



Université Paris-Sud

École Doctorale 564 Physique en Île de France Laboratoire de Physique des Solides

Discipline : Physique des Solides

Thèse de doctorat

Soutenue le 26 novembre 2014 par

Chuan Li

Superconducting proximity effect in graphene and Bi nanowire based junction

Directrice de thèse :	Mme. Sophie Guéron	Directrice de recherche (LPS, CNRS)
Composition du jury :		
Président du jury :	Pascal Simon	Professeur (LPS, Univ. Paris-sud)
Rapporteurs :	Christoph Strunk	Professeur (Rengensburg University)
	Claude Chapelier	Ingénieur (INAC CEA)
Examinateurs :	Alexander Brinkman	Professeur (University of Twente)
	Behnia Kamran	Directeur de recherche (ESPCI)
Invités :	Hélène Bouchiat	Professeur&Directrice de recherche (LPS, CNRS)

Synthèse de thèse

A DISSERTATION PRESENTED BY Chuan Li to The Department of Physic

IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENTS FOR THE DEGREE OF Doctor of Physics IN THE SUBJECT OF Condensed matter

> University of Paris Sud Orsay, France November 2014

INTRODUCTION

L'effet proximité de supraconductivité (EPS) est un probe sensible à la cohérence, propriété de spin, même le magnétisme des systèmes. Cet effet est profondément étudié depuis centaine années dans les systèmes variés (isolateur, métal normal, semi-conducteur, matériaux ferromagnétiques, etc..) et parfois combiné avec les autres effets (l'effet Hall quantique, couplage spin-orbite, interaction électron-électron, etc..).

Dans cette thèse, nous sommes intéressés pas EPS dans deux systèmes particuliers : graphène et nanofil de Bismuth. Nous allons montrer que le EPS est un outil puissant à sonder et à relever les physiques dans les systèmes différents. Parfois, la compréhension du EPS est améliorée par la combinaison avec ces effets. D epuis la découverte du graphène en 2005, beaucoup d'effort est fait sur ce matériau 2D naturel. La relation dispersion linéaire à l'énergie basse ouvre la porte à la physique Dirac[1, 2]. La densité de charge modulable (même la signe de charge) nous permet changer les paramètres physiques à un échelle beaucoup plus grand dans un seul système. En conséquence, au champ magnétique relativement bas, l'effet Hall quantique peut être observé [3, 4, 5, 6].

Non seulement la densité de charge, mais aussi les propriétés sont modulable dans graphène. En changeant une tension de grille, on peut tester l'effet proximité dans les jonctions S/G/S aux régimes différents. Nous avons examiné les jonctions diffusives courtes et longues et comparé le produit eR_NI_c aux différentes échelles d'énergies (le gap supraconducteur, l'énergie de Thouless,...).

La réflexion Andreev ordinaire à l'interface S/N pour la conversion d'un pair de Cooper à un pair de quasi-particule d'électron-trou (ou vice versa) devient une réflexion spéculaire si le niveau de Fermi est ainsi proche au point Dirac[7]. En comparant le courant critique des jonctions S/G/S différentes, nous trouvons que la réflexion Andreev spéculaire est relevé indirectement[8] (Sec.??).

L'injection des pairs de Cooper aux canaux balistiques iD

Après la première observation du contact normal atomique quantique (NQPC pour l'anglais normal quantum point contact), l'injection des pairs de Cooper à un canal balistique devient possible. Ce système est étudié théoriquement par Beenakker et van Houten[9] et un courant critique quantifié pour N modes occupé est donné :

$$\Delta I_c = \frac{\mathcal{T}e}{4\pi\tau},\tag{1}$$

Si la jonction est courte ($L/\xi_{o} \rightarrow o$). Il est observé pour la première fois par Takayanagi et al.[10].

Pour le case opposite d'une jonction longue ($L \gg \xi_{\circ}$) balistique S-QPC-S, le courant critique est quantifié à une valeur non-universelle

$$\Delta I_c = \frac{\mathcal{T}e}{4\pi\tau},\tag{2}$$

où \mathcal{T} est la probabilité de transmission normale par l'interface N/S selon la théorie BTK, et τ est le temps de voyage effectif, si une barrière finie à l'interface et un mismatch de la vitesse de Fermi sont rendu compte.

Pour le 2D électron gaz (2DEG), dans un champ magnétique haut, les états de bord Hall quantique qui sont aussi les canaux balistiques 1D, sont établis. L'injection des pairs de Cooper est aussi considérée théoriquement[11] et tentée expérimentalement[12, 13]. Contrairement à la jonction S-QPC-S, la jonction S-QHS-S n'a pas montré un supercourant. Le trace de l'effet supraconductivité est peut-être la réduction de la résistance autour des bords des plateaux Hall quantique[13]. Les difficultés expérimentales sont de faire des bons contacts avec les matériaux de haut H_c et d'avoir une meilleur configuration de mesure.

Dans le graphène, par contre, le régime d'Hall quantique peut être atteint au champ magnétique relativement bas (~4T). Comme les contacts ohmiques sont meilleurs sur graphène que sur le 2DEG [14, 15], la prospective d'injecter des pairs de Cooper au canaux des états de bords d'Hall quantique parait plus favorable. Il est un des buts de cette thèse, et sera discuté dans le chapitre 3.

L'intérêt du couplage spin-orbite

Le couplage spin-orbite (SOC pour l'anglais spin-orbit coupling) couple le degré de liberté du spin d'un électron à son mouvement orbital. Dans certains systèmes, le SOC peut être modulé par un champ électrique externe, ainsi offre une méthode pratique de contrôler le spin[16]. Un rôle important à cet effet peut être espéré pour le SOC dans le sprintronique. L'effet du SOC est aussi lié à la supraconductivité triplet. Par exemple, Gor'kov et al. a montré que le SOC Rashba peut conduire au mélange des appariements singlet et triplet dans le système supraconducteur 2D[17].

Beaucoup des études sont faits pour combiner la supraconductivité (induite) avec le SOC. Il conduit à une transition $o - \pi$ [18, 19] ou un splitting du spin du niveau Andreev dans certaines jonctions Josephson[20]. Même la formation des fermions Majorana est prédite[21, 22] et observée[23] dans les fils quantique avec un SOC fort.

Un autre effet spectaculaire dérivé du SOC est l'effet spin Hall quantique (QSHE pour l'anglai quantum spin Hall effect)[24]. Le QSHE engendre la conductance quantifiée en l'absence de champ magnétique, donc sans brise la symétrie reverse du temps. Les niveaux de Landau sont créés par le SOC. La différence entre le QSHE et le QHE est que la chiralité dépend de la direction du spin, i.e. les charges sont polarisés en spin quand ils propagent dans une direction et polarisés en direction du spin quart dans une autre direction.

Dans cette thèse, nous sommes intéressés à induire l'effet proximité de supraconductivité dans des systèmes différents avec un SOC (intrinsèque ou induit). Les concepts basiques sur le SOC sont décrits dans la section 2.4.

Induire le couplage spin-orbite dans graphène

Le petit SOC intrinsèque dans graphène empêche la formation d'un état isolant topologique dans le graphène. [25, 26]. Beaucoup de méthodes sont proposées à induire le SOC dans graphène pour les intérêts tous les deux dans spintronique (graphène a un temps de relaxation du spin très long) et les autre recherches fondamentales. La déposition des atomes sur graphène est théoriquement prédit à induire le SOC[27]. Une version similaire est la déposition des métallo-molécules organique dans lesquels un atome métallique est encerclé par des molécules organiques cycliques. Plusieurs molécules sont prouvés d'apporter un moment magnétique quand ils sont ionisés[28, 29, 30, 31]. Nous utilisons les Pt-porphyrines dissous dans le solvant THF à fonctionnaliser graphène, espérant que les molécules se forment un arrangement ordonné sur graphène et induisent le SOC dans graphène par l'atome Pt.

Fort couplage spin-orbite dans Bismuth

Bismuth est un semi-métal avec fort couplage spin-orbite. Un grand nombre d'études sont effectués pour déterminer la structure de bande dans le bulk, surface (film mince) et nanofil[32, 33, 34]. Les mesures de photoémission à angle résolu (ARPES pour l'anglais Angle-resolved photoemission) [35, 36] et de STM (scanning tunneling microscope) [37] montrent que les états de surface se forment sur certaines facettes du cristalline de Bismuth (e.g. [111]). Les propriétés des états de surface sont complètement différentes que celles de bulk : densité de charge plus grande, longueur d'onde de Fermi plus petite et plus important, une splitting de spin dans la structure de bande due à la brise de la symétrie inversion. Dans les nanofils de Bismuth, le confinement quantique favorise la contribution des états de surface. L'état spin Hall quantique est aussi prédit théoriquement pour la facette [111] [38]. Les fils de Bismuth de bonne qualité sont mesurés pendant cette thèse. Ils fournissent une plate-forme pour la mesure de transport balistique.

Cette thèse

Cette thèse est en 5 chapitres : dans le premier chapitre, nous décriront les concepts théoriques importants. Il est principalement sur l'effet de proximité de supraconducteur, ainsi le graphène et Bismuth. Les chapitres 3 et 4 sont sur les jonctions de graphène et graphène fonctionnalisé. Ils sont fortement liés, en ce sens qu'ils partagent les mêmes échantillons mesurés avant et après la déposition des molécules. Dans le chapitre 5, nous montrons les résultats sur les jonctions de nanofils de Bi. Due au couplage spin-orbite très fort, l'effet de proximité de supraconducteur est beaucoup modifié. A partir de ces effets, nous déduiront les propriétés exotiques dans les nanofils de Bi.

1. Effet de proximité supraconducteur dans graphène

Le diagramme complet de eR_NI_c vs E_{Th} dans les jonctions S/G/S diffusives

Avant cette thèse, la supraconductivité induite dans graphène est réalisée par plusieurs groupes[39, 40, 41]. Par contre, les échantillons, malgré tout, sont plus tôt dans le régime de la jonction courte $(L \leq \xi_s)$. Nous avons réussi à fabriquer les échantillons avec les contacts différents ainsi les longueurs pour que les échantillons se trouve dans un grand régime, puis compléter le diagramme de l'effet de



Figure 0.0.1: Relation normalisée de $R_N I_c - E_{Th}$ des jonctions S/G/S Les différentes couleurs correspondent aux échantillons différentes. Les données expérimentales sont 3 – 100 fois plus petites que la théorie. Quelques échantillons correspondent à $E_{Th}/\Delta \approx 1$ sont dans la limite intermédiaire. La jonction plus longue PM, qui correspond à une courbe plate dans le régime de la jonction courte. Les échantillons Nb et ReW sont proportionnels à E_{Th} dans la régime de la jonction longue.

proximité supraconducteur dans graphène. Quand on compare le courant critique expérimental à la théorie pour une interface parfaite, une réduction existe toujours [39, 41, 40]. Selon notre diagramme d'effet de proximité (Fig.o.o.I), le facteur de réduction dépend la limite de jonction : il est près que constant dans la régime de la jonction courte, et décrois rapidement quand il entre dans le régime intermédiaire, et la régime de la jonction longue.

L'indication de la réflexion Adreev spéculaire (SAR pour l'anglais Specular Andreev Reflection)

Dans les jonctions longues, nous avons observé une suppression inattendue du supercurrent près du point Dirac, qui doit être robuste dans une jonction courte malgré la présence des puddles de charge. En excluant l'effet thermal et la transmission finie comme l'origine de cette suppression, nous pensons c'est une indication de la réflexion Andreev spéculaire (Fig.0.0.2).



Figure 0.0.2: I_c théorique et mesuré des échantillons à JN (Ti/Al) et Nb (Pd/Nb). (gauche) JN est dans la limite de la jonction courte, (droit) Nb est dans la limite de la jonction longue. Tous les deux a un courant critique plus petit que la théorie. Autour du point Dirac, I_c de Nb décroit beaucoup plus rapide que I_c de JN.

L'injection des pairs de Cooper dans le régime Hall quantique

L'interaction d'effet de proximité supraconducteur et l'effet Hall quantique est étudiée dans cette thèse. Un graphène feuille contacté par deux électrodes supraconducteurs haut H_c est une configuration possible à injecter les pairs de Cooper dans les canaux quantifiés Hall quantiques. L'effet Hall quantique est caractérisé by une conductance quantifiée avec un facteur de remplissage entier v qui correspond aux niveaux de Landau. Dans le graphène, ce facteur est décalé par un demi-entier.

$$\sigma = \frac{ge^2}{h}\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

$$= \frac{4e^2}{h}\left(n + \frac{1}{2}\right)$$
(3)

Nous avons réussi à connecter le graphène par les contacts de ReW qui a un champ critique $H_c \sim 8T$. Sur les plateaux, les courbes $dV/dI(I_{DC})$ ont toujours un peak à $I_{DC} = 0$ et en revanche, entre deux plateaux, parfois nous trouvions des creux à $I_{DC} = 0$ (Fig.0.0.4). C'est une indication de la présence de l'effet de proximité supraconducteur.



Figure 0.0.3: La résistance différentielle en fonction la grille d'échantillon ReW au champ magnétique de 0 à 7.5T. T=70mK. L'inséré montre comment le plateau Hall à 7.5T et $V_G = {}_{14}V$ évolue quand la température augmente.



Figure 0.0.4: La résistance différentielle d'échantillon ReW à7.5T pour les tensions de grille. Gauche : 2D-plot de dV/dl($I_{DC}(nA)$) pour les tensions de grilles différentes (y axe). La courbe rouge est le profil de la résistance différentielle à $I_{DC} = o$ Droit: les profils pour les dV/dl(I_{DC}) courbes à certaines tensions de grilles (lignes noires).

2. Effet de proximité supraconducteur dans le graphène gr-

effé par les Pt-porphyrines

L'échange entre les métallo-porphyrines et graphène est associé à la formation d'un singlet magnétique délocalisé dans les molécules, indépendant à la nature de cet atome métallique. Nous étudions les modifications des propriétés de transport à basse température dans les jonctions de graphène avant et après la déposition des Pt-porphyrines.

Neutralisation de graphène : transfert de charge

Des dépostions similaires sont faites avant cette thèse [42, 43] et le spectroscope Raman d'une molécule sur graphène implique un dopage de charge dans graphène. Les molécules différentes sont sensée d'être soit un donneur soit un accepteur. Mais d'après notre mesure de transport, nous trouvons une neutralisation de graphène due à un transfert de charge(Fig.0.0.5).

Dépendance de la grille du magnétisme relevé par l'effet de proximité

Le modèle basique pour étudier la formation du moment magnétique dans un métal est le modèle d'impureté Anderson [44]. Basé sur ce modèle, Uchoa et al. montre que les impuretés dans



Figure 0.0.5: La dépendance de la grille de résistance avant et après la déposition des porphyrines sur deux échantillons : (a) Nb, (b) G92TiAl-MC . Sans porphyrines (bleu) les échantillons peuvent être dopés en trou (a) et en électron (b). Après la déposition, dans les deux cases, le point Dirac est ramené à zéro volte. Il implique un double sens transfert de charge.

graphène peuvent être changés de magnétique non-magnétique en changeant le niveau de Fermi. Nous détectons ce modèle dans graphène par l'effet de proximité.

Pour les jonctions longues, nous observons que, après la déposition de porphyrines, le supercourant devient asymétrique par rapport la grille : dans la région dopée en trou, I_c est plutôt inaffecté, au contraire dans la région dopé en électron, supercourant est supprimé. (Fig.0.0.6).

Nous expliquons ces résultats par une interaction RKKY de longue portée entre les molécules, via les porteurs de charge dans graphène, conduisant à un ordre magnétique collectif dans les porphyrines.



Figure 0.0.6: Da la supraconductivité induite bipolaire à unipolaire. Les régions rouges foncées correspondent à une résistance différentielle nulle. (a) avant de mettre les porphyrines, le supercourant est bipolaire, (b) après la déposition, le supercourant devient unipolaire.

3. Effet de proximité supraconducteur dans les nanofils de Bismuth

A basse température (100mK) et champ nul, nous arrivons à induire la supraconductivité dans les nanofils de Bi par les électrodes de tungstène. Les courant critique est entre 100nA et 1µA.

```
Supercourant persistent \grave{a} 11T
```

Les électrodes de tungstène ont un champ critique très élevé ($\sim 12T$). Nous trouvons l'état supraconducteur induit dans les fils de Bi jusqu'à 11T (Fig.0.0.7). C'est vraiment différent ce qu'on attend pour un fil d'or de la même taille.

Les oscillations du courant critique comme un SQUID modulées dans une grande échelle

Une oscillation comme un SQUID du courant critique de oT à 9T et une modulation sur ces oscillations d'une échelle d'1T sont observées (Fig.o.o.8). Elles correspondent respectivement une formation des états de bord 1D très confinés sur certaine surface du nanofil de Bismuth, et l'effet Zeeman.



Figure 0.0.7: dV/dl coubes aux champs différents. Les courbes de la résistance différentielle en function du courant DCàsont prises aux différents champs de 0 à 11T.



Figure 0.0.8: Oscillations comme un SQUID dans Bi1 et Bi3(a) and (b) montrent des oscillations du I_C en fonction du champ magnétique avec une période de 800 Gauss (a) et de 150 Gauss (b) pour l'autre;(c) est une figure zoomée sur une échelle de 2000 Gauss de (b); (d) et (e) sont les scans des courbes de dV/dl à différents champs.

References

- A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Rev. Mod. Phys.*, 81:109–162, Jan 2009.
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nat Mater*, 6(3):183–191, March 2007.
- [3] Z Jiang, Y Zhang, Y-W Tan, HL Stormer, and P Kim. Quantum hall effect in graphene. *Solid state communications*, 143(1):14–19, 2007.
- [4] Yuanbo Zhang, Yan-Wen Tan, Horst L Stormer, and Philip Kim. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *Nature*, 438(7065):201–204, 2005.
- [5] Konstantin S Novoselov, Z Jiang, Y Zhang, SV Morozov, HL Stormer, U Zeitler, JC Maan, GS Boebinger, P Kim, and AK Geim. Room-temperature quantum hall effect in graphene. *Science*, 315(5817):1379–1379, 2007.
- [6] Yuanbo Zhang, Tan Yan-Wen, L. Stormer, Horst, and Philip Kim. Experimental observation of the quantum hall effect and berry's phase in graphene. *Nature*, 438:201, Nov 2005.
- [7] C. W. J. Beenakker. Specular andreev reflection in graphene. *Phys. Rev. Lett.*, 97:067007, Aug 2006.
- [8] Katsuyoshi Komatsu, Chuan Li, S. Autier-Laurent, H. Bouchiat, and S. Guéron. Superconducting proximity effect in long superconductor/graphene/superconductor junctions: From specular Andreev reflection at zero field to the quantum Hall regime. *Physical Review B*, 86(11):115412, September 2012.
- [9] C. W. J. Beenakker and H. van Houten. Josephson current through a superconducting quantum point contact shorter than the coherence length. *Phys. Rev. Lett.*, 66:3056–3059, Jun 1991.

- [10] Hideaki Takayanagi, Tatsushi Akazaki, and Junsaku Nitta. Observation of maximum supercurrent quantization in a superconducting quantum point contact. *Phys. Rev. Lett.*, 75:3533–3536, Nov 1995.
- [11] M. Ma and A. Yu. Zyuzin. Josephson effect in the quantum hall regime. *EPL (Europhysics Letters)*, 21(9):941, 1993.
- [12] Hideaki Takayanagi and Tatsushi Akazaki. Semiconductor-coupled superconducting junctions using nbn electrodes with high hc2 and tc. *Physica B: Condensed Matter*, 249–251(0):462 – 466, 1998.
- [13] Hideaki Takayanagi, Tatsushi Akazaki, Minoru Kawamura, Yuichi Harada, and Junsaku Nitta. Superconducting junctions using algaas/gaas heterostructures with high hc2 nbn electrodes. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 12(1-4):922 926, 2002. Proceedings of the Fourteenth International Conference on the Ele ctronic Properties of Two-Dimensional Systems.
- [14] J. H. LeeEduardo, Kannan Balasubramanian, Ralf T. Weitz, Marko Burghard, and Klaus Kern. Contact and edge effects in graphene devices. *Nat Nano*, 3(8):486–490, August 2008.
- [15] Ximeng Guan, Qiushi Ran, Ming Zhang, Zhiping Yu, and H.-S.P. Wong. Modeling of schottky and ohmic contacts between metal and graphene nanoribbons using extended huckel theory (eht)-based negf method. pages 1–4, Dec 2008.
- [16] Junsaku Nitta, Tatsushi Akazaki, Hideaki Takayanagi, and Takatomo Enoki. Gate control of spin-orbit interaction in an inverted in_{0.53}ga_{0.47}as/in_{0.52}al_{0.48}as heterostructure. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1335–1338, Feb 1997.
- [17] Lev P. Gor'kov and Emmanuel I. Rashba. Superconducting 2d system with lifted spin degeneracy: Mixed singlet-triplet state. *Phys. Rev. Lett.*, 87:037004, Jul 2001.
- [18] E. V. Bezuglyi, A. S. Rozhavsky, I. D. Vagner, and P. Wyder. Combined effect of zeeman splitting and spin-orbit interaction on the josephson current in a superconductor twodimensional electron gas superconductor structure. *Phys. Rev. B*, 66:052508, Aug 2002.
- [19] L. Dell'Anna, A. Zazunov, R. Egger, and T. Martin. Josephson current through a quantum dot with spin-orbit coupling. *Phys. Rev. B*, 75:085305, Feb 2007.
- [20] Nikolai M. Chtchelkatchev and Yu. V. Nazarov. Andreev quantum dots for spin manipulation. *Phys. Rev. Lett.*, 90:226806, Jun 2003.

- [21] Jay D. Sau, Roman M. Lutchyn, Sumanta Tewari, and S. Das Sarma. Generic new platform for topological quantum computation using semiconductor heterostructures. *Phys. Rev. Lett.*, 104:040502, Jan 2010.
- [22] Jason Alicea. Majorana fermions in a tunable semiconductor device. *Phys. Rev. B*, 81:125318, Mar 2010.
- [23] V. Mourik, K. Zuo, S. M. Frolov, S. R. Plissard, E. P. A. M. Bakkers, and L. P. Kouwenhoven. Signatures of Majorana Fermions in Hybrid Superconductor-Semiconductor Nanowire Devices. *Science*, 336(6084):1003–1007, May 2012.
- [24] B. Andrei Bernevig and Shou-Cheng Zhang. Quantum spin hall effect. *Phys. Rev. Lett.*, 96:106802, Mar 2006.
- [25] Yugui Yao, Fei Ye, Xiao-Liang Qi, Shou-Cheng Zhang, and Zhong Fang. Spin-orbit gap of graphene: First-principles calculations. *Phys. Rev. B*, 75:041401, Jan 2007.
- [26] Hongki Min, J. E. Hill, N. A. Sinitsyn, B. R. Sahu, Leonard Kleinman, and A. H. MacDonald. Intrinsic and rashba spin-orbit interactions in graphene sheets. *Phys. Rev. B*, 74:165310, Oct 2006.
- [27] Jayakumar Balakrishnan, Gavin Kok Wai Koon, Manu Jaiswal, A. H. Castro Neto, and Barbaros Ozyilmaz. Colossal enhancement of spin-orbit coupling in weakly hydrogenated graphene. *Nat Phys*, 9(5):284–287, May 2013.
- [28] Sumanta Bhandary, Olle Eriksson, and Biplab Sanyal. Defect controlled magnetism in FeP/graphene/Ni(111). *Scientific reports*, 3:3405, January 2013.
- [29] Manuela Garnica, Daniele Stradi, Sara Barja, Fabian Calleja, Cristina Díaz, Manuel Alcamí, Nazario Martín, Amadeo L. Vázquez de Parga, Fernando Martín, and Rodolfo Miranda. Long-range magnetic order in a purely organic 2D layer adsorbed on epitaxial graphene. *Nature Physics*, 9(6):368–374, April 2013.
- [30] Andrea Candini, Svetlana Klyatskaya, Mario Ruben, Wolfgang Wernsdorfer, and Marco Affronte. Graphene spintronic devices with molecular nanomagnets. *Nano Letters*, 11(7):2634–2639, 2011. PMID: 21648452.
- [31] Tadahiro Komeda, Hironari Isshiki, Jie Liu, Yan-Feng Zhang, Nicolás Lorente, Keiichi Katoh, Brian K Breedlove, and Masahiro Yamashita. Observation and electric current control of a local spin in a single-molecule magnet. *Nature communications*, 2:217, January 2011.

- [32] Ph. Hofmann. The surfaces of bismuth: Structural and electronic properties. *Progress in Surface Science*, 81(5):191–245, January 2006.
- [33] a. Nikolaeva, D. Gitsu, L. Konopko, M. Graf, and T. Huber. Quantum interference of surface states in bismuth nanowires probed by the Aharonov-Bohm oscillatory behavior of the magnetoresistance. *Physical Review B*, 77(7):075332, February 2008.
- [34] Mingliang Tian, Jian Wang, Qi Zhang, Nitesh Kumar, Thomas E. Mallouk, and Moses
 H. W. Chan. Superconductivity and quantum oscillations in crystalline bi nanowire. *Nano Letters*, 9(9):3196–3202, 2009. PMID: 19736972.
- [35] Yu. M. Koroteev, G. Bihlmayer, J. E. Gayone, E. V. Chulkov, S. Blügel, P. M. Echenique, and Ph. Hofmann. Strong spin-orbit splitting on bi surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 93:046403, Jul 2004.
- [36] T. Hirahara, K. Miyamoto, I. Matsuda, T. Kadono, A. Kimura, T. Nagao, G. Bihlmayer,
 E. V. Chulkov, S. Qiao, K. Shimada, H. Namatame, M. Taniguchi, and S. Hasegawa. Direct observation of spin splitting in bismuth surface states. *Phys. Rev. B*, 76:153305, Oct 2007.
- [37] Wei Ning, Fengyu Kong, Chuanying Xi, David Graf, Haifeng Du, Yuyan Han, Jiyong Yang, Kun Yang, Mingliang Tian, and Yuheng Zhang. Evidence of topological two-dimensional metallic surface states in thin bismuth nanoribbons. ACS Nano, 8(7):7506–7512, 2014.
- [38] Shuichi Murakami. Quantum spin hall effect and enhanced magnetic response by spin-orbit coupling. *Phys. Rev. Lett.*, 97:236805, Dec 2006.
- [39] HB Heersche and Pablo Jarillo-Herrero. Bipolar supercurrent in graphene. *Nature*, 446(7131):56–59, March 2007.
- [40] Dongchan Jeong, Jae-Hyun Choi, Gil-Ho Lee, Sanghyun Jo, Yong-Joo Doh, and Hu-Jong Lee. Observation of supercurrent in pbin-graphene-pbin josephson junction. *Phys. Rev. B*, 83:094503, Mar 2011.
- [41] Xu Du, Ivan Skachko, and Eva Y. Andrei. Josephson current and multiple andreev reflections in graphene sns junctions. *Phys. Rev. B*, 77:184507, May 2008.
- [42] Chih-Jen Shih, Geraldine L. C. Paulus, Qing Hua Wang, Zhong Jin, Daniel Blankschtein, and Michael S. Strano. Understanding surfactant/graphene interactions using a graphene field effect transistor: Relating molecular structure to hysteresis and carrier mobility. *Langmuir*, 28(22):8579–8586, 2012. PMID: 22587527.

- [43] C. Coletti, C. Riedl, D. S. Lee, B. Krauss, L. Patthey, K. von Klitzing, J. H. Smet, and U. Starke. Charge neutrality and band-gap tuning of epitaxial graphene on SiC by molecular doping. *Physical Review B*, 81(23):235401, June 2010.
- [44] P. W. Anderson. Localized magnetic states in metals. *Phys. Rev.*, 124:41–53, Oct 1961.