “Shot noise in carbon nanotubes”, P.E. Roche, M. Kociak, M. Ferrier, S. Guéron, A. Kasumov, B. Reulet, H. Bouchiat, *Proc. SPIE*, Vol. 5115, 104 (2003).
- Takesue 2006 “Superconductivity in Entirely End-Bonded Multiwalled Carbon Nanotubes”, I. Takesue, J. Haruyama, N. Kobayashi, S. Chiashi, S. Maruyama, T. Sugai, and H. Shinohara, *Phys. Rev. Lett.* 96, 057001 (2006).
- Tang 2001 “Superconductivity in 4 Angstrom Single-Walled Carbon Nanotubes”, Z. K. Tang, Lingyun Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, Ping Sheng, *Science* 292, 2462 (2001).
- Trauzettel 2002 “Coulomb Drag Shot Noise in Coupled Luttinger Liquids”, B. Trauzettel, R. Egger, and H. Grabert, *Phys. Rev. Lett.* 88, 116401 (2002).
- Tsuneta 2007 “Gate-controlled superconductivity in a diffusive multiwalled carbon nanotube”, T

Tsuneta, L Lechner, PJ Hakonen, Phys. Rev. Lett. 98, 087002 (2007).

Tsuneta 2008 “Local and Non-local Shot Noise in Multiwalled Carbon Nanotube”s, T. Tsuneta, P. Virtanen, F. Wu, T. Wang, T. T. Heikkilä, and P. J. Hakonen, cond-mat (2008).

Wu 2007 “Shot Noise with Interaction Effects in Single-Walled Carbon Nanotubes”, F. Wu, P. Queipo, A. Nasibulin, T. Tsuneta, T. H. Wang, E. Kauppinen, and P. J. Hakonen, Phys. Rev. Lett. 99, 156803 (2007).

### 13.7 Projets

Asano 2000 Y. Asano, Phys. Rev. B **61**, 1732 (2000); Y. Asano and T. Kato, J. Phys. Soc. Jpn. **69**, 1125 (2000).

Avishai 2003 “Superconductor-quantum dot-superconductor junction in the Kondo regime”, Yshai Avishai, Anatoly Golub, and Andrei D. Zaikin, Phys. Rev. B **67**, 041301R (2003).

Batov 2007 “Andreev reflection and strongly enhanced magnetoresistance oscillations in  $GaxIn_{1-x}As/InP$  heterostructures with superconducting contacts”, Igor E. Batov, Thomas Schäpers, Nikolai M. Chitchev, Hilde Hardtdegen, and Alexey V. Ustinov, Phys. Rev. B **76**, 115313 (2007); “Conductance oscillations with magnetic field of a two-dimensional electron gas-superconductor junction”, N. M. Chitchev and I. S. Burmistrov, Phys. Rev. B **75**, 214510 (2007).

Beenakker 2007 “Correspondence between Andreev reflection and Klein tunneling in bipolar graphene”, C. W. J. Beenakker, A. R. Akhmerov, P. Recher, and J. Tworzydło, cond-mat 0710-1309

Bergeret 2006 “Interplay between Josephson effect and magnetic interactions in double quantum dots”, F. S. Bergeret, A. Levy Yeyati, and A. Martín-Rodero, Phys. Rev. B **74**, 132505 (2006).

Choi 2004 “Kondo effect and Josephson current through a quantum dot between two superconductors”, Mahn-Soo Choi, Minchul Lee, Kicheon Kang, and W. Belzig, PHYSICAL REVIEW B **70**, 020502(R) (2004).

De Martino 2006 “Nonlinear Magnetotransport in Interacting Chiral Nanotubes”, A. De Martino, R. Egger, A. M. Tselik, Phys. Rev. Lett **97**, 076402, (2006).

Della Rocca 2007 “Measurement of the Current-Phase Relation of Superconducting Atomic Contacts”, M. L. Della Rocca, M. Chauvin, B. Huard, H. Pothier, D. Esteve, and C. Urbina, Phys. Rev. Lett. **99**, 127005 (2007).

Doh 2005 “Tunable Supercurrent through Semiconductor Nanowires”, Doh, Y. J. *et al*, *Science* **309**, 272-275 (2005).

Dresselhaus 2003 “Quantum-size effects in *n*-type bismuth thin films”, Appl. Phys. Lett. **82**, 2628 (2003)

Eroms 2005 “Andreev Reflection at High Magnetic Fields: Evidence for Electron and Hole Transport in Edge States”, J. Eroms and D. Weiss, J. De Boeck and G. Borghs, U. Zülicke, Phys. Rev. Lett. **95**, 107001 (2005).

Eroms 2007 “Transport in Nb-InAs structures: from phase coherence to the edge state regime”, J. Eroms et D. Weiss, Appl. Phys. A **89**, 639 (2007).

Giazotto 2005 “Andreev reflection and cyclotron motion at superconductor-normal-metal interfaces”, Giazotto, Governale Zülicke and Beltram, Phys. Rev. B **72**, 054518 (2005).

Hsieh 2008 “A topological Dirac insulator in a quantum spin Hall phase”, D. Hsieh, D. Qian, L.

- Wray, Y. Xia, Y. S. Hor, R. J. Cava & M. Z. Hasan, *Nature* 452, 970 (2008).
- Joyez 1994 “Observation of parity-induced suppression of Josephson tunneling in the superconducting single electron transistor”, P. Joyez, P. Lafarge, A. Filipe, D. Esteve, and M. H. Devoret, *Phys. Rev. Lett.* 72, 2458 (1994).
- Kasumov 1996 “Anomalous Proximity Effect in the Nb-BiSb-Nb Junctions”, A. Yu. Kasumov, O. V. Kononenko, V. N. Matveev, T. B. Borsenko, V. A. Tulin, E. E. Vdovin, and I. I. Khodos, *Phys. Rev. Lett.* 77, 3029 (1996).
- Keizer 2006 “A spin triplet supercurrent through the half-metallic ferromagnet CrO<sub>2</sub>”, R. Keizer, S. Goennenwein, T. Klapwijk, G. Miao, G. Xiao, A. Gupta, *Nature* 439, 825 (2006).
- Koops 1996 “Direct Observation of the Current-Phase Relation of an Adjustable Superconducting Point Contact”, M. C. Koops, G. V. van Duyneveldt, and R. de Bruyn Ouboter, *Phys. Rev. Lett.* 77, 2542 (1996).
- Rakya 2007 “Andreev edge channels and magnetic focusing in normal-superconductor systems: A semiclassical analysis”, Rakya, Kormanos, Kaufmann and Cserti, *Phys. Rev. B* 76, 064516 (2007).
- Safi 2008 “ac conductance and nonsymmetrized noise at finite frequency in quantum wires and carbon nanotubes”, Inès Safi, Cristina Bena, and Adeline Crépieux, *Phys. Rev. B* 78, 205422 (2008).
- Tal 2008 “Electron-Vibration Interaction in Single-Molecule Junctions: From Contact to Tunneling Regimes”, O. Tal, M. Krieger, B. Leerink, and J. M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* 100, 196804 (2008).
- Tian 2009 “Superconductivity and quantum oscillations in crystalline Bi nanowires”, Mingliang Tian, Jian Wang, Qi Zhang, Nitesh Kumar, Thomas E. Malouk, Moses H. W. Chan, arXiv:0903.2855 (2009).
- Van Dam 2006 “Supercurrent reversal in quantum dots”, Jorden A. van Dam, Yuli V. Nazarov, Erik P. A. M. Bakkers, Silvano De Franceschi, & Leo P. Kouwenhoven, (2006).
- Xiang 2006 “Ge/Si nanowire mesoscopic Josephson junctions”, J. Xiang, A. Vidan, M. Tinkham, R.M. Westervelt, C. Lieber, *Nature Nanotech.* 1, 208 (2006).
- Zazunov 2008 “Josephson-current induced conformational switching of a molecular quantum dot”, A. Zazunov, A. Schulz, R. Egger, *Cond-mat* 0821.37/4v1.
- Keizer 2006 « A spin triplet supercurrent through the half-metallic ferromagnet CrO<sub>2</sub> », R. S. Keizer, S. T. Goennenwein, T. M. Klapwijk, G. Miao, G. Xiao, and A. Gupta, *Nature* 439, 825 (2006).

### 13.8 Electrodes de W

- Guillamon 2008 “Nanoscale superconducting properties of amorphous W-based deposits grown with a focused-ion-beam”, I Guillamón, H Suderow, S Vieira, A Fernández-Pacheco, J Sesé, R Córdoba, J M De Teresa and M R Ibarra, *New Journal of Physics* 10 (2008) 093005.
- Sadki 2004, 2005 “Focused-ion-beam-induced deposition of superconducting nanowires”, Sadki E S, Ooi S and Hirata K, *Appl. Phys. Lett.* **85** 6206 (2004); Sadki E S, Ooi S and Hirata K 2005 “Focused ion beam induced deposition of superconducting thin films”, *Physica C* **426–431** 1547 (2005).
- Luxmoore 2007 “Low temperature electrical characterisation of tungsten nano-wires fabricated by

electron and ion beam induced chemical vapour deposition”, *Thin Solid Films* **515** 6791.

Spoddig 2007

“Transport properties and growth parameters of PdC and WC nanowires prepared in a dual-beam microscope”, *Nanotechnology* **18** 495202.