



HAL
open science

SQUID à nanotube de carbone : jonction Josephson à boîte quantique, jonction- \ddot{A} , effet Kondo et détection magnétique d'une molécule aimant

Romain Maurand

► **To cite this version:**

Romain Maurand. SQUID à nanotube de carbone : jonction Josephson à boîte quantique, jonction- \ddot{A} , effet Kondo et détection magnétique d'une molécule aimant. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENY013 . tel-00593729

HAL Id: tel-00593729

<https://theses.hal.science/tel-00593729>

Submitted on 17 May 2011

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Nano-Physique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Romain Maurand

Thèse dirigée par **Wolfgang Wernsdorfer** et
codirigée par **Laëtitia Marty**

préparée au sein de l'**Institut Néel**
dans l'**École Doctorale de Physique**

SQUID à nanotube de carbone : Jonction Josephson à boîte quantique, Jonction- π , effet Kondo et Détection magnétique d'aimants moléculaires

Thèse soutenue publiquement le **17/02/2011**
devant le jury composé de :

Mr, Hervé COURTOIS

Professeur, UJF/INéel-CNRS, Président

Mr, Philippe LAFARGE

Professeur, UPD/MPQ-CNRS, Rapporteur

Mr, Hugues POTHIER

Chercheur, IRAMIS-CEA, Rapporteur

Mr, Richard DEBLOCK

Chargé de recherche, LPS-CNRS, Examineur

Mlle, Laëtitia MARTY

Chargée de recherche, INéel-CNRS, Co-directrice de thèse

Mr, Wolfgang WERNSDORFER

Directeur de recherche, INéel-CNRS, Directeur de thèse



A tous les grands Zampanos !

Remerciements

J'ai eu le plaisir d'effectuer ce travail au département NanoSciences de l'Institut Néel à Grenoble. Je remercie donc Alain Fontaine et Joël Cibert respectivement directeur de l'Institut et directeur du département de m'y avoir accueilli.

Je remercie le Professeur Hervé Courtois pour avoir accepté de présider ce jury de thèse, le Professeur Philippe Lafarge et Hugues Pothier pour avoir rapporté ce manuscrit, ainsi que Richard Deblock pour avoir participé à ce Jury.

Ce travail de thèse a été effectué sous la direction de Wolfgang Wernsdorfer, que je remercie ici de m'avoir guidé pendant ces trois années. Parce que ce fut toujours un grand plaisir de parler de physique avec toi, dans un coin du labo, à des heures tardives. J'ai toujours apprécié ta vision de la physique avec les mains, ainsi que le temps que tu as pris pour m'expliquer les choses. Mais je voudrais te remercier aussi, pour ces discussions à propos de tes escapades en montagne à pied ou en ski de fond.

Ce projet a été co-encadré au plus près par Laëtitia Marty, que je ne peux remercier en une phrase. Je dirais simplement merci pour les instants chocolat à 2 heure de matin à la Sionludi, merci pour les danses de la victoire toujours sur cette satanée Sionludi et toujours à 2 heure du matin, merci pour les lifts en Kangoo lors des jours de pluie, merci pour les *SupraConducTUEURs*. Merci pour ta rigueur et ton sérieux scientifique qui m'ont permis d'avancer sans me perdre. Pour finir, je résumerai ton implication par une anecdote : A chaque fois que j'ai été dans le vague pendant ce travail et que je me disais : *Tiens il faudrait que je discute avec Laëtitia*. J'ai toujours eu la surprise de te voir débarquer dans mon bureau en disant : *Roro il faut que l'on discute*. Je n'ai jamais su si tu as le pouvoir de lire dans les pensées, mais en tout les cas tu

étais toujours là au bon moment.

Un immense merci à Serge Florens, car tu as su m'expliquer la théorie Kondo avec simplicité, pour ton implication sans faille dans ce travail, pour les :

-*Serge je peux passer dans ton bureau cet après-midi ?*

-*Oké pas de problème, on n'a qu'à dire à 2 heures.*

Ensuite je souhaiterais remercier tous les membres de l'équipe Nanospintronique et Transport Moléculaire. Tout d'abord Vincent Bouchiat car c'est à cause, ou plutôt grâce à ton cours de transport moléculaire que je suis arrivé dans l'équipe, ensuite Subhadeep Datta pour qui je dois passer en anglais. Thanks to you Kush, this 3 years have been so great with you in the Lab : indian dancing in NanoFab, skiing in Autrans, discovering some indian restaurant. We are entangled for life. See you in Paris. Les deux programmeurs fous que sont Christophe Thirion et Edgar Bonet pour le développement de NanoQt, et spécial remerciement à toi Edgar pour avoir toujours pris le temps de répondre à mes questions de C++, Javascript ou encore sur le modèle de Kurki-Jarvi. Nedjma Bendiab pour ta gentillesse et ton énergie inépuisable et aussi pour mes affaires qui sont toujours dans ton grenier. Franky Balestro pour ton *ça va* matinal ainsi que toutes ces discussions à la pause café. Tous les post-docs Lapo Bogani, Jarno Jarvinen, Jean-Pierre Cleuziou (concert inoubliable d'ACDC à Marseille), Manuel "Ramanpes", Andrea Candini et Clemens Winkelmann (on se la fera bien cette sortie de ski de Rando). Ensuite Adrien Alain, Marc Ganzhorn, Cécile Delacour, Cécile Raufast, Stefan Bahr, Ngoc-viet Nguyen, Stefan Thiele, Sébastien Liatard, Zheng Han et surtout Carina Faber pour m'avoir supporté pendant ton stage. Raoul Piquerele pour ton aide infaible sur NanoQt mais surtout pour les bonnes tranches de rigolades, tes mails idiots et aussi pour m'avoir prêté tes colocatrices, Matias Urdampilleta dit le basque ou la bifle pour ta bonne humeur perpétuelle et ton attirance pour mon sternum, Romain Vincent pour ces discussions enflammées sur le cotunneling ou sur la portée d'un obus de 36 tiré d'un char Leclerc et pour m'avoir supporté dans le bureau, Nicolas Roch pour ta *CainRi* attitude et pour ces longues nuits à partager une chambre que ce soit à Cargèse ou La Thuile, Antoine Reserbat-Plantey pour ton gros style en ski de rando, mais aussi pour cette soirée peinture en écoutant skyrock, pour ta connaissance infinie des outils microsoft.

L'intégralité des échantillons a été réalisée dans la salle blanche NanoFab, je remercie donc Thierry Fournier, Thierry Crozes pour cette satanée correction automatique en trois points qui diverge, Bruno Fernandez, Christophe Lemonias, Kahled Hayadi, tous pour leur grande patience avec les petits thésards et leur

bonne humeur.

Et puis l'ambiance du laboratoire ne serait pas aussi sympathique s'il n'y avait pas tous les techniciens : Eric Eyraud, Daniel Lepoittevin, Richard Haettel, David Barral, Denis Maillard, Didier Dufeu, Olivier Exschaw, Patrick Belmain, Julien Michel... les secrétaires : Véronique Fauvel, Sabine Gadai, Eliane Forêt, Louise Infuso, Marielle Lardato, Martine Lemoine... Cécile de la repro, avec qui ont rigolé toujours un bon coup, Malika du restaurant H2 : le sourire du midi, Sandrine Ferrari de l'école doctorale et bien évidemment tous les autres thésards ou post-docs : Samuel Tardif, Ales Hrabec, Ioan Pop, Claire Le-Gall, Sylvain Martin, grand Mika Loire, Georgeta Ciuta, Axel Freyn, Laëtitia Pascal, Florian Lecocq, Yannick Baines, Fabien Bonnet, François Mallet, Thibaut Capron, Sylvain Hermelin, Romain Thalineau, Oana Bunau... tous les autres permanents : Arno Ralko, Valerie Reita, Jean-Christophe Toussaint, Laurent Cagnon, Olivier Fruchart, Pierre Molho, Stefania Pizzini, Nora Dempsey, Denis Feinberg, Alexia Auffèves, Joël Chevrier...

Merci à mes trois coloc de toujours : Thomas, Samuel et Xavier. Thomas, spécialement pour ce weekend inoubliable en Suisse. Sam pour nos soirées *Teenage Movie* et autre *Légionnaire*. Xav pour ces débats sans fin sur le balcon, pour la montagne... Je remercie aussi tous les loulous avec qui j'ai pu sortir du labo pour faire du ski de rando, de la planche à voile, aller au cabaret frappé, grimper, boire des canons, passer de bons moments, que ce soit à Grenoble, Paris, Nice, Montpellier, Rennes, Lubjana ou ailleurs : les Lesbids (Maman Véro et Didi), pépère et mémère (Fab et Alex), la poivre et sel Sophie, Marie-Chantal et l'arménien Grégoire, les niçois Chomb et Chombette (Jessica et Sebastian), les bretons (Sarah et Johan), Tim et Tom, Oriane *la sexy satanique*, les deux poulettes (Charlotte et Cécile)...

Merci à toute ma famille, vous avez tous contribué à ce que je suis aujourd'hui. Merci à toi pépé, qui m'a montré que l'humour est la clef de tout : *Oeil de Pie*. Un merci infini à mes parents Riton et Lolo, pour m'avoir toujours soutenu dans mes choix, pour Calder, la KTM 250, Matisse, le Dôme des Ecrins, Ernest Pignon Ernest, les gorges de la Carança, Michel Onfray, Chamonix Zermatt, Monsieur T, Stromboli by night... Et enfin merci à toi, mon doudou pour ton soutien sans faille, pour ta patience et pour tous ces moments privilégiés passés avec toi.

Table des matières

Remerciements	iii
Introduction générale	v
1 Introduction sur les Nanotubes de Carbone	1
1.1 Propriétés structurales des nanotubes de carbone	1
1.1.1 Historique	1
1.1.2 Structure des nanotubes monoparois	5
1.2 Propriétés électroniques des nanotubes monoparois	7
1.2.1 Structure de bande du graphène	7
1.2.2 Approximation de repliement de zone et structure électro- nique des nanotubes de carbone	8
1.2.3 Effet de courbure et faisceaux de nanotubes de carbone . .	12
1.3 Energies explorées et conclusion	16
<i>Bibliographie du chapitre et de l'introduction</i>	20
2 Fabrication, équipement et principe de mesure	21
2.1 Fabrication	21
2.1.1 Introduction sur la fabrication	21
2.1.2 Choix et préparation du substrat	22
2.1.3 Marques d'alignement et plots de connexion par lithogra- phie optique	25
2.1.4 Dispersion, dépôt et repérage des nanotubes de carbone . .	28
2.1.5 Lithographie électronique	32
2.2 Equipements et mesures	36

2.2.1	Caractérisation à température ambiante	36
2.2.2	Cryostat et filtrage pour les très basses températures	37
2.2.3	Adwin, NanoQT et pré-amplificateur	42
2.2.4	Détection numérique du courant d'échappement	47
	<i>Bibliographie du chapitre</i>	52
3	Bases théoriques autour des jonctions à nanotube de carbone	53
3.1	Conductance mésoscopique	53
3.1.1	Formalisme de Landauer-Büttiker	54
3.1.2	Gap semi-conducteur et barrière Schottky	57
3.2	Blocage de Coulomb ou effet tunnel séquentiel	58
3.2.1	Conditions d'observation du blocage de Coulomb	59
3.2.2	Potentiel chimique et blocage de Coulomb	60
3.2.3	Un nanotube connecté : une boîte quantique?	62
3.2.4	Diagramme de stabilité et diamants de Coulomb	64
3.2.5	Conduction par des états excités	68
3.3	Au delà de l'effet tunnel séquentiel : le cotunneling	69
3.4	Effet Kondo dans les boîtes quantiques	72
3.4.1	Température Kondo et <i>spin flip</i>	73
3.4.2	Signatures et études expérimentales de l'effet Kondo de spin 1/2	77
3.5	Jonctions Josephson	84
3.5.1	Bref historique introductif	84
3.5.2	Modèle RCSJ	88
3.6	Supraconductivité mésoscopique	91
3.6.1	Quasiparticules dans un conducteur BCS	91
3.6.2	Réflexion d'Andreev	94
3.6.3	Etats liés d'Andreev	96
3.7	SQUID	101
3.7.1	Principe et relations de base	101
3.7.2	Modulation du courant critique	103
	<i>Bibliographie du chapitre</i>	111
4	Corrélations électroniques et supraconductivité dans un nano-SQUID	113
4.1	Introduction	113
4.2	Caractérisation du nano-SQUID dans l'état normal	113

4.3	Premières signatures de la supraconductivité: le cotunneling des quasi-particules	119
4.4	Courant supraconducteur dans le cas résonant	124
4.4.1	Evolution du courant supraconducteur avec la tension de grille dans le cas résonant	125
4.4.2	Une intensité curieusement faible	127
4.4.3	Corrélations $\mathbf{I}_c \mathbf{G}_N$ dans le cas résonant	127
4.5	Courant supraconducteur à travers une boîte quantique $\mathbf{S} = \mathbf{1}/2$	128
4.5.1	Définition des états de charge du nano-SQUID	128
4.5.2	Corrélations $\mathbf{I}_c \mathbf{G}_N$ dans le nano-SQUID	129
4.5.3	Renversement du courant supraconducteur	133
4.5.4	Modulation du nano-SQUID et transition $0-\pi$	135
4.6	Description théorique générale, états liés d'Andreev et diagramme de phase $0-\pi$	137
4.6.1	Description des différents régimes et états fondamentaux	137
4.6.2	Etats d'Andreev et diagrammes de phase	139
4.7	Construction expérimentale d'un diagramme de phase $0-\pi$	145
4.7.1	Définition de la région de fonctionnement	145
4.7.2	Contrôle des corrélations Kondo	146
4.7.3	Contrôle de la transition $0-\pi$	147
4.7.4	Détermination des paramètres microscopiques	149
4.7.5	Transition $0-\pi$ à $\epsilon_0 = \mathbf{0}$	152
4.7.6	Diagramme de phase $0-\pi$ expérimental	153
4.8	Signature probable de transition $0-\pi$ à phase finie	155
4.8.1	Prévisions théoriques	155
4.8.2	Modulations "étranges" du nano-SQUID	156
4.9	Conclusion	158
	<i>Bibliographie du chapitre</i>	162
5	Le nano-SQUID : un magnetomètre unique	163
5.1	Introduction sur les aimants moléculaires	163
5.2	Le Bis(phthalocyaninato)holmium	165
5.2.1	Dépôt des molécules sur les nano-SQUID	167
5.3	Variation de flux en jeu	169
5.3.1	Flux émis par une molécule aimant	169
5.3.2	Au-delà du couplage parfait	169
5.4	Sensibilité en flux d'un nano-SQUID	172

5.4.1	Limite quantique de sensibilité	172
5.4.2	Sensibilité en flux expérimentale	173
5.5	Réglages par contre-réaction	174
5.5.1	Principe	174
5.5.2	Alignement des axes du champ magnétique	176
5.5.3	Correction de la perte de courant critique sous champ magnétique	177
5.6	Détection en mode froid	179
5.7	Protocole complet et conclusion	183
	<i>Bibliographie du chapitre et de la conclusion générale</i>	187
	Conclusion générale et Perspectives	189
	A Dépôt de nanotube en solution	193
	B Croissance de nanotube par dépôt chimique catalytique en phase vapeur	195
	C Code du Filtrage Numérique	197
	D Amplificateurs utilisés	201
	E Cotunneling des paires de Cooper	203
	<i>Bibliographie des Annexes</i> 206	

Introduction générale

Les récentes avancées dans les techniques de fabrication (lithographie, champ proche, épitaxie...) permettent aux chercheurs et aux industriels la manipulation de la matière au niveau nanométrique (milliardième de mètre). A l'heure actuelle le transistor ultime à l'échelle industrielle possède un canal de 32 nm à peine. Pour de telles tailles les propriétés physiques et chimiques sont sensiblement différentes de celles observées à l'échelle macroscopique. En effet dans le monde de l'infiniment petit, c'est bien souvent la mécanique quantique qui domine le comportement des systèmes. Les images les plus frappantes de ce nouveau contrôle de la matière sont sans doute les arrangements atome par atome réalisés par microscopie à effet tunnel [1], visibles sur la Figure 1, qui mettent en évidence les interférences des ondes électroniques.

Cette formidable maîtrise de la matière à l'échelle atomique offre non seulement des plate-formes idéales de test des notions fondamentales de la physique, mais ouvre de plus une grande variété de nouveaux concepts innovants. Cette nouvelle approche fait émerger des spécialités se jouant des frontières établies entre les disciplines. On pensera par exemple à l'utilisation de nanoparticules en polymère biodégradable ciblant les cellules cancéreuses et les rendant prédisposées aux effets cytotoxiques des agents de chimiothérapie [2]. De même la destruction de cellules cancéreuses par hyperthermie intracellulaire est obtenue par l'application d'un champ magnétique alternatif sur des nanoparticules de magnétite insérées sélectivement dans les cellules malades [3]. Dans ce nouveau paradigme les nanosciences se proposent d'étudier des systèmes originaux en fédérant des domaines aussi diverses que la physique des matériaux, la chimie, l'optique, la mécanique, la biologie, l'électronique...

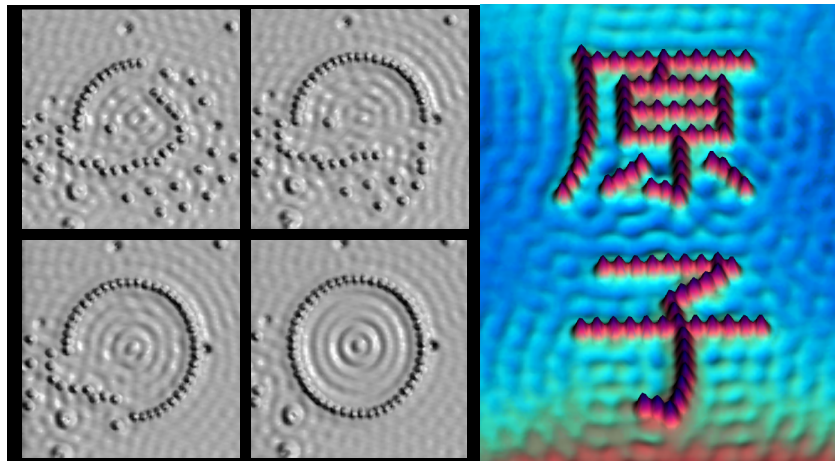


FIGURE 1 – **Arrangements d’atomes de fer sur une surface de cuivre (111)** : les atomes sont déplacés un à un par l’intermédiaire d’une pointe de microscopie à effet tunnel. Le *kanji* de l’image de droite signifie “atome”. Images reprises de la librairie *STM image gallery* IBM corporation.

L’une des nouvelles spécialités des nanosciences est la nanoélectronique quantique. Cette discipline se propose de fonder une nouvelle électronique basée sur les phénomènes quantiques de la matière et plus particulièrement sur la nature quantique des électrons. En effet à l’heure actuelle il est possible de réaliser des dispositifs si petits que la description des électrons comme simples porteurs de charge n’est plus suffisante. Il devient alors possible de dépasser la logique binaire et d’utiliser les niveaux d’énergies quantiques pour coder l’information et optimiser son traitement [4].

Systèmes hybrides supraconducteur/boîte quantique

L’un des systèmes les plus étudiés en nanoélectronique est le point quantique (*quantum dot*-QD) ou boîte quantique. Un point quantique est un objet à zéro-dimension possédant un spectre électronique discret. Les molécules et atomes sont de fait des points quantiques. Cependant il est possible de réaliser des “atomes artificiels”, à savoir des dispositifs fabriqués de façon à confiner les électrons d’un milieu non $0D$ de manière géométrique ou électrostatique. Ainsi, on obtient des objets de taille accessible aux technologies standard de fabrication et présentant des propriétés électroniques gouvernées par la mécanique quantique ajustables. Les premiers points quantiques artificiels [5] ont été réali-

sés par confinement électrostatique d'un gaz bidimensionnel d'électrons dans des hétérostructures semi-conductrices. On pourra aussi citer les boîtes quantiques auto-assemblées d'InAs [6] ou SiGe [7].

Avec les développements en terme d'électronique moléculaire, il est désormais possible d'utiliser des dispositifs à base de molécules, et ce notamment grâce aux nanotubes de carbone (CNT). En effet, ces molécules carbonées cylindriques de diamètre nanométrique sont uni-dimensionnelles, permettant à la fois d'obtenir un confinement quantique tout en étant manipulables aisément. Dans cette thèse nous nous sommes focalisés sur les boîtes quantiques à base de CNT connectés.

Les paramètres microscopiques d'un dispositif à point quantique sont très bien contrôlés et ajustables. L'utilisation des boîtes quantiques permet alors de créer des systèmes modèles pour l'étude des corrélations électroniques telles la répulsion Coulombienne ou l'effet Kondo. Pour ce dernier, l'étude des points quantiques a permis une comparaison quantitative avec les modèles théoriques démontrant ainsi l'universalité du phénomène [8].

Dans le cadre des corrélations électroniques, la supraconductivité est un phénomène primordial. Comme énoncé dans une récente revue de De Franceschi *et al.* [9], les dispositifs hybrides supraconducteurs/QD tirent leur propriétés de la combinaison d'un effet quantique macroscopique (la supraconductivité) et du contrôle électronique ultime apporté par la boîte quantique. Malgré le grand nombre d'études consacrées aux QD, le nombre de travaux expérimentaux sur les dispositifs hybrides supraconducteurs/QD reste faible. Pourtant un QD entre deux électrodes réalise une jonction Josephson, laquelle est à l'heure actuelle à la base de nombreux dispositifs prometteurs comme les *superconducting quantum interference devices* (SQUID) [10] ou les qubits pour l'information quantique [11].

Les jonctions Josephson sont classiquement réalisées par un lien faible entre deux supraconducteurs qui peut être une couche isolante, une constriction supraconductrice ou encore un métal normal [12]. L'extension de l'état supraconducteur à travers la jonction implique un couplage quantique cohérent entre les deux électrodes qui dépend de la nature du lien faible. Dans le cas des jonctions Josephson à boîte quantique, le contrôle des degrés de liberté de l'objet zéro-dimensionnel permet d'explorer en outre un grand nombre de phénomènes comme le transport résonant de paire de Cooper [13], l'intrication quantique d'électrons [14, 15], l'effet Kondo en présence de supraconductivité [16, 17]. Dans ce cadre, J-P. Cleuziou a réalisé en 2006 le premier SQUID où les jonctions Josephson sont basées sur un nanotube de carbone (nano-SQUID) [18]. Ce

dispositif (Figure 2-a)) a permis la mesure du renversement du courant supraconducteur à travers une jonction Josephson nanotube en fonction du nombre de charges sur la boîte quantique, préfigurant une transition entre deux états fondamentaux du système.

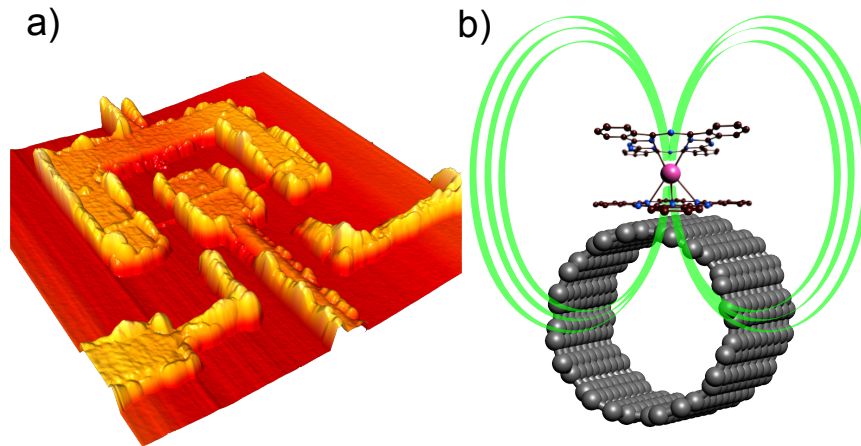


FIGURE 2 – **Nano-SQUID** : a) Image 3D réalisée à partir d'une mesure topographique obtenue par microscopie à force atomique [18]. b) Vue artistique d'une molécule aimant déposée sur un nanotube de carbone, les lignes de champ magnétique étant en vert.

Du micro-SQUID au nano-SQUID

Non content d'être un système hybride supraconducteur/boîte quantique, le nano-SQUID peut être utilisé comme un magnétomètre. Les SQUID, découverts dans les années soixante [10], sont des détecteurs de flux magnétique très sensibles et sont utilisés pour de nombreuses applications en médecine, matériaux ou métrologie. L'un des points clef de la détection magnétique est le couplage entre le SQUID et le flux de l'objet magnétique à mesurer. Souhaitant mesurer de petits objets magnétiques tels que des micro-cristaux, c'est à partir des années 90 que D. Mailly (LPN), W. Wernsdorfer (LLN) et A. Benoit (CRTBT) ont développé la technique micro-SQUID [19]. Cette technique a permis de mesurer des objets magnétiques de plus en plus petits, mettant à jour la richesse des phénomènes physiques liés à la réduction de taille des objets mesurés (nanoparticules ou cristaux de molécules magnétiques). Les mesures micro-SQUID ont ainsi permis d'étudier la dynamique de renversement d'aimantation d'une

seule nanoparticule de cobalt ne contenant que 1000 spins. Des phénomènes nouveaux tels que l'effet tunnel de l'aimantation dans des cristaux moléculaires ont pu aussi être mis à jour. Cependant, du fait d'un couplage de flux insuffisant entre un objet de quelques spins et le dispositif, le micro-SQUID n'est pas assez sensible pour étudier les propriétés d'une molécule aimant unique. En tirant avantage du faible diamètre des nanotubes de carbone (1 nm), un couplage de flux important entre le nano-SQUID et un aimant moléculaire unique déposé à même le CNT est envisageable [20] (Figure 2-b)).

Finalement les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit s'articulent autour des différents aspects de ce dispositif unique qu'est le nano-SQUID. Une partie de cette thèse a été focalisée sur la problématique supraconductivité/boîte quantique. Nous avons plus particulièrement tenté de cerner l'influence des interactions électroniques (répulsion Coulombienne et effet Kondo) sur le courant supraconducteur traversant une jonction Josephson à boîte quantique. L'autre partie des expériences menées au cours de cette thèse concerne la détection magnétique d'aimants moléculaires par nano-SQUID.

Pour rendre compte de ces deux axes expérimentaux, le présent manuscrit s'articule autour de cinq chapitres.

Le premier est consacré aux propriétés générales des nanotubes de carbone. Après un rapide tour d'horizon de leur découverte, nous nous concentrons sur les propriétés structurales et électriques des nanotubes de carbone.

La nanofabrication et les méthodes expérimentales sont décrites dans le deuxième chapitre. Les enjeux liés à la lithographie électronique ou optique sont mis en avant. Nous discutons aussi des problématiques de dispersion des CNT, de contact métal/CNT et d'imagerie.

Le troisième chapitre présente les principaux phénomènes physiques se produisant à basse température dans des jonctions CNT. Plus précisément, nous présentons les théories de base ainsi que l'état de l'art expérimental afin d'appréhender les phénomènes tels que le blocage de Coulomb, le cotunneling et l'effet Kondo dans les boîtes quantiques à nanotubes. La fin du chapitre traite spécifiquement de jonctions supraconductrices nanotube. Après une brève introduction sur l'effet Josephson, nous nous concentrons sur la supraconductivité mésoscopique afin d'introduire les concepts de réflexion et d'états liés d'Andreev ainsi que les expériences clés associées.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons une étude expérimentale du diagramme de phase quantique d'une jonction Josephson QD. En effet, grâce

à des mesures sur nano-SQUID, nous montrons que le courant Josephson dépend fortement de l'état fondamental de la jonction. Des comportements type jonction- π et relation courant-phase anharmonique sont reportés expérimentalement. Finalement l'utilisation du nano-SQUID permet de contrôler les fortes corrélations électroniques qui régissent l'état fondamental d'une jonction permettant d'explorer le diagramme de phase 0 - π de celle-ci.

Dans le sixième et dernier chapitre, nous nous concentrons sur le nano-SQUID comme magnétomètre. Après une brève introduction sur les aimants moléculaires, nous discutons de la sensibilité en flux du nano-SQUID. Nous expliquons également les techniques de détection que nous avons mises en place à cet effet. Enfin, nous présentons des premiers résultats sur la détection d'aimant moléculaire.

Chapitre 1

Introduction sur les Nanotubes de Carbone

1.1 Propriétés structurales des nanotubes de carbone

1.1.1 Historique

Avant 1985 les différentes formes allotropiques connues du carbone étaient au nombre de trois : la lonsdaléite, le graphite et le diamant. Ces deux dernières formes cristallines naturelles du carbone ont des propriétés différentes : le graphite est facilement clivable et présente un module d'Young relativement faible $E = 3.10^4$ Pa, alors que le diamant est le matériau naturel le plus résistant avec $E = 1.10^6$ Pa. C'est l'hybridation différente des atomes de carbone dans ces deux structures qui leur confère des propriétés uniques. En effet, les atomes de carbone sont hybridés sp^2 trigonal dans le graphite alors qu'ils sont sp^3 tétragonal dans le diamant. Le graphite est ainsi un empilement non compact de feuillets de graphène distants de 0.336 nm. Dans chaque feuillet les atomes sont fortement liés par les liaisons σ de l'hybridation sp^2 alors que les liaisons entre feuillets sont assurées par des liaisons de type π de bien plus faible énergie. On comprend ainsi que l'on clivera facilement le graphite le long des plans parallèles aux feuillets de graphène (voir Figure 1.2b)). Le diamant quant à lui est un empilement cristallin où tous les atomes de carbone réalisent 4 liaisons σ avec

leurs plus proches voisins. Tout le cristal est donc composé de liaisons covalentes fortes, ce qui explique sa grande dureté (voir Figure 1.2a)). A titre anecdotique, seul le graphite est stable à température et pression usuelles, le diamant est en réalité méta-stable sur Terre.

Cependant en 1985 une nouvelle forme allotropique du carbone est synthétisée à l'Université Rice du Texas [21]. Quelques années plutôt Harold Kroto avait observé par radiotélescope, dans des amas gazeux interstellaires, une raie caractéristique du carbone ne correspondant à aucune forme allotropique alors connue. Voulant identifier ce composé, Harold Kroto collabore avec Robert Curl et Richard Smalley, ce dernier ayant pensé et construit un *laser supersonic cluster beam apparatus* capable de vaporiser dans un plasma d'atomes presque n'importe quel matériau afin d'étudier la formation d'agrégats. Pour identifier cette raie inconnue, ils vaporisent alors du carbone et découvrent des composés stables de carbone, composés de 60 ou 70 atomes. Pour la molécule composée de 60 atomes, ils suggèrent la forme exacte d'un ballon de football (20 faces hexagonales et 12 faces pentagonales). Cette synthèse leur valut le prix Nobel de chimie en 1996.

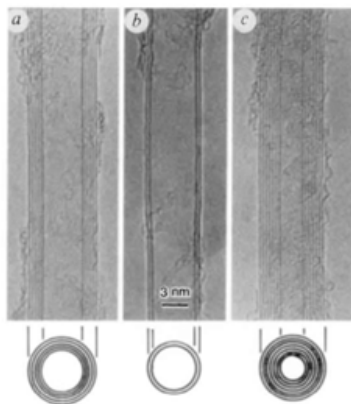


FIGURE 1.1 – **Premières micrographies électroniques en transmission de nanotubes multiparois** : a) un nanotube constitué de 5 feuillets et présentant un diamètre extérieur de 6.7 nm. b) un nanotube bi-parois de 5.5 nm de diamètre externe. c) un nanotube constitué de 7 parois, l'enroulement de la paroi interne possède un diamètre de 2.2 nm alors que le nanotube au complet présente un diamètre de 6.5 nm. Extrait de [22].

Par la suite, Smalley pense que la version tubulaire des C_{60} peut être synthétisée. Cependant il faudra attendre 1991 et les observations par microscopie

1.1. PROPRIÉTÉS STRUCTURALES DES NANOTUBES DE CARBONE

électronique en transmission de Iijima (Figure 1.1) pour avoir la preuve de l'existence des nanotubes de carbone multiparois [22]. Les nanotubes monoparois seront synthétisés de manière reproductible et abondante deux ans plus tard par arc-électrique [23, 24].

Le long du nanotube, les atomes de carbone sont disposés selon une maille hexagonale alors qu'aux extrémités le nanotube se referme par l'agencement de pentagones et d'hexagones analogues à ceux du fullerène. La disposition suivant une maille hexagonale des atomes de carbone le long du nanotube fait naturellement penser aux plans de graphène qui constituent le graphite. Il est donc aisé de se représenter un nanotube comme l'enroulement d'un (monoparois) ou de plusieurs (multiparois) feuillets de graphène le long d'un axe donné. Cette représentation, on le verra par la suite, permet d'apprendre beaucoup sur les nanotubes en partant des propriétés du simple feuillet de graphène (Figure 1.3).

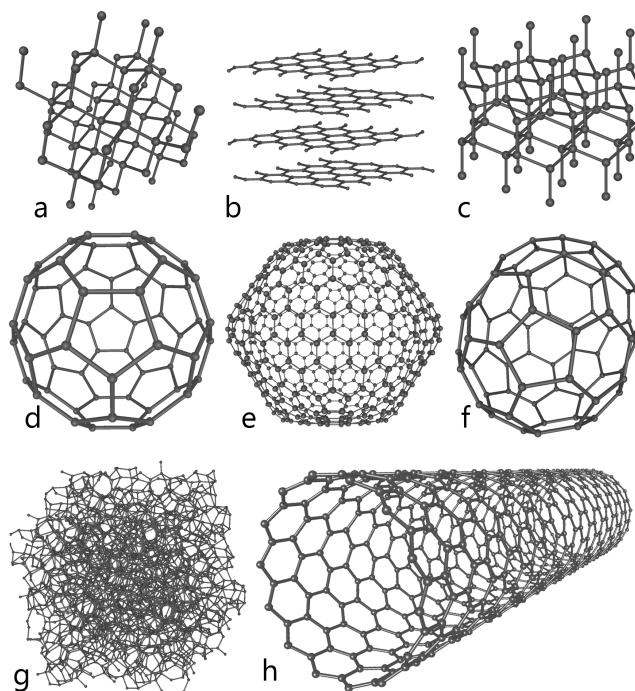


FIGURE 1.2 – **La grande famille du carbone** : a) Tous les atomes de carbone du diamant sont hybridés sp^3 et son réseau est cubique à faces centrées. b) Le graphite est une superposition de plans de graphène de maille hexagonale. c) La lonsdaleite est l'allotrope hexagonal du diamant. d) Le C_{60} est une molécule sphérique composée de 60 atomes de carbone, qui ne présente que des pentagones et des hexagones. e)-f) Equivalents du C_{60} mais avec respectivement 540 et 70 atomes de carbone. g) Carbone amorphe. h) Le nanotube est le pendant cylindrique du fullerène, il peut être vu comme l'enroulement d'un feuillet de graphène. Il se referme par l'agencement de pentagones et d'hexagones. Source [25].

1.1.2 Structure des nanotubes monoparois

Comme expliqué dans la partie précédente, il est naturel de considérer un nanotube comme un feuillet de graphène enroulé. En continuant cette analogie nous allons définir les propriétés structurales d'un nanotube monoparois (SWCNT ou CNT pour le nom anglais *Single Wall Carbon Nanotube*).

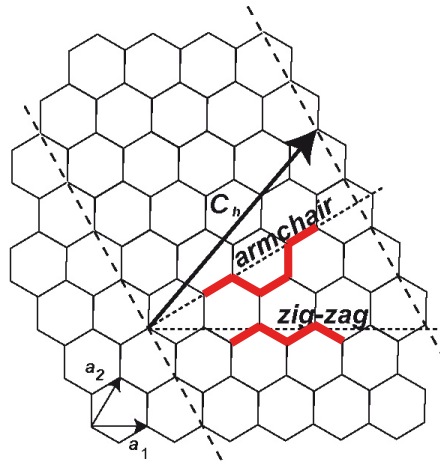


FIGURE 1.3 – **Enroulement du graphène** : schéma représentant un plan de graphène, sur lequel est tracé un vecteur chiral reliant deux atomes de carbone, qui seront équivalents lors de l'enroulement. Le nanotube issu de cet enroulement serait un nanotube (1,4).

Du fait de la symétrie 6 du graphène, la structure d'un nanotube dépend de la manière dont le feuillet de graphène a été enroulé. L'enroulement ne doit satisfaire qu'une seule condition : les atomes à la jointure doivent être équivalents dans le réseau de Bravais du graphène. On définit donc dans ce réseau de base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) , le vecteur chiral :

$$\vec{C}_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (n, m) \in \mathbb{N}^2 \quad (1.1)$$

Le vecteur chiral relie deux atomes de carbone équivalents qui se superposent lors de l'enroulement. \vec{C}_h définit alors la cellule élémentaire d'un type unique de nanotube de carbone (voir Figure 1.4).

Le couple d'entiers (n, m) définit l'hélicité et donc la structure d'un nanotube. On peut définir l'angle chiral entre \vec{C}_h et \vec{a}_1 ¹ qui caractérise l'enroulement :

$$\theta = \arctan[\sqrt{3}m/(m + 2n)] \quad (1.2)$$

Du fait de la symétrie hexagonale, $|\theta|$ varie entre 0° et 30° , et indique l'angle entre l'axe du nanotube et le réseau hexagonal. Ainsi les nanotubes $(n, 0)$ qui ont des liaisons carbone-carbone parallèles à leur axe ($\theta = 0^\circ$), sont nommés *zigzag* de part le motif qu'ils présentent perpendiculairement à leur axe, alors que les nanotubes (n, n) qui ont des liaisons carbone-carbone perpendiculaires à leur axe ($\theta = 30^\circ$) sont nommés *armchair*. Ces deux types de nanotubes sont achiraux, contrairement à tous les types (n, m) avec $n \neq m$ et $n, m \neq 0$ qui sont leur propre image dans un miroir. Les trois types de nanotubes sont présentés Figure 1.4.

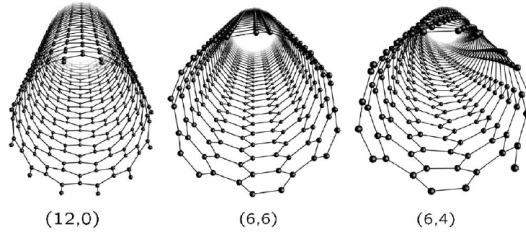


FIGURE 1.4 – **Les différents types de nanotubes** : structure atomique d'un nanotube $(12,0)$ zigzag, d'un nanotube $(6,6)$ armchair et d'un nanotube $(6,4)$ chiral. Extrait de [26].

De plus $|\vec{C}_h|$ représente le périmètre du nanotube, on définit alors le rayon d'un nanotube (n, m) comme suit :

$$r = \frac{|\vec{C}_h|}{2\pi} = \frac{a}{2\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.3)$$

où $a = \sqrt{3}a_{cc} = 0.245$ nm avec $a_{cc} = 0.141$ nm la distance entre atomes premiers voisins.

Les nanotubes ont des diamètres typiques compris entre 0.8 nm et 3 nm et des longueurs allant de la centaine de nanomètres à plusieurs microns.

1. \vec{a}_1 étant la direction zigzag du feuillet de graphène

1.2 Propriétés électroniques des nanotubes monoparois

1.2.1 Structure de bande du graphène

Comme évoqué précédemment, le graphène est un plan monoatomique de maille hexagonale où tous les atomes de carbone sont hybridés sp^2 . Ce sont les orbitales atomiques $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ qui lient de manière covalente (liaison σ), dans le plan du graphène, chaque atome de carbone à ses trois premiers voisins. L'atome de carbone possède 4 électrons de valence, il reste alors l'orbitale $2p_z$ en dehors du plan qui ne peut se coupler aux orbitales σ . Cependant l'interaction entre les différentes orbitales $2p_z$ crée des orbitales moléculaires délocalisées liantes π et anti liantes π^* . Les niveaux d'énergie associés aux orbitales σ et σ^* sont très éloignés du niveau de Fermi et ne participent que très peu aux propriétés électroniques du graphène. Les bandes π et π^* quant à elles se croisent au niveau de Fermi aux points de haute symétrie (K, K') de la zone de Brillouin du graphène. Elles sont donc responsables des principales propriétés électroniques du graphène. Le réseau de Bravais du graphène étant hexagonal, la première zone de Brillouin se réduit à un hexagone. Le réseau en nids d'abeille du graphène ainsi que son réseau réciproque sont présentés sur la Figure 1.5.

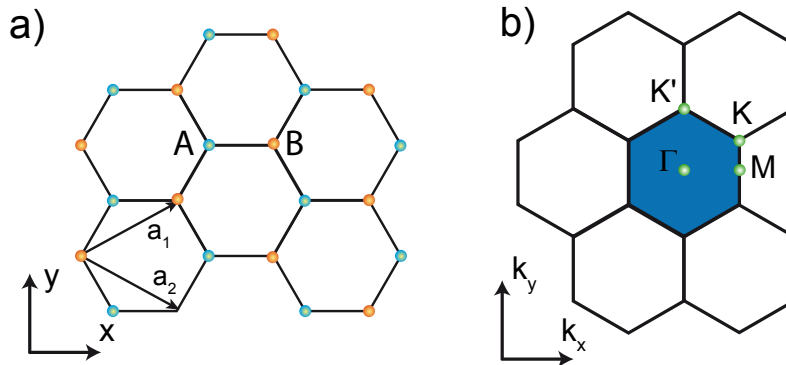


FIGURE 1.5 – Réseau cristallin en nids d'abeille et première zone de Brillouin : a) la structure du graphène résulte de l'interpénétration de deux réseaux triangulaires possédant respectivement un atome par maille (A,B). b) première zone de Brillouin rehaussée de bleu. Les points de symétrie particulière sont marqués d'un point vert. Figure reprise de [27, 28].

Dans le cadre du modèle des liaisons fortes, on peut obtenir la relation de dispersion du graphène pour les bandes π et π^* [29] :

$$E^\pm(k_x, k_y) = \pm\gamma_0 \sqrt{3 + 4\cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_x a\right)\cos\left(\frac{k_y a}{2}\right) + 2\cos(k_y a)} \quad (1.4)$$

avec $\gamma_0 = 3$ eV l'intégrale de liaison forte en supposant que les électrons π n'interagissent qu'avec leurs premiers voisins.

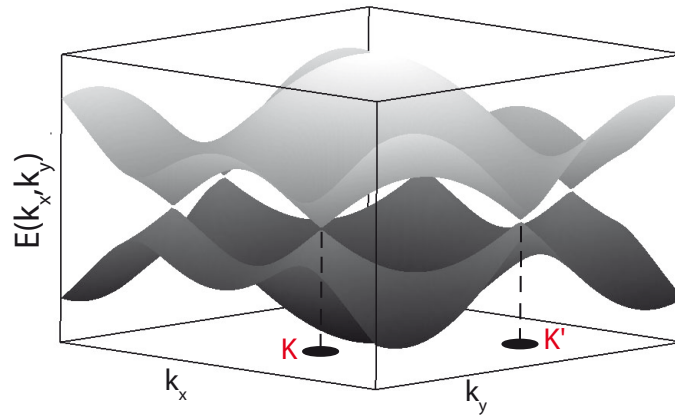


FIGURE 1.6 – **Structure de bande du graphène** : La surface de Fermi se réduit à six points équivalents deux à deux (K, K') où les bandes se rejoignent.

La Figure 1.6 met en évidence les 3 couples de haute symétrie (K, K') où les bandes de valence et de conduction se rejoignent, faisant ainsi du graphène un semi-métal dont la surface de Fermi se limite à six points discrets. Comme les propriétés électroniques d'un matériau dépendent essentiellement des électrons proches du niveau de Fermi, on notera qu'à proximité des points (K, K') les bandes de valence et de conduction peuvent être approximées très justement à des cônes centrés sur les points de Dirac (cônes de Dirac), la dispersion est alors linéaire.

1.2.2 Approximation de repliement de zone et structure électronique des nanotubes de carbone

Nous avons vu que pour déterminer la structure des nanotubes de carbone en partant du feuillet de graphène et en considérant l'enroulement de celui-ci, la périodicité du réseau de Bravais devait être respectée. De plus la fermeture

1.2. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES NANOTUBES MONOPAROIS

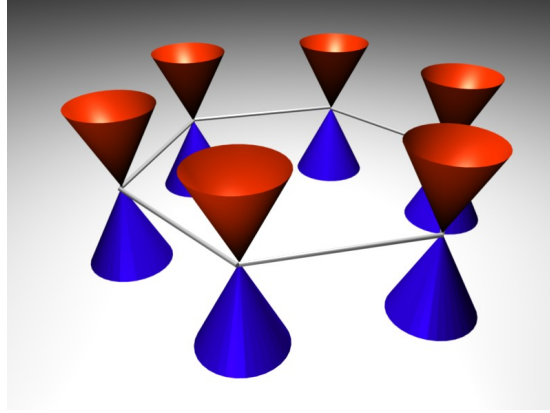


FIGURE 1.7 – **Cônes de Dirac** : vue artistique de l'approximation en cône en bleu pour la bande de valence et en rouge pour la bande de conduction.

du cylindre donne des conditions aux limites périodiques aux fonctions d'ondes électroniques. Ces conditions se traduisent par la relation suivante :

$$\vec{C}_h \cdot \vec{k} = p2\pi, \quad (1.5)$$

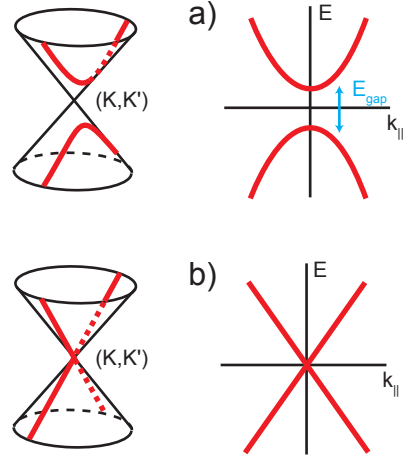
où \vec{k} est le vecteur d'onde de Bloch et p un entier.

Cette condition conduit à la quantification du vecteur d'onde dans la direction perpendiculaire à \vec{C}_h , alors qu'il reste continu le long de l'axe du nanotube. Le réseau réciproque d'un nanotube est ainsi un ensemble de droites parallèles orienté par rapport au réseau du graphène suivant son hélicité. En considérant que la courbure du feuillet de graphène ne modifie pas la structure de bande de celui-ci (approximation de repliement de zone [30]), on peut alors déterminer directement la structure de bande d'un nanotube à partir de celle du graphène. En effet cette structure de bande sera l'intersection des surfaces de dispersion du graphène avec les vecteurs d'ondes autorisés du nanotube.

De plus nous avons vu que la relation de quantification 1.5 est directement reliée à l'hélicité du nanotube considéré. Dans ces conditions, les vecteurs d'ondes autorisés peuvent dans certains cas couper les surfaces de dispersion du graphène aux points de haute symétrie (K, K') et dans d'autres cas non (Voir Figure 1.8).

Dans le cas où les vecteurs d'ondes autorisés coupent les bandes du graphène aux points (K, K'), le nanotube considéré est un semi-métal puisqu'il possède une bande de conduction et une bande de valence qui se coupent au point de Dirac. Dans le cas contraire les deux bandes sont disjointes et le nanotube est

FIGURE 1.8 – **Nanotube métallique ou semi-conducteur ?** : a) le vecteur d'onde autorisé ne coupe pas la surface du dispersion du graphène en (K, K') , le nanotube est donc un semi-conducteur. b) le vecteur d'onde autorisé coupe la surface de dispersion du graphène en (K, K') , le nanotube est donc métallique. Extrait de [26].



alors semi-conducteur à gap direct. Finalement le fait que le graphène soit un semi-métal implique que l'on peut avoir des nanotubes métalliques ou semi-conducteurs suivant leur hélicité. Traduisons en termes d'hélicité la condition qui rend un nanotube métallique comme suit :

$$\vec{K} \cdot \vec{C}_h = p2\pi, \quad (1.6)$$

ce qui après développement nous donne la condition suivante :

$$n - m = 3p \quad (1.7)$$

Finalement l'équation 1.7 indique qu'un nanotube sur trois est métallique et que tous les nanotubes *armchair* en font partie car vérifiant $n - m = 0 = 3p$. On notera de plus que l'hélicité indique si les lignes du réseau réciproque d'un nanotube semi-conducteur coupent les bandes du graphène proche ou non des points (K, K') , ce qui revient à connaître la valeur du gap semi-conducteur :

$$E_{gap} = \frac{2\pi\gamma_0}{\sqrt{3}|\vec{C}_h|} \quad (1.8)$$

On remarquera que le gap semi-conducteur est en premier lieu inversement proportionnel au diamètre du nanotube [31]. Pour plus de précision sur l'énergie du gap semi-conducteur on pourra se référer aux travaux sur l'enroulement triangulaire de Saito *et al.* [32]. La Figure 1.9 présente les structures de bande et les densités d'états (DOS) 1D d'un nanotube *armchair* (5,5) et d'un nanotube *zigzag* (9,0) calculées dans le modèle de repliement de zone.

1.2. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES NANOTUBES MONOPAROIS

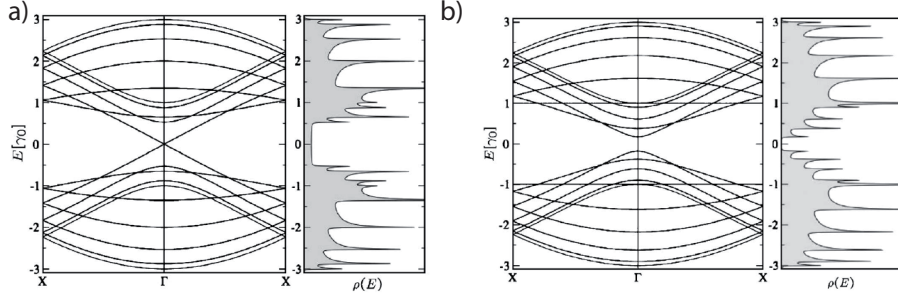


FIGURE 1.9 – **Structure de bande et densité d'états :** a) Structure de bande et densité d'états d'un nanotube *armchair* (5,5). Les bandes de valence et de conduction se croisent au niveau de Fermi, le nanotube est donc bien métallique. b) Structure de bande et densité d'états d'un nanotube *zigzag* (9,0). Les bandes de valence et de conduction ne se croisent pas, le nanotube est semi-conducteur. Extrait de [26].

La densité d'états dN/dE représente le nombre d'états accessibles dN pour un certain intervalle d'énergie $dE \rightarrow 0$. En dimension un, il est connu que la densité d'états diverge à l'inverse de la racine carrée de l'énergie lorsque $\vec{\nabla}E = 0$ créant ce que l'on nomme des singularités de van Hove [31, 26]. Expérimentalement, de nombreuses techniques permettent de mesurer les DOS des nanotubes de carbone. On pourra citer en exemple les travaux en spectroscopie tunnel (STM) de Wilder *et al.* (Figure 1.10) et Odom *et al.* publiés simultanément en 1998 [33, 34], ceux en spectroscopie Raman résonant de Jorio *et al.* [35] ou encore en absorption optique de Bachilo *et al.* [36]. Les énergies de transition entre les singularités de van Hove dépendent de l'hélicité. On peut présenter ces énergies de transition dans le diagramme de Kataura [37] (Figure 1.11). Ce diagramme compile les énergies de ces transitions en fonction des diamètres des nanotubes. Chaque point du diagramme correspond à une hélicité particulière. Le calcul des niveaux d'énergie est réalisé dans le modèle de liaisons fortes au troisième ordre, c'est-à-dire en tenant compte des interactions électroniques jusqu'aux troisièmes voisins.

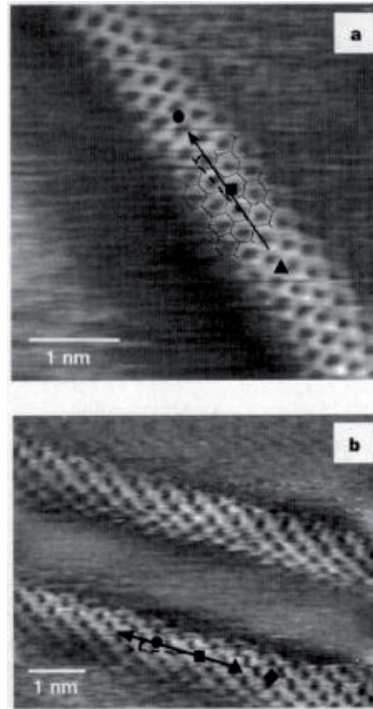


FIGURE 1.10 – **Micrographies STM de nanotubes de carbone** : a) Structure atomique d'un nanotube métallique à la surface d'un faisceau de nanotubes. b) Structure atomique d'un nanotube métallique sur une surface d'Au (111). Extrait de [33].

1.2.3 Effet de courbure et faisceaux de nanotubes de carbone

Dans la partie précédente nous avons explicité les propriétés électroniques des CNT en partant de celles d'un feuillet de graphène. Cette approche ne peut tenir compte des effets de courbure que présentent les nanotubes. Nous allons donc dans le paragraphe suivant, nous focaliser sur les effets de la courbure sur les propriétés électroniques des CNT, pour ensuite aborder l'influence de la mise en faisceaux.

Effet de courbure

Sous l'effet de la courbure, les liaisons C-C avec les premiers voisins ne sont pas strictement identiques dans les nanotubes. En conséquence, il existe trois différents γ_0 . Ceci implique que sous l'effet de la courbure, les bandes ne se croisent plus aux points de haute symétrie de la première zone de Brillouin *i. e.* il y a un décalage du vecteur d'onde de Fermi. Sous l'effet de ce décalage, un mini-gap s'ouvre pour les nanotubes métalliques (sauf pour les nanotubes *armchair*

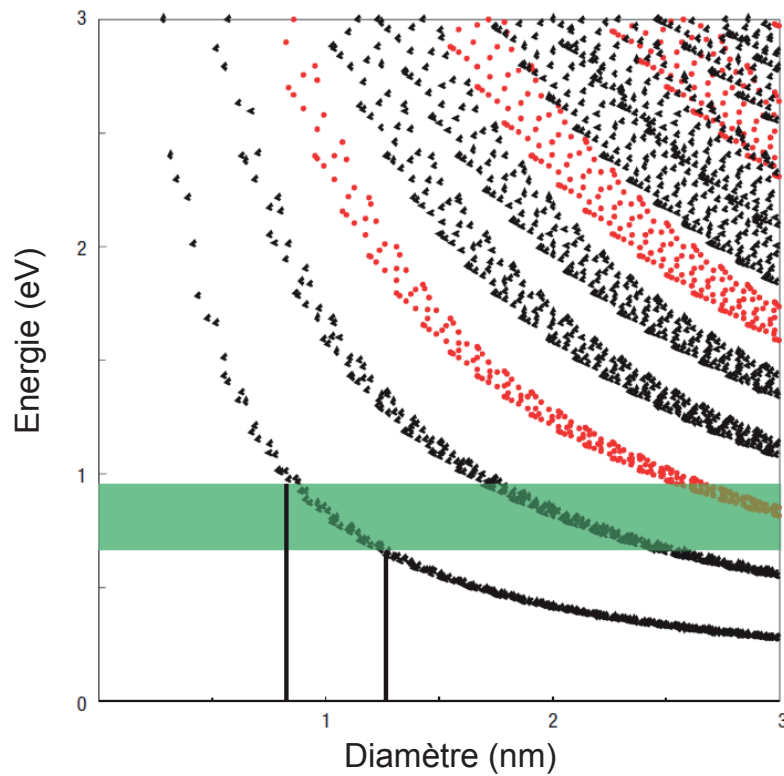


FIGURE 1.11 – **Diagramme de Kataura** : chaque point de ce graphique correspond à une hélicité d'un nanotube de carbone. Les points noirs et rouges représentent respectivement des nanotubes semi-conducteurs et métalliques. La région rehaussée de vert correspond à la fenêtre d'énergie des technologies de la télécommunication ($0.775 - 0.953$ eV \Leftrightarrow 1300 – 1600 nm), montrant la potentialité des nanotubes de carbone pour les nouvelles technologies. Extrait de [38]

pour des questions de symétrie). Ce mini-gap est théoriquement inversement proportionnel au carré du diamètre des nanotubes comme l'ont montré Kane *et al.* [39], confirmé par les expériences de spectroscopie tunnel (STS) de Ouyang *et al.* [40]. Finalement seuls les CNT non chiraux sont attendus comme de véritables nanotubes métalliques.

Faisceaux de nanotubes de carbone

Quelle que soit la méthode de synthèse : ablation laser, arc-électrique ou croissance par dépôt chimique en phase vapeur les nanotubes ont tendance à former des faisceaux pour minimiser l'énergie de surface ou sous l'effet des forces de Van der Waals. L'interaction tube-tube peut modifier les propriétés intrinsèques des nanotubes. Delaney *et al.* [41] ont calculé que ces interactions diminuent les symétries et en conséquence peuvent ouvrir des gaps au niveau de Fermi. Les mesures STS différenciées de la Figure 1.12 d'un nanotube (8,8) dans un faisceau ou sur une surface d'Au (111) démontrent bien l'ouverture de ce genre de pseudo gap [40].

1.2. PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DES NANOTUBES MONOPAROIS

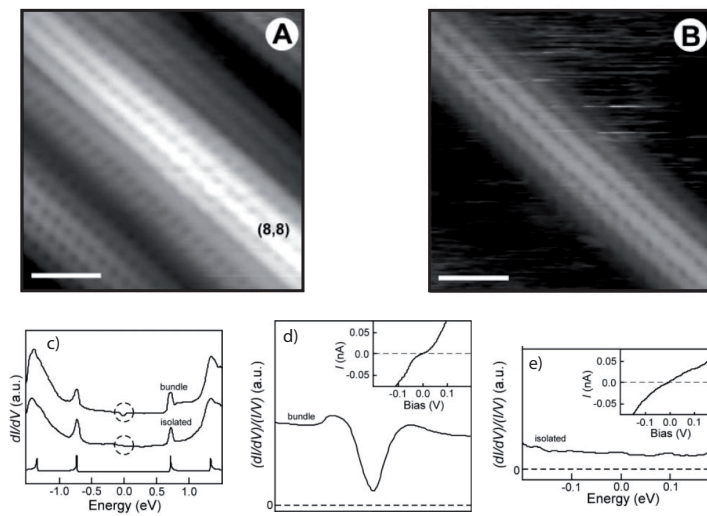


FIGURE 1.12 – **Influence de l’interaction inter-tubes sur la structure de bande** : a)-b) Structure atomique obtenue par STM de deux nanotubes armchair (8,8) positionnés respectivement au dessus d’un faisceau de CNT et sur une surface d’Au (111). c) Conductance différentielle issue de la spectroscopie tunnel. On peut remarquer la formation d’un pseudo gap à l’énergie de Fermi dans le cas du faisceau de CNT. d) Mesures haute résolution de c) pour le cas du nanotube au dessus d’un faisceau. La courbe I/V est placée en encadré. e) Similaire à d) pour le nanotube (8,8) à la surface de l’Au. Extrait de [40].

1.3 Energies explorées et conclusion

Comme expliqué dans l'introduction générale de ce manuscrit, nous avons réalisé des expériences sur des échantillons à base de nanotubes de carbone à très basses températures. Par conséquent, après cette partie très générale sur les propriétés des nanotubes de carbone, il importe de présenter la gamme d'énergie dans laquelle nous avons travaillé. Lors de nos mesures, nous varions le potentiel du nanotube par l'intermédiaire de grilles électrostatiques. Le couplage typique du nanotube à la grille arrière s'écrit $\alpha = C_{\text{BG}}/C_{\Sigma} \approx 0.15$ [5], avec C_{BG} la capacité du nanotube à la grille arrière et C_{Σ} la capacité totale du système. Ainsi pour 10 V appliqués sur la grille arrière, la variation d'énergie associée est $\Delta E = \alpha V_{\text{BG}} = 1.5$ eV. En parallèle avec la polarisation directe nous explorons des gammes d'énergie d'une dizaine de milli-électronvolts.

Pour conclure, nous pouvons dire que les nanotubes de carbone possèdent d'extraordinaires propriétés. Ils peuvent être semi-conducteurs ou métalliques. Les gaps en énergie peuvent-être très variés, de quelques millièmes à un électronvolt. Ils sont de ce fait des candidats formidables pour l'étude de problèmes de physique fondamentale ainsi que pour de nombreuses applications : de l'électronique moléculaire aux technologies de la télécommunication. Ce chapitre est une présentation non exhaustive des propriétés des CNT. Ainsi, pour plus précisions et de problématiques abordées on pourra se référer aux revues et livres suivants : [29, 26, 42, 43].

Bibliographie

- [1] Crommie, M. F., Lutz, C. P. & Eigler, D. M. Confinement of electron to quantum corrals on metal surface. *Science* **262**, 218–220 (1993).
- [2] Basua, S. *et al.* Nanoparticle-mediated targeting of MAPK signaling predisposes tumor to chemotherapy. *PNAS* **106**, 7957–7961 (2009).
- [3] Jordan, A. *et al.* Endocytosis of dextran and silan-coated magnetite nanoparticles and the effect of intracellular hyperthermia on human mammary carcinoma cells in vitro. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **194**, 185–196 (1999).
- [4] Nielsen, M. A. & Chuang, I. L. *Quantum Computation and Quantum Information* (Cambridge, 2000), Cambridge University press edn.
- [5] Kouwenhoven, L. *et al.* *Mesoscopic Electron Transport*, vol. E345 (1997), Kulwer edn.
- [6] Kanai, Y. *et al.* Electrical control of Kondo effect and superconducting transport in a side-gated InAs quantum dot Josephson junction. *Physical Review B* **82**, 54512 (2010).
- [7] Katsaros, G. *et al.* Hybrid superconductor-semiconductor devices made from self-assembled SiGe nanocrystals on silicon. *Nature Nanotechnology* **5**, 458–464 (2010).
- [8] Goldhaber-Gordon, D. *et al.* Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature* **391**, 156–159 (1998).
- [9] De Franceschi, S., Kouwenhoven, L., Schoenenberger, C. & Wernsdorfer, W. Hybrid superconductor-quantum dot devices. *Nature Nanotechnology* **5**, 703–711 (2010).

-
- [10] Jaklevic, R. C., Lambe, J., Silver, A. H. & Mercereau, J. E. Quantum interference effects in Josephson tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **12**, 159–160 (1964).
- [11] Clarke, J. & Wilhelm, F. K. Superconducting quantum bits. *Nature* **453**, 1031–1042 (2008).
- [12] Likharev, K. Superconducting weak links. *Rev. Mod. Phys.* **51**, 101–159 (1979).
- [13] Jarillo-Herrero, P., van Dam, J. A. & Kouwenhoven, L. P. Quantum supercurrent transistors in carbon nanotubes. *Nature* **439**, 953–956 (2006).
- [14] Herrmann, L. G. *et al.* Carbon nanotubes as Cooper-Pair beam splitters. *Physical Review Letters* **104** (2010).
- [15] Hofstetter, L., Csonka, S., Nygård, J. & Schoenenberger, C. Cooper pair splitter realized in a two-quantum-dot y-junction. *Nature* **461**, 960–963 (2009).
- [16] Grove-Rasmussen, K., Jørgensen, H. I. & Lindelof, P. E. Kondo resonance enhanced supercurrent in single wall carbon nanotube Josephson junctions. *New Journal of Physics* **9**, 124 (2007).
- [17] Eichler, A. *et al.* Tuning the Josephson current in carbon nanotubes with the kondo effect. *Phys. Rev. B* **79** (2009).
- [18] Cleuziou, J., Wernsdorfer, W., Bouchiat, V., Ondarcuhu, T. & Monthieux, M. Carbon nanotube superconducting quantum interference device. *Nature Nanotechnology* **1**, 53–59 (2006).
- [19] Wernsdorfer, W. *Magnétométrie à micro-SQUID pour l'étude de particules ferromagnétiques isolées aux échelles sub-microniques*. Ph.D. thesis, UJF, Grenoble I (1996).
- [20] Bouchiat, V. Detection of magnetic moments using a nano-SQUID : limits of resolution and sensitivity in near-field SQUID magnetometry. *Superconductor Science and Technology* **22**, 064002 (2009).
- [21] Kroto, H. W., Curl, R. F. & Smalley, R. E. C₆₀ : Buckminsterfullerene. *Nature* **318**, 162–163 (1985).
- [22] Iijima, S. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature* **354**, 56–58 (1991).
- [23] Iijima, S. & Ichihashi, T. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature* **363**, 603–605 (1993).

BIBLIOGRAPHIE

- [24] Bethune, D. S. *et al.* Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls. *Nature* **363**, 605–607 (1993).
- [25] wiki. Accueil - wikimedia commons. <http://commons.wikimedia.org/wiki/Accueil> (2010). URL <http://commons.wikimedia.org/wiki/Accueil>.
- [26] Charlier, J., Blase, X. & Roche, S. Electronic and transport properties of nanotubes. *Review of Modern Physics* **79**, 677–732 (2007).
- [27] Wallace, P. R. The band theory of graphite. *Physical Review* **71**, 622–634 (1947).
- [28] Neto, A. H. C., Peres, N. M. R., Novoselov, K. S. & Geim, A. K. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics* **81**, 109–162 (2009).
- [29] Loiseau, A., Launois, P., Petit, P., Roche, S. & Salvétat, J. *Understanding Carbon Nanotubes* (Berlin, 2006), springer edn.
- [30] Mintmire, J. W. & White, C. T. Universal density of states for carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2506–2509 (1998).
- [31] White, C. T. & Mintmire, J. W. Density of states reflects diameter in nanotubes. *Nature* **394**, 29–30 (1998).
- [32] Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. Trigonal wrapping effect of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **61**, 2981–2990 (2000).
- [33] Wilder, J. W. G., Venema, L. C., Rinzler, A. G., Smalley, R. E. & Dekker, C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature* **391**, 52–62 (1998).
- [34] Odom, T. W., Huang, J. L., Kim, P. & Lieber, C. M. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature* **391**, 62–64 (1998).
- [35] Jorio, A. *et al.* Joint density of electronic states for one isolated single-wall carbon nanotube studied by resonant raman scattering. *Phys. Rev. B* **63**, 245416 (2001).
- [36] Bachilo, S. M. *et al.* Structure-Assigned optical spectra of Single-Walled carbon nanotubes. *Science* **298**, 2361 (2002).
- [37] Kataura, H. *et al.* Optical properties of Single-Wall carbon nanotubes. *Synthetic Metals* **103**, 2555–2558 (1999).

- [38] Blau, W. J. & Wang, J. Optical materials : Variety pays off for nanotubes. *Nature nanotechnology* **3**, 705–706 (2008).
- [39] Kane, C. L. & Mele, E. J. Size, shape, and low energy electronic structure of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1932–1935 (1997).
- [40] Ouyang, M., Huang, J., Cheung, C. L. & Lieber, C. M. Energy gaps in "Metallic" Single-Walled carbon nanotubes. *Science* **292**, 702–705 (2001).
- [41] Delaney, P., Choi, H. J., Ihm, J., Louie, S. G. & Cohen, M. L. Broken symmetry and pseudogaps in ropes of carbon nanotubes. *Nature* **391**, 466–468 (1998).
- [42] Saito, R., Dresselhaus, G. & Dresselhaus, M. S. *Physical Properties of Carbon Nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998).
- [43] Reich, S., Thomsen, C. & Maultzsch, J. *Carbon Nanotubes* (2004), Wiley-VCH edn.

Chapitre 2

Fabrication, équipement et principe de mesure

2.1 Fabrication

2.1.1 Introduction sur la fabrication

Cette partie présente les différentes étapes de fabrication du SQUID à base de nanotube de carbone. Les CNT sont des objets moléculaires, et sont de fait extrêmement sensibles aux différentes étapes du processus de fabrication. Tout ion, particule ou molécule proche du nanotube modifie les propriétés de transport électronique. Il est très difficile de réaliser des mesures de transport quantique sur des objets moléculaires sans un protocole de nano-fabrication fiable et robuste. L'obtention d'échantillons mesurables reste toutefois un processus statistique. Il faudrait un contrôle au niveau atomique pour espérer fabriquer des nano-SQUID avec 100 pourcents de réussite. Comme en cuisine, la recette ne suffit pas pour obtenir les petits plats de votre grand-mère . On pourrait dire la même chose pour les procédés de nanofabrication. C'est pourquoi dans ce chapitre nous essaierons d'exposer les différentes étapes de nanofabrication le plus précisément possible, en dévoilant les petites astuces et techniques qui semblent importantes voire primordiales.

La Figure 2.1 illustre l'ensemble du circuit nano-SQUID. Les échantillons sont préparés à partir d'un wafer (plaquette de 2 pouces) de silicium dopé n au phosphore. Une étape d'oxydation permet de faire croître une épaisseur de

400 nm de silice. Ensuite une étape de lithographie optique définit les plots de contact, et les marques d'alignement. Après le dépôt de nanotubes, ceux-ci sont imagés par microscopie électronique à balayage. Finalement une dernière étape de lithographie électronique alignée sur la lithographie précédente permet de connecter les nanotubes tout en définissant la géométrie du nano-SQUID.

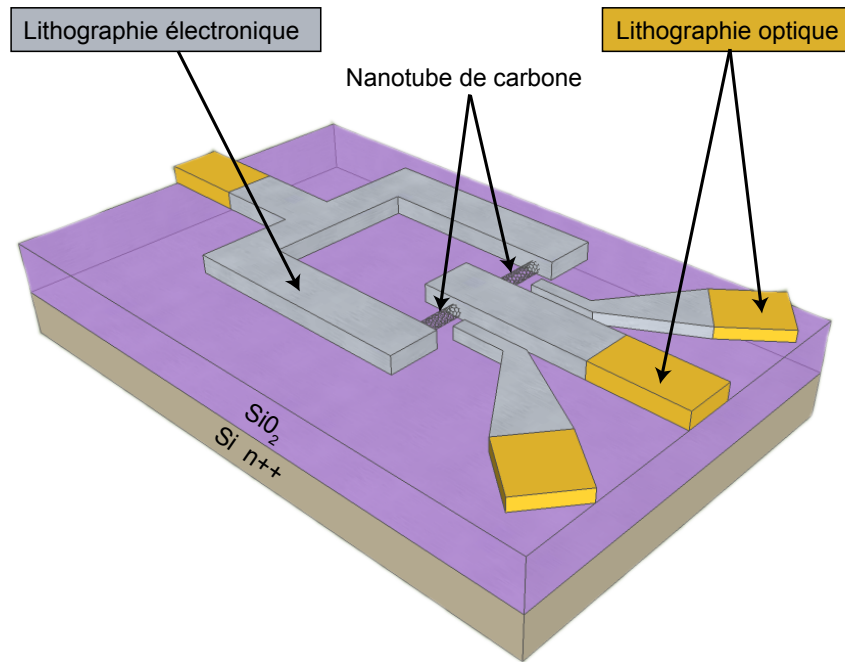


FIGURE 2.1 – Schéma de l'ensemble du circuit nano-SQUID : les circuits sont réalisés sur un substrat de silicium dopé n au phosphore recouvert de 400 nm de silice. Les plots de contact sont réalisés par l'intermédiaire d'une lithographie optique. La géométrie nano-SQUID proprement-dite est réalisée par lithographie électronique alignée sur les nanotubes de carbone.

2.1.2 Choix et préparation du substrat

Choix du wafer de Silicium

La grille arrière, nous l'avons dit au chapitre précédent, permet d'appliquer un champ électrique sur le nanotube afin de changer l'énergie des électrons présents sur celui-ci. Le silicium du wafer est donc dégénéré au phosphore afin d'être métallique jusqu'à très basse température et de réaliser le contact arrière. Le diélectrique de grille utilisé est la silice obtenue par oxydation thermique du

2.1. FABRICATION

wafer. D'un point de vue de technique, il est nécessaire d'avoir une épaisseur d'oxyde supérieure à 100 nm car les oxydes fins sont facilement détériorés par la micro-soudure (risque de fracture de l'oxyde sous l'effet des ultrasons). La réalisation d'une couche de silice à partir d'un wafer de silicium consiste à recuire le substrat dans un four à une température de l'ordre de 900–1200 °C soit sous atmosphère d'oxygène pur (voie sèche) soit sous atmosphère de vapeur d'eau (voie humide). Pour des oxydes épais (supérieurs à 100 nm) on préférera l'oxydation par voie humide à la cinétique plus rapide. Cependant cette oxydation rapide laisse de nombreuses liaisons pendantes à l'interface Si/SiO_2 , ce qui produit des états électroniques susceptibles de créer des courants de fuites et des pièges de charges le long de l'interface. De plus l'oxydation humide produit des oxydes de plus faible densité que l'oxydation par voie sèche, avec donc une constante diélectrique plus faible. La faible cinétique de la voie sèche empêche son utilisation, pour croître un oxyde de 100 nm il faut plus d'une dizaine d'heures de croissance. Cependant il est possible de réaliser des oxydes en utilisant les deux méthodes de croissance, en gardant la voie sèche pour le début et la fin de l'oxydation afin d'obtenir une interface et une surface d'oxyde de très bonne qualité.

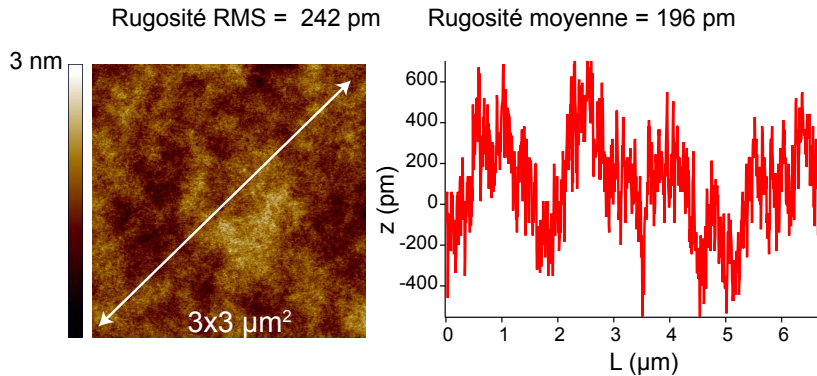


FIGURE 2.2 – **Microscopie à force atomique sur silice par voie humide :** a) Image topographique en mode tapping d'une surface de silice obtenue par oxydation humide. b) Coupe de a) suivant la double flèche, la rugosité RMS (la déviation standard) vaut $R_q = 242$ pm et la rugosité moyenne (moyenne des déviations) vaut $R_a = 196$ pm.

Le CIME nanotech¹ de Grenoble est capable de réaliser ces deux voies d'oxydation à partir de wafers sans oxyde extrêmement dopés. Nous avons utilisé les

1. Centre inter-universitaire de micro-électronique et nanotechnologies, UJF-G INP.

deux types d'oxydation définis au paragraphe précédent. Toutes deux ont permis de réaliser de bons circuits. Mais la faible épaisseur de l'oxyde sec (100 nm) rend l'étape de micro-soudure complexe. Finalement la majeure partie des circuits a été réalisé sur un oxyde obtenu par voie humide d'une épaisseur de 400 nm. Pour un tel oxyde les risques de fractures à la micro-soudure sont quasi-nuls (plusieurs soudures au même point n'endommagent pas l'oxyde), et l'état de surface est très bon *i.e* faible rugosité. La Figure 2.2 présente une caractérisation de la surface de la silice, réalisée au microscope à force atomique.

Le Tableau 2.1 présente les spécificités des wafers de silicium que nous utilisons (Siltronix) avant de faire la croissance d'oxyde au CIME :

Diamètre	2"
Dopage	N-Phosphorus
Résistivité $\Omega.cm$	0.001-0.005
Épaisseur μm	250-300
Orientation	(100) $\pm 0.5^\circ$
Processus	CZ
Oxyde CIME Grenoble	Oxyde thermique humide 400 nm

TABLE 2.1 – **Tableau des spécificités des wafers utilisés** : CZ réfère à la méthode Czochralski pour la croissance du silicium monocristallin

Préparation de la surface de silice

Le dépôt de nanotube de carbone pour des circuits d'électronique quantique nécessite une surface de silice extrêmement propre *i.e.* avec une contamination minimale et nécessite de travailler dans une salle blanche (NanoFab, Institut Néel). On dénombre généralement trois types de contaminants :

Les particules et poussières d'un diamètre supérieur à 20 μm sont facilement enlevées par un rinçage à l'acétone ou à l'eau dé-ionisée (eau DI). Les particules de diamètre inférieur sont plus difficilement emportées par un rinçage simple. La concentration en contaminants inorganiques est quant à elle diminuée par un rinçage à l'eau DI. Le nettoyage le plus spécifique concerne les contaminants organiques. Trois procédés peuvent-être utilisés et combinés :

- Traitement acide : "Piranha" solution d'acide sulfurique et peroxyde d'oxygène (1 :3) à 130 °C (standard).
- Traitement à l'ozone : exposition aux ultra-violets pendant 10 min.
- Traitement plasma : plasma oxygène pendant 10 min

2.1. FABRICATION

Particules et poussières	pollen, particules issues des vêtements, bactéries
Contaminants inorganiques	les sels, ions en solution, les atomes lourds
Contaminants organiques	vapeur de solvant, lubrifiant, monomère plastique

TABLE 2.2 – Tableau des différents contaminants de surface d’un wafer

Protocole de nettoyage : Pour un wafer neuf sorti de la boîte on pourra seulement l’exposer 10 min au plasma oxygène (Puissance RF de 50 W). Par contre si l’on souhaite nettoyer un wafer après une étape de lithographie, on suivra les étapes suivantes de nettoyage :

étape	procédé	durée
1	rinçage eau DI	5 min + ultrasons
2	rinçage acétone	5 min + ultrasons
3	rinçage isopropanol (IPA)	1 min
4	exposition UV	10 min (facultatif)
5	plasma O ₂ ou ‘Piranha ’	10 min

TABLE 2.3 – Protocole de nettoyage

2.1.3 Marques d’alignement et plots de connexion par lithographie optique

Une fois le wafer préparé la suite du procédé consiste en la réalisation de marques d’alignement et de plots de contacts. Cette étape est réalisée par lithographie optique en résine positive et nécessite un masque sur lequel est réalisé le négatif du motif souhaité.

Masque de lithographie

Le masque optique utilisé est en quartz, recouvert du négatif des motifs en chrome. Avec les contraintes géométriques de nos cryostats à dilution nous avons opté pour des puces de 3 mm de large par 6 mm de haut contenant 6 motifs. Chaque motif contient 12 plots de soudure et des amenées qui convergent vers une zone de travail de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$. De plus un système de marques d'alignement pour chaque puce et chaque motif est présent, permettant un ré-alignement aisé pour l'étape suivante de lithographie électronique. La Figure 2.3 présente en détail le masque utilisé.

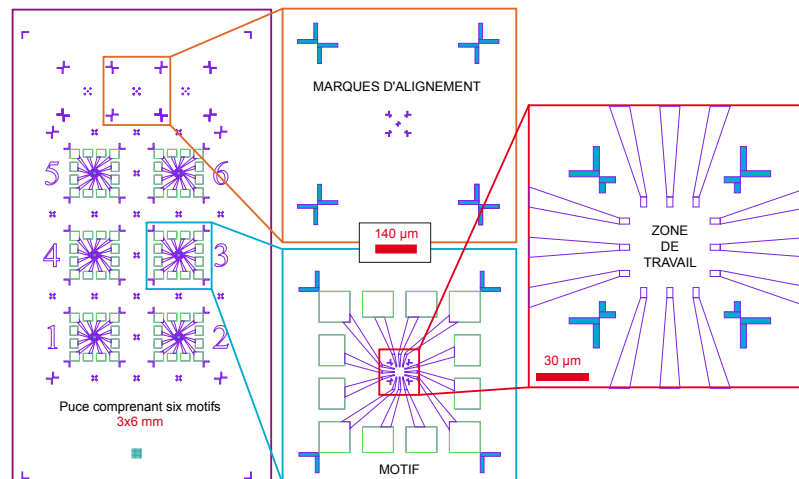


FIGURE 2.3 – Masque pour la lithographie optique : Chaque puce contient 6 motifs + un système de marques d'alignement et de calibration. Chaque motif possède 12 plots de contact (contour vert) ainsi que 12 amenées (contour violet) et une zone de travail de $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ ainsi que des marques d'alignement (en bleu).

Procédé de lithographie optique

Le Tableau 2.4 présente le dépôt, l'insolation réalisée sur l'aligneur ultraviolet SUSS-Microtec MJB3 de NanoFab et le développement de la résine optique. Un bon plaquage du masque sur le wafer est primordial pour une bonne insolation. A titre indicatif, pour un masque non fixé, il faut une remontée de celui-ci de 0.5-0.7 mm lors du passage en mode contact.

2.1. FABRICATION

étape	procédé	équipement	durée/informations
1	dépôt de résine "UV3"	tournette	30 s (vit : 4000 tr.min ⁻¹ acc : 2000 tr.min ⁻²)
2	recuit (<i>softbake</i>)	plaque chauffante	1 min à 130 °C
3	insolation des motifs	aligneur MJB3	17 s, puissance : 0.12mW.cm ⁻²
4	recuit (<i>hardbake</i>)	plaque chauffante	1 min à 130 °C
5	développement	LDD26W	25 s, en agitant doucement
6	rinçage	eau DI	2 min, sous flux
7	séchage	pistolet à azote	ne pas tenir le wafer avec une pince pour éviter les traces de séchage
8	élimination résidus de résine	plasma oxygène, bâti RIE	15 s, programme Res

TABLE 2.4 – **Dépôt, insolation et développement de la résine optique** : sur l'aligneur MJB3 de NanoFab avec la résine positive UV3.

Dépôt métallique

Le dépôt métallique pour définir les électrodes de contacts est un bi-couche de Ti/Au ou Ti/Pt. L'évaporation est réalisée dans un bâti Plassys, par canon à électron. Typiquement les dépôts consistent en 20 nm de Ti comme couche d'accroche puis en 60 – 100 nm de Au ou Pt. Le *lift-off* se fait dans un bain d'acétone pendant 30 min au minimum. Le rinçage est primordial pour enlever les résidus métalliques. Nous avons choisi la séquence suivante : acétone, éthanol (EtoH), isopropylalcool (IPA). L'IPA se séchant facilement sous le pistolet à azote.

La Figure 2.4 présente des photographies des échantillons après cette étape de lithographie optique. On prendra soin de réaliser un plasma oxygène pour éliminer les résidus éventuels de résine après le lift-off, avant le dépôt des nanotubes de carbone qui eux sont détruits par le plasma O₂.

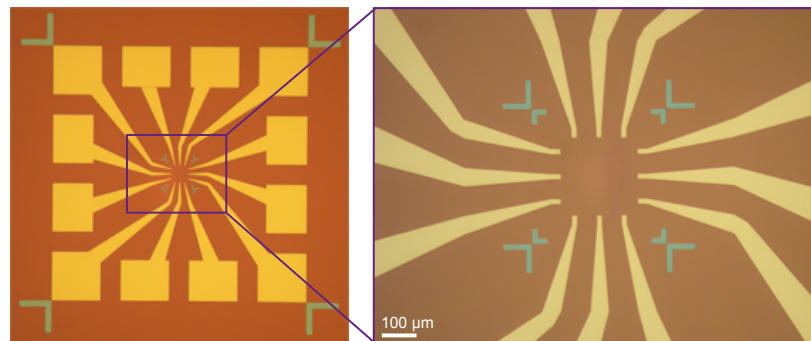


FIGURE 2.4 – Photographie d'une puce obtenue par lithographie optique, les marques d'alignement ont été colorisées en bleu

2.1.4 Dispersion, dépôt et repérage des nanotubes de carbone

Plusieurs sources de nanotubes ont été utilisées durant cette thèse.². Cependant la majeure partie des mesures présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sur des nano-SQUID où les CNT ont été synthétisés par ablation laser à l'université Rice du Texas, les autres nanotubes étant soit de mauvaise qualité soit difficiles à contacter électriquement. Les nanotubes Rice présentent des

². Solution en suspension de CNT de la compagnie Nantero, poudre de la compagnie Nanoledge, CNT HiPCo

2.1. FABRICATION

diamètres entre 0.8 nm et 1.6 nm pour une longueur moyenne comprise entre 1 et 2 μm . Le dépôt consiste tout d'abord à disperser les nanotubes en solution pour ensuite les déposer sur nos échantillons lithographiés. On notera tout de même que quelques mesures de détection magnétique présentées au Chapitre 5 ont été réalisées sur des nano-SQUID avec des nanotubes obtenus par dépôt chimique en phase vapeur (CCVD). Cette technique de croissance est brièvement présentée dans l'annexe B.

Dispersion

Les nanotubes en poudre sont agrégés et forment des faisceaux. Le point essentiel de la dispersion est de dissocier ces faisceaux sans endommager les nanotubes. Une des méthodes les plus efficaces de dispersion reste l'ultra-sonication dans un solvant organique. Le mécanisme central de cette dispersion est l'effet de cavitation. Sous l'effet des ondes acoustiques, des bulles de gaz sont formées [1]. Leur implosion induit de forts courants hydrodynamiques capables de séparer les nanotubes mais aussi de les casser pour des temps de sonication trop longs [2, 3, 4]. On choisira donc de préférence un solvant organique dans lequel la cavitation libèrera un maximum d'énergie *i.e.* à faible pression de vapeur saturante, forte viscosité et tension de surface, densité et masse molaire importantes. Cependant Cheng *et al.* [5] ont mis en évidence que pour les solvants contenant des halogènes (Fluor, Chlore, Brome...), l'effet d'une simple cavitation ne peut expliquer les bonnes dispersions obtenues. La création sous l'effet des ultrasons de F_2 , Cl_2 ou Br_2 gazeux est l'hypothèse la plus répandue pour un effet de cavitation accru dans ces solvants expliquant les bonnes dispersions obtenues. De plus, on notera que plusieurs études [6, 3, 4] ont démontré un lien entre le temps d'ultra-sonication et la scission des nanotubes de carbone. D'après ces travaux des temps de l'ordre de la minute ne doivent pas être dépassés s'il l'on souhaite des nanotubes sans défauts induits par l'ultra-sonication.

Dans ce travail de thèse, le choix du 1,2-dichloroéthane (DCE) a été fait pour la dispersion des nanotubes. D'après [5], ce solvant n'est pas le meilleur du point de vue de la dispersion, cependant il est connu pour la stabilité de ses dispersions (plusieurs semaines). Le bain à ultrasons utilisé est un Fisher Brand 11002 avec une puissance de 60 % pendant une minute. Les piluliers classiques en verre boro-calcique chauffant fortement sous les ultrasons³, des piluliers en

3. ceci implique que les ultrasons sont absorbés par le pilulier, ce qui rend la dispersion beaucoup plus difficile

verre sodo-calcique ont été préférés pour réaliser les dispersions. La qualité des dispersions est analysée par microscopie à force atomique (AFM).

Points clés de la dispersion :

- Pas plus de 60 % de puissance d’ultrasons
- Si en 1 minute d’ultrasons la dispersion n’est pas faite, cela signifie que les ultrasons ne sont pas efficaces : il est donc nécessaire de revoir la hauteur d’eau du bain ou bien de refaire une solution.
- Piluliers en verre sodo-calcique

Dépôt

Une fois la dispersion obtenue, le dépôt des nanotubes sur les échantillons est réalisé selon le protocole du Tableau 2.5. Les étapes du dépôt sont présentées en photo dans l’annexe A

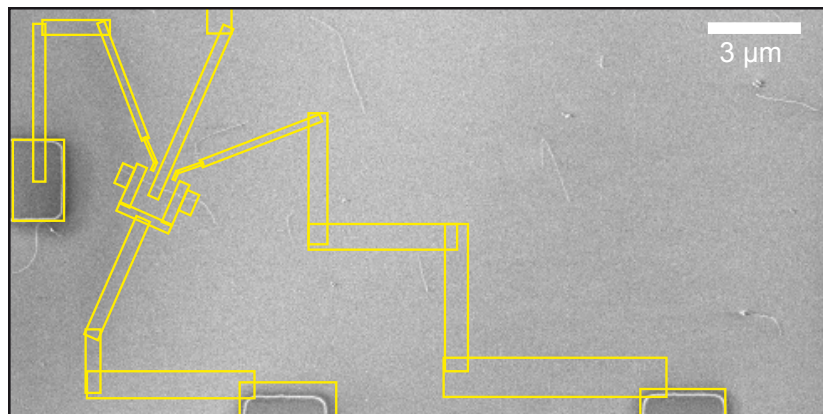


FIGURE 2.5 – Illustration du procédé de *design* des circuits

2.1. FABRICATION

étape	procédé	équipement	durée/informations
1	nettoyage pincés	pissette	acétone puis DCE
2	prélever la solution	pipette jetable	rinçer la pipette au préalable (DCE)
3	dépôt d'une goutte	pipette jetable	wafer posé sur papier salle blanche durée moyenne 30 s
4	rinçage IPA	pissette	rinçer 1 min sous flux vers la pince
5	séchage	pistolet azote	souffler l'IPA d'un coup bref

TABLE 2.5 – Protocole expérimental de dépôt des CNT

Repérage

Par la suite, l'échantillon est imagé par microscopie AFM afin de vérifier la propreté de la surface. Le diamètre moyen et la longueur moyenne des nanotubes sont obtenus, permettant de valider ou non la dispersion ainsi que le dépôt. Une densité surfacique de CNT de l'ordre de 1 par $25 \mu\text{m}^2$ est préférable pour réduire le risque de court-circuit entre les différents motifs. L'aire des boucles de nano-SQUID dessinées sont de l'ordre de $2.5 \mu\text{m}^2$. Les deux portions de nanotube sont de l'ordre de 350 nm. Les grilles locales font 100 nm de large.

Le repérage proprement dit des nanotubes est réalisé au microscope électronique à balayage (MEB). Les micrographies sont réalisées au MEB LEO 1530 de NanoFab sous une tension d'accélération de 0.7 kV et une distance de travail de 4 mm. Les images MEB sont ensuite alignées informatiquement avec le masque de lithographie optique. On réalise finalement un motif approprié pour chaque nanotube (Figure 2.5).

2.1.5 Lithographie électronique

Après avoir réalisé la lithographie optique et le dépôt des nanotubes, la dernière étape est une lithographie électronique alignée sur la première lithographie pour contacter les CNT. Le Tableau 2.6 présente l'intégralité du procédé d'insolation.

Le MEB est aligné sur la lithographie optique par l'intermédiaire des marques d'alignement visibles en bleu sur la Figure 2.4 et selon une procédure développée avec l'indispensable Thierry Crozes de NanoFab. L'alignement utilise 2 champs, donc deux diaphragmes différents. Un diaphragme de $30 \mu\text{m}$ pour le grand champ de 1 mm, et un diaphragme de $7.5 \mu\text{m}$ pour le petit champ de $100 \mu\text{m}$. L'alignement grand champ permet de se repositionner correctement après le mouvement des moteurs pour aller d'une puce à l'autre. Le petit champ permet un alignement à moins de 50 nm sur la zone de travail où les nano-SQUID sont insolés.

Dépôt métallique

Le métal utilisé pour contacter les nanotubes est le palladium [7, 8]. Son travail de sortie proche de celui des CNT (5.12 eV) ainsi que son affinité avec les molécules carbonées permettent de réaliser des contacts ohmiques sur les CNT sous certaines conditions d'évaporation. La qualité du contact vient en grande

2.1. FABRICATION

étape	procédé	équipement	durée/Information
1	dépôt de résine PMMA 2%	tourneette	60 s (vit : 2000 tr.min ⁻¹ acc : 2000 tr.min ⁻²)
2	recuit résine	plaque chauffante	2 min à 180 °C
3	insolation	MEB LEO 1530	Dose : 200 $\mu\text{C}/\text{cm}^2$
4	développement	MIBK/IPA 1 :3	30 s, agitation lente
5	rinçage	IPA	bain 2 min, finir sous flux
6	séchage	pistolet à azote	séchage très bref

TABLE 2.6 – **Procédé de lithographie électronique** : le MEB LEO 1530 est piloté par un système Raith sous le logiciel Elphy Plus.

partie d'une évaporation très rapide du Pd, typiquement supérieure à 0.5 nm/s. De plus une deuxième évaporation d'aluminium permet de rendre les contacts supraconducteurs à basse température ($T < 1$ K). En pratique, les deux dépôts sont faits dans un bâti Plassys par canon à électron pour un vide de 10^{-8} Torr. La couche de Pd a une épaisseur comprise entre 4 et 5 nm alors que l'on dépose 50 nm d'Al. La reproductibilité du dépôt de palladium est primordiale, car pour une épaisseur trop faible, le contact métal nanotube sera mauvais ($R > 100$ k Ω pour des mesures de supraconductivité), alors que pour une épaisseur trop importante, la supraconductivité induite par l'aluminium n'atteindra pas le nanotube. Pour ce faire, le dépôt de palladium n'est pas contrôlé au quartz, mais en temps. La mesure du taux d'évaporation est obtenue par l'intermédiaire d'un quartz (stabilisé à 0.7 nm/s) puis l'évaporation (ouverture du cache) se fait pendant 6 s typiquement. Une fois l'évaporation réalisée, le lift-off est réalisé dans un bain d'acétone chaud à 45 °C pendant 1 heure. Un rinçage EthOH, IPA permet de finir la fabrication. La Figure 2.6 présente une image MEB ainsi qu'une représentation tridimensionnelle de la topographie d'un nano-SQUID obtenue par AFM.

2.1. FABRICATION

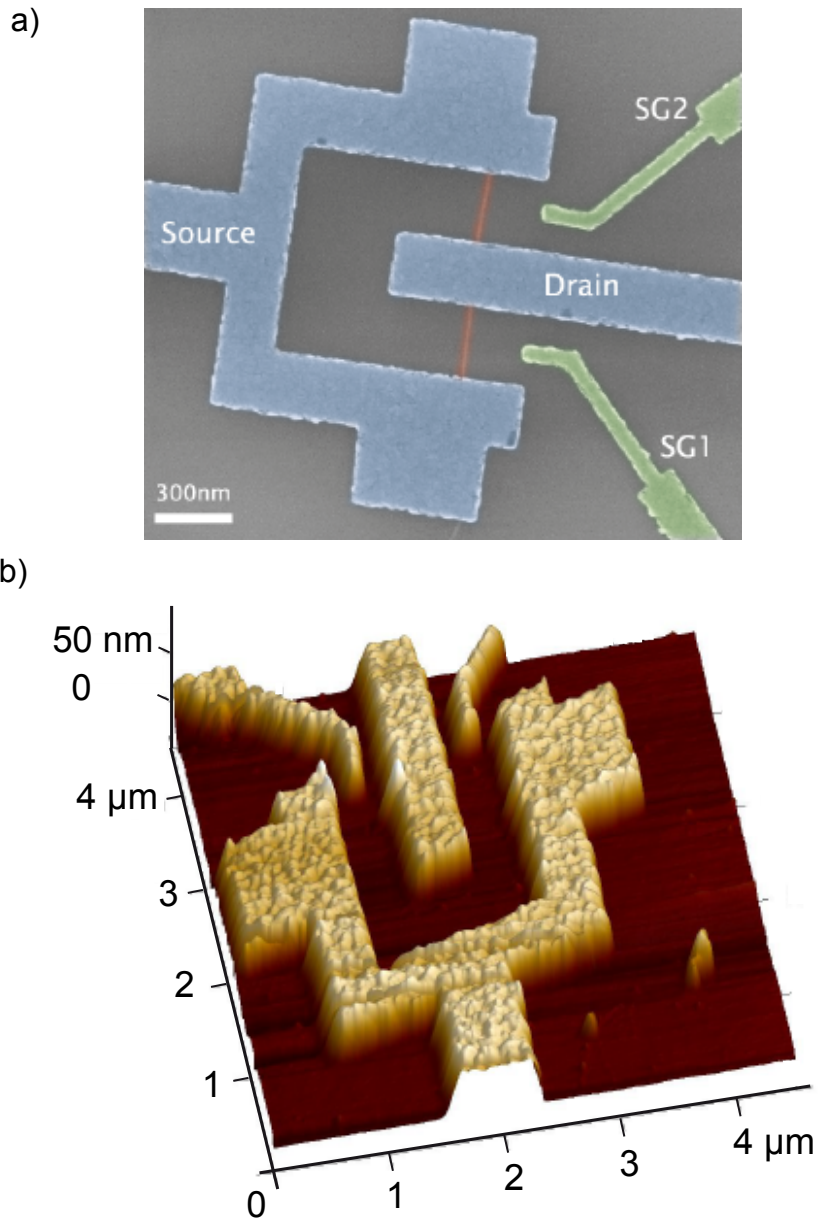


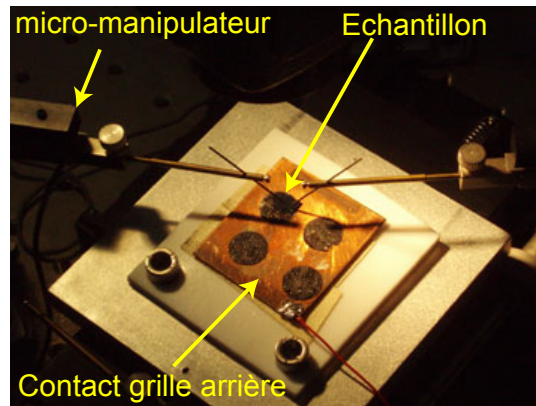
FIGURE 2.6 – **Nano-SQUID** a) Micrographie MEB, les deux grilles locales sont colorisées en vert, le nanotube en rouge alors que la boucle du SQUID est en bleu. b) Représentation tridimensionnelle de la topographie obtenue par AFM

2.2 Equipements et mesures

2.2.1 Caractérisation à température ambiante

La mesure à température ambiante à l'air est une première indication sur la résistance des circuits et sur l'existence et la nature de l'effet champ de ceux-ci. Elle consiste à réaliser des contacts avec des pointes micro-manipulées sur les échantillons en configuration de grille arrière (voir Figure 2.7).

FIGURE 2.7 – **Testeur sous pointe** : la résistance à température ambiante des échantillons est mesurée dans un testeur sous pointes par l'intermédiaire d'une détection synchrone fonctionnant sur pile de 9 V et limitant le courant à 20 nA. Pour les nanotubes issus de la CCVD, l'effet de champ est mesurable en configuration de grille arrière.



La mesure de résistance est effectuée *via* une détection synchrone portable fonctionnant sur une pile de 9 V, avec une limitation en courant de 20 nA. Nous appelons affectueusement cet appareil “la magic box” car elle permet de tester les circuits en toute sécurité. Les nanotubes Rice présentant des résistances inférieures à 200 k Ω ne présentent que très rarement un effet de champ, c’est pourquoi nous n’avons caractérisé les nano-SQUID qu’à tension de grille nulle (aussi bien grille locale que grille arrière). Sans compter les jonctions simples, une fois la nano-fabrication mature, nous avons réalisé quelques 400 nano-SQUID. A température ambiante 42% des SQUID ont présenté une résistance supérieure à 1 M Ω . 17% ont eu une résistance entre 100 k Ω et 1 M Ω et 41% ont présenté une résistance inférieure à 100 k Ω . Le tableau 2.7 présente de manière plus précise le pourcentage des résistances obtenues. Seuls les nano-SQUID dont la résistance à température ambiante est inférieure à 50 k Ω sont susceptibles de supporter des courants non dissipatifs. Finalement 26.5% des nano-SQUID fabriqués sont susceptibles de fonctionner à basse température. Nous utilisons le terme “susceptible” car le critère de résistance n’est pas suffisant pour présupposer de la qualité d’un nano-SQUID à basse température. En effet un nano-SQUID peut

2.2. EQUIPEMENTS ET MESURES

Résistances	Pourcentages
$R > 1 \text{ M}\Omega$	42%
$100 \text{ k}\Omega < R < 1 \text{ M}\Omega$	17%
$50 \text{ k}\Omega < R < 100 \text{ k}\Omega$	14.5%
$10 \text{ k}\Omega < R < 50 \text{ k}\Omega$	17.5%
$R < 10 \text{ k}\Omega$	9%

TABLE 2.7 – **Statistiques de résistance à température ambiante** : la statistique est réalisée sur 400 nano-SQUID réalisés après que la nano-fabrication soit arrivée à maturité.

ne pas être fonctionnel pour de multiples raisons comme par exemple :

- seule une jonction est connectée électriquement
- les grilles locales sont trop éloignées des nanotubes pour être efficaces
- présence de sauts de charge dus à l'état de surface à proximité des nanotubes

2.2.2 Cryostat et filtrage pour les très basses températures

Le Sionludi

La majeure partie des mesures effectuées à très basse température durant cette thèse ont été réalisées dans un Sionludi. Ce type de cryostat tire son nom de sa géométrie inverse d'une dilution classique. En effet le point froid se situe en haut du cryostat à l'extérieur du dewar d' He . Le concept de Sionludi a été développé au sein du laboratoire des basses température par A. Benoit et M. Caussignac. La Figure 2.8 présente un schéma de la tête de cryostat.

Du fait de sa géométrie inversée, le Sionludi fonctionne sous un fort débit du mélange $^4He/^3He$ ce qui permet le refroidissement des étages entre 300 K et 1 K. En effet le Sionludi comporte cinq étages de thermalisation disposés du bas vers le haut avec des températures décroissantes. Cette disposition permet d'avoir un dernier étage à 35 mK de température de base. Le dernier étage offre un volume important à très basse température avec une hauteur de 13 cm, dans lequel une platine cuivre de 13 cm de diamètre est disposée. Cinq écrans thermiques sont placés en *matriochkas* afin de diminuer l'effet du rayonnement. Le sixième et dernier écran est en contact avec l'extérieur à température ambiante. En fonctionnement, il réside un vide secondaire entre tous les écrans.

La difficulté principale de ce type de cryostat est le pré-refroidissement du

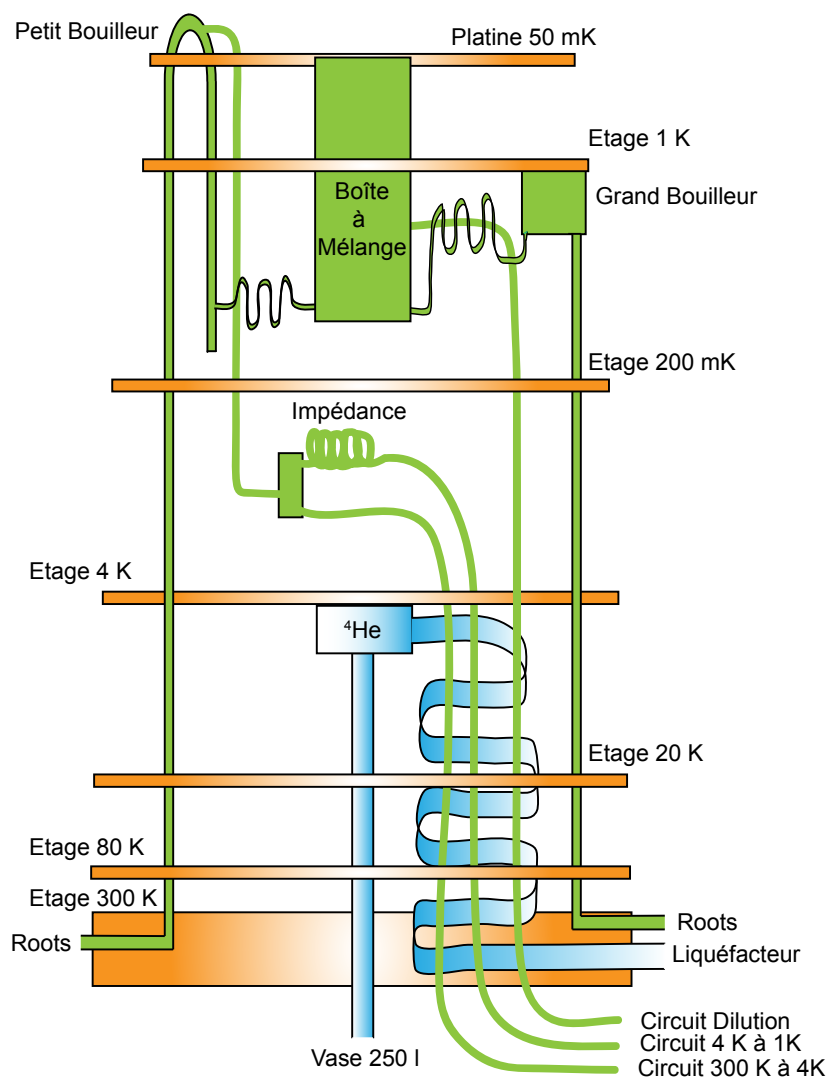


FIGURE 2.8 – **Schéma du Sionludi** : le circuit d' ^4He est en bleu, celui du mélange est en jaune. Cette tête de cryostat est posée sur un vase de 250 L d'hélium liquide.

2.2. EQUIPEMENTS ET MESURES

mélange $^4\text{He}/^3\text{He}$ puisque le circuit de dilution n'est pas dans le vase d'hélium liquide. C'est pourquoi le Sionludi possède un circuit indépendant d' ^4He . Ce circuit est alimenté par un vase d'hélium liquide de 250 L porté à une pression typique de 0.4 bar. Le débit ainsi atteint dans le circuit est de l'ordre de 1 mL/s. L'hélium liquide est injecté directement sur l'étage à 4 K puis redescend pour thermaliser les étages à 20 K et 80 K à travers un échangeur. Avec cette circulation, la puissance frigorifique à 4 K est de l'ordre de 4 mW. Ensuite pour pré-refroidir le mélange $^4\text{He}/^3\text{He}$, celui-ci circule à fort débit gazeux (1 mL/s, il est thermalisé au niveau de l'échangeur à flux inversé du circuit d' ^4He . Après cette thermalisation, le mélange est injecté au niveau du petit bouilleur pour passer dans la boîte à mélange, le grand bouilleur puis ressort du Sionludi pour être réinjecté via un compresseur, ce qui permet de thermaliser l'ensemble du circuit de dilution. Le mélange se retrouve alors comprimé à 3–4 bars en entrée du circuit. Une impédance placée avant le petit bouilleur fait subir au mélange une détente Joule-Thomson qui permet d'atteindre une température de 1.3 K. Afin de thermaliser l'ensemble du circuit à cette température, un vide primaire est réalisé au moyen d'une pompe roots et d'une pompe primaire à la sortie du grand bouilleur. Une fois que le mélange a commencé à condenser, on coupe l'injection au niveau du petit bouilleur pour injecter le mélange directement sur la boîte à mélange. Une fois la boîte à mélange et le grand bouilleur remplis, la dilution devient opérationnelle et la platine supérieure atteint rapidement la température de 300 mK. Pour finir la descente en température, on pourra ouvrir le pompage sur le petit bouilleur afin de gagner de la puissance frigorifique. La Figure 2.9 donne l'évolution de la puissance frigorifique en fonction du carré de la température. Cette mesure a été réalisée entre la boîte à mélange et le grand bouilleur.

Filtrage des lignes

La mesure de courants supraconducteurs de faible intensité $\approx 4 \text{ pA}-1 \text{ nA}$, nécessite une attention toute particulière dans le filtrage des lignes du cryostat. En effet la mesure de tels courant peut être perturbée par des champs électromagnétiques RF ou basse fréquence pouvant provenir d'un large éventail de sources telles que des aimants permanents, des câbles électriques, des transformateurs, des moteurs, ou encore des signaux de télécommunications... Le système de filtrage utilisé pour les mesures de cette thèse a été imaginé à partir entre autres des travaux de Clarke *et al.* [9] et réalisé durant la thèse de J-P Cleuziou (2006).

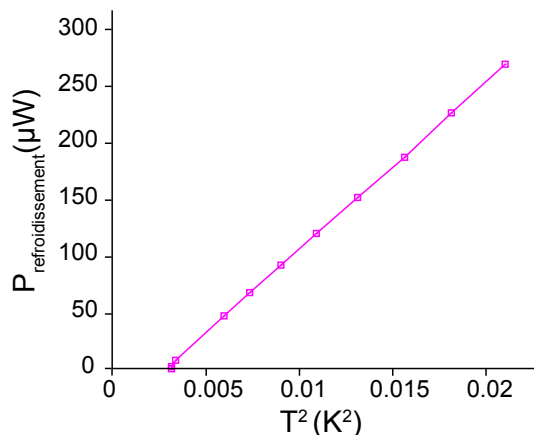


FIGURE 2.9 – **Puissance de refroidissement de la nouvelle génération de Sionludi** : données mesurées au niveau de la boîte à mélange par Jarno Jarvinen (Institut Néel).

Il permet un filtrage sur une large bande de fréquence de quelques kHz à 10 GHz. Les différents étages de filtrage sont présentés très schématiquement sur la Figure 2.10.

Les filtres à poudre de cuivre sont utilisés pour couper les hautes fréquences au-delà de 1 GHz. Les filtres π couvrent une bande de fréquence de 10 MHz à 10 GHz. Les capacités traversantes permettent de filtrer les basses fréquences entre 1 kHz et 100 MHz. Les filtres en epoxy d’argent sont présents principalement pour la thermalisation des électrons. Des lignes thermo-coax entre 300 K et 35 mK permettent aussi un filtrage des basses fréquences. On notera de plus que la résistance nécessaire à la polarisation en courant est placée à 4 K afin d’éviter le bruit thermique sur celle-ci.

Dans la partie suivante nous allons nous focaliser sur l’équipement à température ambiante, afin de présenter notre automate de mesure Adwin, son logiciel de pilotage “maison” NanoQT et enfin les différents pré-amplificateurs qui nous ont été nécessaires.

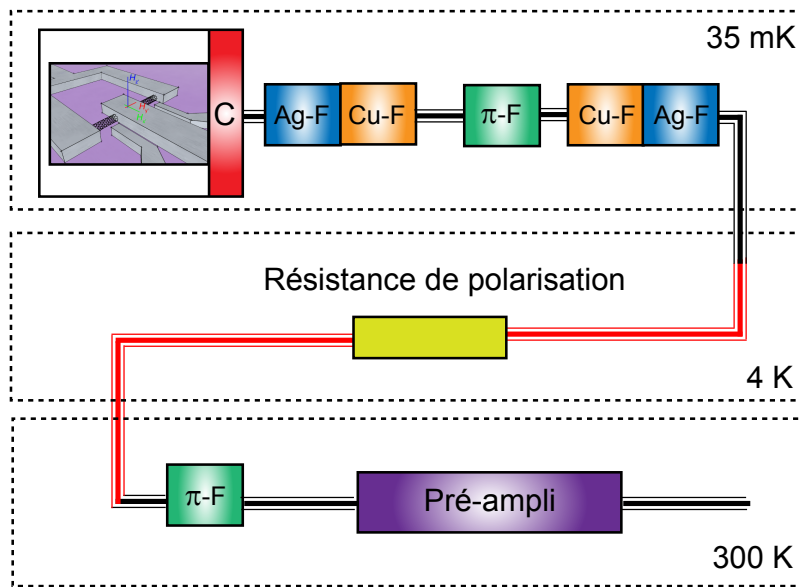


FIGURE 2.10 – **Système de filtrage** utilisé dans le Sionludi. Des filtres π (π -F) sont placés à température ambiante. La résistance de polarisation est sur l'étage à 4 K. Et enfin sur la platine de cuivre à 35 mK est placée une série de filtres comprenant des filtres π , des filtres à poudre de cuivre (Cu-F), des filtres à epoxy d'argent (Ag-F) et enfin des capacités traversantes (C). Les lignes rouges représentent les thermo-coax utilisés entre 300 et 35 mK pour couper les basses fréquences.

2.2.3 Adwin, NanoQT et pré-amplificateur

L'automate de mesure Adwin

Les techniques utilisées pour la mesure des échantillons nano-SQUID sont standard (mesures en continu ou détection synchrone), mais la chaîne d'équipement est particulière dans la mesure où elle utilise un seul automate électronique *temps réel* nommé Adwin⁴. Contrairement aux plateformes *multi-tâches* présentes sur les PC (Windows, Linux...) qui privilégient l'exécution parallèle et négligent donc le temps alloué à chaque tâche, le rôle d'Adwin est de réaliser les tâches sur une base de temps précise. La fréquence d'horloge du processeur est 300 MHz, définissant une période processeur de 3.3 ns. Il est possible de répéter des boucles d'instructions avec une précision temporelle inférieure à 1 μ s (10 ms pour les plateformes *multi-tâches*). Adwin est pourvu de convertisseurs numérique/analogique (CNA) encodés sur 16 bits. Ces convertisseurs possèdent 8 sorties ± 10 V. Il est donc possible en sortie directe des CNA d'obtenir des pas de tension de $\frac{20}{2^{16}} = 305 \mu$ V. Concernant les entrées, des convertisseurs analogique/numérique (CAN) qui encodent ± 10 V sur 18 bits sont présents (76 μ V de pas numérique en direct), ils possèdent comme les CNA 8 entrées, des entrées TTL sont aussi disponibles. Une photographie de la face avant d'un Adwin-Pro est présentée sur la Figure 2.11.

Le logiciel de pilotage NanoQT

Afin de piloter l'Adwin, un programme dédié nommé NanoQT a été développé au sein de l'équipe par Edgar Bonet, Christophe Thirion et Raoul Piquereel et est opérationnel depuis 2009. Ce programme est compilé sur un PC et permet d'envoyer des instructions à l'Adwin via un câble RJ45 (ethernet). La programmation du processeur proposé par les constructeurs des systèmes Adwin est en langage ADbasic. Ainsi lors du démarrage d'Adwin, NanoQT envoie le programme ADbasic compilé définissant les différentes fonctions d'utilisation du processeur, le protocole d'échange de données entre l'Adwin et NanoQT ainsi que le temps de cycle Adwin (typiquement 10 μ s). Afin de définir une interface conviviale et versatile, NanoQT est basé sur deux couches de programmation : la couche bas niveau en C++ et la couche utilisateur en Javascript. L'utilisateur définit donc ses séquences de mesure par l'intermédiaire de scripts, qui sont ensuite interprétés en C++ pour être envoyés à l'Adwin via ethernet suivant le

4. URL : <http://www.adwinproducts.com/AdwinPro.html>

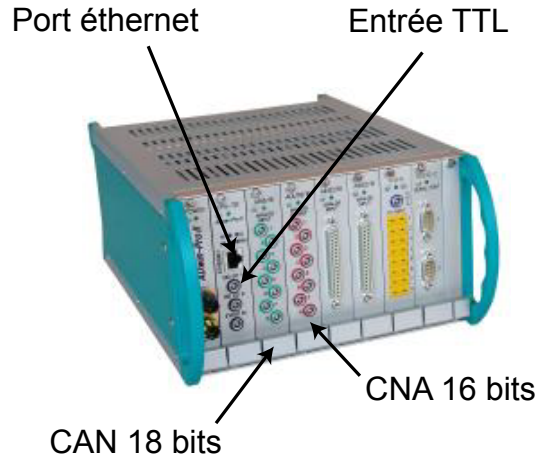


FIGURE 2.11 – Face avant d'un Adwin pro

protocole d'échange. Adwin réalise par la suite les instructions envoyées dans sa propre base de temps et renvoie vers NanoQt les données mesurées qui seront traitées dans la base de temps du PC. L'interface graphique de NanoQT est basée sur la librairie libre QT⁵ et est présentée sur la Figure 2.12.

Chaîne de mesure

De manière générale, la polarisation d'échantillons mésoscopiques peut se faire de deux manières différentes. On peut soit fixer la différence de potentiel aux bornes de l'échantillon (polarisation en tension) et mesurer le courant, soit fixer le courant qui circule dans l'échantillon (polarisation en courant) et mesurer la tension. Dans cette partie nous allons nous focaliser sur la polarisation en courant qui a été majoritairement utilisée. Concernant la polarisation en tension, nous nous sommes servi d'un convertisseur courant-tension commercial Femto DLCPA-200⁶.

Pour la mesure de courant supraconducteur (sans tension), il est naturel d'utiliser la polarisation en courant. Pour ce faire, on applique une tension d'entrée par l'intermédiaire d'Adwin, sur une résistance de polarisation $R_{\text{polarisation}} \gg R_{\text{echantillon}}$ qui détermine le courant circulant dans l'échantillon.

5. URL : <http://qt.nokia.com/>

6. URL : <http://www.femto.de/>

CHAPITRE 2. FABRICATION, ÉQUIPEMENT ET PRINCIPE DE MESURE

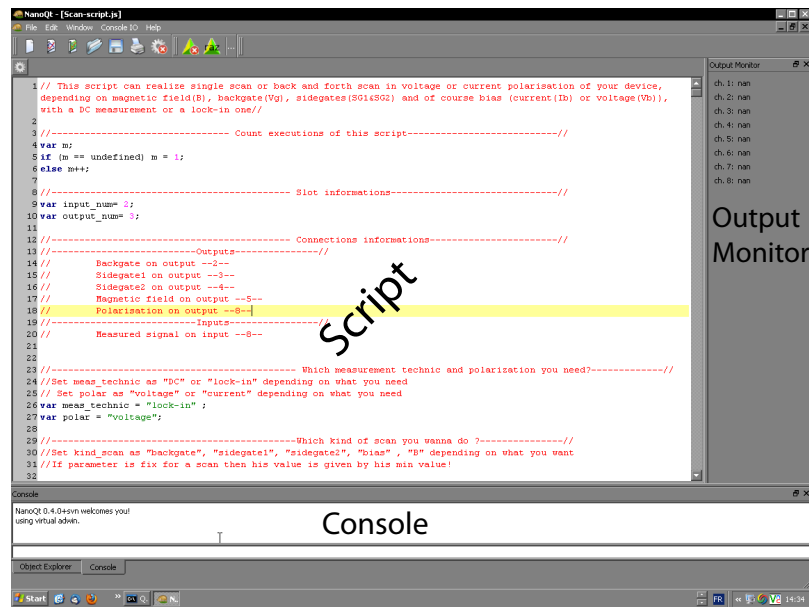


FIGURE 2.12 – **Interface NanoQt** : l'interface est divisée en trois. Une partie pour éditer les scripts de mesures, une partie "Console" et une partie où sont affichés les valeurs des 8 sorties du CNA ("Output Monitor").

2.2. EQUIPEMENTS ET MESURES

La mesure consiste ensuite à détecter la tension aux bornes de l'échantillon soit en continu soit par l'intermédiaire d'une détection synchrone (définie numériquement dans NanoQt). Le pré-amplificateur de tension différentielle utilisé est un EPC-1B. Cet amplificateur a été développé au pôle électronique du département des basses températures de l'Institut Néel⁷. On notera que par l'intermédiaire d'une détection synchrone, ce type de polarisation permet de mesurer directement la résistance différentielle (Rd) de l'échantillon dV/dI . Les deux amplificateurs utilisés sont présentés plus en détails dans l'annexe D.

Avantages de la chaîne de mesure Adwin

Cette chaîne de mesure apporte de nombreux avantages expérimentaux. Le temps réel nous permet par exemple de déclencher sur le 50Hz (entrée TTL) du réseau électrique pour supprimer les possibles battements. Il permet aussi la génération de signaux périodiques entre 10 Hz et 10 kHz, rendant possible la réalisation d'une détection synchrone numérique. Concernant les rampes de tension, qui sont réalisées bit par bit pour éviter le bruit des fronts montants ou descendants des convertisseurs, la précision temporelle de 10 μ s permet d'obtenir des vitesses de rampe bien supérieures à celles accessibles sur les plateformes multi-tâches. On pourra ajouter de plus que le temps réel permet de définir des contre-réactions rapides. A titre d'exemple nous pouvons faire passer le courant de polarisation du nano-SQUID à zéro, 20 μ s après la détection de la transition vers l'état résistif de l'échantillon. Un dernier avantage notable provient de la limitation du nombre d'appareils utilisé ce qui limite le risque de boucles de masses. La Figure 2.13 fait la comparaison entre une chaîne standard et la chaîne de mesure Adwin lors de l'utilisation d'une détection synchrone. On remarque qu'avec une chaîne standard chaque nouveau générateur de tension apporte une nouvelle boucle de masse.

7. URL : <http://neel.cnrs.fr/spip.php?article1626>

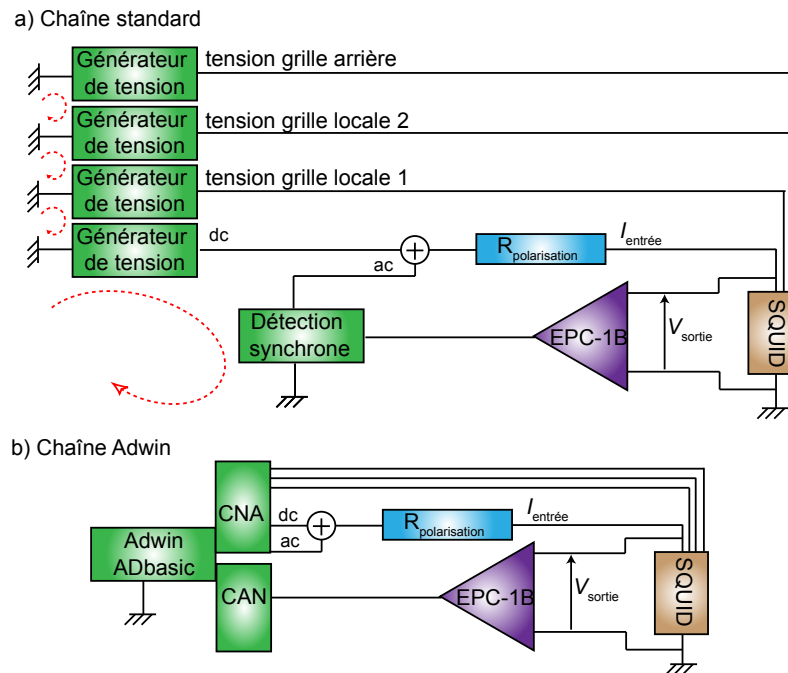


FIGURE 2.13 – **Comparaison chaîne standard et chaîne Adwin :** a) Chaîne de mesure standard incluant un générateur de tension continue, une détection synchrone et trois générateurs de tension continue pour les grilles électrostatiques. b) Chaîne de mesure Adwin, les générateurs et la détection synchrone sont intégrés dans l'Adwin (même masse), enlevant ainsi les boucles de masse (en pointillé rouge) présentes pour la chaîne standard entre tous les générateurs.

2.2.4 Détection numérique du courant d'échappement

Introduction

Dans le cas d'une polarisation courant nous pouvons mesurer les caractéristiques tension-courant de nos circuits. Pour l'étude de l'effet Josephson à travers un nanotube de carbone, nous avons besoin de déterminer rapidement le courant d'échappement de la jonction à partir des mesures $V(I)$. Pour ce faire, nous avons développé un filtre numérique dédié. La Figure 2.14 rappelle la caractéristique tension-courant d'un nano-SQUID. La flèche bleue indique le courant d'échappement que l'on souhaite détecter.

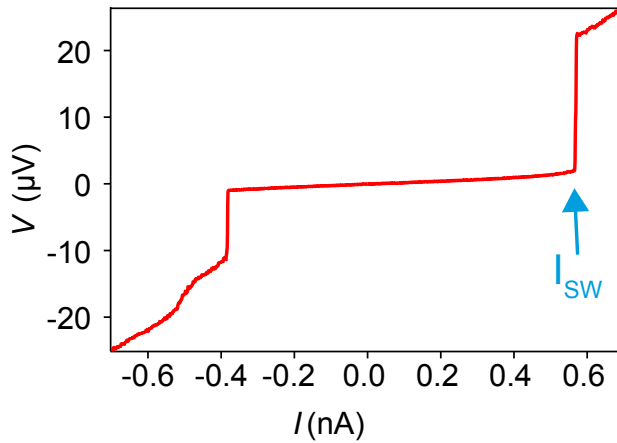


FIGURE 2.14 – **Caractéristique tension-courant** : Le courant d'échappement est ici de $\approx 600 \text{ pA}$. L'échappement se caractérise ici par un saut très abrupt en tension de $20 \mu\text{V}$.

A première vue, un simple seuil en tension ou bien la dérivation du signal nous permettrait de détecter le saut. Cependant la caractéristique tension-courant des jonctions CNT supraconductrices varie très fortement en fonction des tensions de grille, du champ magnétique, ou bien encore de la température : le courant d'échappement peut changer de plusieurs ordres de grandeur, le saut en tension peut diminuer, être moins abrupt, le bruit expérimental peut le camoufler. Nous avons donc développé une détection fiable et robuste quelle que soit la caractéristique tension-courant. Le filtre numérique mis au point au cours de cette thèse reprend le travail de Liu *et al.* [10]. Dans cet article paru dans *Traitement du Signal* en 1995, Liu *et al.* proposent un nouvel opérateur pour la détection de ruptures dans des signaux bruités.

Principe du filtre

L'idée du travail de Liu *et al.* est de définir un opérateur qui détecte les “transitoires rapides” d'un signal et qui travaille dans une fenêtre glissante. L'opérateur consiste en deux filtrages en cascade. Le premier est un filtrage *moyenneur*, sa sortie est donc une estimation de la moyenne du signal $\mu(t)$. Le deuxième filtrage quant à lui réalise une estimation de la variance sur un horizon de temps $\sigma_\mu^2(t)$. Puisqu'au niveau de la rupture d'un signal, l'estimation de la moyenne est grandement faussée *i.e.* la variance est grande, l'estimation de la variance sur un horizon de temps indique alors le temps t de la rupture. La Figure 2.15 présente le principe du filtrage :

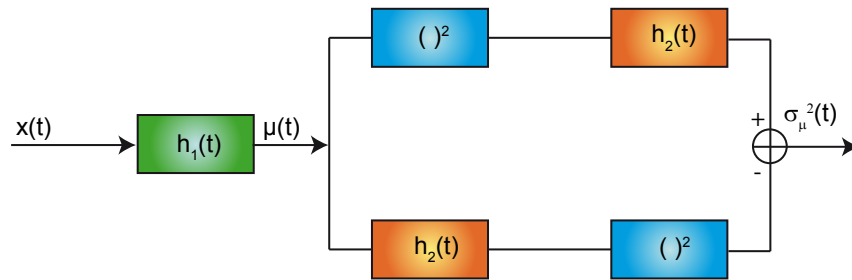


FIGURE 2.15 – **Principe du filtrage** : le signal brut $x(t)$ subit un premier filtrage de réponse impulsionnelle $h_1(t)$ qui réalise une estimation de la moyenne $\mu(t)$ sur l'horizon de temps défini par la longueur de $h_1(t)$. Par la suite on réalise l'estimation de la variance de $\mu(t)$ sur un horizon de temps défini par la longueur de $h_2(t)$.

Nous avons donc :

$$\mu(t) = (h_1 * x)(t) \quad (2.1)$$

et

$$\sigma_\mu^2(t) = h_2(t) * [\mu(t)]^2 - [h_2(t) * \mu(t)]^2 \quad (2.2)$$

Il reste désormais à définir les réponses impulsionnelles $h_1(t)$ et $h_2(t)$ que nous allons utiliser. Pour notre application, nous avons fait le choix d'utiliser la même réponse impulsionnelle pour les filtres 1 et 2, définie de la manière suivante :

$$h_{1,2} = \frac{1}{L_{1,2}} \text{rectangle} \left(\frac{1}{L_{1,2}} \right) \quad (2.3)$$

avec $\text{rectangle}(t)$ la fonction rectangulaire normalisée et $L_{1,2}$ la longueur du filtre 1 ou 2.

Mise en oeuvre du filtre

Finalement notre filtre consiste à convoluer le signal avec une porte rectangle afin d'obtenir une estimation de sa moyenne sur un horizon de temps défini par la longueur $L_1 = 4$, puis de réaliser une estimation de la variance du signal obtenue en utilisant encore une porte rectangle de longueur $L_2 = 4$ comme filtrage de moyennage. Dans notre système d'acquisition de données, ce filtrage est codé en langage C++. L'Annexe C présente le code utilisé pour définir le filtrage numérique. Le filtre développé pour la mesure automatisée du courant d'échappement supraconducteur est transférable à toute détection de saut sur la chaîne Adwin. Ainsi, la Figure 2.16 présente une mesure de la conductance différentielle d'une molécule magnétique placée entre deux électrodes normales en fonction du champ magnétique. Lorsque le spin du centre magnétique de la molécule change d'état, ceci produit un saut dans la conductance du transistor moléculaire. Le signal en sortie du filtre numérique est superposé à la mesure brute.

Le signal de sortie du filtrage numérique est très faible pour toute la gamme de champ sauf à la rupture du signal d'entrée, qui correspond à une très grande variance. Pour finaliser notre détection, nous enregistrons l'abscisse associée au maximum de σ_μ^2 par l'intermédiaire d'une détection de maximum. Le code en est présenté en Annexe C.

Pour conclure nous pouvons, sans post-traitement, grâce à ce filtrage numérique, obtenir la valeur du courant d'échappement de nos circuits en mesurant leur caractéristique tension-courant. Les cartographies de I_{SW} sont alors aisées et rapides. De plus l'accès direct pendant la mesure permet d'envisager une contre-réaction sur la valeur de I_{SW} .

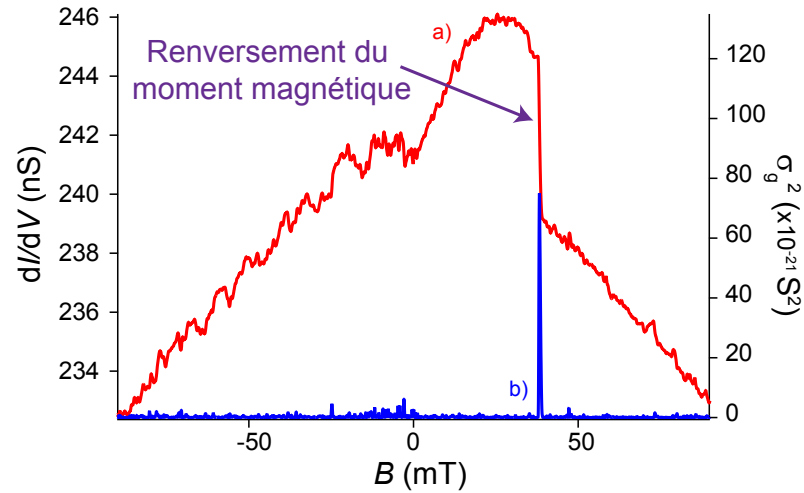


FIGURE 2.16 – **Filtrage numérique de détection de saut** : a) Signal brut de la conductance différentielle d'un transistor moléculaire en fonction du champ magnétique (rouge). b) Signal de sortie du filtre numérique (bleu).

Détection du courant d'échappement I_{SW} :

- Filtrage numérique à la volée des données mesurées.
- Filtre travaillant sur la caractéristique tension-courant.
- Filtre composé de deux filtres successifs :
 1. Estimation de la moyenne
 2. Estimation de la variance de la sortie du premier filtre
- PAS DE POST-TRAITEMENT POUR OBTENIR I_{SW} .
- Possibilité de réaliser des mesures de I_{SW} en fonction de plusieurs variables.
- Possibilité de contre-réaction sur la valeur de I_{SW} .

Bibliographie

- [1] Lee, J., Kentish, S. & Ashokkumar, M. Effect of surfactants on the rate of growth of an air bubble by rectified diffusion. *The Journal of Physical Chemistry B* **109**, 14595–14598 (2005).
- [2] Nguyen, T. Q., Liang, Q. Z. & Kausch, H. Kinetics of ultrasonic and transient elongational flow degradation : a comparative study. *Polymer* **38**, 3783 (1997).
- [3] Kuijpers, M. W., Iedema, P. D., Kemmere, M. F. & Keurentjes, J. T. The mechanism of cavitation-induced polymer scission; experimental and computational verification. *Polymer* **45**, 6461–6467 (2004).
- [4] Lucas, A. *et al.* Kinetics of nanotube and microfiber scission under sonication. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 20599–20605 (2009).
- [5] Cheng, Q., Debnath, S., Gregan, E. & Byrne, H. J. Ultrasound-Assisted SWNTs dispersion : Effects of sonication parameters and solvent properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 8821–8827 (2010).
- [6] Henrich, F. *et al.* The mechanism of Cavitation-Induced scission of Single-Walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **111**, 1932–1937 (2007).
- [7] Mann, D., Javey, A., Kong, J., Wang, Q. & Dai, H. Ballistic transport in metallic nanotubes with reliable Pd ohmic contacts. *Nano Letters* **3**, 1541–1544 (2003).
- [8] Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M. & Dai, H. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature* **424**, 654–657 (2003).

- [9] Clarke, J., Cleland, A. N., Devoret, M. H., Esteve, D. & Martinis, J. M. Quantum mechanics of a macroscopic variable : The phase difference of a Josephson junction. *Science* **239**, 992 (1988).
- [10] Liu, W. Y., Magnin, I. E. & Gimenez, G. A new operator for the detection of transitions in noisy signals. *Traitement du Signal* **12**, 225–236 (1995).

Chapitre 3

Bases théoriques autour des jonctions à nanotube de carbone

3.1 Conductance mésoscopique

La physique mésoscopique décrit les phénomènes à une échelle intermédiaire entre la physique classique macroscopique et la physique microscopique où règnent les effets quantiques. Le transport cohérent dans les structures mésoscopiques peut être étudié soit par le formalisme de Kubo-Greenwood [1], soit par le formalisme de Landauer-Büttiker [2]. Plusieurs longueurs caractérisent le transport électronique : l_Φ la longueur de cohérence de phase, l_{in} la longueur de relaxation énergétique ou longueur inélastique, l_{elas} la longueur entre deux chocs élastiques ce qui définit donc le libre parcours moyen, L la taille de l'échantillon, λ_F la longueur d'onde de Fermi et a_0 le rayon de l'atome de Bohr. Ainsi de manière générale on dit qu'un système est mésoscopique cohérent s'il vérifie l'inégalité suivante :

$$a_0 \ll \lambda_F \leq l_{elas} \ll L \ll l_\Phi \ll l_{in} \quad (3.1)$$

Cette inégalité est vérifiée pour les nanotubes de carbone qui peuvent être classés dans les systèmes mésoscopiques cohérents. De plus, lorsque le libre parcours moyen ($l_{elas} \geq 400 \text{ nm}$ ¹) devient plus grand que la longueur du CNT

1. le libre parcours moyen dépend de l'énergie et du type de nanotube. Pour des nanotubes de diamètre proche de 1 nm et à faible énergie ($E < 1 \text{ eV}$) $l_{elas} > 0.5 \mu\text{m}$.

connecté (L), le transport dans le nanotube est dit balistique. Le nanotube se comporte alors comme un guide parfait des ondes électroniques *i. e.* les électrons n’y subissent aucune collision (Figure 3.1). C’est dans cette limite que nous allons discuter du formalisme de Landauer-Büttiker qui traite du transport en terme de canaux de conduction [3]. Nous ne traiterons pas du formalisme de Kubo-Greenwood, cependant il est rigoureusement équivalent à celui de Landauer-Büttiker dans la limite balistique [3].

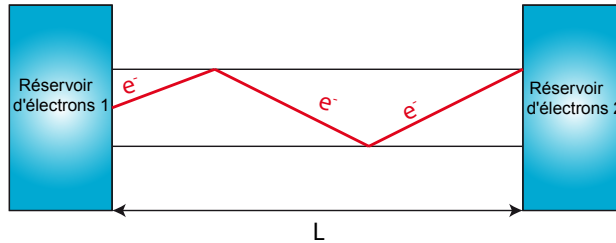


FIGURE 3.1 – **Conducteur balistique** : représentation schématique d’un conducteur balistique. Les électrons sont alors guidés par le conducteur d’un réservoir à l’autre. Les seules réflexions que peuvent subir les électrons lors du transport sont des réflexions spéculaires sur les bords du conducteur.

3.1.1 Formalisme de Landauer-Büttiker

De la théorie de la diffusion à la conductance d’un canal

Prenons comme le montre la figure 3.2, deux mers de Fermi séparées par une barrière de potentiel avec une probabilité de transmission T et une probabilité de réflexion R sur la barrière.

Pour un potentiel V appliqué entre les deux électrodes, les potentiels des électrodes seront respectivement $\mu + eV$ à gauche et μ à droite (avec μ le potentiel des deux électrodes à l’équilibre sans tension extérieure). Dans un tel système, le courant incident s’écrit sous la forme $I_{incident} = ev_F \Delta\rho$, où $\Delta\rho = (\partial\rho/\partial E)eV$.

La densité d’états à une dimension se met sous la forme :

$$\partial\rho/\partial E = (\partial\rho/\partial k)(\partial k/\partial E) = (1/2\pi)(1/\hbar v_F) \quad (3.2)$$

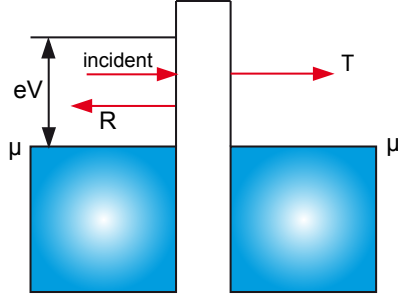


FIGURE 3.2 – **Barrière entre deux mers de Fermi** : représentation schématique de deux conducteurs séparés par une barrière de potentiel de transmission T .

Le courant incident peut donc s'écrire $I_{incident} = (e^2/h)V$, et ceci quel que soit le matériau. Le courant transmis vaut alors $I = (e^2/h)TV$. On aboutit finalement pour la conductance à la formule :

$$G = \frac{I}{V} = \frac{e^2}{h}T \quad (3.3)$$

où e^2/h est le quantum de conductance $G_0 = 39 \mu\text{S} = [25.8 \text{ k}\Omega]^{-1}$.

Conductance d'un conducteur à plusieurs canaux

Considérons maintenant un conducteur de longueur L et de largeur W connecté à deux réservoirs, dont le schéma est présenté Figure 3.3. W est tel que les vecteurs d'ondes sont quantifiés selon l'axe y ; de plus le potentiel de confinement est parfaitement invariant par translation suivant l'axe x , ce qui se traduit par $V(x, y) = V(y)$. Les fonctions d'ondes électroniques sont donc à variables séparables et peuvent se mettre sous la forme : $\Phi_n^\pm(\vec{r}, E) = e^{\pm ik_n(E)x} \chi_n(y)$. Ces fonctions d'ondes représentent ce que l'on nomme canaux de conduction dans les systèmes mésoscopiques. En notant E_n les énergies quantifiées transverses, l'énergie des canaux de conduction se met sous la forme : $E = E_n + \hbar^2 k_x^2 / 2m$. Les canaux de conduction du formalisme de Landauer-Büttiker sont en fait associés au confinement transverse dans les conducteurs mésoscopiques.

La transmission du conducteur s'écrit sous la forme $T = \sum_{m,n} T_{1,2;n,m}$ où (1, 2) représente les réservoirs et (n, m) les différents canaux. En définissant $s_{1,2}$ la matrice de diffusion liant les réservoirs 1 et 2 par :

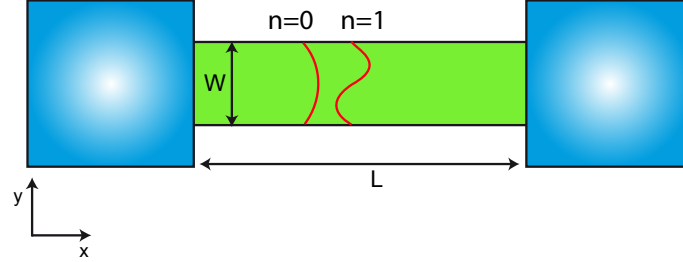


FIGURE 3.3 – **Conducteur mésoscopique** : dont les deux premiers modes transverses sont représentés en rouge

$$s_{1,2} = \begin{bmatrix} r_{11} & t_{12} \\ t_{21} & r_{22} \end{bmatrix}$$

on peut montrer que $T_{1,2;n,m} = |s_{1,2;n,m}|^2$. Et finalement $T = \sum_{m,n} |s_{1,2;n,m}|^2 = Tr[t s_{1,2} s_{1,2}] = Tr[tt] = \sum_n T_n$. T_n représentant les probabilité de transmission des différents canaux de conduction. Ainsi pour calculer la conductance d'un tel conducteur, il suffit alors de dénombrer le nombre N de canaux vérifiant $E_n < \mu$, où μ est le potentiel électrochimique à l'équilibre du conducteur sous un potentiel eV . Pour des canaux de conduction dégénérés en spin nous aboutissons à la formule suivante :

$$G(\mu) = \frac{2e^2}{h} \sum_n T_n(\mu) = 2G_0 \sum_n T_n(\mu) \quad (3.4)$$

avec $T_n(\mu)$ la transmission du canal n et $G_0 = e^2/h$ le quantum de conductance.

Cas des nanotubes

Pour une énergie donnée, il existe dans un nanotube deux vecteurs d'ondes perpendiculaires à son axe possibles \vec{k}_\perp et $-\vec{k}_\perp$. On dit aussi qu'il existe deux orbitales pour un électron se propageant le long d'un nanotube, une orbitale *horaire* (électron tournant dans le sens horaire autour de la circonférence du nanotube) et une orbitale *anti-horaire* (électron tournant dans le sens trigonométrique autour de la circonférence du nanotube). Un nanotube possède donc 2 canaux de conduction (voir Figure 3.4).

L'équation 3.4 nous indique donc que la conductance d'un nanotube mé-

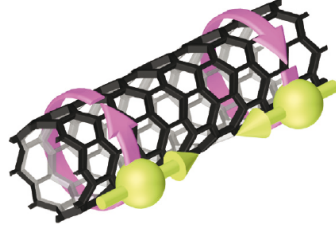


FIGURE 3.4 – **Canaux d’un CNT** : Vue artistique des orbitales *horaire* et *anti-horaire* d’un nanotube. Les deux orbitales sont en rose alors que les spins sont eux en vert (Extrait de [4]).

tallique parfait où les deux orbitales ont des transmissions unitaires, est égale à $\frac{4e^2}{h} = 2G_0 = 154,8\mu S$. Cette conductance finie traduit la redistribution des vecteurs d’ondes électroniques des électrodes sur les 2 seuls canaux du nanotube. La conductance finie provient donc des résistances de contact (on parle de résistance d’origine quantique).

3.1.2 Gap semi-conducteur et barrière Schottky

Dans le cas d’un contact entre un métal et un nanotube semi-conducteur, de nombreuses expériences tendent à démontrer que la barrière au contact est une barrière Schottky 1D. L’effet de champ mesuré sur les transistors à nanotube à température ambiante [5, 6] provient de la modulation de la largeur de cette barrière par l’application d’une tension de grille arrière [7]. Les porteurs de charge traversent cette barrière par effet tunnel thermiquement activé. Les caractéristiques des barrières Schottky résultent principalement du métal des électrodes, et en premier lieu de la différence de travaux de sortie entre le nanotube et les électrodes [8]. Cette influence est mise en évidence sur la Figure 3.5.

Le palladium permet de réaliser des contacts à faible barrière Schottky voire même ohmiques [9]. Nous avons choisi le palladium comme métal de contact pour nos expériences, pour obtenir des résistances très faibles permettant le passage de courants supraconducteurs à très basse température.

Nous venons de montrer qu’un nanotube connecté entre deux électrodes métalliques peut être traité comme un système mésoscopique cohérent. Nous avons exprimé la conductance d’un tel système en terme de canaux de conduction en faisant appel au formalisme de Landauer-Büttiker, déterminant ainsi que la conductance était bornée à $2G_0$ dans le cas d’un nanotube parfait où les canaux transmettent parfaitement les électrons. Cependant à température suffisamment basse, les interactions entre porteurs perturbent la conduction du système de

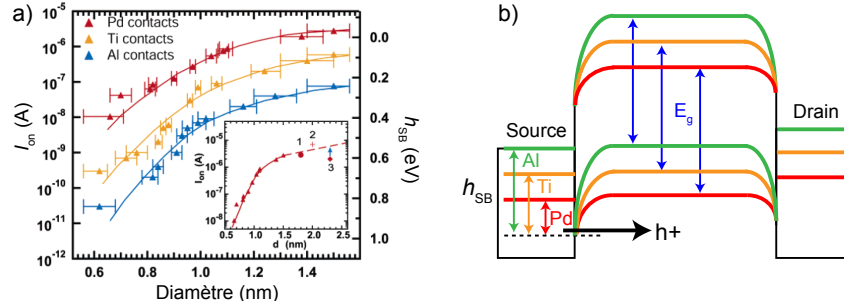


FIGURE 3.5 – **Influence de la nature du métal des électrodes sur les contacts :** a) Courant dans l'état *on* des transistors en fonction du diamètre des nanotubes connectés et pour plusieurs métaux. La hauteur de barrière Schottky h_{SB} extraite de I_{on} est présentée sur l'axe de droite. b) Schéma des diagrammes en énergie d'un nanotube de bande interdite E_G contacté par trois métaux différents (Al, Ti et Pd), on notera la différence de hauteur de barrière Schottky h_{SB} . Extrait de [8].

façon non négligeable. Dans la suite de ce chapitre nous allons donc diminuer la température électronique pour faire intervenir progressivement les différentes interactions entre porteurs qui agissent sur la conductance. Et finalement nous définirons différents régimes de conduction.

3.2 Blocage de Coulomb ou effet tunnel séquentiel

Si l'on abaisse la température électronique sur une structure métal-CNT-métal, la première interaction entre porteurs de charge qu'il faut considérer est la répulsion Coulombienne. En effet, la localisation des porteurs sur une nanostructure conduit à la prédominance de la répulsion Coulombienne. Afin de cerner l'implication de cette interaction de Coulomb sur le transport électronique, prenons le temps d'une image humoristique. La Figure 3.6 présente la caricature d'une nanostructure connectée entre deux électrodes. En effet, on peut s'imaginer la nanostructure comme une île entre deux falaises. Cette île est remplie d'électrons, il est donc difficile pour un nouvel électron de venir sur l'île.

Si l'on souhaite ajouter un électron sur *Coulomb Island*, celui-ci doit posséder l'énergie correspondant à la répulsion entre charges due aux électrons déjà présents sur l'île, sinon il restera sur sa falaise. La répulsion Coulombienne s'op-

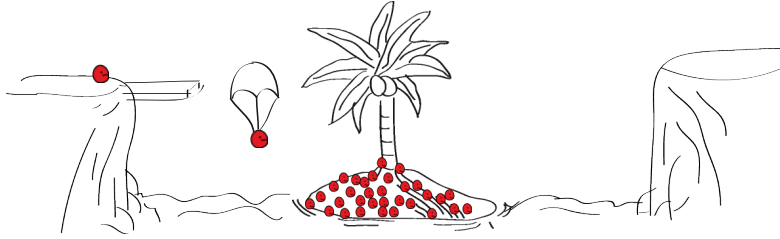


FIGURE 3.6 – “Coulomb Island” : l’arrivée d’un nouvel électron sur l’île nécessite de vaincre la répulsion Coulombienne.

pose donc au passage des électrons sur *Coulomb Island* et c’est pourquoi on parle de blocage de Coulomb.

3.2.1 Conditions d’observation du blocage de Coulomb

De façon quantitative le blocage de Coulomb ou effet tunnel séquentiel est équivalent à un régime de faible passage tunnel ($R_S, R_D > 1M\Omega$ typiquement). En d’autres termes, le temps passé par un électron sur le nanotube est beaucoup plus long que le temps entre deux effets tunnel successifs. Il ne peut donc pas y avoir de cohérence entre deux événements tunnels. Le degré d’interaction Coulombienne est défini par l’énergie de charge $E_C = e^2/C$ [10] qui résulte de la modification du potentiel électrostatique associé à l’ajout d’une charge e .

La Figure 3.7 présente le schéma électrique équivalent à notre transistor à nanotube de carbone. Le nanotube est connecté aux deux électrodes *via* des interfaces tunnel caractérisées par une résistance et une capacité en parallèle. De plus le nanotube est couplé capacitivement à une grille arrière caractérisée par la capacité de grille C_G .

Une première condition nécessaire pour voir les effets des interactions Coulombiennes sur le transport électronique est d’avoir une température électronique telle que $k_B T \ll E_C$. Si l’agitation thermique seule donne assez d’énergie à un électron pour contrer la répulsion Coulombienne, alors le blocage n’existe pas.

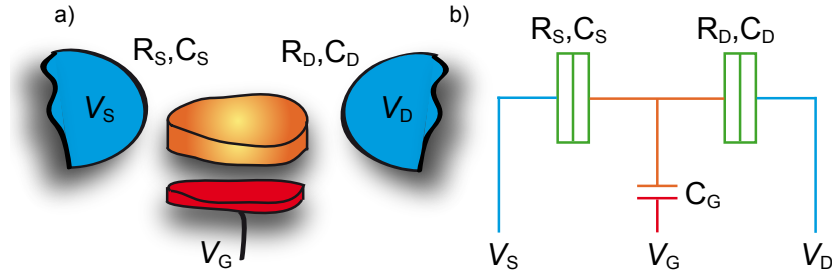


FIGURE 3.7 – **Transistor à un électron** : a) Schéma de configuration d'un transistor à un électron. b) Schéma électrique équivalent d'une jonction à nanotube de carbone en configuration transistor. La partie équivalente au nanotube est l'île en orange. Les barrières tunnel se caractérisent chacune par une résistance et une capacité en parallèle (en vert).

La deuxième condition d'observation du blocage de Coulomb concerne la résistance des barrières tunnel. La relation d'incertitude d'Heisenberg relie l'énergie et le temps mis en jeu lors d'un processus tunnel de la manière suivante : $\Delta t \Delta E > h$. Dans notre cas, ΔE est l'énergie de charge E_C et Δt est le temps caractéristique RC de la jonction tunnel. Finalement on aboutit à la condition suivante :

$$R > \frac{h}{e^2},$$

i. e. pour observer le phénomène de blocage de Coulomb, il est nécessaire que les résistances de contact soient grandes devant la résistance quantique h/e^2 . En d'autres termes le couplage entre le nanotube et les électrodes métalliques se doit d'être faible (typiquement autour de 1 M Ω).

Conditions d'observation du blocage de Coulomb :

- Une température telle que $k_B T \ll E_C$
- Des résistances de contact telles que $R \gg h/e^2$

3.2.2 Potentiel chimique et blocage de Coulomb

Maintenant que nous venons de définir les conditions d'observation du blocage de Coulomb, nous allons déterminer son influence sur la conduction d'un transistor.

3.2. BLOCAGE DE COULOMB OU EFFET TUNNEL SÉQUENTIEL

Pour ce faire, calculons l'énergie d'un nanotube dans le cas où des potentiels de grille V_G , de source V_S et de drain V_D sont appliqués au transistor. La charge d'une capacité est liée à la tension comme suit : $q = CU$, et son énergie s'écrit : $U = \frac{CU^2}{2} = \frac{q^2}{2C}$. Finalement l'énergie totale du nanotube possédant N électrons peut se mettre sous la forme suivante :

$$U(N) = \frac{(-e(N - N_0) + C_S V_S + C_D V_D + C_G V_G)^2}{2C} \quad (3.5)$$

Dans cette équation C représente la capacité totale du nanotube $C = C_S + C_D + C_G$. N_0 est dénommée charge environnementale : elle représente la charge du nanotube lorsqu'aucun potentiel n'est appliqué. N_0 peut être due à un dopage chimique ou à des pièges de charge à la surface de la silice sur laquelle repose le tube. Pour avoir circulation d'électrons, il faut qu'un électron rentre sur le tube (charge N) puis qu'un électron en sorte (charge $N-1$). Ainsi il y aura conduction à travers le nanotube lorsque $U(N)$ et $U(N - 1)$ seront accessibles énergétiquement *i. e.* dégénérés à polarisation nulle. En thermodynamique, le potentiel électrochimique μ est défini comme la dérivée partielle par rapport au nombre de particules de l'enthalpie libre du système : $\mu = \partial(G)/\partial n$. On définira donc pour le nanotube $\mu(N)$ comme suit :

$$\mu(N) = U(N) - U(N - 1) \quad (3.6)$$

En posant $E_C = e^2/C$, l'équation 3.6 aboutit à :

$$\mu(N) = (N - N_0 - \frac{1}{2})E_C - \frac{E_C}{e}(C_S V_S + C_D V_D + C_G V_G) \quad (3.7)$$

On remarquera de plus que $\mu(N) - \mu(N - 1) = E_C$, ce qui traduit bien le fait qu'il faut, pour chaque électron supplémentaire sur l'îlot, payer l'énergie de charge. En terme de potentiel électrochimique, le passage de courant se traduit alors par $\mu(N) = 0$. En prenant comme référence les deux potentiels de Fermi des électrodes métalliques sans potentiel appliqué, il y aura conduction à travers le nanotube si et seulement si le potentiel $\mu(N)$ est aligné avec le potentiel des électrodes. La Figure 3.8 présente le diagramme des potentiels du nanotube entre les deux électrodes métalliques.

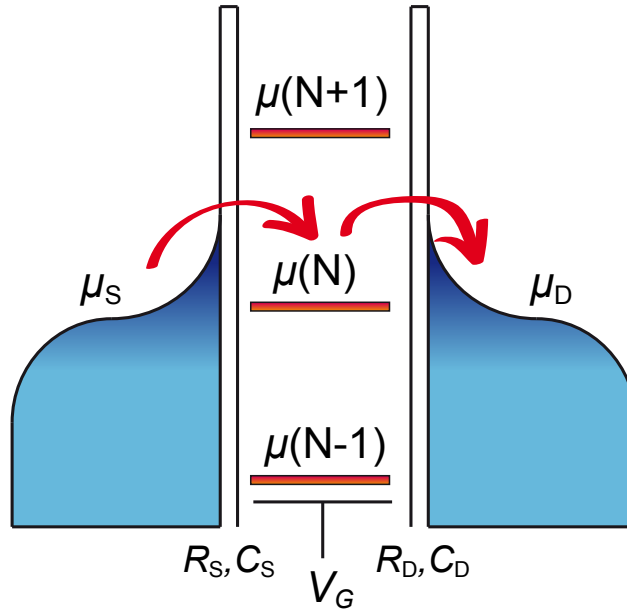


FIGURE 3.8 – Schéma des potentiels d'un nanotube en régime de blocage de Coulomb : les potentiels sont tous équidistants de E_C . Les deux électrodes présentent très schématiquement une distribution de Fermi. Le potentiel $\mu(N)$ est aligné avec le potentiel de la source et du drain. Un courant peut alors circuler, le nanotube passant d'une charge $N-1$ à une charge N .

— Potentiel électro-chimique : —

- $\mu(N) = \frac{\partial G}{\partial n} = U(N) - U(N-1)$
- Energie de charge de l'île $E_C = \frac{e^2}{C}$ avec $C = C_S + C_D + C_G$
- Conduction $\mu(N) = 0$
- $\mu(N) - \mu(N-1) = E_C$

3.2.3 Un nanotube connecté : une boîte quantique ?

Lorsque la taille d'un îlot métallique devient de l'ordre de grandeur ou inférieure à la longueur d'onde de Fermi, alors les états électroniques de l'îlot deviennent quantifiés à cause des conditions aux limites. Les électrons se retrouvent

3.2. BLOCAGE DE COULOMB OU EFFET TUNNEL SÉQUENTIEL

confinés dans les trois directions de l'espace, on parlera d'un confinement 0D et on dénommera alors l'îlot, une boîte quantique ou *quantum dot* (QD) en anglais. A titre d'exemple, on obtient, pour un îlot parallélépipédique, un écart entre niveaux de la forme :

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\left(\frac{n_x \pi}{L_x} \right)^2 + \left(\frac{n_y \pi}{L_y} \right)^2 + \left(\frac{n_z \pi}{L_z} \right)^2 \right] \quad (3.8)$$

avec $L_{x,y,z} \ll \lambda_F$ représentant les dimensions de l'îlot dans les trois dimensions de l'espace et $n_{x,y,z}$ trois entiers. La quantification sera effective pour des températures telles que $k_B T \ll \Delta E$. Il existe des points quantiques de toutes sortes. Les premiers QD furent réalisés à partir de gaz bi-dimensionnels d'électrons dans des hétérostructures latérales de GaAs/AlGaAs [10]. Les molécules réalisent de par leur géométrie OD des points quantiques [11]. Récemment les techniques de lithographie ont permis la réalisation de QD sur un mono-feuillet de graphène [12]. Quant aux nanotubes, étant des objets 1D, lorsqu'on connectera un nanotube sur une longueur finie (L) de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de Fermi alors celui-ci réalisera une boîte quantique aux niveaux d'énergie discrets. Les écarts entre niveaux obtenus expérimentalement pour des nanotubes connectés sur des longueurs sub-microniques sont de l'ordre de quelques milliélectronvolts.

Dans le paragraphe précédent, nous avons traité le phénomène de blocage de Coulomb, sans se soucier de la discrétisation des états électroniques du nanotube. Celle-ci impose une condition nouvelle sur le potentiel $\mu(N)$. On écrira alors $\mu(N)$ comme suit, avec E_N l'énergie du niveau électronique du N^{ieme} électron excédentaire :

$$\mu(N) = (N - N_0 - \frac{1}{2})E_C - \frac{E_C}{e}(C_S V_S + C_D V_D + C_G V_G) + E_N \quad (3.9)$$

Les nanotubes possèdent deux orbitales dégénérées qui sont chacune dégénérée en spin. La Figure 3.9a) présente ainsi le spectre électronique d'un nanotube. Cette double dégénérescence implique que pour trois électrons sur quatre, ΔE est nul.

On définit l'énergie d'addition comme suit :

$$E_{add}(N) = \mu(N) - \mu(N - 1) = E_C + \Delta E_N. \quad (3.10)$$

L'énergie d'addition est composée de deux termes. Le premier est l'énergie de charge E_C qui représente la répulsion Coulombienne, et le deuxième, ΔE_N , rend compte du confinement électronique du nanotube. La Figure 3.9b) présente le nouveau diagramme des potentiels en incluant le confinement contrairement à la Figure 3.8. Lorsque le confinement est pris en compte, le diagramme des potentiels ne présente plus de potentiels équidistants.

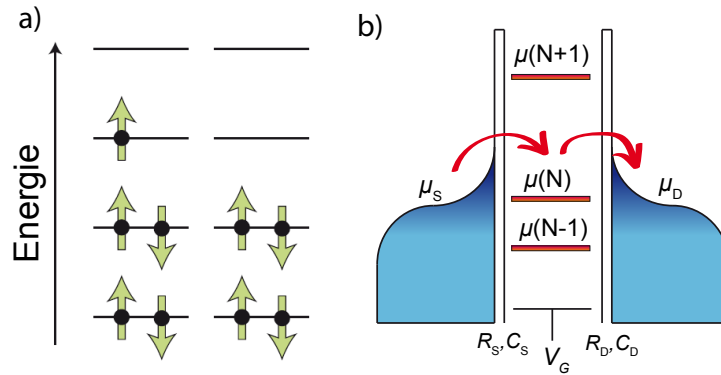


FIGURE 3.9 – **Un nanotube : une boîte quantique** : a) Diagramme des niveaux d'énergie d'un nanotube. Les deux orbitales sont dégénérées. b) Lorsque le confinement est pris en compte, le diagramme des potentiels ne présente plus de potentiels équidistants.

On notera qu'expérimentalement la dégénérescence parfaite des orbitales n'est que rarement observée. Il existe une faible levée de dégénérescence potentiellement due aux conditions aux limites des interfaces métal/nanotube, ou à des défauts de structure. De plus nous n'avons pas abordé l'énergie d'échange J qu'il faut naturellement prendre en compte lorsque deux électrons sont sur la même orbitale. Pour plus de précisions quant au remplissage des niveaux électroniques d'un CNT métallique, on pourra se référer à [13, 14].

3.2.4 Diagramme de stabilité et diamants de Coulomb

Dans le paragraphe 3.2.2, l'équation 3.9 montre que le potentiel $\mu(N)$ du nanotube est continûment ajustable par l'application de potentiels sur les trois

3.2. BLOCAGE DE COULOMB OU EFFET TUNNEL SÉQUENTIEL

électrodes que sont la source, le drain et la grille arrière. L'application d'une tension de grille crée un champ électrique qui a pour effet d'augmenter l'énergie des électrons sur le nanotube, et donc de translater les différents potentiels $\mu(N)$. Il est possible grâce à la grille arrière d'aligner un potentiel $\mu(N)$ particulier avec le potentiel des électrodes de source et de drain, permettant ainsi le passage du courant par effet tunnel séquentiel même à tension de drain-source infiniment faible. La Figure 3.10 présente la conductance typique à tension de polarisation nulle d'un nanotube en fonction de la grille arrière. On notera la succession de pics de conductance correspondant à l'alignement de différents $\mu(N)$ avec le potentiel des électrodes. De plus l'asymétrie des barrières tunnel pour les électrons et les trous fait que la conductance est plus élevée pour $V_G < 0.5$ V (associé au transport des trous) que pour $V_G > 1$ V (associé au transport des électrons).

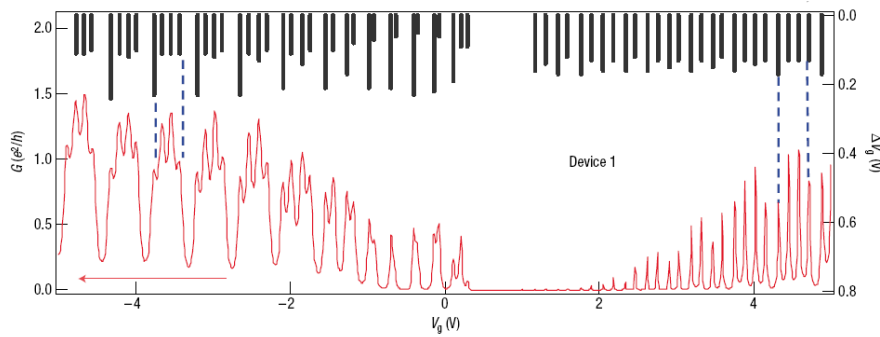


FIGURE 3.10 – **Conductance différentielle en fonction de la grille arrière** : Le nanotube mesuré ici est un semi-conducteur. On peut voir le gap de celui-ci par la zone de conductance nulle entre 0.5 et 1 V. La conductance pour $V_G < 0.5$ V est associée au transport des trous (type p), alors que la conductance au delà de $V_G = 1$ V est associée au transport des électrons (type n). Du côté p, les structures à 4 pics de conductance traduisent les deux dégénérescences des nanotubes. Extrait de [15].

Appliquer une tension drain-source ouvre ce que l'on nomme une fenêtre de conduction de largeur définie par : $|e|V_{sd} = \mu_S - \mu_D$. Il y aura passage du courant lorsqu'un potentiel $\mu(N)$ du nanotube sera accessible dans cette fenêtre. Comme le montre la Figure 3.11, il existe quatre conditions dépendant des tensions de drain, de source et de grille arrière pour lesquelles un courant traversera le nanotube. En traçant la conductance dans le plan (V_{sd}, V_G) , des diamants apparaissent, à l'intérieur desquels le courant est bloqué, alors qu'au

bord de ceux-ci le passage des électrons est permis. La conductance dans le plan (V_{sd}, V_G) se nomme *diagramme de stabilité*, et celui-ci présente les *diamants de Coulomb*. Les pentes de ces diamants se relient aux capacités du circuit par les deux relations suivantes :

$$\text{pente descendante} : -\frac{C_G}{C_S} \quad (3.11)$$

$$\text{pente ascendante} : \frac{C_G}{C_S + C_D} \quad (3.12)$$

De plus la largeur d'un diamant prise à tension de polarisation nulle correspond exactement à l'ajout d'un électron sur le nanotube, ainsi nous pouvons écrire :

$$|e| = C_G \Delta V_G \text{ ou bien } \frac{e^2}{C} = |e| \frac{C_G \Delta V_G}{C} \quad (3.13)$$

La hauteur en V_{sd} quant à elle est reliée à l'énergie d'addition, ainsi pour le diamant dénoté N , nous avons :

$$\Delta V_{ds} = 2E_{add}(N) \quad (3.14)$$

Finalement la mesure d'un diagramme de stabilité nous permet expérimentalement de remonter à l'ensemble des capacités qui composent notre système. Cependant une difficulté réside sur la hauteur des diamants. En effet nous avons dit que pour un diamant N , $\Delta V_{sd} = 2E_{add}(N)$. Cependant expérimentalement il est difficile de connaître N et par conséquent ΔE_N . Voilà pourquoi il est indispensable de mesurer plusieurs diamants afin de repérer soit le gap semi-conducteur soit une symétrie dans la taille des diamants. En effet dans le cas des nanotubes, du fait des dégénérescences orbitale et de spin, nous attendons une symétrie quatre dans la séquence des diamants de Coulomb [13]. Imaginons que l'électron N est le premier sur un niveau orbital dégénéré, alors $E_{add}(N) = E_C + \Delta E_N$ où ΔE est l'écart entre deux niveaux orbitaux. Ensuite si l'on néglige l'énergie d'échange nous avons pour les trois prochains électrons $E_{add}(N') = E_C$ et finalement pour l'électron $N+4$ nous avons à nouveau $E_{add}(N+4) = E_C + \Delta E_N$. Ainsi nous aurons bien une séquence d'un grand diamant suivi par 3 petits puis à nouveau un grand diamant et ainsi de suite (voir Figure 3.12).

3.2. BLOCAGE DE COULOMB OU EFFET TUNNEL SÉQUENTIEL

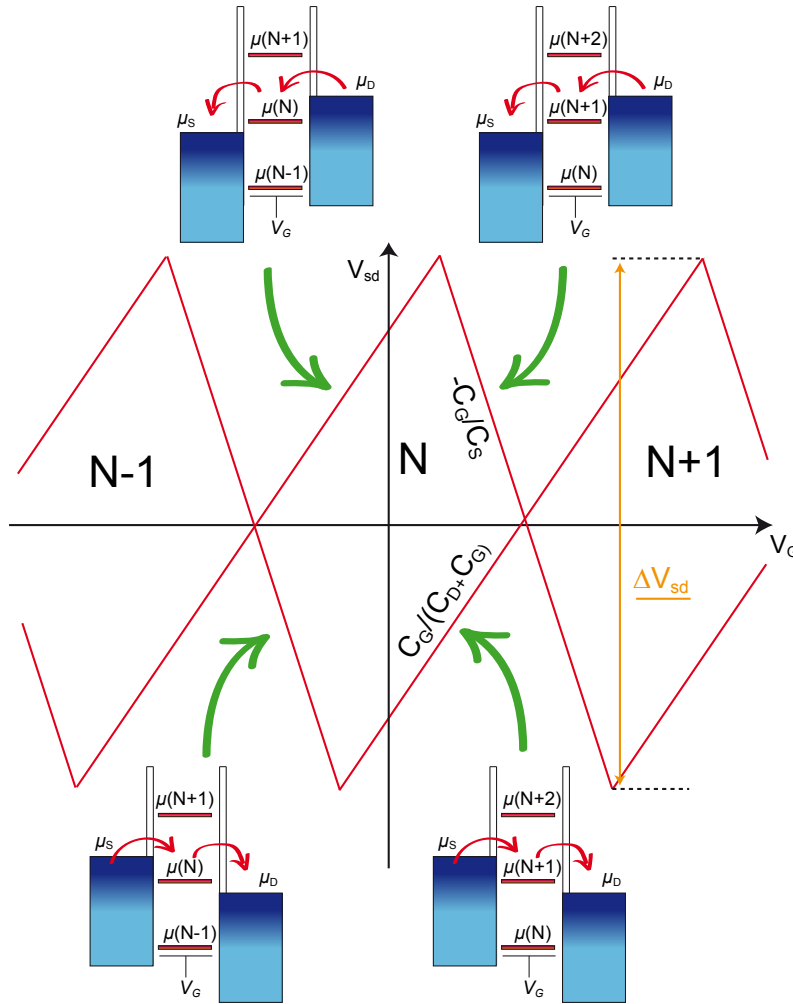


FIGURE 3.11 – **Diagramme de stabilité** : pour avoir passage du courant à travers le nanotube, il faut passer outre le blocage de Coulomb. Le tracé de la conductance différentielle dans le plan (V_{sd}, V_G) fait apparaître des diamants à l'intérieur desquels la conduction est impossible. Les pentes de ces diamants sont reliées aux capacités définissant le circuit.

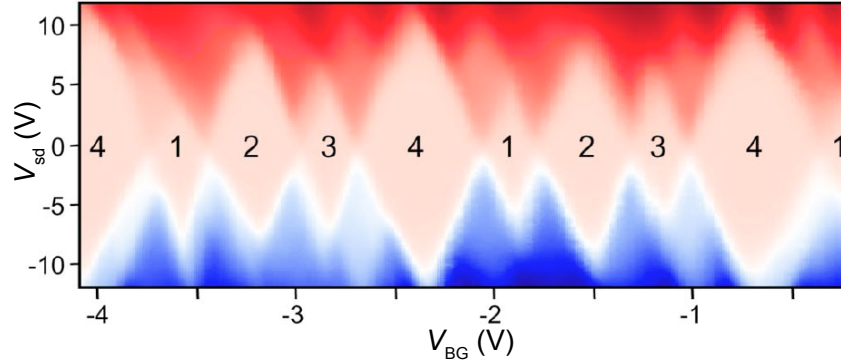


FIGURE 3.12 – **Séquences de 4 diamants** : Carte couleur du courant en fonction de la tension de grille arrière et la tension de polarisation mettant en évidence les dégénérescences. Extrait de [14].

Remarque sur les capacités du circuit : Nous avons considéré pour plus de simplicité que les capacités de grille, de source et de drain étaient constantes avec le nombre d'électrons ou de trous, rendant l'énergie de charge constante. Cette approximation est tout à fait justifiée pour de grands N . Cependant proche de la bande interdite semi-conductrice (gap) les capacités du drain et de la source varient avec le nombre de charge, ce qui fait que l'énergie de charge n'est pas constante d'un diamant à l'autre [16].

3.2.5 Conduction par des états excités

Jusqu'alors nous n'avions considéré que le passage d'électrons par l'intermédiaire de niveaux fondamentaux. Cependant les nanotubes et bien d'autres QD possèdent leurs spectres d'excitation (états électroniques supérieurs, états vibrationnels, états liés à un photon). Nous allons donc ajouter ces états excités au spectre des $\mu(N)$ et montrer qu'il est possible d'avoir conduction à travers ces états particuliers. Par contre il est impératif d'associer les états excités à leur état de charge, puisqu'il sera possible d'avoir une transition et donc du courant entre l'état fondamental de charge N (E_N) et un état excité de charge $N+1$ (E_{N+1}^*) ou bien une transition entre un état excité de charge N (E_N^*) et l'état fondamental de charge $N+1$ (E_{N+1}).² Ces deux transitions sont représentées sur la Figure 3.13 sur deux diagrammes différents, le premier en énergie et

². La transition entre les deux états excités de charge N et $N+1$ est dans la plupart des cas non présente car le temps de relaxation entre ces deux états est plus court que le temps associé à l'effet tunnel séquentiel

l'autre en potentiel.

La conduction par ces transitions particulières aura lieu lorsque les potentiels associés seront dans la fenêtre de potentiel ouverte par V_{sd} . La Figure 3.13c) montre les signatures de ces transitions sur le diagramme de stabilité. Le passage des électrons *via* les états excités du QD se traduit par des lignes parallèles aux bords des diamants de Coulomb. De cette manière il est possible expérimentalement, par la mesure du diagramme de stabilité, de réaliser la spectroscopie de la boîte quantique mesurée.

3.3 Au delà de l'effet tunnel séquentiel : le cotunneling

Dans le régime de faible passage tunnel ($R_S, R_D > 1M\Omega$), nous l'avons vu, le transfert des électrons pour entrer et sortir du QD est incohérent. Cependant pour des énergies de couplage tunnel plus grandes que l'énergie thermique et la tension de polarisation (expérimentalement $R_S, R_D < 1M\Omega$) on ne peut plus négliger la délocalisation de la charge due aux processus tunnel d'ordre supérieur, c'est à dire énergétiquement interdits. Pour ce régime que l'on nomme intermédiaire il faudra ajouter au passage tunnel séquentiel, des processus cohérents de cotunneling. Ces processus de cotunneling mettent en jeu deux électrons : la vision la plus simple de ces événements considère qu'un électron rentre sur le QD pendant qu'un deuxième en sort (dans le temps permis par l'incertitude d'Heisenberg). Ainsi pendant un temps très court il y a un électron en excès sur le QD : on parle de processus passant par un état virtuel et le coût en énergie est proche de l'énergie de charge. Il existe de plus deux sortes de cotunneling : élastique et inélastique.

Cotunneling élastique

Pour un processus où les énergies des états initial et final dans les électrodes sont les mêmes, on parlera de cotunneling élastique. Ce processus se traduit par l'augmentation de la conductance dans des régions où le passage tunnel séquentiel est interdit (intérieur des diamants de Coulomb). La Figure 3.14 a) montre un schéma du processus de cotunneling élastique.

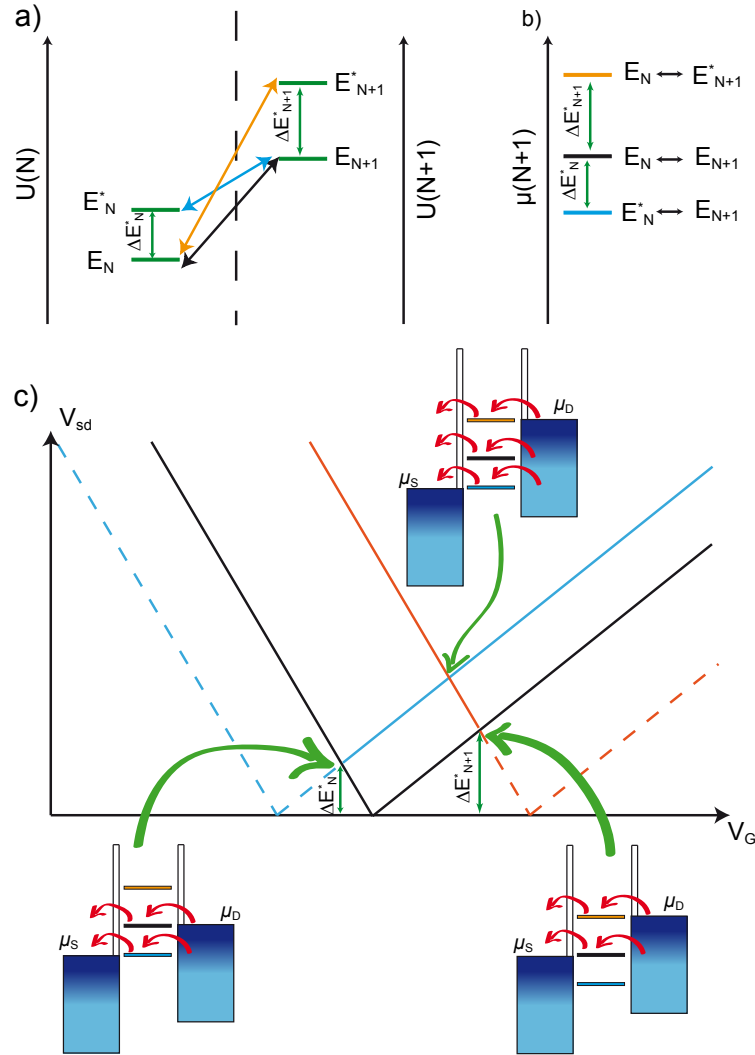


FIGURE 3.13 – Effet tunnel séquentiel par des états excités : a) Diagramme en énergie des différents niveaux pour N et $N+1$ électrons sur le nanotube. Les flèches représentent les transitions possibles pour l'établissement d'un courant. b) Les transitions de a) sont représentées sur le diagramme en potentiel de $\mu(N+1)$. On remarquera que les transitions faisant intervenir un état excité peuvent être de part et d'autre de la transition entre les deux états fondamentaux. c) Diagramme de stabilité présentant la conduction par les transitions de b). Les deux transitions sont de part et d'autre de la transition entre les deux états fondamentaux. Les parties en pointillés indiquent que la conduction est impossible dans cette zone du diagramme. Figure reprise de [17].

3.3. AU DELÀ DE L'EFFET TUNNEL SÉQUENTIEL : LE COTUNNELING

Cotunneling inélastique

Lorsque les énergies des états initial et final sont différentes on parle de cotunneling inélastique. Dans ce cas l'énergie du QD est changée (ΔE^*) par création d'une paire électron-trou. De manière générale, cette énergie supplémentaire ne sera pas dissipée dans le QD par émission d'un phonon ou d'un photon (long temps de vie excitonique dans les boîtes quantiques) puisque ce sera le processus de cotunneling suivant qui remettra le QD dans son état fondamental et l'énergie sera donc dissipée dans les électrodes de contact [18]. Expérimentalement le processus de cotunneling inélastique aura lieu si l'électron entrant possède l'énergie ΔE^* pour exciter le QD. Ainsi le cotunneling inélastique se traduit par une augmentation de la conductance pour des tensions de polarisation telles que $|e|V_{sd} \geq \Delta E^*$. La Figure 3.14 b), c) montre un schéma du processus de cotunneling inélastique ainsi que des mesures du phénomène sur des QD semi-conducteur [18].

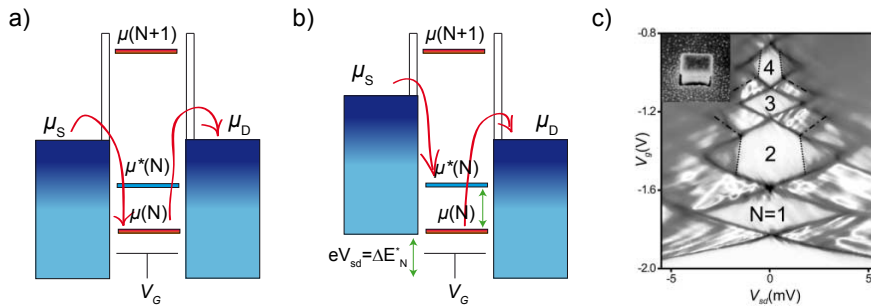


FIGURE 3.14 – **Cotunneling** : a) Schéma des potentiels représentant le processus de cotunneling élastique. b) Schéma du processus de cotunneling inélastique. Il faut une tension entre la source et le drain telle que $|e|V_{sd} \geq \Delta E_N^*$ pour que ce processus soit possible. c) Diagramme de stabilité extrait de [18] montrant les lignes de cotunneling inélastique dans les diamants 2 et 4.

3.4 Effet Kondo dans les boîtes quantiques

Dans la partie précédente nous avons présenté les processus de cotunneling élastique et inélastique. Nous avons vu que ces processus tunnel d'ordre supérieur pouvaient se traduire par un courant dans des zones normalement bloquées par le blocage de Coulomb. Il existe cependant un processus de cotunneling particulièrement intéressant que nous n'avons pas présenté jusqu'à présent : la résonance Kondo [19]. Cette résonance apparaît lorsque la boîte quantique contient un nombre impair d'électrons et un couplage suffisant aux électrodes (typiquement pour des résistances de quelques centaines de $k\Omega$). En effet, dans ce cas, la boîte quantique est dans un état de spin $1/2$ et les fluctuations entre les deux états dégénérés $S = +1/2$ et $S = -1/2$ créent la résonance Kondo. L'effet Kondo est un phénomène connu de l'étude de la résistivité des métaux en fonction de la température. A haute température, la résistivité des métaux est liée à l'interaction électron-phonon. A plus basse température l'interaction électron-électron devient prépondérante. A très basse température la résistivité sature à une valeur directement liée à la diffusion des électrons sur les défauts cristallins des métaux. Cependant en 1934, Haas *et al.* [20] ont mesuré une remontée de la résistivité de l'or pour des températures inférieures à 4K (Figure 3.15). Cette mesure ne fut expliquée que 30 années plus tard par Jun Kondo [21].

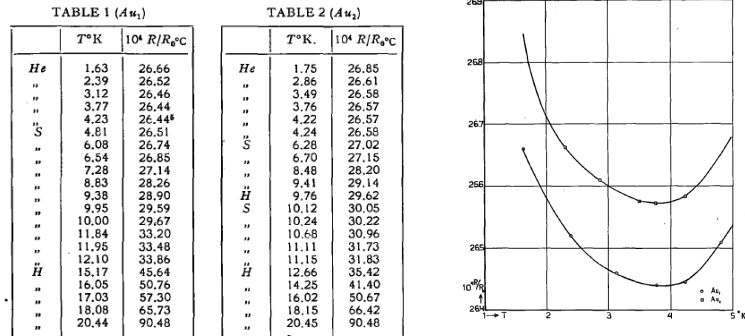


FIGURE 3.15 – **Effet Kondo dans un métal massif** : Résistance de l'or entre 1 et 5 K. Extrait de [20].

Le modèle de Kondo est basé sur une interaction antiferromagnétique entre les électrons de conduction et les impuretés magnétiques présentes dans le métal, et implique une augmentation logarithmique de la résistance avec la diminution

3.4. EFFET KONDO DANS LES BOÎTES QUANTIQUES

de la température. Une description complète du problème sera obtenue grâce aux travaux de Wilson sur le groupe de renormalisation [22]. Cette description fait apparaître la température Kondo T_K , échelle universelle du problème. En effet au dessus de T_K les électrons de conduction et l'impureté magnétique interagissent très peu. En revanche en dessous de T_K , une densité de spin apparaît autour de l'impureté, découlant directement de l'interaction antiferromagnétique entre les électrons de conduction et l'impureté magnétique. Un singulet est formé entre les électrons et l'impureté, que l'on nomme communément nuage Kondo. La section efficace de l'impureté est ainsi augmentée ce qui explique la remontée de résistance en dessous de la température Kondo. Pour une revue complète sur l'effet Kondo dans les métaux, on pourra se référer au livre de Hewson [23].

Dans le cas d'une boîte quantique entre deux électrodes, la conséquence de l'effet Kondo est complètement différente. En effet ce n'est pas la résistivité qui augmente mais la conductance. Nous l'avons dit, c'est la boîte quantique qui joue le rôle de l'impureté lorsqu'elle possède un nombre impair d'électrons. Ainsi pour une température inférieure à T_K il y a formation du nuage Kondo entre le spin 1/2 de la boîte et les électrons de conduction des deux électrodes. Une nouvelle densité d'état au niveau de Fermi est donc créée, offrant un "canal supplémentaire" expliquant l'augmentation du courant. La Figure 3.16 présente le schéma des potentiels d'une boîte quantique possédant un nombre impair d'électrons associé à sa densité d'état où apparaît la résonance Kondo.

3.4.1 Température Kondo et *spin flip*

Dans ce paragraphe nous décrirons très succinctement les modèles théoriques du problème Kondo. Ne seront présentés que les Hamiltoniens du modèle d'Anderson et du modèle Kondo ainsi que leur correspondance, ceci afin de définir les processus de cotunneling avec retournement du spin du QD (*spin flip*) ainsi que la température Kondo [3].

De manière théorique le problème Kondo dans le cas des QD peut être décrit par l'Hamiltonien d'Anderson qui correspond à un état dégénéré couplé à deux réservoirs d'électrons.

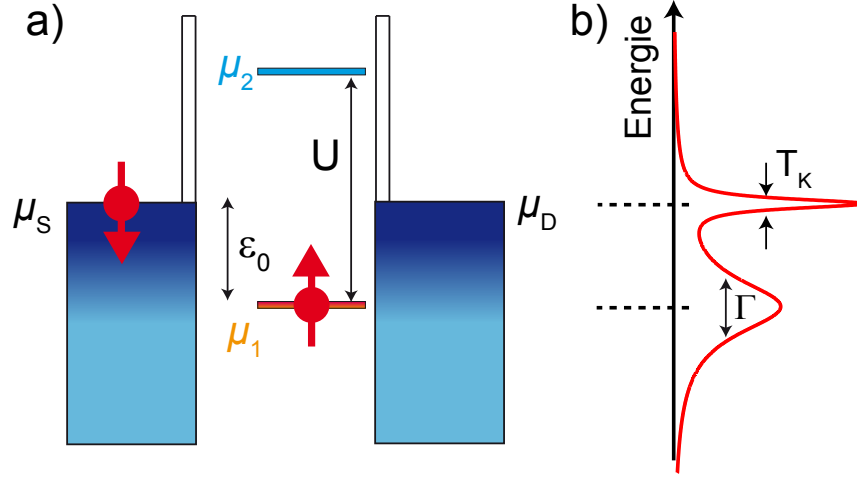


FIGURE 3.16 – **Résonance Kondo** : a) Schéma des potentiels d'une boîte quantique dans un diamant impair. b) Densité d'états de la boîte quantique, où la résonance Kondo apparaît à l'énergie de Fermi des électrodes. Repris de [19].

$$\begin{aligned}
 H_{\text{Anderson}} = & \sum_{\alpha=L,R} \sum_{k,\sigma} \epsilon_{\alpha k} c_{\alpha k \sigma}^{\dagger} c_{\alpha k \sigma} \\
 & + \sum_{\sigma} \epsilon_0 d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \\
 & + \sum_{\alpha=L,R} \sum_{k,\sigma} \left(t_{\alpha} c_{\alpha k \sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + t_{\alpha}^{*} d_{\sigma}^{\dagger} c_{\alpha k \sigma} \right)
 \end{aligned} \tag{3.15}$$

Le premier terme de 3.15 rend compte de l'énergie cinétique ϵ_k des électrons de conduction des électrodes avec $c_{k\sigma}^{\dagger}$ et $c_{k\sigma}$ les opérateurs de création et d'annihilation des électrons de vecteur d'onde k et de spin σ . Le deuxième terme quant à lui représente un seul niveau discret de la boîte quantique dégénéré en spin. ϵ_0 définit l'énergie de ce niveau par rapport au niveau de Fermi. Cette énergie peut être changée expérimentalement en appliquant une tension de grille. Le troisième terme rend compte de l'interaction de Coulomb dans le QD. Si $-U < \epsilon_0 < 0$, la répulsion U impose que le QD est simplement occupé (jouant donc le rôle d'une impureté magnétique). Le dernier terme de l'Hamiltonien décrit les événements tunnels entre les réservoirs et le niveau discret du QD avec une amplitude t_{α} .

L'Hamiltonien d'Anderson ne fait pas apparaître explicitement le terme

3.4. EFFET KONDO DANS LES BOÎTES QUANTIQUES

d'échange antiferromagnétique à la base de la théorie de Kondo. Cependant avec un changement de variables, la transformation unitaire dite de "Schrieffer-Wolff" permet de lier l'Hamiltonien d'Anderson à l'Hamiltonien Kondo [24, 25]. L'Hamiltonien Kondo se met sous la forme :

$$H_{\text{Kondo}} = H_{\text{elec+QD}} + H_{\text{interaction}} \quad (3.16)$$

où $H_{\text{interaction}}$ décrit les interactions entre le continuum des électrons de conduction et le moment local du QD comme un couplage antiferromagnétique, alors que $H_{\text{elec+QD}}$ est équivalent aux deux premiers termes de l'Hamiltonien d'Anderson. Sans prendre en compte le terme de cotunneling élastique, on écrira $H_{\text{interaction}}$ comme suit :

$$H_{\text{interaction}} = J(\mathbf{s} \cdot \mathbf{S}_{\text{QD}}) \quad (3.17)$$

avec \mathbf{S}_{QD} l'opérateur de spin du QD, \mathbf{s} la somme des opérateurs de spin des électrons de conduction et J le couplage d'échange antiferromagnétique. Avec les paramètres d'Anderson, $H_{\text{interaction}}$ s'écrit sous la forme :

$$H_{\text{interaction}} \equiv \sum_{\alpha\alpha'\sigma\sigma'} \left(\frac{|t|^2}{\epsilon_0 + U - \epsilon_{\alpha'k}} c_{\alpha k \sigma'}^\dagger c_{\alpha' k \sigma} d_\sigma^\dagger d_{\sigma'} + \frac{|t|^2}{\epsilon_{\alpha k} - \epsilon_0} c_{\alpha' k \sigma} c_{\alpha k \sigma'}^\dagger d_{\sigma'} d_\sigma^\dagger \right) \quad (3.18)$$

Cette dernière équation est constituée de deux termes décrivant des processus de cotunneling pendant lesquels le spin du QD change. On parlera de cotunneling avec *spin flip*. Le premier terme décrit un processus de cotunneling avec *spin flip* créant une excitation de type électron sur le QD alors que le deuxième terme implique la création d'une excitation de type trou. Le schéma de ces deux processus est présenté sur la figure suivante 3.17 :

Nous l'avons dit au début de cette partie, la résonance Kondo sera effective en dessous de la température Kondo, autrement dit le singulet entre les électrons des réservoirs et le spin du QD n'existera que pour des températures telles que $T < T_K$. La température Kondo apparaît donc comme l'équivalent d'une énergie de liaison pour ce singulet et dépend bien évidemment de l'interaction d'échange J :

$$T_K \approx D\sqrt{\rho J} \exp\left(\frac{-1}{\rho J}\right) \quad (3.19)$$

où ρ est la densité d'état à l'énergie de Fermi des réservoirs et D la largeur spectrale des électrons participant à l'écrantage de l'impureté. Avec les

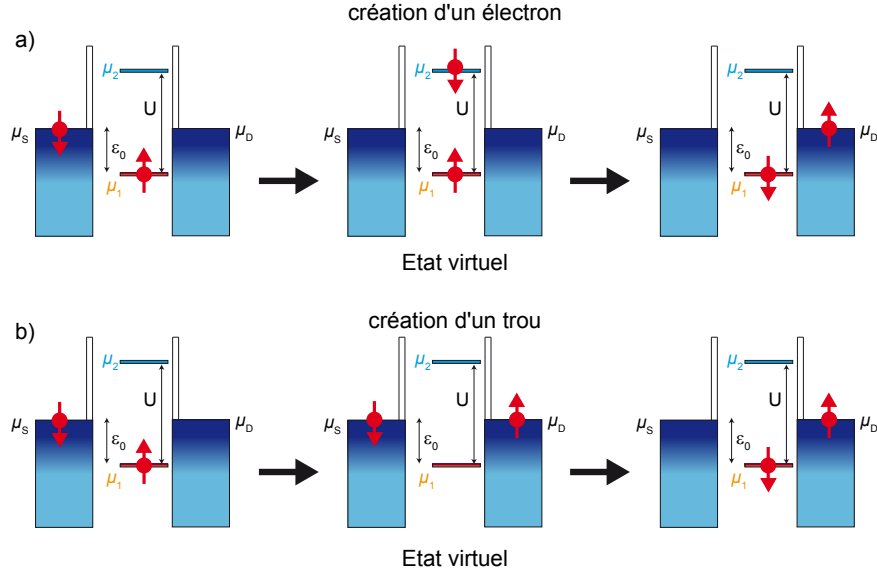


FIGURE 3.17 – **Cotunneling avec *spin flip*** : a) Schéma du processus de cotunneling avec spin flip passant par un état virtuel avec une excitation type électron. b) Schéma du processus de cotunneling avec spin flip passant par un état virtuel avec une excitation type trou.

paramètres du modèle d'Anderson nous pouvons aussi exprimer la température Kondo grâce aux travaux menés par Haldane [26] :

$$k_B T_K \approx \sqrt{\frac{\Gamma U}{2}} \exp\left(\frac{\pi \epsilon_0 (\epsilon_0 + U)}{2 \Gamma U}\right) \quad (3.20)$$

où Γ est le couplage du QD aux électrodes, défini par $\Gamma = \pi \rho |t|^2$. L'équation 3.20 montre que T_K dépend exponentiellement de Γ , ce qui fait de l'effet Kondo un phénomène extrêmement sensible au couplage entre le QD et les électrodes. Finalement les signatures de l'effet Kondo dans le diagramme de stabilité d'un QD ne seront visibles que pour des très basses températures $T < T_K$, que s'il existe un couplage suffisant entre le QD et les réservoirs.

Température Kondo et *spin flip* :

- l’effet Kondo a lieu pour des températures $T < T_K$ et un couplage important aux électrodes ($\approx 100 \text{ k}\Omega$).
- $k_B T_K \approx \sqrt{\frac{\Gamma U}{2}} \exp\left(\frac{\pi \epsilon_0 (\epsilon_0 + U)}{2\Gamma U}\right)$
- l’effet Kondo dans les QD se traduit par la création d’un singulet entre les spins des électrons des électrodes et le spin du QD.
- le singulet est formé par l’intermédiaire de multiples processus de cotunneling par lesquels le spin de la boîte est changé.
- le problème peut être traité par un modèle Kondo ou un modèle d’Anderson.

3.4.2 Signatures et études expérimentales de l’effet Kondo de spin 1/2

Dans la partie précédente nous avons expliqué que la résonance Kondo s’accompagne d’une augmentation de la conductance dans le cas du transport à travers une boîte quantique. Cependant afin d’être plus quantitatif, nous allons dans la suite nous focaliser sur quelques mesures expérimentales afin d’appréhender les signatures de l’effet Kondo de spin $\frac{1}{2}$ dans un diagramme de stabilité ainsi que leur lien avec la théorie.

Les premières mesures de l’effet Kondo dans des boîtes quantiques ont été publiées en 1998 par deux groupes différents [27, 28]. Les boîtes quantiques mesurées ont été réalisées dans des gaz bi-dimensionnels d’électrons (2DEG) définis dans des hétérostructures de GaAs/AlGaAs. Elles ont permis entre autres de montrer la remontée de conductance dans les diamants impairs à très basse température traduisant la formation du nuage Kondo pour des températures inférieures à T_K .

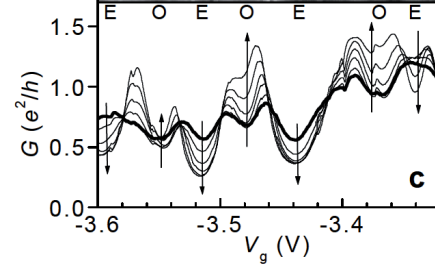
Pour les nanotubes, la première démonstration de l’effet Kondo a été publiée par J. Nygård *et. al.* en 2000 [29]. Comme mentionné dans cet article, les QD à base de CNT diffèrent quelque peu des QD réalisés à partir de 2DEG. Les barrières tunnel peuvent être difficilement modifiées pour les boîtes moléculaires. On notera tout de même que la réalisation de *split gates* sous les électrodes de contact donne accès à la modification des barrières tunnel [30]. Cependant, les autres paramètres étant fixés par la géométrie³, on pourra observer une

³. alors que dans le cas des 2DEG, ce sont des grilles électrostatiques qui définissent la boîtes quantiques

centaine d'oscillations de Coulomb. De la même manière, le faible diamètre des nanotubes permet d'obtenir des énergies de charge conséquentes même pour des longueurs de tubes avoisinant le micron. Le régime Kondo est donc plus facilement atteignable, et peut même être observé pour un très grand nombre de charges dans la boîte, contrairement au cas 2DEG.

Expérimentalement, la première mesure à réaliser sur un transistor à QD est celle de la conductance différentielle en fonction de la grille arrière, avec une tension de polarisation nulle. Dans le cas d'un blocage de Coulomb simple, nous attendons une série de pics de conductance séparés par des zones bloquées. Dans le cas d'un régime Kondo, certains pics vont être "reliés" par des zones de conductance non nulle, que l'on nomme communément crête Kondo ou *Kondo ridges*. Ces *Kondo ridges* seront donc présents dans les diamants impairs et seront les signatures directes de la formation du nuage Kondo entre le spin du QD et les électrons de conduction des électrodes. La Figure 3.18 extraite de [29] présente une telle mesure en fonction de la température.

FIGURE 3.18 – **Résonances Kondo en fonction de la température :** Mesure de la conductance en fonction de la tension de grille arrière pour différentes températures entre 75 mK et 780 mK. Les flèches indiquent la diminution de la température. Extrait de [29].



On remarque ainsi que pour les diamants pairs la conductance diminue avec la température du fait des interactions Coulombiennes, alors que pour les diamants impairs on observe l'inverse. Ce comportement prouve une fois de plus la formation du singulet Kondo qui augmente la conductance pour $T < T_K$. La dépendance en température de la conductance sur la résonance Kondo suit la loi empirique extraite des calculs numériques NRG [31] :

$$G(T) = \frac{G_0}{\left(1 + (2^{1/s} - 1) \left(\frac{T}{T_K}\right)^2\right)^s} \quad (3.21)$$

où $s = 0.22$ dans le cas d'un Kondo de spin $\frac{1}{2}$. La Figure 3.19 présente l'ajustement de la mesure en température de la conductance Kondo pour deux *Kondo ridges* différents, avec comme paramètres libres G_0 et T_K [29].

Sachant que $G_0 = \frac{2e^2}{h} \frac{4\Gamma_S\Gamma_D}{\Gamma_S^2 + \Gamma_D^2}$, l'ajustement permet de déterminer T_K ainsi

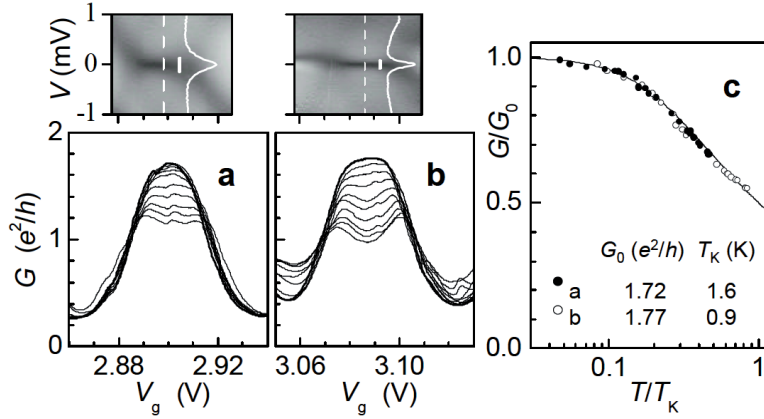


FIGURE 3.19 – **Conductance Kondo versus température** : Les deux images en niveaux de gris présentent la conductance différentielle en fonction de la tension de grille arrière et de la tension de polarisation. On peut distinguer les deux *Kondo ridges* étudiés. a) et b) Dépendance en température de la conductance en fonction de la grille arrière des deux *Kondo ridges*. c) Conductance en fonction de la température en milieu de diamant pour les deux résonances de a) et b). La ligne indique l’ajustement fait avec l’équation 3.21. Les paramètres libres G_0 et T_K sont donnés. Extrait de [29].

que l’asymétrie des contacts. Expérimentalement c’est cet ajustement à l’équilibre qui permet d’avoir la meilleure évaluation de T_K .

Cependant les évolutions hors équilibre de la conductance Kondo en fonction de la tension de polarisation ou du champ magnétique [33] permettent d’obtenir des valeurs approchées de la température Kondo.

La Figure 3.20 présente une mesure de la conductance différentielle dI/dV_{ds} en fonction de la tension de polarisation sur un QD défini dans un 2DEG [32]. On pourra réaliser l’ajustement de la conductance différentielle par une lorentzienne. La largeur à mi-hauteur (FWHM) de cette lorentzienne est liée à deux résonances Kondo. En effet nous avons énoncé le fait que la résonance Kondo se développait aux niveaux de Fermi des électrodes. Ainsi à tension de polarisation finie, il y a en réalité deux résonances Kondo qui se développent aux niveaux de Fermi différents des électrodes de source et de drain [34]. La résultante de cet effet sur la conductance différentielle dépend très fortement du régime de couplage défini comme U/Γ . La Figure 3.21 présente l’évolution de la conductance différentielle en fonction de la tension de polarisation pour différent U/Γ . Ces données ont été obtenues par une théorie de perturbation au quatrième ordre en U .

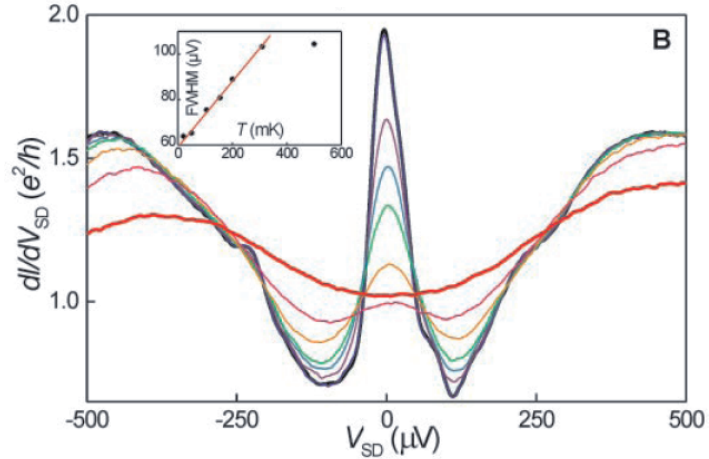


FIGURE 3.20 – **Conductance Kondo en fonction de la tension de polarisation** pour des températures allant de 15 mK (ligne noire) à 900 mK (ligne rouge). En médaillon se trouve l'évolution de la largeur à mi-hauteur de la résonance à $V_{ds} = 0$ en fonction de la température. Extrait de [32].

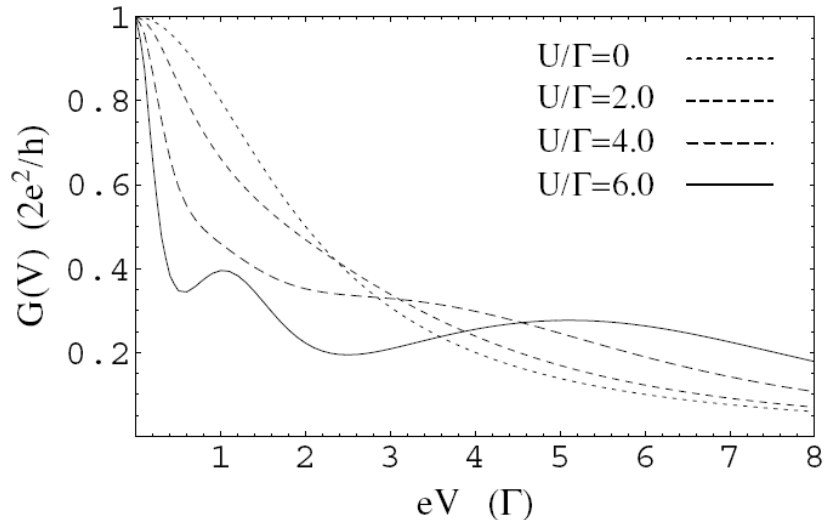


FIGURE 3.21 – **Evolution de $dI/dV(V)$ en fonction de U/Γ** : conductance différentielle en unité de $2G_0$ en fonction de la tension de polarisation pour différentes valeurs de U/Γ . A mesure que U augmente la largeur du pic à polarisation nulle diminue. Extrait de [34]

3.4. EFFET KONDO DANS LES BOÎTES QUANTIQUES

On observe sur la Figure 3.21 que dépendant de U/Γ , la résonance Kondo autour de la polarisation nulle peut avoir des largeurs à mi-hauteur (HWHM) très différentes (variation d'un facteur 4). D'un point de vue expérimental, il est donc impératif de déterminer le régime de couplage avant d'ajuster la résonance Kondo en fonction de la tension de polarisation.

— **Signatures expérimentales de l'effet Kondo de spin $\frac{1}{2}$:** —

- l'effet Kondo est associé à l'apparition de *Kondo ridges* dans les diamants impairs du diagramme de stabilité.
- l'ajustement 3.21 de la conductance Kondo en fonction de la température permet d'obtenir la température Kondo, ainsi que l'asymétrie entre les contacts source et drain.
- la détermination de T_K , en considérant l'évolution de la résonance hors équilibre (champ magnétique ou tension de polarisation) dépend des paramètres de la jonction (U et Γ et ϵ_0).

Dans ce manuscrit, nous n'aborderons pas la question de l'universalité de l'effet Kondo. Cependant il est important de noter que l'évolution de la conductance en fonction de la température suit une loi universelle : $G(T) \approx F(T/k_B T_K)$. Pour des mesures concernant cette universalité, on pourra se référer aux travaux expérimentaux suivants [32, 35, 31, 36].

Autres effets Kondo

Des effets Kondo plus exotiques que l'effet Kondo de spin 1/2 peuvent exister. On citera l'effet Kondo orbital résultant de l'écrantage de la "polarisation orbitale". L'effet Kondo orbital a été observé dans des boîtes quantiques semi-conductrices verticales [37] et les nanotubes de carbone [38, 39]. On notera de plus la possibilité d'un effet Kondo de symétrie SU(4) dans les nanotube de carbone qui présentent la double dégénérescence (spin et orbite) [40, 39]. Un dernier effet Kondo exotique est l'effet Kondo sous-écranté observé par Roch *et al.* dans un C_{60} possédant un spin $S = 1$ [41].

Régime Fabry-Perot électronique

Dans le cas d'une boîte quantique fortement couplée aux réservoirs et quand l'énergie de charge devient négligeable, la jonction entre dans le régime de Fabry-Pérot (FP) électronique. Dans ce régime de boîte quantique dite ouverte, le

blocage de Coulomb est absent, et la non linéarité de la conduction provient de la modulation des interférences FP par la tension de grille arrière. Ce phénomène a pour la première fois été observé dans les nanotubes de carbone en 2001 [42]. On pourra aussi citer les travaux de Cao *et al.* sur l'effet Aharonov-Bohm dans ce régime [43]. La Figure 3.22 trace les modulations de la conductance en fonction de la grille arrière en régime FP pour différents champs magnétiques.

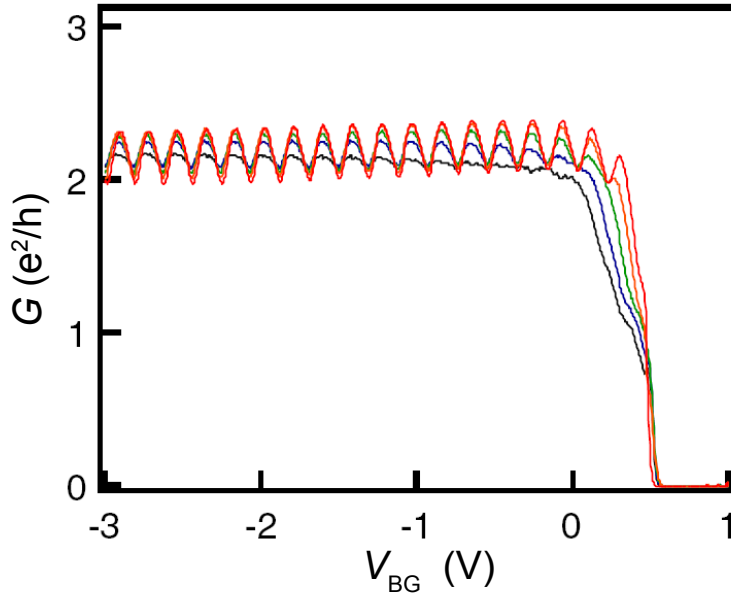


FIGURE 3.22 – **Oscillations Fabry-Perot** : conductance en fonction de la tension de grille arrière pour différents champs magnétiques de 0 à 8 T. Les oscillations FP ne sont visibles que pour le transport des trous et sont sensibles au champ magnétique dans l’axe du nanotube. Extrait de [43].

Nous venons de nous focaliser sur les propriétés de transports susceptibles d’apparaître dans les jonctions à base de nanotubes de carbone. Les deux principaux phénomènes étant le blocage de Coulomb et l’effet Kondo. Dans la suite de ce chapitre nous allons aborder le cas de la supraconductivité pour des jonctions QD. Pour ce faire nous allons présenter succinctement les différents types de jonctions Josephson et leur propriétés ainsi que le modèle RCSJ. Ensuite nous nous focaliserons sur la description de la supraconductivité mésoscopique afin de décrire le phénomène de réflexion d’Andreev. Et enfin nous finirons ce chapitre en présentant le principe des *Superconducting Quantum Interference Devices* (SQUID).

3.5 Jonctions Josephson

3.5.1 Bref historique introductif

En 1962, B. D. Josephson prédit qu'un courant non dissipatif peut circuler entre deux électrodes supraconductrices, même si celles-ci sont faiblement liées [44]. Ce courant dit Josephson résulte du transfert cohérent de paires de Cooper entre les deux supraconducteurs du à la différence de phase δ entre les deux condensats. δ est reliée à la tension entre les deux électrodes par la relation suivante :

$$\frac{d\delta}{dt} = \frac{2\pi V}{\Phi_0} \quad (3.22)$$

avec $\Phi_0 = h/2e$, le *quantum* de flux. De plus Josephson montra que pour deux supraconducteurs liés par une jonction tunnel, le courant non dissipatif est lié à δ suivant une loi sinusoïdale, telle que :

$$I(\delta) = I_0 \sin(\delta) \quad (3.23)$$

où I_0 est le courant critique qui correspond au courant non dissipatif maximum que peut soutenir la jonction tunnel supraconductrice avant de transiter dans l'état normal. Le courant critique dépend du module du paramètre d'ordre Δ des électrodes supraconductrices et de la résistance de la jonction tunnel dans son état normal R_N :

$$I_0 R_N = \frac{\pi |\Delta|}{2e} \quad (3.24)$$

Un an plus tard P. W. Rowell et J. M. Anderson mesurent le premier courant Josephson à travers de l'oxyde d'étain reliant une électrode de plomb à une électrode d'étain [45]. La Figure 3.23 présente la caractéristique courant-tension que Rowell *et al.* ont obtenue et qui montre un courant Josephson de l'ordre de 0.3 mA.

La même année V. Ambegaokar et A. Baratoff déterminent la dépendance en température du courant critique dans le cas d'une jonction tunnel [46] :

$$I_0(T) = \frac{\pi |\Delta(T)|}{2e R_N} \tanh \left(\frac{|\Delta(T)|}{2k_B T} \right) \quad (3.25)$$

A la fin de son article de 1962, Josephson émet l'hypothèse que le même genre de courant pourrait circuler non pas à travers une jonction tunnel, mais aussi à travers un métal normal. Dans un tel cas, on parle de jonction Josephson

3.5. JONCTIONS JOSEPHSON

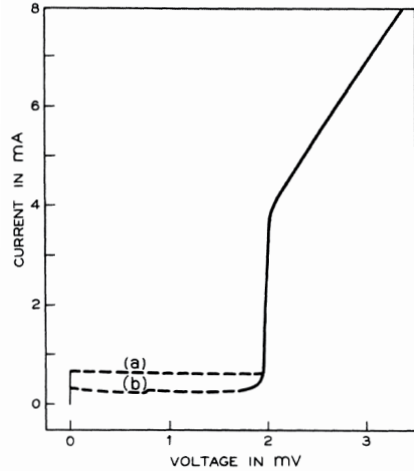


FIGURE 3.23 – **Caractéristique courant tension de la première jonction Josephson** : courant d’une jonction $Sn/SnO_2/Pb$ en fonction de la tension à ses bornes à 1.5 K. On remarque à l’origine l’établissement d’un courant sans tension, dépendant du champ magnétique appliqué. La courbe a) a été obtenue à champ nul alors que b) a été obtenue pour un champ de $40 \mu T$. Extrait de [45].

à lien faible ou *weak link* en anglais. Lien faible désigne une région de la jonction où le paramètre d’ordre supraconducteur varie. Ainsi un lien faible peut être une constriction supraconductrice, un métal normal ou ferromagnétique, un point quantique, une boîte quantique. Les premières mesures sur des jonctions à lien faible ont été réalisées en 1964 par Anderson et Dayem sur des constriction supraconductrices qui portent maintenant le nom de pont de Dayem [47]. La Figure 3.24 présente quelques types de jonctions Josephson.

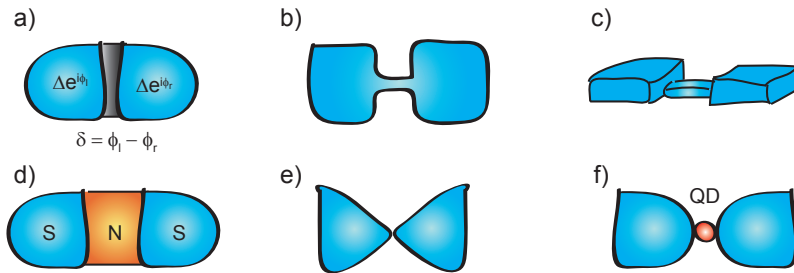


FIGURE 3.24 – **Différentes jonctions Josephson** : a) Jonction Josephson tunnel (SIS) : deux supraconducteurs séparés par un isolant (ou vide). b) Pont de Dayem : constriction bidimensionnelle supraconductrice. c) Constriction tridimensionnelle à hauteur variable. d) Jonction supra/métal normal/supra (SNS). e) Jonction Josephson présentant un point quantique comme lien faible. f) Le lien faible est ici une boîte quantique.

Le comportement de ces jonctions est plus complexe que celui de la simple jonction tunnel. Il dépend naturellement du type de lien utilisé, cependant on

peut classifier les liens faibles en fonction de leur longueur L comparée à la longueur de cohérence ξ et de leur libre parcours moyen élastique ℓ_e . Ainsi si $L \geq \xi$ ($L \ll \xi$) on parlera de jonction longue (courte). Et si $L \gg \ell_e$ ($L \leq \ell_e$) la jonction sera dite sale (propre)⁴.

En 1969, Aslamano \dot{v} *et al.* considèrent le cas d'une jonction courte et sale en résolvant les équations de Ginzburg-Landau [48]. Ils montrent que dans ce cas le paramètre d'ordre répond à l'équation de Laplace. Finalement leurs calculs, seulement valides proche de la température critique, indiquent que la relation entre le courant non dissipatif et la différence de phase supraconductrice est aussi sinusoïdale dans ce cas. Cependant en 1975, Kulik *et al.* étendent l'étude à toute les températures en utilisant les deux équations d'Usadel [49], et montrent que la relation courant-phase n'est en fait pas sinusoïdale pour des températures très inférieures à la température critique [50] :

$$I(\delta) = \frac{\pi|\Delta|}{eR_N} \cos\left(\frac{\delta}{2}\right) \operatorname{arcth}\left(\sin\left(\frac{\delta}{2}\right)\right) \quad (3.26)$$

Deux ans plus tard les mêmes auteurs généralisent leurs calculs et déterminent la relation courant-phase pour les jonctions courtes et propres [51] :

$$I(\delta) = \frac{\pi|\Delta|}{eR_N} \sin\left(\frac{\delta}{2}\right) \tanh\left(\frac{|\Delta| \cos(\delta/2)}{2k_B T}\right) \quad \delta \in [-\pi, \pi] \quad (3.27)$$

Sur la Figure 3.25 extraite de la revue de Likharev [52], l'évolution du courant critique en fonction de la température est présentée pour les jonctions Josephson tunnel, sale et propre correspondant aux travaux respectifs de Ambegaokar *et al.*, Kulik *et al.* (1975) et Kulik *et al.* (1977).

Concernant la relation courant-phase, nous venons de montrer que la limite "classique" tunnel implique une relation sinusoïdale, mais que pour la plupart des cas, cette relation n'est pas sinusoïdale pour les liens faibles. La Figure 3.26 présente les relations courant phase pour le cas tunnel, court/sale et court/propre.

4. Nous avons ici traduit littéralement les qualificatifs anglais : *clean* et *dirty*

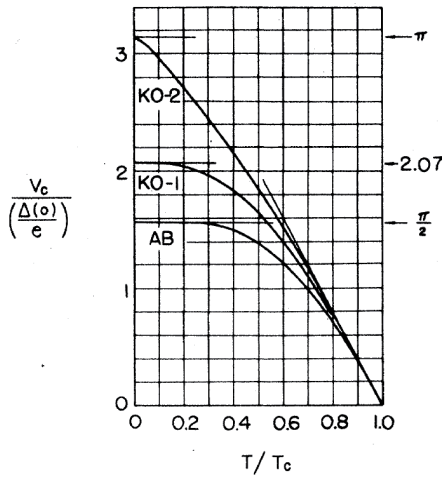


FIGURE 3.25 – **Dépendance en température du courant critique** : La courbe AB correspond aux travaux de Ambegaokar et Baratoff sur les jonctions tunnels. La courbe KO-1 résulte des travaux de Kulik *et al.* publiés en 1975 pour le cas de jonction courtes et sales. A température nulle, le courant critique est 1.32 fois supérieur à celui prédit pour les jonctions tunnel. La courbe KO-2 rend compte de la théorie de Kulik *et al.* publiée en 1977 sur les jonctions courtes et propres. Dans ce cas, à température nulle le courant critique est deux fois plus grand que dans le cas d'une jonction tunnel. Extrait de [52].

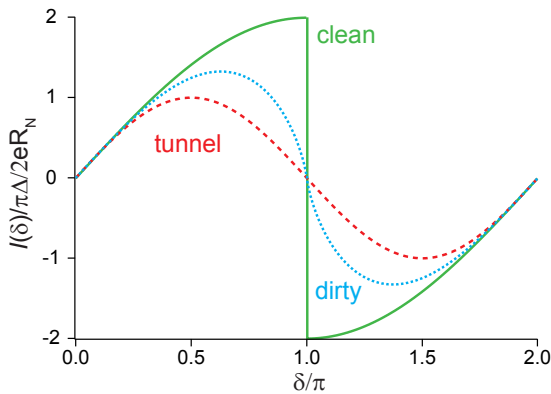


FIGURE 3.26 – **Relations courant-phase à température nulle** : en rouge pour le cas tunnel la relation est sinusoïdale. En bleu pour un lien faible sale. En vert pour un lien faible propre.

3.5.2 Modèle RCSJ

Dans la partie précédente, nous nous sommes focalisés sur les caractéristiques à tension nulle des différentes jonctions Josephson. Cependant pour des tensions finies, l'effet Josephson ac doit être pris en compte. Ceci est possible en utilisant le modèle électrique dit RCSJ [53, 54], qui se propose de modéliser une jonction par un élément Josephson *parfait* décrit par les équations 3.22 et 3.23 en parallèle d'une résistance et d'une capacité (voir Figure 3.27a)). La résistance permet de rendre compte de la dissipation à tension finie, alors que la capacité est associée à l'effet capacitif géométrique entre les deux électrodes de la jonction⁵. Avec un tel modèle, la loi de Kirchhoff permet d'écrire le courant total comme suit :

$$I = I_0 \sin(\delta) + \frac{V}{R} + C \frac{dV}{dt} \quad (3.28)$$

En utilisant l'équation 3.22, on obtient une équation différentielle du deuxième ordre en δ :

$$\frac{d^2\delta}{d\tau^2} + Q^{-1} \frac{d\delta}{d\tau} + \sin(\delta) = \frac{I}{I_0} \quad (3.29)$$

avec $\tau = w_p t$ et $Q = w_p RC$ et w_p la fréquence plasma de la jonction définie comme :

$$w_p = \left(\frac{2eI_0}{\hbar C} \right)^{1/2} \quad (3.30)$$

En intégrant le travail d'une source de courant sur une jonction Josephson pour un certain changement de phase, on peut déterminer l'énergie potentielle accumulée par la jonction :

$$E(\delta) = \int IV dt = \int \frac{\hbar I_0}{2e} \sin(\delta) \frac{d\delta}{dt} dt = E_J (1 - \cos(\delta)) \quad (3.31)$$

où $E_J = \frac{\hbar I_0}{2e}$ est l'énergie Josephson. L'énergie de la jonction est donc minimale à différence de phase nulle.

⁵. la capacité entre les électrodes et la masse n'étant pas prise en compte

3.5. JONCTIONS JOSEPHSON

En multipliant l'équation 3.29 par $\hbar/2e$ on arrive à l'équation :

$$\left(\frac{\hbar}{2e}\right)^2 \left(\frac{1}{R} \frac{d\delta}{dt} + C \frac{d^2\delta}{dt^2}\right) = -\frac{dU}{d\delta} \quad (3.32)$$

avec

$$U(\delta) = -E_J \left(\frac{I}{I_0} \delta + \cos(\delta)\right) \quad (3.33)$$

Finalement l'équation 3.32 est analogue à l'équation du mouvement d'une particule de masse $(\hbar/2e)^2 C$ le long de δ dans un potentiel effectif $U(\delta, I)$ soumis à une force de friction $(\hbar/2e)^2 (1/R) d\delta/dt$ (voir Figure 3.27).

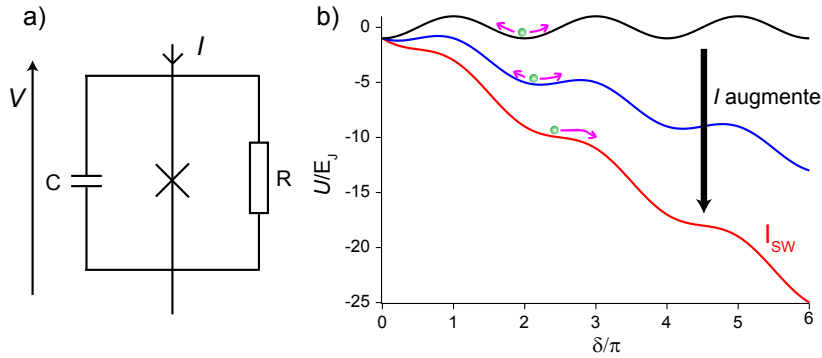


FIGURE 3.27 – **Modèle RCSJ** : a) Équivalent électrique d'une jonction : un élément Josephson *parfait* en parallèle d'une résistance et d'une capacité. b) La dynamique d'une jonction Josephson est équivalente au mouvement d'une particule de masse proportionnelle à C le long de δ dans un potentiel effectif $U(\delta, I)$ soumise à une force de friction proportionnelle à $1/R$.

Le potentiel $U(\delta, I)$ présenté sur la Figure 3.27b) pour différents courants, s'apparente à une "tôle ondulée" (*washboard*) dont l'inclinaison augmente avec le courant. Ainsi pour des courants tels que $I \ll I_0$ la particule sera bloquée dans un minimum de U . La phase est alors fixe et aucune tension dc n'apparaît aux bornes de la jonction, qui est donc dans son état non dissipatif. Cependant la particule oscille dans le minimum de potentiel à la fréquence plasma ω_p , il en résulte alors une tension alternative aux bornes de la jonction. Lorsque le courant est augmenté, la "tôle ondulée" s'incline jusqu'à l'échappement de la particule qui dévale alors le potentiel. La phase aux bornes de la jonction augmente, ce qui implique l'apparition d'une tension dc. La jonction est alors dans son état dissipatif. Le courant à partir duquel la particule s'échappe se nomme

le courant d'échappement I_{SW} . I_{SW} est généralement inférieur au courant critique I_0 , car la particule peut s'échapper de son puits par l'effet des fluctuations thermiques. Finalement cette simple analogie permet d'appréhender la dynamique de la jonction Josephson et donc sa caractéristique tension-courant. Il est possible de différencier deux régimes, suivant la valeur du facteur de qualité Q .

Jonction amortie : pour une jonction où $Q \ll 1$, la force de friction domine l'inertie. La jonction sera alors dite amortie. Ainsi pour un courant supérieur au courant critique, l'amortissement implique une variation lente de la phase. La jonction suit alors la loi d'Ohm. Pour une diminution du courant à partir de l'état résistif, la jonction reviendra continûment dans son état non dissipatif. La caractéristique tension-courant sera alors non-hystérétique.

Jonction sous-amortie : pour une jonction où $Q > 1$, l'inertie domine la force de friction. Pour un courant I_{SW} suffisamment proche du courant critique, la particule s'échappera de son puits pour dévaler rapidement le potentiel. Par contre lorsque le courant est diminué de l'état résistif, du fait de la grande inertie de la particule, celle-ci ne sera pas *piégée* à I_{SW} mais pour un courant plus faible I_r que l'on nomme courant de capture ou *retrapping current*. Les jonctions sous-amorties présentent alors des caractéristiques tension-courant hystérétiques.

Jonction Josephson amortie et sous-amortie dans le modèle RCSJ

La jonction est modélisée par un élément Josephson *parfait* en parallèle d'une résistance et d'une capacité. La dynamique de la jonction est équivalente au mouvement d'une particule de masse $\propto C$ soumise à une force de friction $\propto 1/R$ dans un potentiel en "tôle ondulée" dont l'inclinaison dépend du courant. On définit le facteur de qualité de la jonction par $Q \propto RC$.

- $Q \ll 1$ la force de friction domine l'inertie de la particule \rightarrow Caractéristique $V(I)$ non hystérétique
- $Q > 1$ l'inertie domine la force de friction \rightarrow Caractéristique $V(I)$ hystérétique

Remarque : Dans le cadre de l'étude de petites jonctions (faible capacité), il est nécessaire d'étendre le modèle RCSJ, en prenant en compte l'effet de l'environnement électromagnétique extérieur [55, 56]. En effet, il a été démontré que la dynamique de phase d'une jonction Josephson de petite capacité

est extrêmement sensible à la valeur de l'impédance hautes fréquences (fréquence Josephson) des lignes de connexion [57, 58]. Nous reviendrons sur cette question dans le chapitre 4 lorsque nous aborderons la question des valeurs de courant d'échappement mesurées pour un nano-SQUID ou pour une jonction CNT simple.

Nous venons de présenter les différents types de jonctions Josephson, ainsi que le modèle RCSJ qui permet d'appréhender leur dynamique. Dans la partie suivante nous allons nous focaliser sur une description "mésoscopique" des jonctions qui permet d'aborder l'effet Josephson à partir de la dynamique de phase des états d'Andreev.

3.6 Supraconductivité mésoscopique

En 1982, Blonder, Tinkham et Klapwijk développent une nouvelle approche théorique afin d'expliquer les propriétés des jonctions Josephson courtes à polarisation finie comme la conduction sous le gap ou l'excès de courant [59]. Cette approche théorique est basée sur le formalisme de Landauer et le concept clef de réflexion d'Andreev. On parlera alors de supraconductivité mésoscopique. Cette nouvelle approche permet une description unifiée des effets Josephson dans les différents liens faibles et en particulier les jonctions basées sur une boîte quantique. Dans cette partie, nous allons présenter succinctement les points clefs de la supraconductivité mésoscopique, afin d'appréhender les concepts de réflexion et d'états liés d'Andreev. Cependant, pour une présentation plus détaillée on pourra se référer entre autres à la thèse de R. Cron [60].

3.6.1 Quasiparticules dans un conducteur BCS

De manière générale, dans l'approximation de champ moyen, on écrit l'Hamiltonien de l'état supraconducteur comme suit :

$$H_{\text{BCS}} = \sum_k \epsilon_k \left(c_{k,\uparrow}^\dagger c_{k,\uparrow} + c_{k,\downarrow}^\dagger c_{k,\downarrow} \right) - \Delta c_{k,\uparrow}^\dagger c_{-k,\downarrow}^\dagger - \Delta^* c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow} \quad (3.34)$$

avec $c_{k,\downarrow(\uparrow)}^\dagger$ et $c_{k,\downarrow(\uparrow)}$ les opérateurs de création et d'annihilation de quasiparticules de spin up (down).

$\Delta = -V \langle c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow} \rangle$, V étant le potentiel d'interaction attractif entre électrons. ϵ_k est l'énergie des quasi-particules par rapport au potentiel chimique. Cependant de manière générale, on utilisera d'autres opérateurs pour définir

cet Hamiltonien supraconducteur. Ainsi pour les états de spin down on définit l'opérateur $b_k = c_{-k,\downarrow}^\dagger$, alors que pour les états de spin up on définit l'opérateur $c_k = c_{k,\uparrow}$. L'Hamiltonien de l'état supraconducteur s'écrira donc avec ces nouveaux opérateurs comme suit :

$$H_{\text{BCS}} = \sum_k \epsilon_k (c_k^\dagger c_k - b_k^\dagger b_k) - \Delta c_k^\dagger b_k - \Delta^* b_k^\dagger c_k \quad (3.35)$$

On remarque donc que l'interaction électron-électron responsable de la supraconductivité correspond au couplage *via* Δ des états électron et trou de même vecteur d'onde mais d'énergie opposée $\pm\epsilon_k$. Les quasi-particules supraconductrices sont ainsi la superposition cohérente d'un état normal d'électron de spin up et d'un état normal de trou de spin down.

Afin de traiter les systèmes supraconducteurs inhomogènes (présence par exemple d'une interface normal/supraconducteur), on peut utiliser les équations de Bogoliubov de Gennes. Il s'agit de deux équations de Schrödinger couplées pour les composantes électron et trou des fonctions d'ondes des quasi-particules supraconductrices. A une dimension elles s'écrivent :

$$\begin{pmatrix} H_N(x) & \Delta(x) \\ \Delta^*(x) & -H_N^*(x) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} u(x) \\ v(x) \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} u(x) \\ v(x) \end{pmatrix} \quad (3.36)$$

avec H_N l'Hamiltonien de l'état normal. Les solutions des équations de Bogoliubov de Gennes sont à chercher sous la forme :

$$\begin{pmatrix} u(x) \\ v(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_0 \\ v_0 \end{pmatrix} e^{ikx} \text{ et } \Delta(x) = |\Delta| e^{i\phi(x)} \quad (3.37)$$

Les solutions peuvent être classées en deux types :

- Les solutions de type électron $\begin{pmatrix} u^e(x) \\ v^e(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_0^e \\ v_0^e \end{pmatrix} e^{\pm ik_e x}$
- et les solutions de type trou $\begin{pmatrix} u^h(x) \\ v^h(x) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_0^h \\ v_0^h \end{pmatrix} e^{\pm ik_h x}$

Les solutions sont classées ainsi, dans le sens où elles tendent respectivement vers une description d'une quasi-particule électron (trou) lorsque $\Delta \rightarrow 0$ ou lorsque $|E| \gg |\Delta|$. Pour des énergies inférieures à $|\Delta|$ il n'existe pas de solution propagative.

3.6. SUPRACONDUCTIVITÉ MÉSCOPIQUE

La densité d'état (présentée Figure 3.28) de l'état supraconducteur s'écrit donc :

$$n(E) = \begin{cases} n_F \frac{|E|/|\Delta|}{\sqrt{(E/|\Delta|)^2 - 1}} & |E| \geq |\Delta| \\ 0 & |E| < |\Delta| \end{cases} \quad (3.38)$$

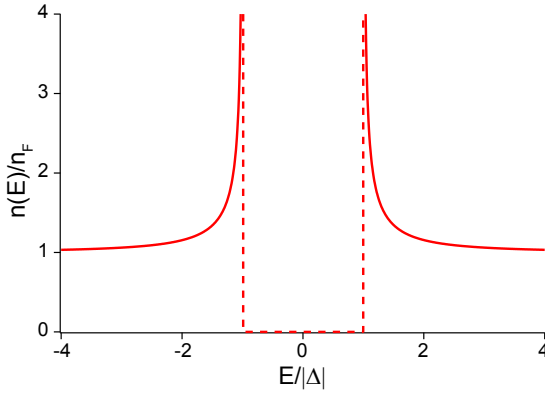


FIGURE 3.28 – **Densité d'état d'un supraconducteur BCS** : autour de l'énergie de Fermi et pour $E < |\Delta|$ il n'existe pas d'états propagatifs. Pour des énergies très grandes on retrouve la densité d'états de l'état normal.

Pour les énergies supérieures à $|\Delta|$ il existe quatre solutions. Deux de type électron et deux de type trou, différenciées respectivement par leur sens de propagation. Les vecteurs d'onde solutions se mettent sous la forme :

$$\begin{cases} k_e(E) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(\mu + \text{sgn}(E)) \sqrt{E^2 - |\Delta|^2}} \\ k_h(E) = \frac{1}{\hbar} \sqrt{2m(\mu - \text{sgn}(E)) \sqrt{E^2 - |\Delta|^2}} \end{cases} \quad (3.39)$$

Les vecteurs propres pour les quasi-particules de type électron répondent à la relation suivante :

$$\frac{v_0^e}{u_0^e} = \frac{1}{|\Delta| e^{i\phi}} \left(E - \text{sgn}(E) \sqrt{E^2 - |\Delta|^2} \right) \quad (3.40)$$

alors que les quasi-particules de type trou répondent à :

$$\frac{v_0^h}{u_0^h} = \frac{1}{|\Delta| e^{i\phi}} \left(E + \text{sgn}(E) \sqrt{E^2 - |\Delta|^2} \right) \quad (3.41)$$

Les quasi-particules supraconductrices apparaissent nous l'avons dit comme la superposition cohérente de quasi-particules de l'état normal électron et trou. Ainsi lorsque l'énergie de ces quasi-particules est très supérieure à $|\Delta|$ ou quand

$|\Delta|$ tend vers zéro, on retrouve l'expression des quasi-particules de l'état normal, nous avons donc :

- pour les types électron $\begin{pmatrix} u_0^e \\ v_0^e \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$
- pour les types trou $\begin{pmatrix} u_0^h \\ v_0^h \end{pmatrix} \rightarrow \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$

Maintenant que nous avons introduit le formalisme de traitement des quasi-particules dans un supraconducteur. Nous allons nous focaliser sur une interface entre un métal normal et un métal supraconducteur (interface NS) et nous montrerons que des réflexions particulières sont à l'origine du passage du courant ohmique au courant non dissipatif.

3.6.2 Réflexion d'Andreev

Pour introduire la notion de réflexion d'Andreev, considérons le profil unidimensionnel présenté sur la Figure 3.29 pour le paramètre d'ordre supraconducteur Δ .

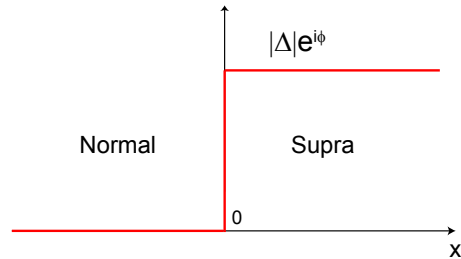


FIGURE 3.29 – **Profil du paramètre d'ordre** : le profil choisi est ici abrupt, ce qui signifie que nous négligeons l'effet de proximité

La question qui vient naturellement à l'esprit lorsque l'on considère une interface NS est de comprendre comment à lieu la transition d'un courant ohmique dans le métal normal (N) à courant non dissipatif dans le supraconducteur (S). En effet, un électron⁶ provenant de N avec une énergie E telle que $E < |\Delta|$ ne peut être transmis dans S puisque nous avons montré au paragraphe précédent que la densité d'états était nulle pour cette énergie. Ainsi on pourrait penser que tout électron incident sur l'interface NS avec une énergie inférieure à $|\Delta|$ est réfléchi avec une probabilité unité. Dans un tel cas il n'y a pas de contribution au courant. En 1964, Andreev montre cependant qu'il existe une autre possibilité de réflexion pour l'électron : un électron incident peut être réfléchi en un trou. Ce processus est aujourd'hui dénommé réflexion d'Andreev (voir Figure 3.30).

⁶. nous utilisons ici l'abus de langage qui consiste à dénommer électron (trou), une exci-

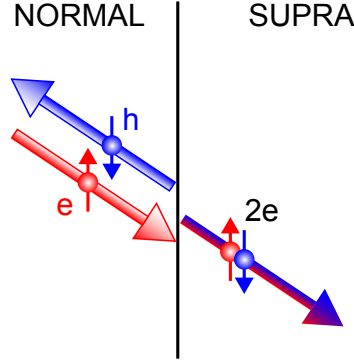


FIGURE 3.30 – Schéma du processus de réflexion d'Andreev : un électron du métal normal est réfléchi en un trou à l'interface avec le supraconducteur pendant qu'une paire de Cooper est transmise.

Plus précisément, l'électron est réfléchi par la discontinuité du paramètre d'ordre Δ . Cette réflexion s'accompagne de la création d'une quasi-particule de type électron dans le supraconducteur [59]. En notant $\Xi(E, \phi)$ l'amplitude de probabilité du processus d'Andreev, la continuité des fonctions d'onde à l'interface NS s'écrit :

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \Xi(E, \phi) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} u_0^e \\ v_0^e \end{pmatrix} \quad (3.42)$$

Il apparaît ainsi que $\Xi(E, \phi) = \frac{v_0^e}{u_0^e}$, après développement on écrira donc l'amplitude de probabilité du processus d'Andreev comme suit :

$$\Xi(E, \phi) = \begin{cases} \frac{1}{|\Delta|e^{i\phi}} \left(E - \text{sgn}(E)\sqrt{E^2 - |\Delta|^2} \right) & |E| > |\Delta| \\ \frac{1}{|\Delta|e^{i\phi}} \left(E - i\sqrt{|\Delta|^2 - E^2} \right) & |E| < |\Delta| \end{cases} \quad (3.43)$$

Finalement, pour des énergies inférieures à $|\Delta|$, 3.43 montre que le module de $\Xi(E, \phi)$ vaut un. La réflexion d'Andreev est donc complète sous le gap. La Figure 3.31 présente $|\Xi(E, \phi)|^2$ en fonction de l'énergie.

tation de type électron (trou) dans le métal normal

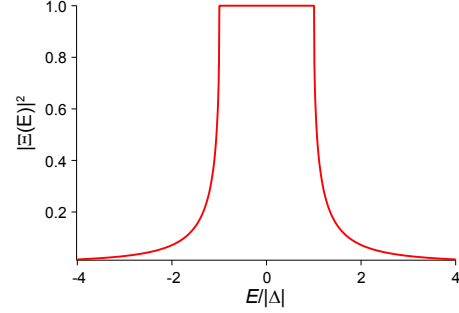


FIGURE 3.31 – **Probabilité de réflexion d’Andreev** : $|\Xi(E, \phi)|^2$ en fonction de l’énergie de la quasiparticule incidente par unité de $|\Delta|$

3.6.3 Etats liés d’Andreev

Cas d’un canal balistique

Considérons désormais, deux électrodes supraconductrices séparées par un canal de conduction normal de transmission $\tau = t^2 = 1$ et de longueur inférieure à la longueur de cohérence supraconductrice (voir Figure 3.32).

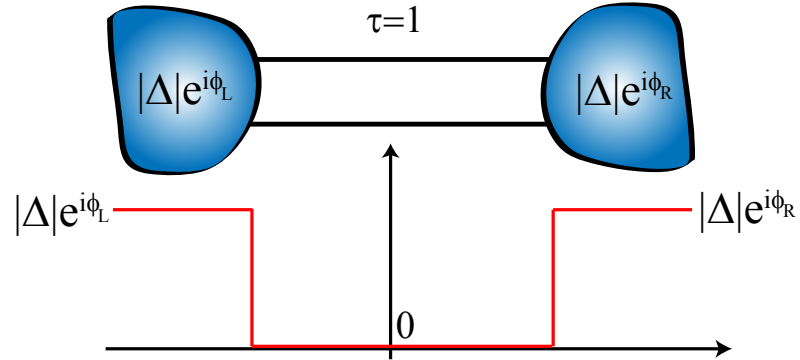


FIGURE 3.32 – **Lien court entre deux supraconducteurs** : représentation schématique de deux supraconducteurs séparés par un canal de conduction, accompagné de la dépendance spatiale du paramètre d’ordre.

Dans une telle configuration, un électron du canal normal avec une énergie inférieure à $|\Delta|$ se déplaçant vers l’électrode de droite sera réfléchi par un processus d’Andreev en un trou se déplaçant vers l’électrode de gauche qui sera à son tour réfléchi en un électron se déplaçant vers l’électrode de droite. Pendant ce cycle, qui fait intervenir deux réflexions d’Andreev, une paire de Cooper est transmise de l’électrode de gauche vers celle de droite. De plus chaque réflexion s’accompagne d’un changement de phase défini par $\arg\{\Xi(E, \phi_R)\}$ et $\arg\{\Xi(E, -\phi_L)\}$. Un cycle similaire peut être décrit en prenant initialement

3.6. SUPRACONDUCTIVITÉ MÉSCOPIQUE

un électron se dirigeant vers l'électrode de gauche. En négligeant la phase que pourraient prendre les électrons dans le canal normal⁷, il est possible d'écrire la condition d'interférences constructives comme suit :

$$\arg \{\Xi(E, \phi_R)\} + \arg \{\Xi(E, -\phi_L)\} = 0 \quad \text{mod}(2\pi) \quad (3.44)$$

ce qui conduit à la condition de résonance suivante :

$$2\arctan\left(\frac{\sqrt{|\Delta|^2 - E^2}}{E}\right) - \delta = 0 \quad (3.45)$$

Finalement 3.45 conduit à l'apparition de deux états résonants balistiques de part et d'autre du niveau de Fermi, dénommés communément états liés d'Andreev (ABS pour *Andreev Bound States* en anglais), aux énergies suivantes à l'intérieur du gap :

$$E_{\pm}(\delta) = \pm|\Delta| \cos\left(\frac{\delta}{2}\right) \text{sgn}\left[\sin\left(\frac{\delta}{2}\right)\right] \quad (3.46)$$

Le courant non dissipatif associé à ces deux états s'écrit alors de la manière suivante :

$$I_{\pm}(\delta) = \frac{2\pi}{\Phi_0} \frac{\partial E}{\partial \delta} = \pm \frac{e|\Delta|}{\hbar} \left| \sin\left(\frac{\delta}{2}\right) \right| \quad (3.47)$$

L'énergie des états d'Andreev est donc 2π périodique en fonction de la différence de phase entre les électrodes. Ils se croisent pour $\delta = \pi$. De plus les deux états supportent chacun des courants opposés. Afin de résumer ces quelques propriétés, la Figure 3.34 présente les énergies et les courants d'Andreev associés à chaque état en fonction de δ . La relation courant-phase dans le cas balistique à température nulle est donnée par le courant de l'ABS de plus basse énergie et est tracée sur la Figure 3.34.

⁷. cette approximation est justifiée dans le cas de jonctions courtes

FIGURE 3.33 – **Relation courant-phase à température nulle dans le cas d'un canal balistique** : on notera que l'on retrouve un comportement similaire au cas d'une jonction SNS courte et propre traité par Kulik *et al.*.

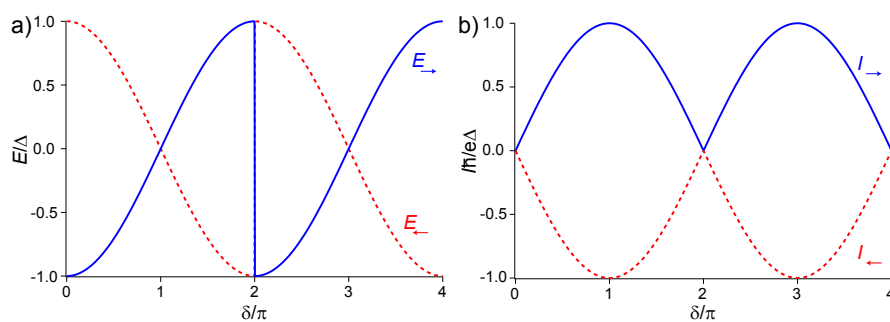
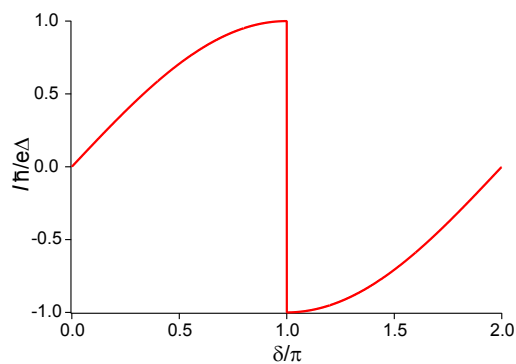


FIGURE 3.34 – **Etats d'Andreev balistiques** : a) Energies des deux états d'Andreev liés en fonction de la différence de phase supraconductrice δ . b) Les deux états d'Andreev supportent des courants opposés qui sont 2π -périodiques en δ .

Cas d'un canal de transmission quelconque

Nous venons de montrer dans le cas d'un canal balistique l'existence de niveaux d'énergie localisés dans le gap supraconducteur dénommés états liés d'Andreev. Considérons désormais un canal de transmission quelconque $\tau = t^2$, pour lequel il existe une probabilité finie de réflexion à l'intérieur même du canal. Ces réflexions transforment les porteurs allant de gauche à droite en porteurs allant de droite à gauche. Les deux états d'Andreev balistiques deviennent alors couplés, ce qui se traduit par l'ouverture d'un gap en énergie autour de $\delta = \pi$. Le calcul du spectre des états d'Andreev se fait alors à partir de la matrice de diffusion du canal, tout en prenant en compte les réflexions d'Andreev aux interfaces [60]. Il est alors possible de montrer que les énergies des états d'Andreev se mettent sous la forme :

$$E_{\pm} = \pm |\Delta| \sqrt{1 - \tau \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)} \quad (3.48)$$

Les courants supportés par ces états seront alors définis comme suit :

$$I_{\pm} = \mp \frac{e|\Delta|}{2\hbar} \frac{\tau \sin(\delta)}{\sqrt{1 - \tau \sin^2\left(\frac{\delta}{2}\right)}} \quad (3.49)$$

La Figure 3.35 présente le spectre des états d'Andreev ainsi que les courants qu'ils supportent pour différentes valeurs de transmission $\tau = 0.99$ et $\tau = 0.6$.

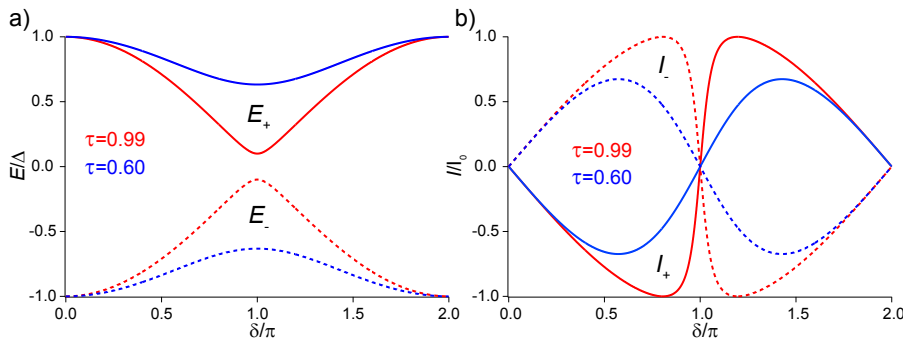


FIGURE 3.35 – **Etats d'Andreev** : a) Spectre en énergie des états d'Andreev pour deux transmissions différentes. En rouge pour $\tau = 0.99$ et en bleu pour $\tau = 0.6$. On notera l'apparition d'un gap en énergie autour de $\delta = \pi$. b) Courants supportés par les états d'Andreev dans les mêmes cas considérés dans a). Les courants ont été normalisés par le maximum de courant dans le cas $\tau = 0.99$, nous avons donc noté $I_0 = I_{\max}(\tau = 0.99)$.

Dans le cas d'une transmission proche de un, on retrouve bien un comportement proche des états d'Andreev balistiques. En revanche pour les faibles transmissions, on retrouve une relation courant-phase proche d'une sinusoïde rappelant le cas d'une jonction tunnel.

Dans cette partie nous venons de présenter succinctement les points clés de la description moderne du transport non dissipatif dans les jonctions Josephson à lien faible cohérent. Cependant dans le cas de jonctions basées sur un nanotube de carbone comme lien faible, le comportement des états d'Andreev est fortement dépendant des interactions électroniques présentes dans le CNT-QD (à savoir la répulsion Coulombienne et l'effet Kondo). Il en résulte comme nous le verrons dans le Chapitre 4 un comportement complexe du courant non dissipatif en fonction de l'énergie du QD (variable par application d'une grille électrostatique), de l'intensité de la supraconductivité (définie par le paramètre d'ordre des électrodes supraconductrices) et du couplage du CNT aux électrodes. Plus particulièrement sous certaines conditions, les jonction à base de nanotube deviennent des jonctions Josephson dites π . Dans un tel cas la relation courant phase est changée et devient :

$$I(\delta) = I_0 \sin(\delta + \pi) = -I_0 \sin(\delta) \quad (3.50)$$

Dans le Chapitre 4 nous allons présenter des mesures réalisées sur un nano-SQUID. Ces mesures seront situées dans le cadre de l'état de l'art en terme de théorie et d'expériences. Et enfin nous montrerons qu'elles apportent un nouvel éclairage sur l'effet Josephson dans les jonctions à base de boîtes quantiques. Mais tout d'abord, nous nous proposons de présenter les principales caractéristiques des *Superconducting Quantum Interference Devices*, dénommés SQUID pour les intimes.

3.7 SQUID

3.7.1 Principe et relations de base

Comme le disent Clarke et Braginski en introduction de *The SQUID Handbook* [61], la physique des SQUID provient de la combinaison de deux phénomènes : la quantification du flux magnétique dans une boucle supraconductrice [62] et l'effet Josephson. Il a été montré en 1961 que le flux magnétique contenu dans une boucle supraconductrice est quantifié par unité de $\Phi_0 = \frac{h}{2e}$ [63, 64]. Un SQUID dc se compose d'une boucle supraconductrice comportant deux jonctions Josephson⁸. La Figure 3.36 présente cette géométrie.

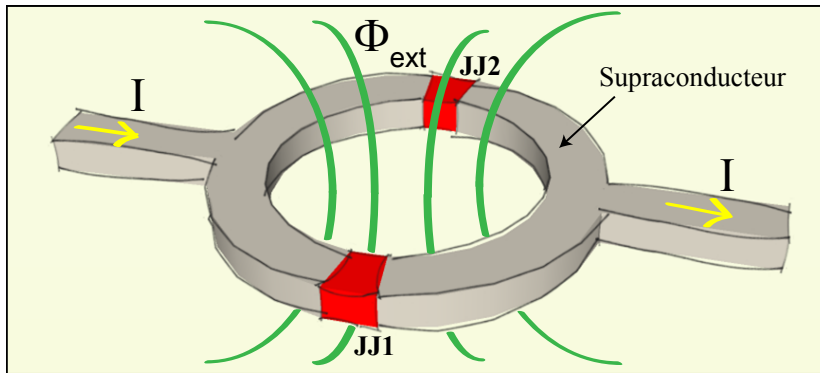


FIGURE 3.36 – **Principe du SQUID** : JJ1 et JJ2 désignent les deux jonctions Josephson qui interrompent la boucle supraconductrice. Les lignes vertes représentent les lignes de flux magnétique Φ_{ext} qui traverse la boucle.

Relation de phase

Les deux jonctions Josephson sont définies par leur relation courant-phase, que nous prendrons sinusoïdale pour des raisons de simplicité. Comme dans la partie précédente, nous notons δ la différence de phase supraconductrice aux bornes d'une jonction.

⁸. SQUID dc est comparé aux SQUID rf qui ne comporte qu'une seule jonction dans la boucle. Nous ne traiterons pas dans ce manuscrit des SQUID rf, c'est pourquoi à partir de maintenant nous utiliserons le terme de SQUID pour SQUID dc

Avec de telles notations, la phase le long du contour de boucle du SQUID obéit à la relation suivante :

$$\delta_2 - \delta_1 - \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0} = 2\pi n \quad (3.51)$$

avec $\frac{2\pi\Phi}{\Phi_0}$ le terme de phase traversant la boucle du SQUID et $2\pi n$ le terme qui traduit la cohérence de la fonction d'onde supraconductrice autour de la boucle.

Inductance de boucle et courant d'écrantage

Le flux magnétique dans la boucle est précisément la somme du flux magnétique appliqué et du flux créé par le courant d'écrantage i circulant dans le SQUID. On peut donc écrire :

$$\Phi = \Phi_{\text{ext}} + Li \quad (3.52)$$

où L est l'inductance de la boucle du SQUID. Pour une boucle rectangulaire proche des caractéristiques du nano-SQUID, l'application de la formule d'inductance donnée par Terman [65] donne $L \approx 3$ pH. De plus dans le cas d'un SQUID symétrique *i.e.* avec deux jonctions identiques, le courant d'écrantage se définit par [55] :

$$i = \frac{I_0}{2} [\sin(\delta_1) - \sin(\delta_2)] \quad (3.53)$$

Les courants critiques des jonctions à base de nanotube de carbone sont de l'ordre de 10^{-9} A. Finalement pour le nano-SQUID le courant d'écrantage produit un flux $Li \approx 10^{-6}\Phi_0$, qui est donc négligeable face au flux appliqué. On considérera donc par la suite que l'on a une relation directe entre le flux extérieur appliqué et le flux qui traverse la boucle du nano-SQUID.

Courant supraconducteur d'un SQUID

Le courant non dissipatif que supporte le SQUID s'écrit comme la somme des courants Josephson des deux jonctions qui le composent. En ajoutant le terme ζ qui représente la différence de phase intrinsèque d'une jonction, idéalement 0 ou π , on a la relation suivante :

$$I = I_{01} \sin(\delta_1 + \zeta_1) + I_{02} \sin(\delta_2 + \zeta_2) \quad (3.54)$$

Dans la suite, nous allons montrer que le courant critique d'un SQUID est modulé par l'application d'un flux magnétique extérieur.

3.7.2 Modulation du courant critique

Nous l'avons démontré précédemment, nous pouvons négliger l'inductance de boucle dans le cas du nano-SQUID. En combinant les équations 3.51 et 3.54, on peut réécrire le courant non dissipatif du SQUID comme suit :

$$I = I_{01} \sin(\delta_1 + \zeta_1) + I_{02} \sin\left(\delta_1 + \zeta_2 + \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0}\right) \quad (3.55)$$

Le courant critique du SQUID correspond au maximum du courant non dissipatif, ce qui implique la relation suivante :

$$\frac{\partial I}{\partial \delta_1} = I_{01} \cos(\delta_1 + \zeta_1) + I_{02} \cos\left(\delta_1 + \zeta_2 + \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0}\right) = 0 \quad (3.56)$$

Finalement en élevant au carré les équations 3.55 et 3.56 et en les ajoutant, on montre que le courant critique du SQUID s'écrit de la manière suivante :

$$I_c = \sqrt{I_{01}^2 + I_{02}^2 + 2I_{01}I_{02} \cos\left(\zeta_1 + \zeta_2 + \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0}\right)} \quad (3.57)$$

La Figure 3.37 présente l'évolution du courant critique d'un SQUID symétrique en fonction du flux dans sa boucle dans deux cas différents : le premier cas correspond à un SQUID 00 autrement dit comprenant deux jonctions 0 et le deuxième cas correspond à un SQUID 0 π qui comporte une jonction π .

Finalement on remarque sur la Figure 3.37 que le courant critique est modulé suivant une période de Φ_0 . Le courant critique maximum est égal à la somme des courants critiques des deux jonctions. Ainsi dans le cas symétrique nous avons $I_c(max) = |I_{01} + I_{02}| = 2I_0$. Le courant minimum quant à lui est nul dans le cas symétrique car il correspond à $I_c(min) = |I_{01} - I_{02}| = 0$.

Pour le SQUID 00, le courant critique est maximum à flux nul alors que pour le SQUID 0 π il est minimum. Finalement les figures d'interférences entre ces deux types de SQUID sont décalées entre elles de $\frac{\Phi_0}{2}$. On ajoutera de plus que la figure d'interférence d'un SQUID $\pi\pi$ sera décalée de Φ_0 par rapport à un SQUID 00 et sera donc identique à celle-ci.

Dans le cas où le SQUID est asymétrique : $I_{02} = \alpha I_{01}$, le courant critique sera modulé entre $I_c(max) = I_{01}(1 + \alpha)$ et $I_c(min) = I_{01}(\alpha - 1)$. La visibilité d'un SQUID asymétrique est donc diminuée par rapport à un SQUID symétrique,

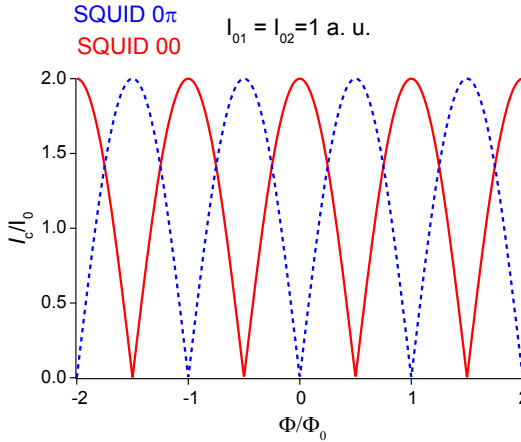


FIGURE 3.37 – **Modulation du courant critique de SQUID symétriques :** évolution du courant critique en fonction du flux. Le cas du SQUID 00 est tracé en trait plein rouge. Le cas du SQUID 0 π est tracé en pointillés bleus.

l'amplitude des modulations devient $\frac{I_c(max)}{I_c(min)} = \frac{\alpha+1}{\alpha-1}$. La Figure 3.38 présente les modulations de SQUID 0 π avec $\alpha = 0.9$ et $\alpha = 0.4$.

SQUID :

Un SQUID est une boucle supraconductrice interrompue par deux jonctions Josephson. Un tel circuit se caractérise par son extrême sensibilité au flux qui traverse sa boucle. On peut écrire le courant critique d'un SQUID comme suit :

$$I_c = \sqrt{I_{01}^2 + I_{02}^2 + 2I_{01}I_{02} \cos \left(\zeta_1 + \zeta_2 + \frac{2\pi\Phi}{\Phi_0} \right)}$$

Comme énoncé à la fin de la partie précédente, nous allons, dans le Chapitre 4, présenter des mesures effectuées sur un nano-SQUID permettant de cerner l'influence des corrélations électroniques sur l'effet Josephson dans les jonctions à base de nanotube de carbone.

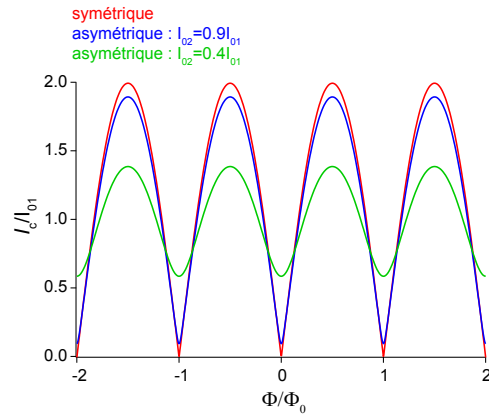


FIGURE 3.38 – **Modulation du courant critique de SQUID asymétriques** : dans un tel cas l'amplitude des modulations est diminuée. Les modulations calculées du SQUID 0π symétrique sont tracées en rouge. Les modulations pour une asymétrie $\alpha = 0.9$ sont tracées en bleu alors que celles pour une asymétrie $\alpha = 0.4$ sont en vert.

*CHAPITRE 3. BASES THÉORIQUES AUTOUR DES JONCTIONS À
NANOTUBE DE CARBONE*

Bibliographie

- [1] Kubo, R. The Fluctuation-Dissipation theorem. *Rep. Prog. Phys.* **29**, 255 (1966).
- [2] Buttiker, M., Imry, Y., Landauer, R. & Pinhas, S. Generalized many-channel conductance formula with application to small rings. *Phys. Rev. B* **31**, 6207–6215 (1985).
- [3] Bruus, H. & Flensberg, K. *Many-Body Quantum Theory in Condensed Matter Physics an Introduction* (Oxford University Press Inc., New York, 2004).
- [4] Nygård, J. Old nanotubes, new tricks. *Nature Physics* **4**, 266–267 (2008).
- [5] Martel, R., Schmidt, T., Shea, H. R., Hertel, T. & Avouris, P. Single-and multi-wall carbon nanotube field-effect transistors. *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2447 (1998).
- [6] Tans, S. J., Verschueren, A. R. & Dekker, C. Room-temperature transistor based on a single carbon nanotube. *Nature* **393**, 49–52 (1998).
- [7] Heinze, S. *et al.* Carbon nanotubes as Schottky barrier transistors. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 106801 (2002).
- [8] Chen, Z., Appenzeller, J., Knoch, J., ming Lin, Y. & Avouris, P. The role of Metal-Nanotube contact in the performance of carbon nanotube Field-Effect transistors. *Nano Letters* **5**, 1497–1502 (2005).
- [9] Javey, A., Guo, J., Wang, Q., Lundstrom, M. & Dai, H. Ballistic carbon nanotube field-effect transistors. *Nature* **424**, 654–657 (2003).
- [10] Kouwenhoven, L. *et al.* *Mesoscopic Electron Transport*, vol. E345 (1997), kulwer edn.

-
- [11] Park, H. *et al.* Nanomechanical oscillations in a single-C-60 transistor. *Nature* **407**, 57–60 (2000).
- [12] Pomonorenko, L. A. Chaotic dirac billiard in graphene quantum dots. *Science* **320** (2008).
- [13] Liang, W., Bockrath, M. & Park, H. Shell filling and exchange coupling in metallic Single-Walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.* **88** (2002).
- [14] Sapmaz, S. *et al.* Electronic excitation spectrum of metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* **71**, 153402 (2005).
- [15] Cao, J., Wang, Q. & Dai, H. Electron transport in very clean, as-grown suspended carbon nanotubes. *Nature Materials* **4**, 745–749 (2005).
- [16] Jarillo-Herrero, P., Sapmaz, S., Dekker, C., Kouwenhoven, L. P. & van der Zant, H. S. J. Electron-hole symmetry in a semiconducting carbon nano quantum dot. *Nature* **429**, 389–392 (2004).
- [17] Roch, N. *Transistors à molécule unique : des effets Kondo exotiques à la spintronique moléculaire*. Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble I (2009).
- [18] Franceschi, S. D. *et al.* Electron cotunneling in a semiconductor quantum dot. *Phys. Rev. Lett.* **86**, 878–881 (2001).
- [19] Kouwenhoven, L. & Glazman, L. Revival of the Kondo effect. *Physics World* **14**, 33–38 (2001).
- [20] Haas, W. J. D., Boer, J. D. & Berg, G. J. V. D. The electrical resistance of gold, copper and lead at low temperatures. *Physica* **1**, 1115–1124 (1934).
- [21] Kondo, J. Resistance minimum in dilute magnetic alloys. *Progress of Theoretical Physics* **32**, 37–49 (1964).
- [22] Wilson, K. G. The renormalization group : Critical phenomena and the Kondo problem. *Rev. Mod. Phys.* **47**, 773–840 (1975).
- [23] Hewson, A. C. *The Kondo problem to heavy fermions* (Cambridge, 1997), Cambridge University press edn.
- [24] Schrieffer, J. R. & Wolff, P. A. Relation between the Anderson and Kondo Hamiltonians. *Physical Review* **149**, 491–492 (1966).
- [25] Pustilnik, M. & Glazman, L. Kondo effect in quantum dots. *Journal of Physics Condensed Matter* **16**, 513–538 (2004).
- [26] Haldane, F. D. M. Scaling theory of the asymmetric Anderson model. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 416–419 (1978).

BIBLIOGRAPHIE

- [27] Cronenwett, S. M. A tunable Kondo effect in quantum dots. *Science* **281**, 540–544 (1998).
- [28] Goldhaber-Gordon, D. *et al.* Kondo effect in a single-electron transistor. *Nature* **391**, 156–159 (1998).
- [29] Nygård, J., Cobden, D. H. & Lindelof, P. E. Kondo physics in carbon nanotubes. *Nature* **408**, 342–346 (2000).
- [30] Kuemmeth, F., Ilani, S., Ralph, D. C. & McEuen, P. L. Coupling of spin and orbital motion of electrons in carbon nanotubes. *Nature* **452**, 448–452 (2008).
- [31] Goldhaber-Gordon, D. *et al.* From the Kondo regime to the mixed-valence regime in a single-electron transistor. *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5225–5228 (1998).
- [32] van der Wiel, W. G. The Kondo effect in the unitary limit. *Science* **289**, 2105–2108 (2000).
- [33] Costi, T. A. Kondo effect in a magnetic field and the magnetoresistivity of Kondo alloys. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1504–1507 (2000).
- [34] Fujii, T. & Ueda, K. Perturbative approach to the nonequilibrium Kondo effect in a quantum dot. *Phys. Rev. B* **68**, 155310 (2003).
- [35] Parks, J. *et al.* Tuning the Kondo effect with a mechanically controllable break junction. *Phys. Rev. Lett.* **99** (2007).
- [36] Delattre, T. *et al.* Noisy Kondo impurities. *Nature Physics* **5**, 208–212 (2009).
- [37] Sasaki, S., Amaha, S., Asakawa, N., Eto, M. & Tarucha, S. Enhanced Kondo effect via tuned orbital degeneracy in a spin 1/2 artificial atom. *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004).
- [38] Jarillo-Herrero, P. *et al.* Electronic transport spectroscopy of carbon nanotubes in a magnetic field. *Phys. Rev. Lett.* **94** (2005).
- [39] Jarillo-Herrero, P. *et al.* Orbital Kondo effect in carbon nanotubes. *Nature* **434**, 484–487 (2005).
- [40] Anders, F. B., Logan, D. E., Galpin, M. R. & Finkelstein, G. Zero-Bias conductance in carbon nanotube quantum dots. *Phys. Rev. Lett.* **100**, 086809 (2008).
- [41] Roch, N., Florens, S., Costi, T. A., Wernsdorfer, W. & Balestro, F. Observation of the underscreened Kondo effect in molecular transistor. *Phys. Rev. Lett.* **103**, 197202 (2009).

-
- [42] Liang, W. *et al.* Fabry-Perot interference in a nanotube electron waveguide. *Nature* **411**, 665 (2001).
- [43] Cao, J., Wang, Q., Rolandi, M. & Dai, H. Aharonov-Bohm interference and beating in Single-Walled Carbon-Nanotube interferometers. *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004).
- [44] Josephson, B. D. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Phys. Lett.* **1**, 251–253 (1962).
- [45] Anderson, P. W. & Rowell, J. M. Probable observation of the Josephson superconducting tunneling effect. *Phys. Rev. Lett.* **10**, 230–232 (1963).
- [46] Ambegaokar, V. & Baratoff, A. Tunneling between superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **10** (1963).
- [47] Anderson, P. W. & Dayem, A. H. Radio-frequency effects in superconducting thin film bridges. *Phys. Rev. Lett.* **13**, 195–197 (1964).
- [48] Aslamazov, L. G. & Larkin, A. I. Josephson effect in superconducting point contacts. *JETP Lett.* **9**, 87–91 (1969).
- [49] Usadel, K. D. Generalized diffusion equation for superconducting alloy. *Phys. Rev. Lett.* **25**, 507–509 (1970).
- [50] Kulik, I. O. & Omel'yanchuk, A. N. Contribution to the microscopic theory of the Josephson effect in superconducting bridges. *JETP Lett.* **21**, 96–97 (1975).
- [51] Kulik, I. O. & Omel'yanchuk, A. N. *Soviet Journal of Low Temperature Physics* **3**, 459 (1977).
- [52] Likharev, K. Superconducting weak links. *Rev. Mod. Phys.* **51**, 101–159 (1979).
- [53] Stewart, W. C. Current-Voltage characteristics of Josephson junctions. *Appl. Phys. Lett.* **12**, 277 (1968).
- [54] McCumber, D. E. Effect of ac impedance on dc Voltage-Current characteristics of superconductor Weak-Link junctions. *J. Appl. Phys.* **39**, 3113 (1968).
- [55] Tinkham, M. *Introduction to Superconductivity* (Dover Publication, Inc, 1996).
- [56] Grabert, H. & Devoret, M. H. *Single Charge Tunneling Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*. B (Plenum Press, 1992).

BIBLIOGRAPHIE

- [57] Martinis, J. M. & Kautz, R. L. Classical phase diffusion in small hysteretic Josephson junctions. *Phys. Rev. Lett.* **63**, 1507–1510 (1989).
- [58] Kautz, R. L. & Martinis, J. M. Noise-affected I-V curves in small hysteretic Josephson junctions. *Phys. Rev. B* **42**, 9903–9937 (1990).
- [59] Blonder, G. E., Tinkham, M. & Klapwijk, T. M. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions : Excess current, charge imbalance and supercurrent conversion. *Phys. Rev. B* **25**, 4515–4532 (1982).
- [60] Cron, R. *Les contacts atomiques : un banc d'essai pour la physique mesoscopique*. Ph.D. thesis, Paris 6 (2001).
- [61] Clarke, J. & Braginski, A. I. *The SQUID Handbook*, vol. 1 (WILEY-VCH, Weinheim).
- [62] London, F. *Superfluids* (Wiley, New York).
- [63] Doll, R. & Nabauer, M. Experimental proof of magnetic flux quantization in a superconducting ring. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 51–52 (1961).
- [64] Deaver, B. S. & Fairbank, W. M. Experimental evidence for quantized flux in superconducting cylinders. *Phys. Rev. Lett.* **7**, 43–46 (1961).
- [65] Terman, F. *Radio Engineers Handbook* (Mc Graw-Hill, London, 1950), 1st edn.

Chapitre 4

Corrélations électroniques et supraconductivité dans un nano-SQUID

4.1 Introduction

4.2 Caractérisation du nano-SQUID dans l'état normal

Afin de définir l'ensemble des tensions utilisées pour le pilotage d'un nano-SQUID, la Figure 4.1 présente un nano-SQUID polarisé en courant avec les trois tensions qui contrôlent les différentes grilles électrostatiques. Les trois axes de champ magnétique sont aussi précisés.

Une fois l'échantillon connecté dans le sionludi et la température de base 35 mK atteinte, il est nécessaire de caractériser le nano-SQUID. Dans un premier temps, c'est dans l'état normal que cette caractérisation est réalisée afin de mesurer l'effet du confinement électronique (signatures du blocage de Coulomb et de l'effet Kondo). Pour ce faire nous appliquons un champ magnétique perpendiculaire afin de rendre la bicouche Pd/Al normale. L'aluminium massif possède un champ critique ≈ 8 mT, cependant la faible épaisseur du nano-SQUID (50 nm) implique que son champ critique est plus élevé que dans le

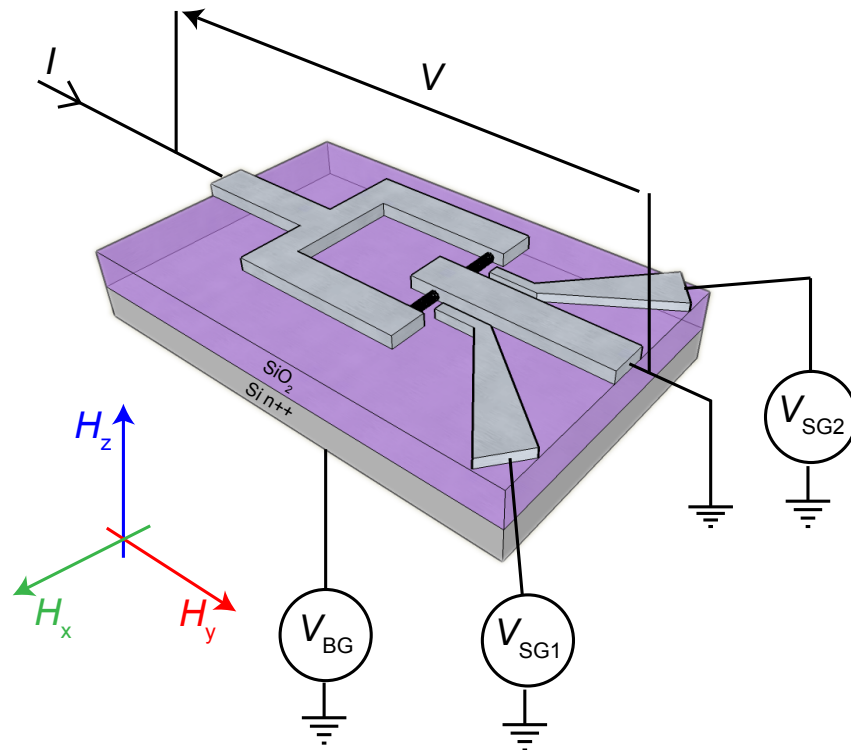


FIGURE 4.1 – **Connexion d'un nano-SQUID** : les deux tensions appliquées sur les grilles locales sont respectivement V_{SG1} et V_{SG2} . La grille arrière réalisée par le wafer de silicium/silice est soumise à la tension V_{BG} . Les trois axes de champ magnétique sont représentés par le repère en bas à gauche.

4.2. CARACTÉRISATION DU NANO-SQUID DANS L'ÉTAT NORMAL

cas massif [1], à savoir ≈ 30 mT. Finalement pour travailler dans l'état normal nous appliquons un champ magnétique $\mu_0 H_z = 75$ mT. La première caractérisation consiste alors à confirmer que le nano-SQUID présente bien deux jonctions nanotubes (J1 et J2) dont les potentiels sont effectivement variables sous l'application des tensions de grilles locales. Dans cette optique, nous mesurons la résistance différentielle à polarisation nulle avec un courant typique d'excitation de 25 pA à 36 Hz en fonction de l'une des deux grilles locales (l'autre grille locale et la grille arrière étant à la masse). De telles mesures pour les deux grilles locales sont présentées sur la Figure 4.2 :

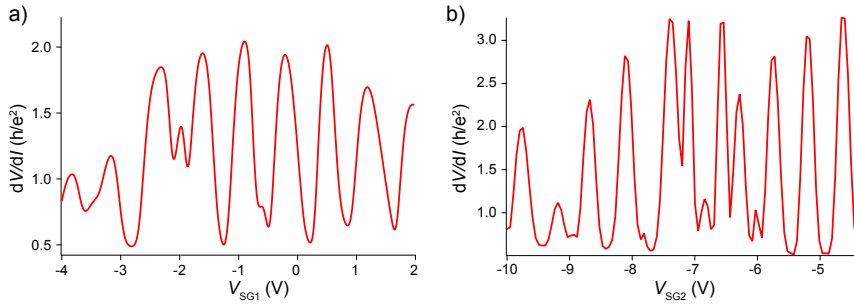


FIGURE 4.2 – **Résistance différentielle en fonction des grilles locales dans l'état normal** ($\mu_0 \mathbf{H}_z = 75$ mT) : a)-b) dV/dI en unité de h/e^2 en fonction de la tension de grille locale 1 (2 respectivement).

Les deux jonctions nanotube sont dans un régime de blocage de Coulomb. En effet l'alternance de forte et de faible résistance différentielle rend compte de l'alignement des différents $\mu(N)$ avec le potentiel des électrodes (voir Chapitre 3). De plus le couplage aux électrodes apparaît important puisque des conductances de $\frac{2e^2}{h}$ sont atteintes laissant supposer la possibilité de corrélations Kondo.

Pour finaliser la caractérisation dans l'état normal, il est nécessaire de connaître le comportement des 2 QD en parallèle. Pour ce faire, nous mesurons la résistance différentielle à polarisation nulle en fonction des deux grilles locales. Nous obtenons alors une carte qui est présentée sur la Figure 4.3.

Sur cette carte, on remarque des lignes de forte conductance (orange) qui se croisent. Les lignes horizontales sont associées aux pics de Coulomb de la jonction 1 alors que les lignes verticales sont associées à ceux de la jonction 2. Ces lignes ne sont pas parfaitement perpendiculaires, ceci provient d'un couplage capacitif entre les grilles locales de 4% *i. e.* l'application d'une tension de 1 V

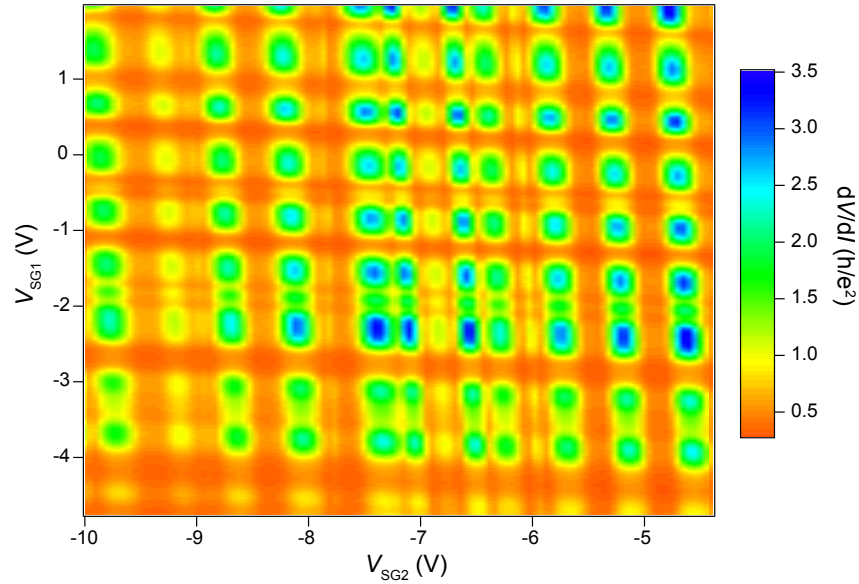


FIGURE 4.3 – **Diagramme de stabilité d'un nano-SQUID** : Résistance différentielle en fonction des deux tensions de grille locale mesurée pour un champ $\mu_0 H_z = 0.75$ mT.

sur $SG1$ implique l'équivalent d'une tension de 0.04 V sur $SG2$. De manière naïve, le nano-SQUID peut être dans trois états différents :

Les trois états du nano-SQUID

- aux croisements entre deux lignes de conduction les deux jonctions sont en résonance.
- sur une ligne de conduction, seule une des jonctions est en résonance.
- en dehors de toute ligne de conduction, les deux jonctions sont bloquées.

Ces trois états du nano-SQUID sont présentés schématiquement sur la Figure 4.4, un zoom de la Figure 4.3 étant effectué.

4.2. CARACTÉRISATION DU NANO-SQUID DANS L'ÉTAT NORMAL

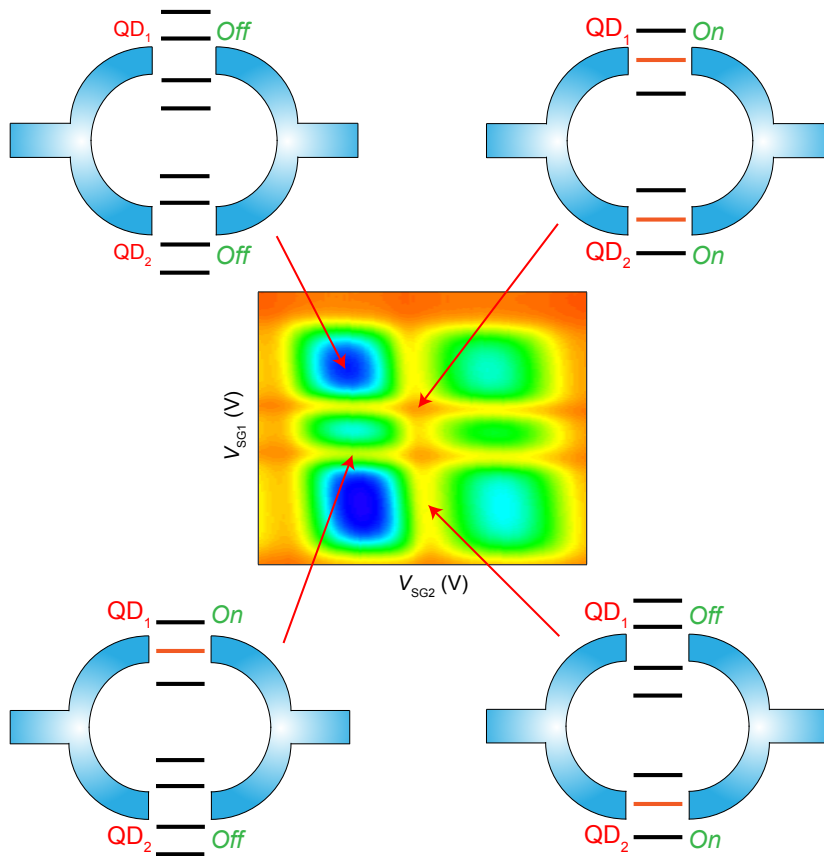


FIGURE 4.4 – États de conduction du nano-SQUID : selon les valeurs de tension sur les grilles locales, les jonctions nanotubes peuvent être placées en résonance ou hors résonance. Par conséquent la carte de la résistance différentielle en fonction des deux tensions de grilles se présente comme une sorte d'échiquier.

Comme il a été précisé précédemment, les pics de conductance de ce SQUID atteignent $2e^2/h$, ce qui traduit un couplage relativement fort entre le nanotube et les électrodes, couplage propice aux corrélations Kondo. Une question se pose alors : peut-on voir la signature de l'effet Kondo sur la Figure 4.3? L'effet Kondo se traduit par une résonance autour de la polarisation nulle dans les diamants impairs, les fameuses crêtes Kondo (*Kondo ridges*) (voir partie 3.4.2). Les crêtes relient deux pics de conductance entre eux dans les diamants impairs, ainsi la signature attendue pour un nano-SQUID serait de larges zones de conduction dans la carte de R_d . La Figure 4.5 met en évidence les *Kondo ridges* sur un zoom de la Figure 4.3.

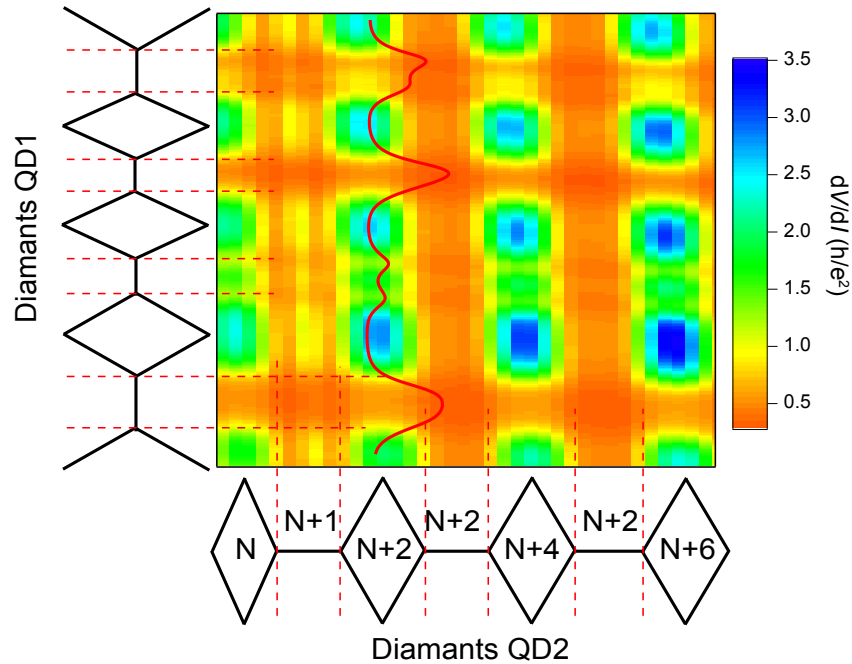


FIGURE 4.5 – **Signatures d'effet Kondo** : les schémas des diagrammes de stabilité associés aux deux jonctions sont juxtaposés à la carte de résistance différentielle. Les séquences de diamants pair/impair sont ainsi facilement identifiables. Une coupe à V_{SG2} constante est superposée à la carte (en rouge).

Finalement cette première caractérisation dans l'état normal, permet de déterminer que le nano-SQUID est constitué de deux jonctions nanotubes en parallèle. Il est de plus possible grâce aux signatures de l'effet Kondo de déterminer les séquences de diamants pair/impair pour les deux jonctions, et donc de connaître l'état de charge des jonctions pour un couple (V_{SG1}, V_{SG2}) donné.

4.3 Premières signatures de la supraconductivité : le cotunneling des quasi-particules

Maintenant que le comportement du nano-SQUID dans l'état normal est caractérisé grâce aux mesures en fonction des grilles locales sous champ magnétique, il est nécessaire d'évaluer l'influence de la supraconductivité des électrodes. Il a été montré que le transport électronique dans les nano-structures est grandement affecté par la présence d'électrodes supraconductrices [2, 3, 4]. Dans un tel cas les électrodes présentent une densité d'état BCS (voir Figure 3.28), qui on le rappelle est nulle pour des énergies telles que $|E| < |\Delta|$. Le schéma en potentiel d'une jonction nanotube devient alors celui de la Figure 4.6 :

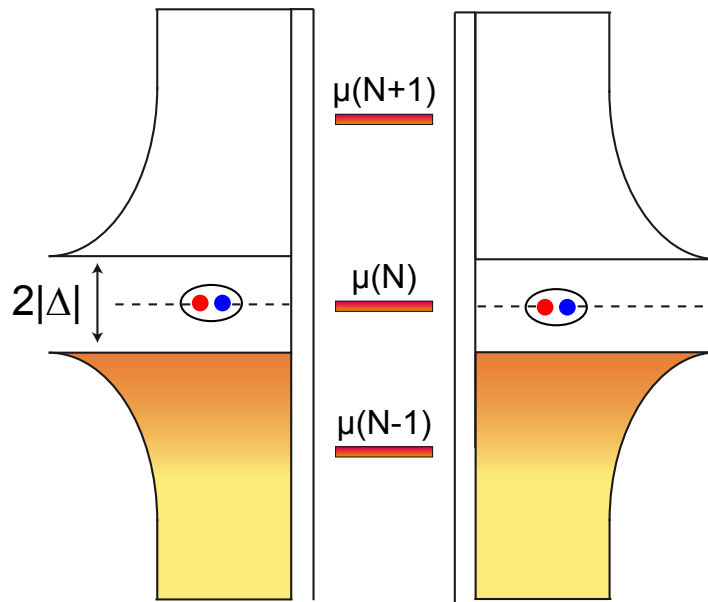
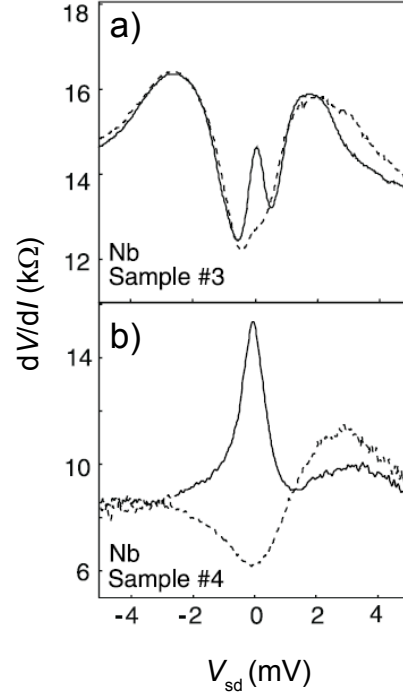


FIGURE 4.6 – Schéma des potentiels d'un nanotube connecté à deux électrodes BCS : les deux électrodes présentent une densité d'état BCS, il n'y a donc pas d'états fermioniques autour du niveau de Fermi des électrodes pour des énergies telles que $|E| < |\Delta|$.

Les premiers travaux sur des échantillons nanotubes+supraconducteurs ont été publiés en 1999 [5, 6]. Morpurgo *et al.* [5] ont travaillé sur plusieurs nanotubes connectés en parallèle par des électrodes constituées d'un bi-couche de Nb/Au. La résistance différentielle de leur dispositif, en fonction de la tension de polarisation pour différentes températures et différentes tensions de grille

arrière est présentée sur la Figure 4.7.

FIGURE 4.7 – **Nanotubes connectés par des électrodes Nb/Au :** a) La résistance différentielle dV/dI est tracée en fonction de la tension de polarisation V_{sd} pour des températures de 4.2 K (pointillés) et 2 K. Une augmentation de la résistance différentielle à 2 K est observable autour de $V_{sd} = 0$ mV. b) dV/dI versus V_{sd} pour 2 tensions de grille différentes à 40 mK : $V_{BG} = -40$ V et $V_{BG} = -38$ V (pointillés). Le comportement de R_d autour de la polarisation nulle est dépendant de la tension de grille arrière. Cette diminution de la conductance autour de $V_{sd} = 0$ mV pourrait être associée à la densité d'état nulle autour du niveau de Fermi des électrodes supraconductrices. Extrait de [5].



L'interprétation exacte de ces mesures n'est pas réellement possible du fait de la complexité du dispositif (plusieurs nanotubes en parallèle). Cependant les variations de R_d observées autour de la polarisation nulle en fonction de la température indiquent que la transition des électrodes dans leur état supraconducteur influence la conduction dans les nanotubes. De la même manière, la sensibilité de R_d à la tension de grille arrière pour $T = 40$ mK tend à montrer que l'influence de la supraconductivité des électrodes peut être modulée électrostatiquement. On notera tout de même que la diminution de la conductance autour de $V_{sd} = 0$ mV pourrait être associée à la densité d'états nulle autour de E_F des électrodes.

En 2002, l'article de Buitelaar *et al.* présente les premières mesures d'une boîte quantique nanotube couplée à deux supraconducteurs. Pour cela, un nanotube multi-parois a été connecté entre deux électrodes Au/Al [7] et le diagramme de stabilité a été mesuré dans l'état normal et dans l'état supraconducteur (voir Figure 4.8).

4.3. PREMIÈRES SIGNATURES DE LA SUPRACONDUCTIVITÉ : LE COTUNNELING DES QUASI-PARTICULES

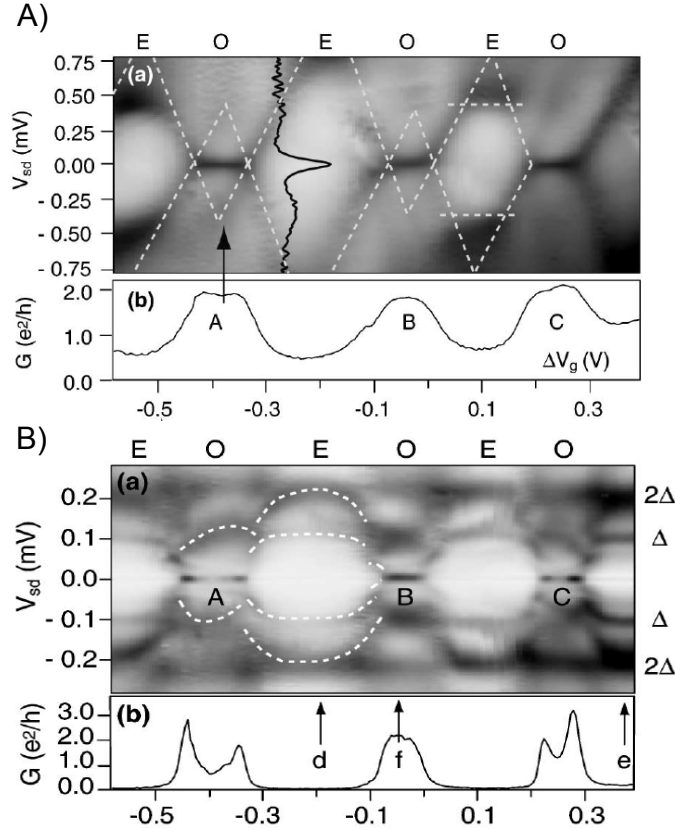


FIGURE 4.8 – Diagramme de stabilité dans l'état normal et dans l'état supraconducteur : A-a) Conductance différentielle en niveaux de gris en fonction de la tension de polarisation et la tension de grille pour un champ magnétique supérieur aux champ critique de l'aluminium. A-b) Conductance en fonction de la grille arrière pour une polarisation nulle sous champ magnétique. B-a)-b) Similaire à A-a) et A-b) respectivement mais sous champ magnétique nul, les électrodes sont alors supraconductrices.

Le diagramme de stabilité dans l'état normal (Figure 4.8A-a)) correspond effectivement à une boîte quantique nanotube dans le régime de blocage de Coulomb. De plus les anomalies à polarisation nulle indiquent la présence d'effet Kondo dans les diamants impairs. La conductance *versus* la grille arrière de la Figure 4.8A-b) confirme la présence de *Kondo ridges* associés à des conductances proches de $2e^2/h$. La jonction mesurée est donc dans un régime de couplage intermédiaire, laissant supposer une sensibilité à la supraconductivité des

électrodes. Le diagramme de stabilité avec les électrodes supraconductrices ainsi que la conductance en fonction de la grille arrière sont présentés sur la Figure 4.8B-a) et b). La gamme de tension de polarisation est réduite : $\pm 250 \mu\text{V}$. La Figure 4.8B-b) montre un changement drastique des *Kondo ridges*. Nous étudierons plus en détails cet effet dans la suite de ce chapitre. En se focalisant sur le diagramme de stabilité, on remarque la présence de lignes horizontales de forte conduction à $V_{sd} = \pm 0.2 \text{ mV}$. Ces lignes peuvent être associées au cotunneling élastique des quasi-particules BCS. Pour $|E| < |\Delta|$ il n'y a pas de quasi-particules dans les électrodes ce qui explique que ce cotunneling n'est possible qu'à partir d'une certaine tension de polarisation. La Figure 4.9 présente ce processus de cotunneling.

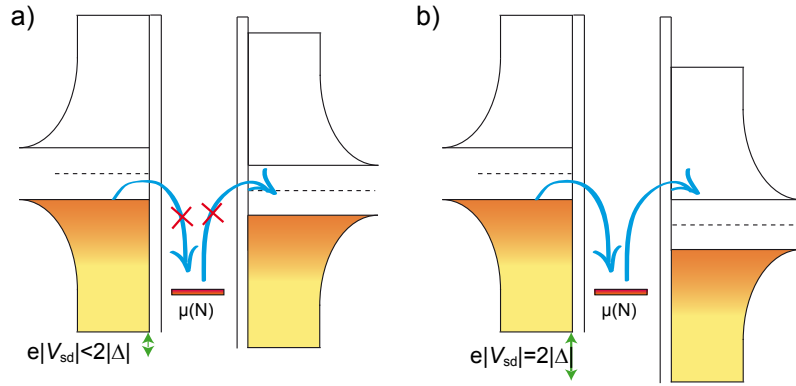


FIGURE 4.9 – **Cotunneling des quasi-particules BCS** : a) pour $e|V_{sd}| < 2|\Delta|$ il n'y a pas de densité d'états accessibles, le cotunneling est donc bloqué. b) pour $e|V_{sd}| \geq 2|\Delta|$ des états sont accessibles, le processus de cotunneling est alors possible.

Le tunneling à polarisation finie des quasi-particules avait déjà été mis en évidence dans des jonctions basées sur des particules d'Al par Ralph *et al.* en 1995 [3]. Finalement à partir de ces lignes de cotunneling il est possible de connaître la valeur du gap supraconducteur aux interfaces nanotube/électrode en écrivant :

$$e\Delta V_{sd} = 4|\Delta| \quad (4.1)$$

Pour l'échantillon présenté par Buitelaar *et al.* $2|\Delta| \approx 0.2 \text{ meV}$, ce qui est plus faible que la valeur du gap supraconducteur attendu pour l'aluminium, à

4.3. PREMIÈRES SIGNATURES DE LA SUPRACONDUCTIVITÉ : LE COTUNNELING DES QUASI-PARTICULES

savoir 0.36 meV. Cette diminution du gap est vraisemblablement due à la couche d'Al permettant le bon contact au nanotube mais qui n'est pas supraconductrice de manière intrinsèque. La Figure 4.10 présente une mesure de Jørgensen *et al.* obtenue sur une jonction nanotube, où les lignes de cotunneling à $\pm 2|\Delta|/e$ sont visibles sur plusieurs diamants de Coulomb [8].

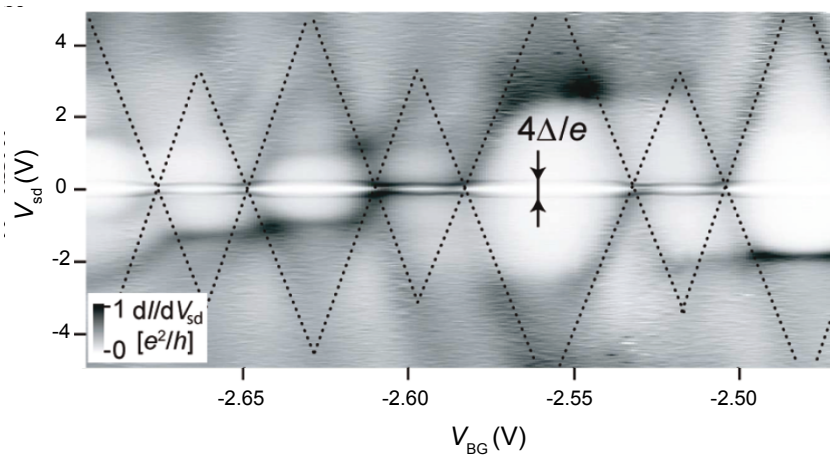
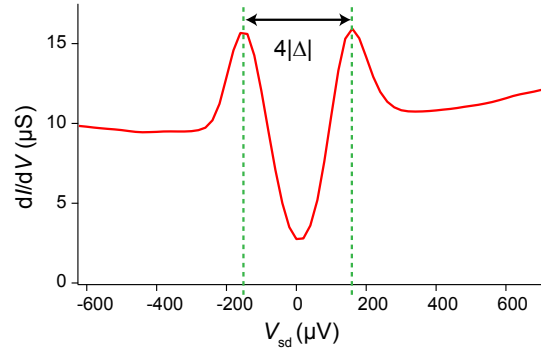


FIGURE 4.10 – **Cotunneling des quasi-particules sur un diagramme de Coulomb** : Conductance différentielle en fonction de la tension de polarisation et la tension de grille arrière d'une jonction nanotube. Sept diamants de Coulomb sont visibles. Le cotunneling des quasi-particules BCS apparaît à travers le diagramme comme deux lignes horizontales à $\pm 2|\Delta|/e$. Mesure extraite de [8].

Finalement une mesure en dehors de toute résonance (jonction 1 et 2 *off*) de la conductance différentielle du nano-SQUID en fonction de la tension de polarisation est présentée sur la Figure 4.11 à champ nul. Les pics de conductance associés au cotunneling des quasi-particules indiquent que $4|\Delta| \approx 320 \mu\text{eV}$. Ce qui correspond à une température critique $T_c = |\Delta|/(1.764k_B) \approx 525 \text{ mK}$ [1] plus faible que la température de l'aluminium massif ($T_c = 1.1 \text{ K}$). Dans notre cas, la diminution de la température critique est associée à la présence de la couche de palladium, le palladium n'étant pas supraconducteur.

Finalement la mesure du diagramme de stabilité permet de rendre compte de la supraconductivité des électrodes, et de déterminer le gap supraconducteur de celles-ci.

FIGURE 4.11 – **Signature du cotunneling des quasi-particules dans le nano-SQUID** : dI/dV en fonction de V_{sd} , la présence d'électrodes supraconductrices se traduit par la diminution de la conductance pour $|V_{sd}| < 2|\Delta|$. On notera que la conductance dans le gap n'est pas bien résolue, ce qui provient d'une détection synchrone trop rapide.



4.4 Courant supraconducteur dans le cas résonnant

La première mesure d'un courant supraconducteur s'écoulant à travers un nanotube unique a été réalisée par Kasumov *et al.* en 1999 [6]. Cependant l'extraordinaire intensité du courant supraconducteur mesuré (≈ 100 nA) n'est pas en accord avec les intensités mesurées à l'heure actuelle dans la communauté (\approx qq 1 nA). Nous nous focaliserons donc sur les mesures de Jarillo-Herrero *et al.* publiées en 2006 [9] pour décrire les jonctions Josephson à CNT dans le cas résonnant ($U \ll |\Delta|$ et $\Gamma > |\Delta|$). La Figure 4.12 est un graphique représentant la tension aux bornes de la jonction nanotube en fonction du courant appliqué pour différentes tensions de grille : on remarque que l'intensité maximale du courant sans tension peut varier. Extrait de [9].

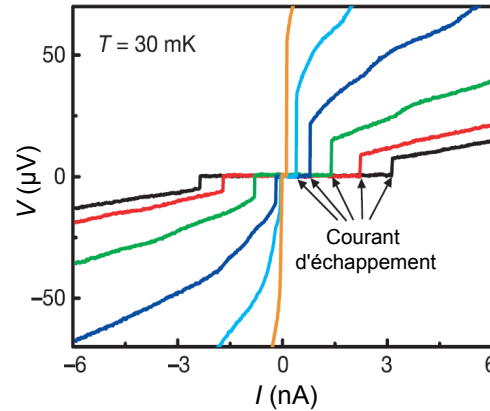


FIGURE 4.12 – **Caractéristique $V(I)$ d'une jonction nanotube supraconductrice pour différentes tensions de grille** : on remarque que l'intensité maximale du courant sans tension peut varier. Extrait de [9].

De cette mesure, on déduit qu'une jonction nanotube peut supporter un cou-

rant sans tension *i. e.* un courant supraconducteur. L'intensité maximale de ce courant peut être modifiée de quelques pico-Ampères à quelques nano-Ampères par l'application d'une tension de grille. De plus on notera que la transition entre l'état supraconducteur et l'état résistif est abrupte, par conséquent la jonction nanotube apparaît dans ce cas sous-amortie *i. e.* la moindre fluctuation peut faire transiter la jonction. Le courant d'échappement I_{SW} est alors inférieur au courant critique de la jonction.

4.4.1 Evolution du courant supraconducteur avec la tension de grille dans le cas résonant

La jonction mesurée par Jarillo-Herrero est en couplage fort avec les électrodes ($U \ll |\Delta|$ et $\Gamma \gg |\Delta|$) : son énergie de charge est négligeable et la conductance en fonction de la grille montre une signature d'oscillations Fabry-Pérot. Il est donc possible de considérer le nanotube comme étant un seul niveau électronique en résonance entre deux électrodes. Ce qui permet d'écrire la conductance dans l'état normal comme suit :

$$G_N = (4e^2/h)T_{\text{BW}} \quad (4.2)$$

avec T_{BW} la probabilité de Breit-Wigner qui s'écrit sous la forme :

$$T_{\text{BW}} = \frac{\Gamma_1 \Gamma_2}{(\epsilon/h)^2 + \Gamma^2/4} \quad (4.3)$$

Γ_1 et Γ_2 étant les couplages tunnel aux deux électrodes ($\Gamma = \Gamma_1 + \Gamma_2$).

Beenakker et van Houten ont étudié le courant critique associé à un tel système pour le cas d'une large résonance ($\hbar\Gamma \gg |\Delta|$) [10] et ont montré que le courant critique suit la relation suivante :

$$I_0 = I_{c0} \left[1 - (1 - T_{\text{BW}})^{1/2} \right] \quad (4.4)$$

avec $I_{c0} = 2e|\Delta|/\hbar$. Pour la jonction nanotube présentée par Jarillo-Herrero *et al.* les équations 4.3 et 4.4 permettent l'ajustement des comportements du courant d'échappement et de la conductance dans l'état normal en fonction de la tension de grille arrière (voir Figure 4.13).

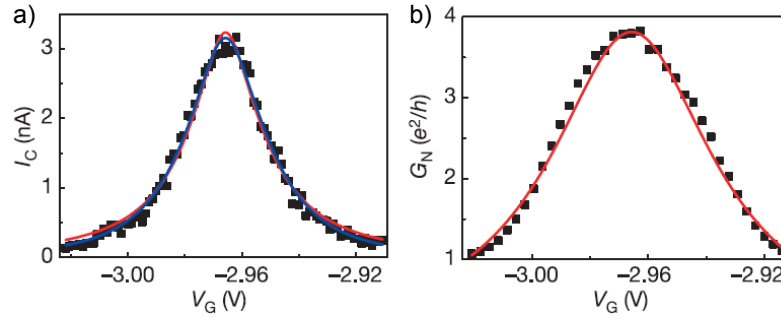


FIGURE 4.13 – Ajustements de I_c et G_N en fonction de la grille arrière : a) ajustement du courant d'échappement en fonction de la grille suivant l'équation 4.4. b) ajustement de la conductance dans l'état normal en fonction de la grille suivant l'équation 4.2. Extrait de [9].

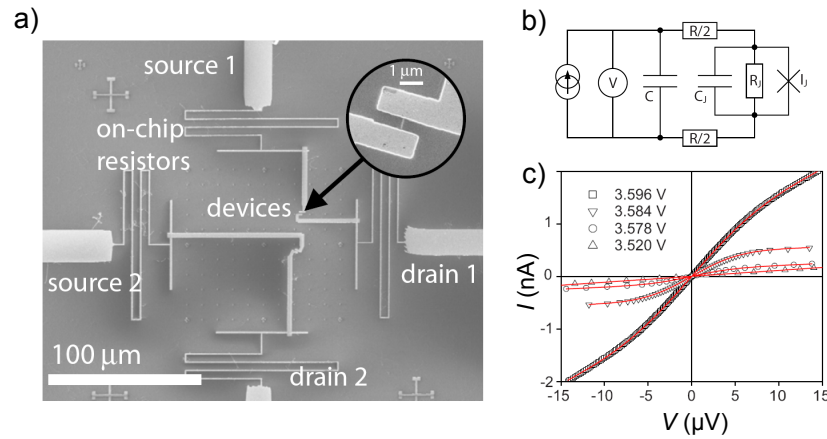


FIGURE 4.14 – Contrôle de l'environnement électromagnétique : a) Micrographie MEB. b) Schéma électrique équivalent de la jonction nanotube et de son environnement. c) Caractéristiques $I(V)$ à différentes grilles avec l'ajustement RCSJ étendu (prenant en compte l'environnement) en rouge. Extrait de [11].

4.4.2 Une intensité curieusement faible

Même si le comportement du courant supraconducteur en fonction de la grille suit l'équation 4.4, l'intensité du courant supraconducteur n'est absolument pas en accord avec la prédiction de Beenakker et van Houten. En effet avec les couplages tunnel de la jonction nanotube considérée, le courant critique devrait être à la résonance $I_{c0} = 47$ nA. Expérimentalement le courant d'échappement maximum mesuré est $I_{SW} = 3.15$ nA. Il y a donc un facteur 10 entre la prédiction théorique et les mesures expérimentales.

La dynamique de phase (qui détermine $V(I)$ et donc le courant d'échappement) d'une jonction Josephson dépend fortement de l'environnement électromagnétique de celle-ci. En suivant cette idée, plusieurs groupes ont défini l'environnement électromagnétique autour d'une jonction nanotube en s'inspirant des travaux de thèse de P. Joyez [12, 13] sur les transistors à paires de Cooper afin de contrôler les fluctuations de phase [8, 11]. Les jonctions obtenues sont amorties, rendant possible un ajustement théorique de $V(I)$ via un modèle RCSJ étendu. Cependant les courants critiques obtenus sont toujours de l'ordre du nA et donc en désaccord avec les prévisions théoriques actuelles (voir Figure 4.14).

4.4.3 Corrélations $I_c G_N$ dans le cas résonant

Pour les jonction SNS courtes et diffusives il a été montré que le produit $I_c R_N$ est constant et vaut $\approx |\Delta|/e$ [1]. Du fait de la faible intensité mesurée, cette égalité n'est pas assurée dans le cas de la jonction nanotube. Cependant, à partir des équations 4.3 et 4.4, il est possible d'écrire le courant critique en fonction de la conductance dans l'état normal comme suit :

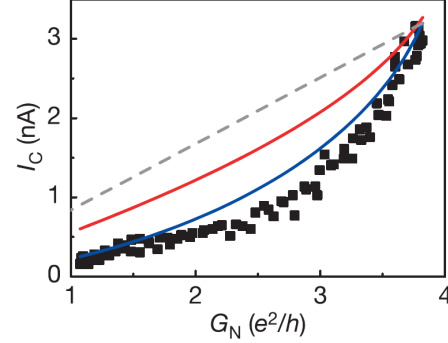
$$I_0 = I_{c0} \left[1 - \left(1 - \frac{G_N}{4} \right)^{1/2} \right] \quad (4.5)$$

Si l'on tient compte du sous-amortissement de la jonction, l'évolution du courant d'échappement en fonction de la conductance dans l'état normal s'écrira [13] :

$$I_0 = I_{c0} \left[1 - \left(1 - \frac{G_N}{4} \right)^{1/2} \right]^{3/2} \quad (4.6)$$

La Figure 4.15 présente les résultats expérimentaux de Jarillo-Herrero *et al.*, ainsi que les deux ajustements aux équations 4.5 en rouge et 4.6 en bleu. Le

FIGURE 4.15 – **Corrélations $I_c G_N$** : Le cas pour une valeur constante (égale au produit à résonance) est tracé en pointillé. L’ajustement en rouge provient de l’équation 4.5. L’ajustement en bleu suit l’équation 4.6. Extrait de [9].



cas $I_c G_N = \text{constante}$ est en pointillés.

La jonction Josephson à boîte quantique diffère d’une jonction courte SNS dans le sens où elle ne présente qu’un seul état électronique (et non pas un continuum) en résonance avec deux électrodes supraconductrices. La Figure 4.15 montre qu’il est possible d’appréhender qualitativement l’évolution de I_c , G_N et leur corrélations à partir des travaux de Beenakker et van Houten basés sur la probabilité de transmission de Breit-Wigner. Cependant des déviations subsistent, associées sans doute à la répulsion Coulombienne. Du fait du très fort couplage, la jonction nanotube étudiée par Jarillo-Herrero *et al.* possède une énergie de charge faible et ne permet pas d’étudier l’influence d’une répulsion sur site ou même de corrélations Kondo. Les mesures dans l’état normal du nano-SQUID présentées en début de ce chapitre ont montré que les deux jonctions nanotube n’étaient pas en régime Fabry-Pérot. Cet échantillon apparaît donc propice à l’étude des influences combinées de la supraconductivité et des corrélations électroniques sur le courant Josephson.

4.5 Courant supraconducteur à travers une boîte quantique $S = 1/2$

4.5.1 Définition des états de charge du nano-SQUID

Afin d’appréhender l’influence des interactions Coulombiennes sur le courant non dissipatif susceptible de traverser le nano-SQUID, nous nous focalisons sur la zone de fonctionnement du nano-SQUID présentée sur la Figure 4.16. Avec l’analyse des séquences de diamants pour les deux jonctions du SQUID, il est possible de déterminer l’état de charge de chaque jonction pour un couple

4.5. COURANT SUPRACONDUCTEUR À TRAVERS UNE BOÎTE QUANTIQUE $S = 1/2$

(V_{SG1}, V_{SG2}) donné. On indiquera (e) pour un état de charge pair (*even*) et (o) pour un état de charge impair (*odd*). Ainsi sur le diagramme pour une zone où les deux jonctions possèdent un nombre de charges pair, on indiquera e/e. La parité des deux jonctions est indiquée sur la Figure 4.16.

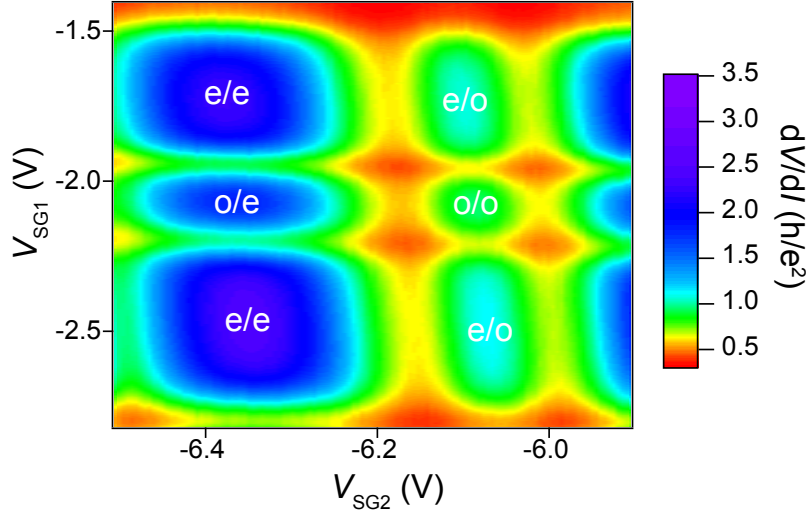


FIGURE 4.16 – **Zoom dans le diagramme de stabilité** : Résistance différentielle dV/dI (h/e^2) en fonction de (V_{SG1}, V_{SG2}) . L'échelle de couleur choisie n'est pas linéaire afin de donner du contraste entre les différentes zones de conduction.

La jonction 1 possède pour $-2.2 \leq V_{SG1} \leq -1.95$ V un nombre impair de charges. La conductance associée à cet état de charge vaut $\approx 0.5 e^2/h$. Les corrélations Kondo sont donc très faibles pour J1, le singulet Kondo n'est donc pas formé et par conséquent le nanotube peut être considéré comme une impureté $S = 1/2$.

4.5.2 Corrélations $I_c G_N$ dans le nano-SQUID

La Figure 4.17b) présente une carte couleur du courant d'échappement du nano-SQUID en fonction des deux tensions de grille locale pour un zoom de la Figure 4.16 présenté sur la Figure 4.17a). I_{SW} est extrait des caractéristiques $V(I)$ par l'intermédiaire du filtre numérique présenté dans la partie 2.2.4.

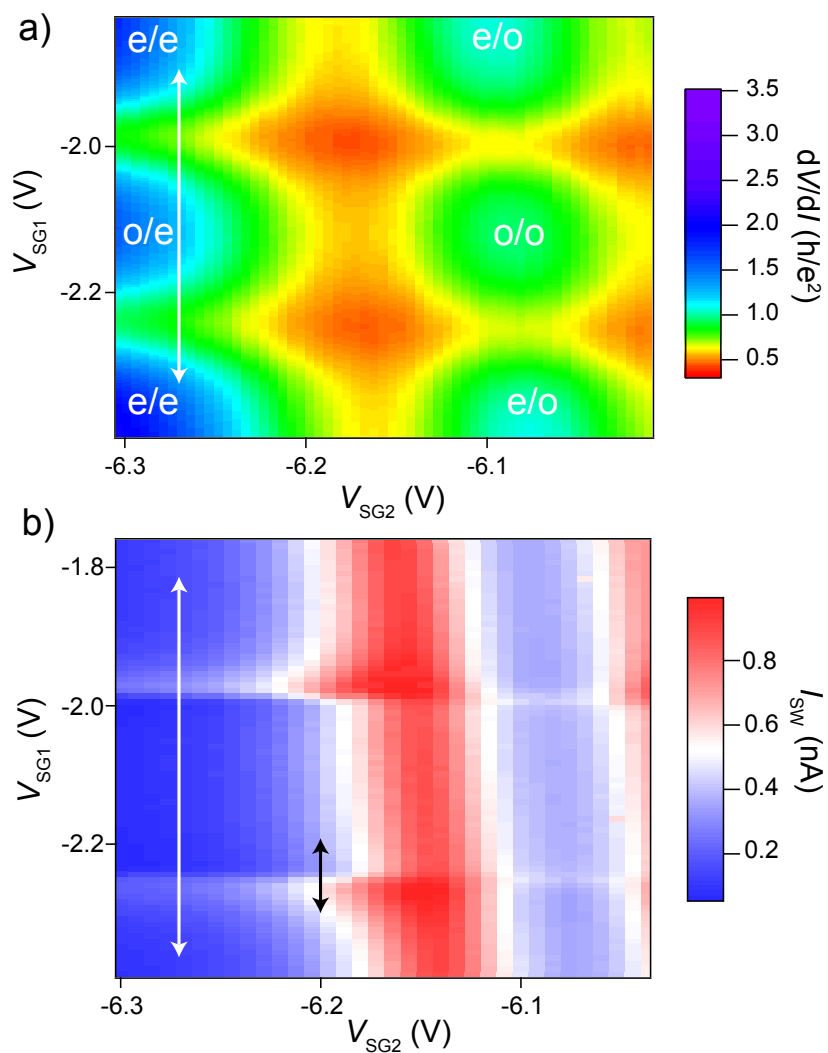


FIGURE 4.17 – Carte du courant d'échappement : a) Zoom de la Figure 4.16. b) I_{SW} déterminé à partir des caractéristiques $V(I)$ en chaque point (V_{SG1}, V_{SG2}) .

4.5. COURANT SUPRACONDUCTEUR À TRAVERS UNE BOÎTE QUANTIQUE $S = 1/2$

Pour une tension de grille V_{SG2} fixée, il est possible de déterminer le courant d'échappement de J1 (I_{SW1}) en soustrayant au courant d'échappement du SQUID la valeur de I_{SW} lorsque J1 est hors résonance ($I_{SW} \approx I_{SW2}$ puisque J1 contribue alors de manière négligeable au courant d'échappement). Finalement il est possible d'extraire le courant d'échappement de J1 en fonction de V_{SG1} . Nous avons réalisé la même procédure dans l'état normal pour extraire la résistance différentielle réduite. La Figure 4.18a) présente sur un même graphique l'évolution de la résistance différentielle réduite et la valeur absolue du courant d'échappement de J1 en fonction de la tension sur SG1 à $V_{SG2} = -6.28$ V (double flèche blanche sur la Figure 4.17). On remarque que le courant d'échappement de J1 subit une chute abrupte vers des valeurs négatives lorsque J1 rentre dans la zone de charge impaire. Nous reviendrons sur ces valeurs négatives dans le paragraphe suivant. Afin d'étudier les corrélations $I_c G_N$, nous avons considéré trois cas qui correspondent aux couleurs de la courbe I_{SW1} de la Figure 4.18a) :

1. en orange pour J1 possédant un nombre de charges pair
2. en vert pour la chute d'intensité de courant d'échappement
3. en noir pour J1 possédant un nombre de charges impair

La Figure 4.18b) présente finalement $|I_{SW1}|$ en fonction de la conductance réduite dans l'état normal. L'ajustement à l'équation 4.5 est en rouge alors que l'ajustement à l'équation 4.6 est en bleu.

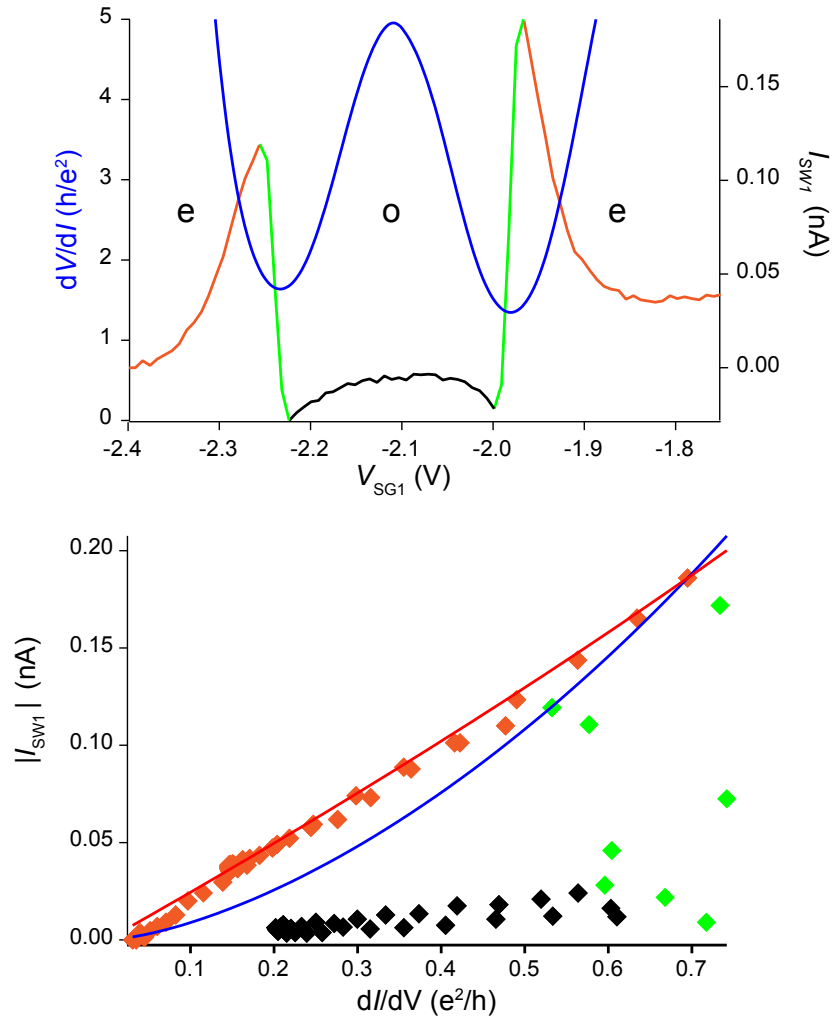


FIGURE 4.18 – **Corrélations $I_c G_N$** : a) Evolution de dV/dI et I_{SW1} en fonction de la grille locale SG1 pour $V_{SG2} = -6.28$ V. La parité du nombre de charges est indiquée par (e) et (o). b) $|I_{SW1}|$ en fonction de dI/dV . La couleur des points correspond aux différentes couleurs de $I_{SW1} = f(V_{SG1})$ de a). L'ajustement à l'équation 4.5 (4.6) est en rouge (bleu).

4.5. COURANT SUPRACONDUCTEUR À TRAVERS UNE BOÎTE QUANTIQUE $S = 1/2$

Lorsque J1 possède un nombre pair de charges (orange), on remarque que les données expérimentales suivent l'ajustement à l'équation 4.5 (rouge) plutôt que l'ajustement tenant compte du sous-amortissement de la jonction (bleu). Ce résultat est en contradiction avec les mesures de Jarillo-Herrero *et al.*. Il est difficile de déterminer l'origine de cette contradiction, cependant la différence entre les systèmes de filtrages des deux expériences pourrait en être l'origine. De plus on pourra penser que la dynamique de phase à haute fréquence sera différente entre une jonction simple et un nano-SQUID, impliquant des comportements du courant d'échappement différents.¹

Cependant lorsque J1 possède un nombre de charges impair (noir), le comportement du courant d'échappement (en valeur absolue) de J1 s'apparente plutôt à l'ajustement selon l'équation 4.6. Finalement, en plus d'un changement de signe, le courant d'échappement de J1 change de comportement en fonction de la conductance entre un nombre d'occupation pair et un nombre d'occupation impair sans fortes corrélations Kondo. Il est difficile d'appréhender l'origine exacte de ce comportement. On peut cependant imaginer quelques pistes comme par exemple : une variation brutale de la résistance associée au passage des quasiparticules, changeant ainsi le facteur de qualité du nano-SQUID ou un effet de la forte asymétrie du SQUID lorsque I_{SW1} est très faible.

4.5.3 Renversement du courant supraconducteur

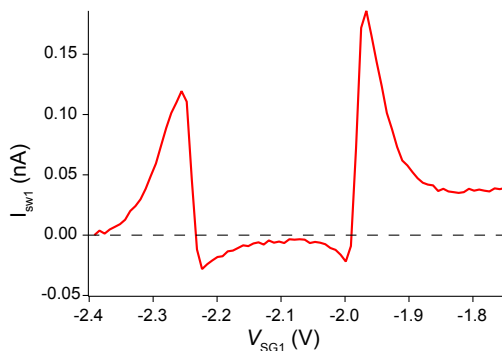


FIGURE 4.19 – **Courant d'échappement de J1 :** I_{SW1} versus V_{SG1} pour $V_{SG2} = -6.28$ V. I_{SW1} subit une transition vers des valeurs négatives dans l'état de charge impair de J1.

I_{SW1} subit une transition brutale vers des valeurs négatives dans l'état de charge impair de J1 *i. e.* le nanotube possède un spin $S = 1/2$. Ce renversement du courant critique dans les jonctions Josephson à base de boîte quantique a été

1. Pour répondre à cette question, il faudrait analyser les corrélations $I_c G_N$ d'une jonction simple mesurée dans les mêmes conditions de filtrage que le nano-SQUID.

observé pour la première fois par van Dam *et al.* en 2006 sur des jonctions dont le lien faible est réalisé par des nanofils de InAS [14]. Dans le régime de blocage de Coulomb la double occupation du QD n'est pas possible, il en résulte que le passage résonant de paires de Cooper est largement supprimé [15]. En terme d'événement tunnel le courant non dissipatif provient alors de cotunneling de paires de Cooper [16, 15, 17, 18, 19]. Pour chaque processus de cotunneling, quatre événements tunnel sont mis en jeu. Il existe a priori $4! = 24$ processus de cotunneling, dépendant de la séquence des événements tunnel. Certaines séquences réordonnent les spins de la paire de Cooper transférée (voir Figure 4.20), ce qui change le signe du singulet paire de Cooper (d'où le nom de jonction- π) :

$$\frac{(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)}{\sqrt{2}} \Rightarrow e^{i\pi} \frac{(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)}{\sqrt{2}} \quad (4.7)$$

Ces cotunneling particuliers ont une contribution négative au courant supraconducteur (voir Annexe E).

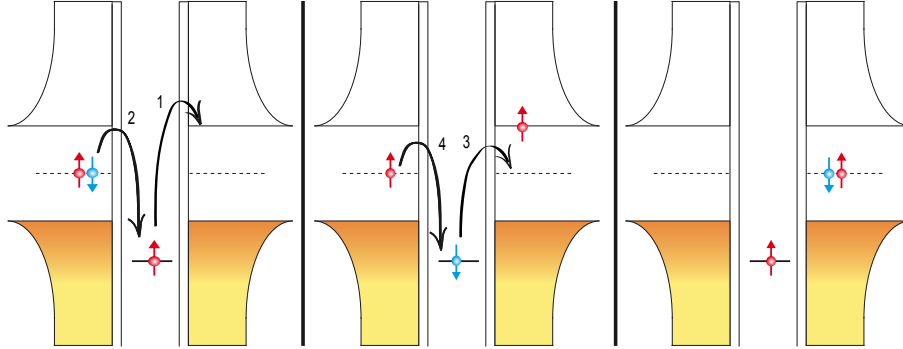


FIGURE 4.20 – **Cotunneling d'une paire de Cooper avec le QD simplement occupé**

Van Dam *et al.* ont finalement montré que lorsque une jonction possède un nombre impair d'électrons, seuls les cotunneling à contribution négative participent au courant non dissipatif impliquant un courant d'échappement I_{SW1} négatif dans notre cas (voir Figure 4.19). La jonction 1 réalise ainsi une jonction Josephson- π [20, 21, 22].

Le caractère- π a déjà été étudié dans des jonctions Josephson basées sur des supraconducteurs haut T_c [21], sur des métaux ferromagnétiques [20, 23] ou encore sur des métaux normaux hors équilibre [22]. Dans le cas des jonctions QD, c'est le blocage de Coulomb qui induit le caractère π .

4.5.4 Modulation du nano-SQUID et transition $0-\pi$

La démonstration du caractère π d'une jonction nanotube a été obtenue dans le premier nano-SQUID réalisé par mon prédécesseur J-P. Cleuziou en 2006 [24]. Il a montré que suivant l'état de charge des deux jonctions Josephson du nano-SQUID, les modulations du courant d'échappement se décalent de $\phi_0/2$ traduisant la présence de jonction- π (voir partie 3.7).

Précédemment, la spécificité du nano-SQUID a permis de montrer que J1 subit une transition $0-\pi$ dans le sens où I_{SW1} devient négatif à champ nul lorsque la jonction est π . Cependant il aussi est possible de mettre à jour cette transition comme Cleuziou l'a montré en utilisant les modulations en champ magnétique de I_{SW} . La Figure 4.21 présente une carte couleur de I_{SW} en fonction de V_{SG1} (double flèche noire de la Figure 4.17b)) et $\mu_0 H_z$ pour $V_{SG2} = -6.2$ V.

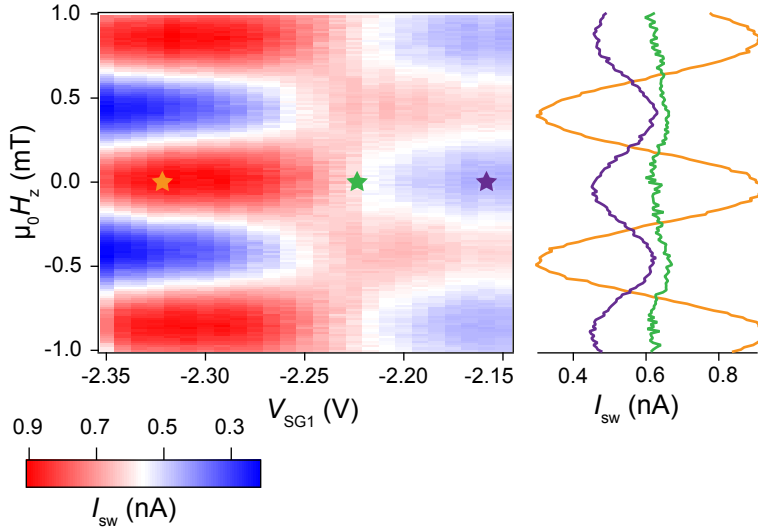


FIGURE 4.21 – **Modulations de I_{SW} à la transition $0-\pi$:** I_{SW} versus (V_{SG1} , $\mu_0 H_z$) pour une tension de grille 2 fixée à -6.2 V. Les modulations passent de celles d'un SQUID-00 pour $V_{SG1} < -2.275$ V (orange) à celles d'un SQUID- 0π pour $V_{SG1} > -2.275$ V (violet).

Comme démontré au chapitre précédent 3.7, les modulations d'un SQUID- 0π sont décalées d'un demi quantum de flux des modulations d'un SQUID-00. Le courant critique est donc minimal à champ nul pour un SQUID- 0π . La Figure 4.21 démontre que suivant la tension de grille 1, le nano-SQUID passe continûment d'un SQUID-00 pour $V_{SG1} < -2.235$ V à un SQUID- 0π pour

$V_{SG1} > -2.235$ V ce qui implique que J1 subit effectivement une transition $0-\pi$. Proche de la transition, I_{SW1} est très faible ce qui explique la perte de visibilité des modulations au fur et à mesure que l'on approche de la transition.

Finalement les interactions Coulombiennes dans le nanotube, qui permettent le blocage de Coulomb, induisent une transition $0-\pi$ pour une jonction Josephson CNT. La transition a lieu lorsque le nanotube possède un nombre impair de charges non écrantées par l'effet Kondo *i. e.* $S = 1/2$ qui empêche le passage résonant des paires de Cooper et induit un minimum d'énergie de la jonction pour $\delta = \pi$. Cependant comme montré expérimentalement par les mesures de Cleuziou *et al.* et de Jorgensen *et al.* [8] la transition $0-\pi$ peut avoir lieu bien à l'intérieur des diamants impairs. Ce qui met en avant le fait que la transition $0-\pi$ dépend notamment de l'énergie de la boîte quantique par rapport à l'énergie de charge.

Dans la partie suivante, à partir des prédictions théoriques sur l'évolution des états d'Andreev, nous allons généraliser le problème et montrer que le caractère 0 ou π de la jonction Josephson dépend de manière complexe de $|\Delta|$ (paramètre d'ordre supraconducteur des électrodes), U (répulsion Coulombienne), ϵ_0 (énergie du dernier niveau de la boîte quantique) et Γ (couplage du QD aux électrodes). Nous définirons les différents régimes limites et expliciterons l'influence de l'effet Kondo dans le problème avant de présenter des résultats expérimentaux.

— **Signature d'une jonction- π à CNT dans un nano-SQUID** —

- la jonction sera π pour un nombre impair de charges dans le QD
- le spin $S = 1/2$ du QD interdit le passage résonant des paires de Cooper et renverse même le sens du courant $\rightarrow I_{SW} < 0$
- les modulations d'un SQUID- 00 sont décalées d'un demi quantum de flux des modulations d'un SQUID- 0π

4.6 Description théorique générale, états liés d'Andreev et diagramme de phase $0-\pi$

4.6.1 Description des différents régimes et états fondamentaux

A l'instar du problème Kondo dans les métaux normaux, l'étude des matériaux massifs a permis de comprendre les effets fondamentaux de la présence d'impuretés magnétiques dans un supraconducteur [25, 26].

Pour le cas d'une boîte quantique entre deux électrodes supraconductrices l'Hamiltonien est similaire à celui utilisé pour traiter l'effet Kondo sauf que les électrodes sont décrites cette fois-ci par un Hamiltonien BCS (voir équation 3.34). On écrira donc l'Hamiltonien du problème comme suit :

$$H = H^{\text{QD}} + \sum_{L,R} H_{\text{BCS}}^{\text{electrode}} + \sum_{L,R} H^{\text{couplage}} \quad (4.8)$$

Comme pour l'effet Kondo, la boîte quantique est décrite par un Hamiltonien d'Anderson décrivant un niveau électronique dégénéré en spin d'énergie ϵ_0 avec une répulsion Coulombienne U :

$$H^{\text{QD}} = \sum_{\sigma} \epsilon_0 d_{\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} + U n_{d\uparrow} n_{d\downarrow} \quad (4.9)$$

L'électrode de gauche ($s = L$) et l'électrode de droite ($s = R$) sont modélisées par un Hamiltonien BCS :

$$H_s^{\text{electrode}} = \sum_k \epsilon_{ks} \left(c_{ks,\uparrow}^{\dagger} c_{ks,\uparrow} - c_{ks,\downarrow}^{\dagger} c_{ks,\downarrow} \right) + \Delta_s c_{ks,\uparrow}^{\dagger} c_{-ks,\downarrow}^{\dagger} - \Delta_s^* c_{-ks,\downarrow} c_{ks,\uparrow} \quad (4.10)$$

L'Hamiltonien de couplage décrit les événements tunnels entre les réservoirs ($s = L, R$) et le niveau discret du QD :

$$H_s^{\text{couplage}} = \sum_{ks,\sigma} \left(t_{ks} d_{\sigma}^{\dagger} c_{ks\sigma} + t_{ks}^* c_{ks\sigma}^{\dagger} d_{\sigma} \right) \quad (4.11)$$

De nombreux travaux théoriques ont analysé cet Hamiltonien. On pourra citer les travaux dans l'approximation de champ moyen de Rozhov *et al.* et de Yoshioka *et al.* [27, 28] ainsi que les approches perturbatives de Vecino *et al.* et

de Novotny *et al.* [29, 30]. On pourra citer également les travaux sur le groupe de renormalisation numérique de Sakai *et al.* [31, 32]. Des calculs en Monte Carlo quantique ont aussi été effectués par Siano et Egger en 2004 [33].

Grâce à ces travaux il est possible de définir trois régimes pour la jonction Josephson à $\epsilon_0 = 0$ (milieu de diamant).

Limite résonante $U = 0$

Dans la limite où il n'y a pas de répulsion Coulombienne, le courant non dissipatif résulte du passage résonant des paires de Cooper à travers la boîte quantique. Dans cette limite la jonction Josephson est une jonction-0. L'état fondamental de la jonction est dominé par la supraconductivité et est alors un singulet-BCS ($S = 0$).

Dans le cas d'une répulsion Coulombienne finie, il convient de séparer le régime de couplage faible du régime de couplage fort.

U finie et couplage faible

- Dans cette limite, la jonction entre dans le régime de blocage de Coulomb :
- Pour un nombre de charges pair dans le QD. Le courant non dissipatif provient des cotunneling d'ordre quatre des électrons des paires de Cooper. Du fait de l'exclusion de Pauli les processus inversant l'ordre de spin des paires sont interdits. Par conséquent la jonction est de type-0 avec un état fondamental singulet-BCS.
 - Pour un nombre de charges impair dans le QD. Nous l'avons montré expérimentalement dans la partie précédente, la jonction est de type- π car la présence d'une impureté $S = 1/2$ impose le réarrangement des spins lors du cotunneling des paires de Cooper. Dans ce cas l'état fondamental est un doublet magnétique ($S = 1/2$).

U finie et couplage fort

Lorsque le couplage est plus fort pour une occupation impaire, les corrélations Kondo peuvent subsister malgré le manque d'électrons à proximité de l'énergie de Fermi dans les électrodes BCS. Dans ce cas le nuage Kondo peut se former et le spin $1/2$ du nanotube est écranté. Le passage des paires de Cooper est résonant avec le niveau Kondo. La jonction Josephson est alors de type-0 et l'état fondamental correspond à un singulet Kondo ($S = 0$).

4.6.2 États d'Andreev et diagrammes de phase

Dans cette partie nous présentons les résultats obtenus par Bauer *et al.* sur l'Hamiltonien d'Anderson couplé à des électrodes supraconductrices à partir de calculs sur le groupe de renormalisation numérique (nrg) [34]. Bauer *et al.* ont calculé l'évolution des états d'Andreev en fonction des différents paramètres de l'Hamiltonien. A partir de cette évolution, il est possible de déterminer l'état fondamental de la jonction et donc son caractère 0 ou π . Finalement Bauer *et al.* ont construit des diagrammes de phase $0-\pi$ en fonction des divers paramètres.

Evolution des états d'Andreev à $\epsilon_0 = 0$

La Figure 4.22 représente l'énergie des ABS en fonction de $U/\pi\Gamma$ pour différentes valeurs de $|\Delta|$.

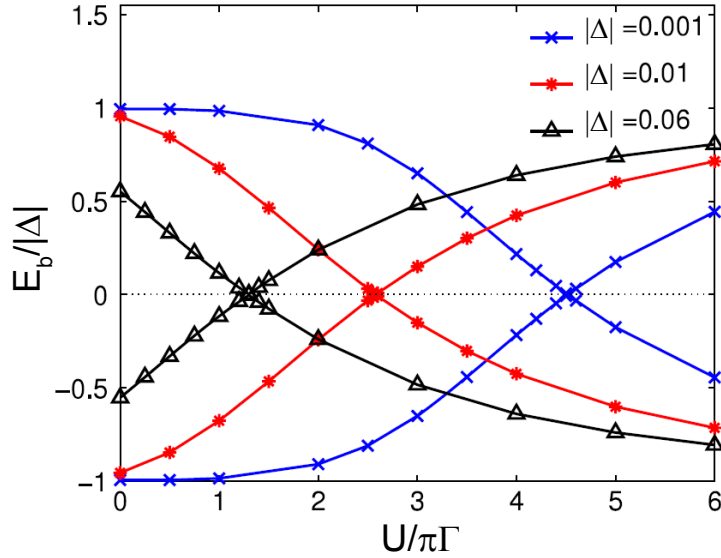


FIGURE 4.22 – **Evolution des états d'Andreev** : énergies des ABS (E_b) en fonction de $U/\pi\Gamma$ pour différents $|\Delta|$. $\pi\Gamma = 0.2$. Extrait de [34].

Pour le cas résonant ($U = 0$) on remarque que pour de faibles valeurs du gap supraconducteur (0.001 et 0.01), les énergies des ABS sont très proches de $\pm|\Delta|$ et diminuent vers zéro au fur et à mesure que les interactions de Coulomb augmentent. A partir d'une valeur critique U_c les ABS se croisent indiquant alors la transition entre l'état singulet et l'état doublet [29, 32], associé effectivement

à un renversement du courant supraconducteur et donc une transition $0-\pi$. On ajoutera que plus le gap supra est grand, plus la transition aura lieu à des petits U_c .

Diagramme de phase à $\epsilon_0 = 0$

Il est donc possible, en suivant l'évolution des ABS de construire le diagramme de phase pour les états fondamentaux singulet (0) et doublet (π). La Figure 4.23 présente le diagramme obtenu par Bauer *et al.*.

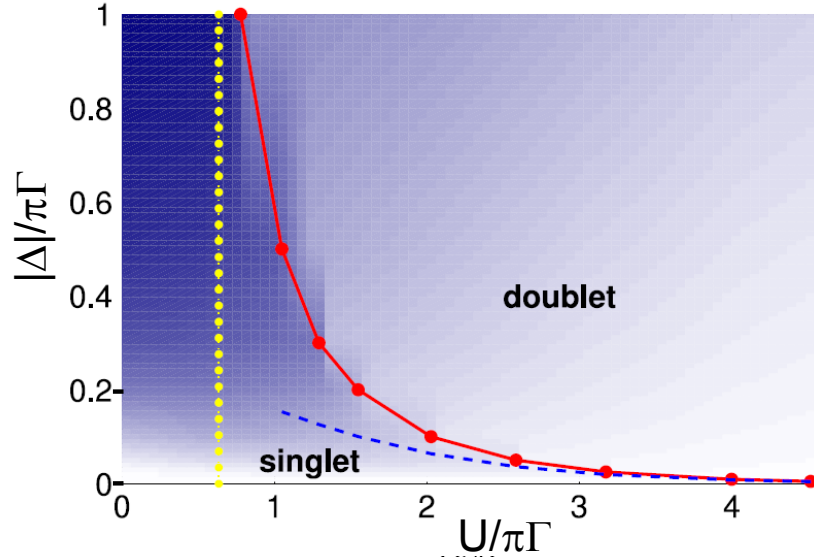


FIGURE 4.23 – **Diagramme de phase $0-\pi$** : transition entre l'état singulet et l'état doublet en fonction de $|\Delta|/\pi\Gamma$ et $U/\pi\Gamma$. La ligne rouge à gros points indique la transition. La ligne en pointillés verticale correspond à la transition $U/\Gamma = 2$ pour $|\Delta| \rightarrow 0$. La ligne en tirets correspond à la transition $T_K/|\Delta| \approx 0.3$ qui s'apparente à la transition $0-\pi$ lorsque $U \gg 2\pi\Gamma$ [31, 32]. Extrait de [34].

Pour de petits U l'état fondamental est toujours un singulet. L'état fondamental peut devenir un doublet à mesure que $U/\pi\Gamma$ augmente. La valeur de U_c diminue avec le gap supraconducteur. Lorsque $|\Delta| \rightarrow \infty$ la transition a lieu pour $U_c = 2\Gamma$ (en pointillé jaune sur le diagramme). Dans la limite $U \gg 2\pi\Gamma$, Sakai *et al.* ont estimé la transition à $T_K/|\Delta| \approx 0.3$ avec une température Kondo à $\epsilon_0 = 0$ définie comme suit [31, 32] :

$$T_K = 0.182U \sqrt{\frac{8\Gamma}{\pi U}} e^{-\pi U/8\Gamma} \quad (4.12)$$

La transition déterminée par Sakai *et al.* est en tirets bleus sur le diagramme de phase.

D'un point de vue théorique et expérimental, il est difficile de définir la frontière entre le singulet-BCS et le singulet Kondo. Pour en donner une idée, Bauer *et al.* ont regardé les susceptibilités dynamiques de charge et de spin. Dans la limite de faible interaction ($U/\pi\Gamma \ll 1$) la susceptibilité de charge est plus grande que celle de spin indiquant un état fondamental de type BCS. Dans le cas contraire ($U/\pi\Gamma > 1$) la susceptibilité de spin présente un pic fin autour de l'énergie de Fermi alors que la susceptibilité de charge diminue à mesure que U augmente. Ceci indique l'importance des fluctuations de spin et la suppression des corrélations supraconductrices, l'état fondamental résulte alors de l'écrantage de spin.

Diagramme de phase en fonction de l'énergie du QD

Jusqu'à présent nous avons présenté l'évolution des ABS et le diagramme de phase associé sans prendre en considération l'énergie ϵ_0 . Afin d'étudier l'influence ϵ_0 sur les ABS, Bauer *et al.* ont considéré un jeu de paramètre ($|\Delta|, U, \Gamma$) tel que l'état fondamental soit un doublet à $\epsilon_0 = 0$. La Figure 4.24 présente les résultats des calculs.

L'énergie des états d'Andreev évolue effectivement avec l'énergie ϵ_0 , et s'annule même pour une valeur ϵ_0^c préfigurant une transition $0-\pi$. De plus les résultats de la Figure 4.24 ont été calculés à $\pi\Gamma$ constant *i. e.* couplage constant, ainsi on notera que plus l'interaction Coulombienne est forte plus ϵ_0^c sera proche de $0.5U$. Ces résultats numériques sont à mettre en parallèle de plusieurs résultats expérimentaux récents. En effet Deacon *et al.* ont réalisé la spectroscopie tunnel des états d'Andreev d'un QD auto-assemblé d'InAS couplé de manière fortement asymétrique à une électrode normale et une électrode supraconductrice ($\Gamma_{\text{supra}} > \Gamma_{\text{normal}}$). Ces mesures confirment expérimentalement l'évolution des ABS même si les calculs de Bauer *et al.* sont à l'équilibre et que la spectroscopie est hors-équilibre. On notera aussi les travaux de Pillet *et al.* qui ont permis de réaliser la première spectroscopie des états d'Andreev d'un nanotube de carbone [35]. Leur échantillon ne permet pas à l'heure actuelle d'accéder à tous les paramètres microscopiques mais les résultats sont très prometteurs quant à une future comparaison quantitative avec les résultats théoriques. La Figure 4.25 présente la spectroscopie des ABS obtenue par Pillet *et al.*.

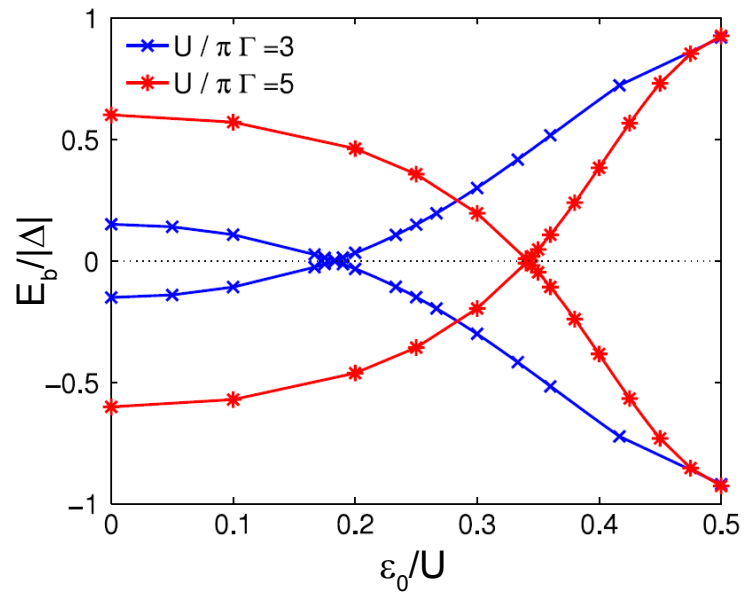


FIGURE 4.24 – **Evolution des ABS en fonction de ϵ_0** : Energie des ABS en fonction de ϵ_0/U pour différentes valeurs de $U/\pi\Gamma$, $\pi\Gamma$ étant fixé à 0.2. Extrait de [34].

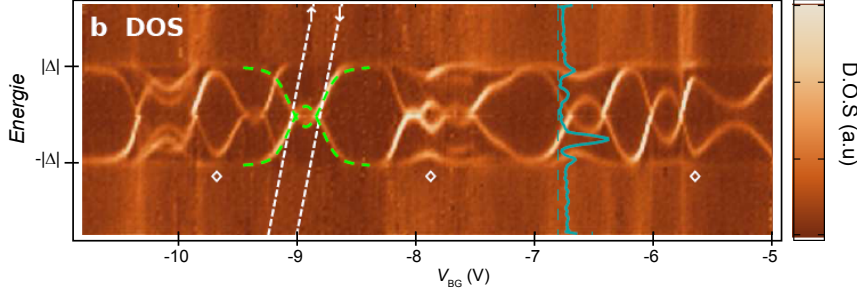


FIGURE 4.25 – **Densité d'état d'un nanotube de carbone couplé à des électrodes supraconductrices** : densité d'états (DOS) en fonction de l'énergie et de la tension de grille arrière. La DOS a été obtenue par déconvolution de la mesure de conductance différentielle *via* une électrode supraconductrice faiblement couplée au nanotube. Extrait de [35].

Enfin, il est possible tout comme dans le paragraphe précédent de définir un diagramme de phase. La frontière entre état singulet et état doublet est tracée cette fois dans le plan $(\epsilon_0/U, \Gamma/U)$ pour différentes valeurs de $|\Delta|/\pi\Gamma$. La Figure 4.26 présente le diagramme obtenu par Bauer *et al.*

La limite $|\Delta| \rightarrow \infty$ implique une frontière en demi-cercle passant à $\Gamma/U = 1/2$ à $\epsilon_0 = 0$. On notera que la transition a lieu pour des valeurs plus faibles de Γ/U au fur et à mesure que $|\Delta|/\pi\Gamma$ diminue.

En conclusion, les calculs nrg menés par Bauer *et al.* permettent de mettre en évidence que la transition $0-\pi$ s'accompagne du croisement des ABS, impliquant un renversement du courant supraconducteur mis à jour expérimentalement. La frontière entre jonction 0 et jonction π résulte d'une combinaison complexe des effets de corrélations électroniques. En effet l'état fondamental de la jonction dépend de la compétition entre la supraconductivité, la répulsion Coulombienne ainsi que les corrélations Kondo. Dans la suite de ce chapitre, par l'intermédiaire de mesures du courant non dissipatif d'un nano-SQUID, nous allons construire à la manière de Bauer *et al.* le diagramme de phase $0-\pi$ expérimental d'une jonction CNT.

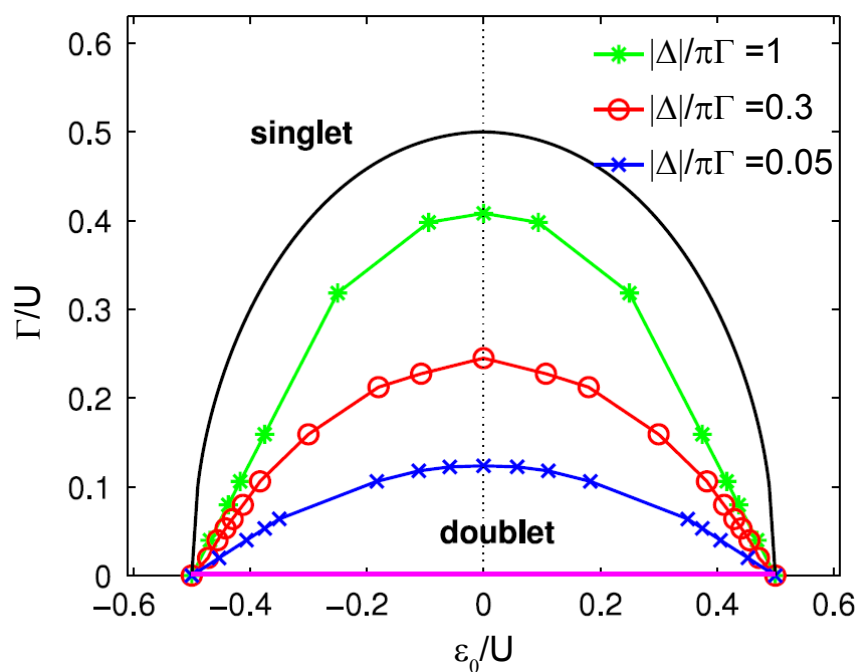


FIGURE 4.26 – **Diagramme de phase $0-\pi$** : frontière entre l'état singulet et l'état doublet en fonction de ϵ_0/U et Γ/U pour différentes valeurs de $|\Delta|/\pi\Gamma$. La limite $|\Delta| \rightarrow \infty$ est représenté par la courbe passant en $\Gamma/U = 1/2$. Extrait de [34].

4.7 Construction expérimentale d'un diagramme de phase $0-\pi$

4.7.1 Définition de la région de fonctionnement

La Figure 4.27 présente le diagramme de stabilité de la région de fonctionnement du nano-SQUID que nous allons étudier dans cette partie. La parité de charge est indiquée comme auparavant sur le graphique. J2 possède un nombre de charges pair pour $-1.65 < V_{SG2} < -1.25$ V, alors que J1 présente un *Kondo ridge* entre $V_{SG1} = 4.1$ V et $V_{SG1} = 4.3$ V. On notera de plus que la conductance associée à cet effet Kondo est de l'ordre de $2e^2/h$, indiquant de fortes corrélations entre les électrons de conduction des électrodes et le spin $1/2$ du nanotube.

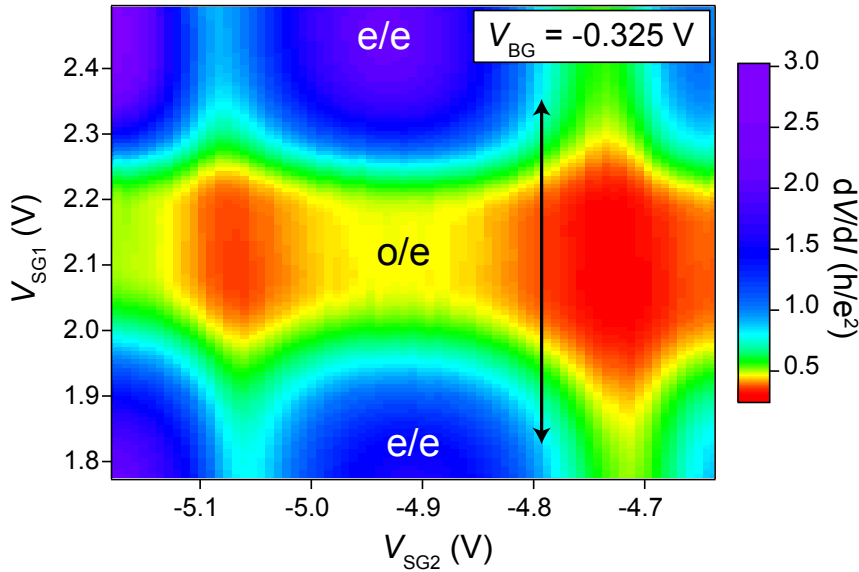


FIGURE 4.27 – **Diagramme de stabilité de la région de fonctionnement :** Résistance différentielle dV/dI en unité de h/e^2 en fonction des deux grilles locales pour une tension de grille arrière $V_{BG} = -0.325$ V. La parité des deux jonctions est indiquée sur le graphique. On notera que l'échelle de couleur n'est pas linéaire.

4.7.2 Contrôle des corrélations Kondo

Nous souhaitons définir le diagramme de phase $0-\pi$ d'une jonction CNT, pour cela il est impératif de pouvoir modifier les corrélations électroniques de celle-ci. Expérimentalement la valeur de $|\Delta|$ est fixée par le matériau des électrodes. Sur une géométrie transistor classique, la variation de la tension de grille arrière permet de changer le nombre de charges sur le CNT en changeant son potentiel tout en modifiant le couplage du nanotube aux électrodes [36, 37]. Cependant l'ajout d'une grille locale permet de garder le nombre d'occupation constant pendant que la grille arrière modifie le couplage aux électrodes [38, 39]. Afin de mettre en avant l'effet combiné de deux grilles, nous avons mesuré la résonance Kondo dans l'état normal de la jonction 1 le long de la double flèche de la Figure 4.27 pour différentes valeurs de grille arrière. La Figure 4.28 présente des traces de la conductance différentielle en fonction de la tension de polarisation pour différentes V_{BG} au milieu du *Kondo ridge* de J1.

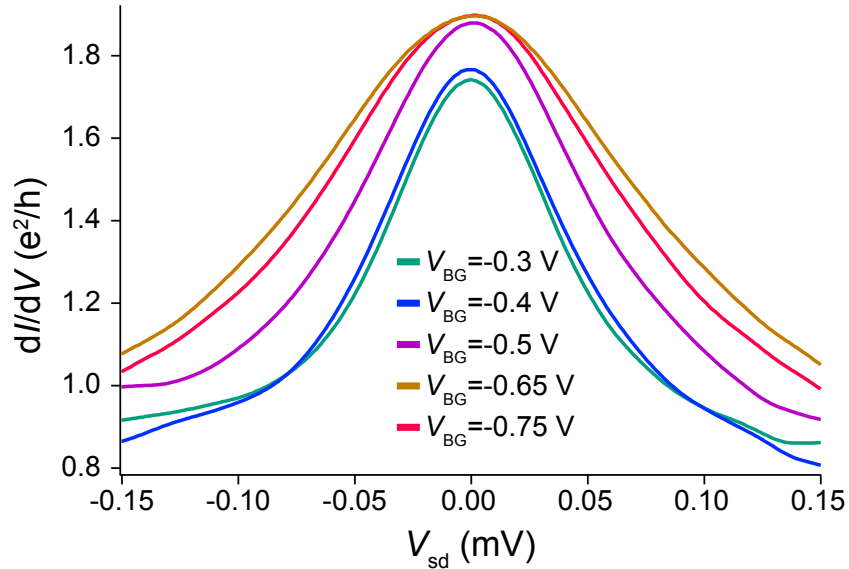


FIGURE 4.28 – **Résonance Kondo de J1 en fonction de la grille arrière :** dI/dV en unité de e^2/h versus V_{sd} pour différentes valeurs de grille arrière. Les deux grilles locales permettent de rester dans le même état de charge pour les deux jonctions du nano-SQUID.

4.7. CONSTRUCTION EXPÉRIMENTALE D'UN DIAGRAMME DE PHASE $0-\pi$

Finalement avec les deux tensions de grille (arrière et locale), il est possible de rester dans le même diamant, tout en changeant les corrélations Kondo. Au Chapitre 3 nous avons montré que l'effet Kondo dépend de ϵ_0 , Γ et U . Pour les différentes mesures de la Figure 4.28, $\epsilon_0 = 0$ (milieu de la crête Kondo) et U est constant (même diamant), ce qui implique que la modification des corrélations Kondo provient uniquement de la variation de Γ . La résonance devient de plus en plus large à mesure que la tension de grille arrière est diminuée de -0.3 V jusqu'à -0.75 V. Les corrélations Kondo sont donc plus importantes à mesure que V_{BG} diminue.

Nous venons de montrer qu'il est possible de modifier de manière contrôlée les corrélations Kondo d'une jonction dans un nano-SQUID. Nous allons alors, dans la partie suivante, nous focaliser sur l'évolution du courant non dissipatif dans cette région de fonctionnement du nano-SQUID.

4.7.3 Contrôle de la transition $0-\pi$

La Figure 4.29 présente six graphiques, chacun correspondant à une tension de grille arrière fixe. Sur chaque graphique, il y a cinq traces de I_{SW} en fonction de la tension de grille locale V_{SG1} . Chaque trace correspond à un champ magnétique fixé. Les champs magnétiques sont associés à des flux respectifs de 0 , $\phi_0/8$, $\phi_0/4$, $3\phi_0/8$ et $\phi_0/2$. Comme dans le paragraphe précédent, les mesures ont été faites en suivant la double flèche de la Figure 4.27. Les états de charge sont indiqués sur le premier graphique.

Pour $V_{BG} = -0.3$ V, la jonction 1 subit une transition $0-\pi$ dans son état de charge impair. Cette transition est mise en évidence par la variation brutale du courant non dissipatif du nano-SQUID mais aussi par le changement de comportement de I_{SW} en fonction du champ magnétique. En effet pour l'état de charge o/e , au milieu de la crête Kondo ($V_{SG1} \approx 1.8$ V), le courant d'échappement est minimum à champ nul traduisant les modulations d'un SQUID- 0π .

A mesure que l'on diminue la tension de grille arrière, la région en SG1 sur laquelle J1 est une jonction π diminue *i. e.* les deux points de transition se rapprochent. On remarque même qu'à partir de $V_{BG} = -0.65$ V aucun caractère π n'est présent. On peut donc affirmer que J1 n'est plus une jonction π même dans son état de charge impair. Finalement la Figure 4.29 permet de montrer qu'en augmentant les corrélations Kondo, la jonction 1 subit une transition $0-\pi$ à $\epsilon_0 = 0$.

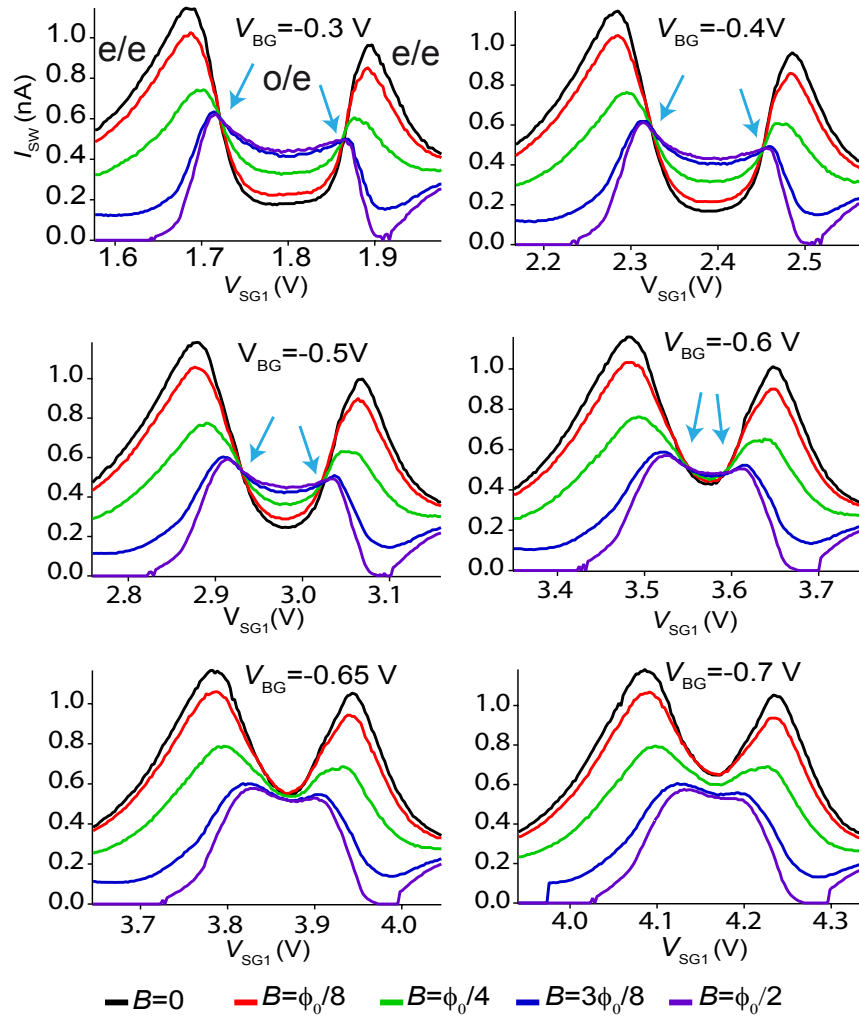


FIGURE 4.29 – Contrôle de la transition $0-\pi$: I_{SW} en fonction de la tension de grille locale V_{SG1} pour différents champs magnétiques et différentes tensions de grille arrière V_{BG} . Les différentes transitions $0-\pi$ sont indiquées par des flèches bleues.

4.7. CONSTRUCTION EXPÉRIMENTALE D'UN DIAGRAMME DE PHASE $0-\pi$

Pour résumer et pour revenir sur la question du diagramme de phase $0-\pi$, le nano-SQUID avec ses deux grilles locales et sa grille arrière permet de déterminer la *position* de la transition $0-\pi$ d'une jonction en fonction de l'énergie du QD (accessible par V_{SG1}), des corrélations Kondo (modifiables par V_{BG}), du gap supraconducteur et de l'énergie de charge. Ainsi dans la partie suivante nous allons montrer qu'il est possible de déterminer quantitativement tous les paramètres microscopiques de la jonction, ce qui permettra de comparer les résultats expérimentaux avec les prévisions théoriques.

4.7.4 Détermination des paramètres microscopiques

Paramètre d'ordre supraconducteur et énergie de charge

Nous avons montré dans la partie 4.3, qu'il est possible de déterminer le paramètre d'ordre supraconducteur $|\Delta|$ à partir de la signature du cotunneling des quasiparticules dans le diagramme de stabilité d'une jonction. Pour le nano-SQUID étudié nous avons trouvé $|\Delta| \approx 80 \mu\text{eV}$.

Dans le chapitre 3 nous avons indiqué que l'énergie de charge se relie à la hauteur en tension de polarisation d'un diamant de Coulomb. Ainsi pour la région de fonctionnement considérée, nous avons, dans l'état normal, mesuré la conductance différentielle en fonction de V_{SG1} et V_{sd} (voir Figure 4.30). En négligeant ΔE devant l'énergie de charge², nous trouvons $U \approx 0.8 \text{ meV}$.

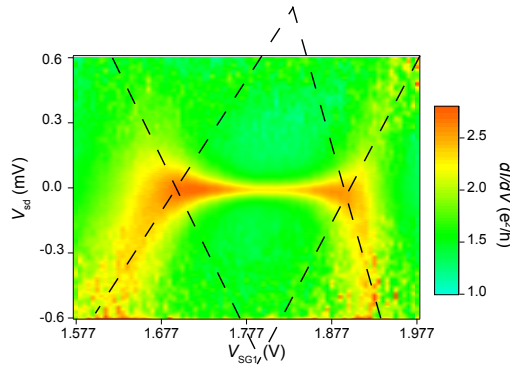


FIGURE 4.30 – **Diamant de Coulomb de JJ1** : Conductance différentielle dI/dV en unité de e^2/h en fonction de V_{SG1} et V_{sd} , permettant de visualiser la crête Kondo de JJ1 ainsi qu'un diamant de Coulomb.

². cette approximation est justifiée par le fait que tous les diamants possèdent une hauteur similaire

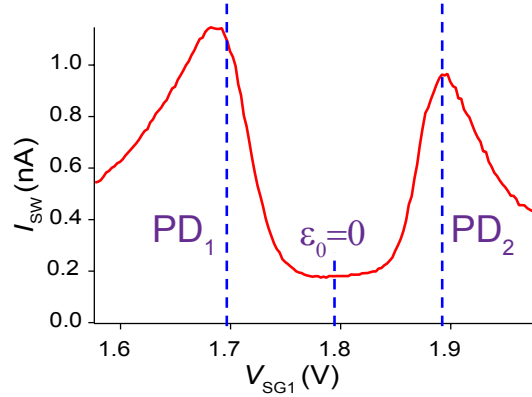
ϵ_0/U de la jonction 1

Pour déterminer ϵ_0/U de la jonction 1 en fonction de V_{SG1} , nous avons tout d'abord déterminé, dans l'état normal, la position en tension SG1 des deux points de dégénérescence (PD) du diamant impair de J1 à $V_{BG} = -0.3$ V. Nous trouvons $PD_1 = 1.697$ V et $PD_2 = 1.892$ V. Ainsi à $V_{BG} = -0.3$ V, le milieu du diamant impair de J1 est à la tension $V_{SG1} = 1.795$ V. En prenant comme convention $\epsilon_0 = \pm U/2$ aux points de dégénérescence, nous avons finalement à $V_{BG} = -0.3$ V :

$$\begin{aligned} V_{SG1} = 1.697 \text{ V} = PD_1 &\Rightarrow \frac{\epsilon_0}{U} = -0.5 \\ V_{SG1} = 1.7945 \text{ V} &\Rightarrow \frac{\epsilon_0}{U} = 0 \\ V_{SG1} = 1.892 \text{ V} = PD_2 &\Rightarrow \frac{\epsilon_0}{U} = +0.5 \end{aligned} \quad (4.13)$$

La Figure 4.31 présente une trace du courant d'échappement en fonction de V_{SG1} à $V_{BG} = -0.3$ V pour le diamant impair de J1, où les points de dégénérescence sont indiqués par des traits en pointillés ainsi que le milieu du diamant.

FIGURE 4.31 – Définition expérimentale de ϵ_0 : la détermination des points de dégénérescence dans l'état normal permet de définir précisément ϵ_0 en fonction de la tension de grille locale 1. Nous avons ici reporté PD_1 , PD_2 ainsi que le milieu du diamant $\epsilon_0 = 0$ sur une trace de I_{SW} issue de la Figure 4.29.



Energie de couplage Γ

La détermination de Γ nécessite l'ajustement théorique de la largeur à mi-hauteur (HWHM) de la résonance Kondo en fonction de la tension de polarisation. Or comme expliqué au chapitre 3, HWHM varie très fortement en fonction du régime de couplage défini par U/Γ . De manière générale, il est possible

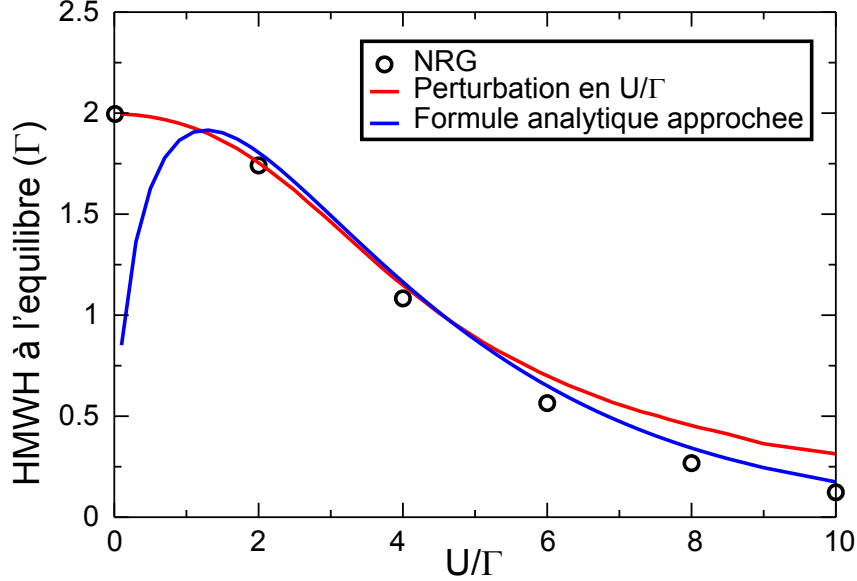


FIGURE 4.32 – HWHM de la résonance Kondo pour différents régimes de couplage U/Γ : la théorie nrg est valable pour toute valeur de U/Γ . Cette comparaison permet de montrer que la formule analytique approchée permet d'obtenir une bonne approximation de HWHM à l'équilibre pour $U/\Gamma > 1$ (Serge Florens).

d'écrire l'évolution de HWHM comme suit [40] :

$$HWHM = \alpha \sqrt{\Gamma U} \exp \left[\frac{-\pi U}{8\Gamma} \left(1 - 4 \frac{\epsilon_0^2}{U^2} \right) \right] \quad (4.14)$$

Cependant cette évolution de HWHM n'est pas universelle puisque le facteur de proportionnalité α dépend de l'évolution hors équilibre de l'effet Kondo, elle-même dépendante du régime de couplage U/Γ et de l'asymétrie Γ_L/Γ_R . Pour le nano-SQUID considéré $U < 2\pi\Gamma$, dans ce régime de couplage il est possible de traiter le problème Kondo à partir d'une théorie de perturbation en U/Γ [41], ce qui permet de déterminer un facteur de décohérence de 1/2 entre la résonance Kondo à l'équilibre et hors équilibre pour $\pi < U/\Gamma < 2\pi$ [41].

La Figure 4.32 présente une comparaison, réalisée par Serge Florens (Institut Néel), de différentes approches théoriques permettant de définir HWHM à l'équilibre. Les approches théoriques traitées sont : théorie nrg, théorie de perturbation en U/Γ , et formule analytique approchée 4.14 avec $\alpha = 0.7$.

Cette comparaison montre que la formule analytique approchée permet d'obtenir une bonne approximation de HWHM à l'équilibre pour $U/\Gamma > 1$. Finalement en combinant la formule analytique approchée et le facteur de décohérence obtenu par théorie de perturbation en U/Γ , Serge Florens a déterminé une formule approchée de HWHM dans le régime $\pi < U/\Gamma < 2\pi$:

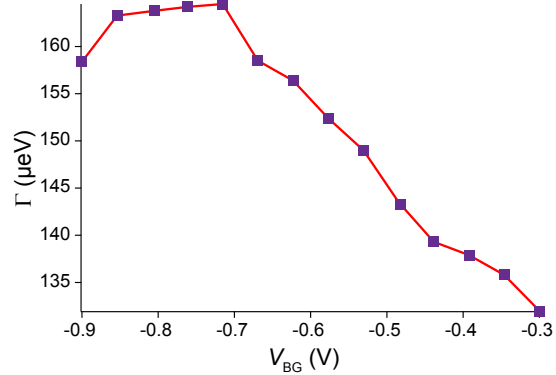
$$HWHM \approx 1.4\sqrt{\Gamma U} \exp\left[\frac{-\pi U}{8\Gamma} \left(1 - 4\frac{\epsilon_0^2}{U^2}\right)\right] \quad (4.15)$$

La résonance Kondo a été ajustée à une lorentzienne en soustrayant la conductance de fond correspondant à la conductance parallèle de la jonction 2, ainsi qu'au processus de cotunneling élastique. La largeur à mi-hauteur de cette lorentzienne a été ensuite assimilée à l'équation 4.15 avec U et ϵ_0 déterminés précédemment. Finalement nous pouvons déterminer Γ pour toutes les valeurs de V_{SG1} et V_{BG} .

4.7.5 Transition 0- π à $\epsilon_0 = 0$

À partir des résultats expérimentaux dans l'état normal, nous avons déterminé les valeurs de Γ à $\epsilon_0 = 0$ pour différentes valeurs de V_{BG} . La Figure 4.33 présente les résultats.

FIGURE 4.33 – Evolution de Γ à $\epsilon_0 = 0$ en fonction de la tension de grille arrière : à mesure que la tension de grille diminue, Γ augmente en accord avec l'augmentation des corrélations Kondo.



La transition 0- π à $\epsilon_0 = 0$ a lieu pour $V_{BG} \approx -0.625$ V. À cette tension de grille arrière $\Gamma \approx 152$ μeV . Finalement la transition au milieu du diamant a lieu pour $|\Delta|/\pi\Gamma \approx 0.165$ et $U/\pi\Gamma = 1.65$. La Figure 4.34 reproduit le diagramme de phase obtenu par Bauer *et al.*, la transition obtenue étant indiquée par une étoile verte.

4.7. CONSTRUCTION EXPÉRIMENTALE D'UN DIAGRAMME DE PHASE $0-\pi$

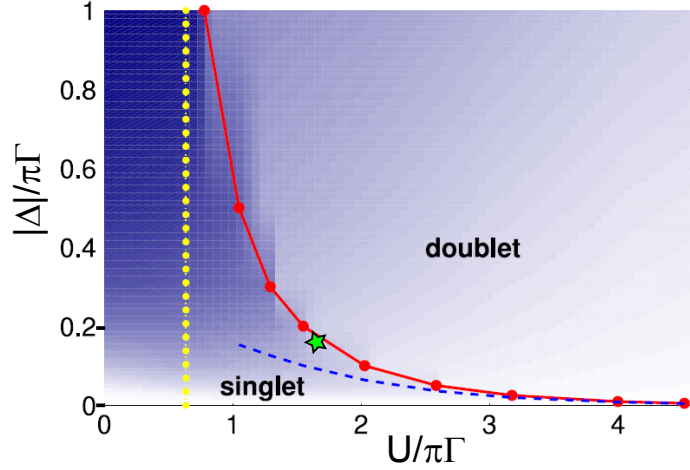


FIGURE 4.34 – Transition $0-\pi$ à $\epsilon_0 = 0$ dans le diagramme de phase théorique de Bauer *et al.* : l'étoile verte correspond au nano-SQUID décrit ici.

4.7.6 Diagramme de phase $0-\pi$ expérimental

Tobias Meng, Serge Florens et Pascal Simon ont développé une approche perturbative permettant de décrire l'évolution des états d'Andreev d'un QD connecté à deux électrodes supraconductrices [42]. Ils ont montré que cette formulation donne des résultats en très bon accord avec les calculs nrg développés par Bauer *et al.*. En déterminant Γ et ϵ_0 pour toutes les transitions $0-\pi$ reportées sur la Figure 4.29, il est possible de définir un diagramme de phase $0-\pi$ expérimental. Ce diagramme trace la frontière entre l'état singulet et l'état doublet de la jonction en fonction de ϵ_0/U et Γ/U avec $U/|\Delta|$ fixé. La Figure 4.35 présente les résultats expérimentaux, ainsi que les frontières théoriques de Meng *et al.*. Les points expérimentaux sont indiqués par des carrés verts et la prévision théorique de Meng *et al.* pour $U/|\Delta| = 10$ est tracée en violet. On rappelle que pour le nano-SQUID, nous avons $U/|\Delta| \approx 10$.

Incertitudes expérimentales

Afin de rendre compte des incertitudes expérimentales, nous avons calculé les barres d'erreurs du diagramme de phase en considérant que l'incertitude la plus grande provient de la détermination des Γ à partir de la résonance Kondo. Une erreur de 50 % sur α de la formule 4.14 a donc été choisie comme incertitude sur l'évolution de l'effet Kondo hors équilibre [41].

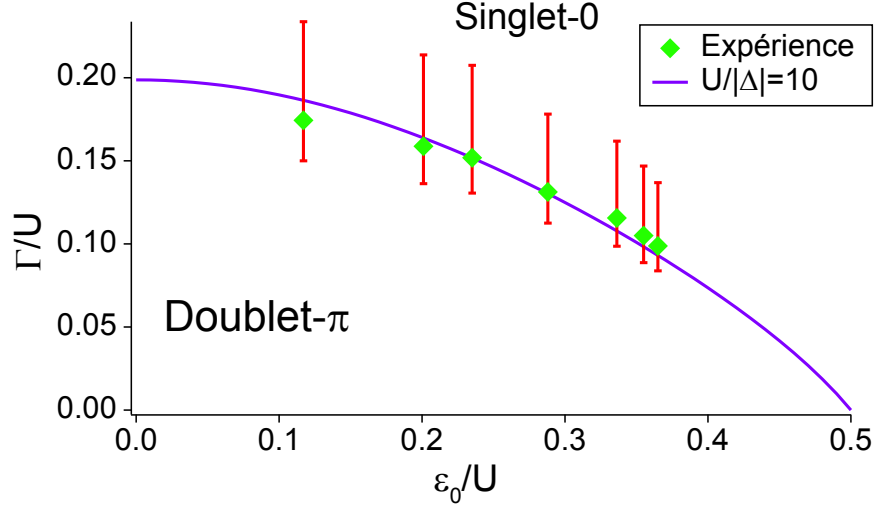


FIGURE 4.35 – **Diagramme de phase 0- π expérimental** : la frontière expérimentale entre jonction-0 et jonction- π est indiquée par les carrés verts. Les prévisions théoriques de Meng *et al.* sont tracées pour $U/|\Delta| = 10$.

La Figure 4.35 montre un bon accord entre les prévisions théoriques et l'expérience et cela malgré les incertitudes importantes de la détermination des paramètres microscopiques de la jonction et tout particulièrement de Γ .

Ces mesures nano-SQUID permettent donc pour la première fois d'obtenir un diagramme complet de la phase 0- π d'une jonction Josephson à CNT. De plus l'accord entre l'expérience et la théorie permet de valider l'approche théorique permettant d'obtenir la largeur de la résonance Kondo hors équilibre en fonction de la tension de polarisation dans un régime de couplage $U < 2\pi\Gamma$.

4.8 Signature probable de transition 0- π à phase finie

Dans cette partie nous allons nous focaliser sur les modulations du courant d'échappement du nano-SQUID en fonction du champ magnétique pour $\epsilon_0 = 0$ *i. e.* en milieu de diamant.

4.8.1 Prévisions théoriques

D'un point de vue théorique, plusieurs approches [29, 33, 43, 44, 45, 46] ont permis d'appréhender l'évolution de la transition 0- π avec la différence de phase de la jonction Josephson. Pour illustrer cette évolution, on s'intéresse à la relation courant-phase obtenue par Karrasch *et al.* à température nulle par des calculs nrg et frg (*functional renormalisation group*) présentés sur la Figure 4.36.

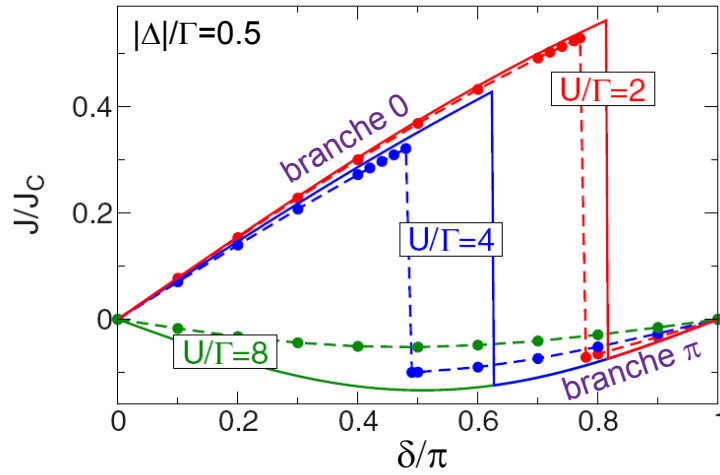


FIGURE 4.36 – **Relation courant-phase à température nulle** : courant Josephson en unité de $e|\Delta|/\hbar$ en fonction de la différence de phase δ pour $|\Delta|/\Gamma = 0.5$. Les résultats frg sont en traits pleins, alors que les résultats nrg sont en pointillés. La relation courant-phase est obtenue pour différents U/Γ . Extrait de [46].

Dans ce manuscrit, nous n'aborderons pas la différence entre les résultats nrg et frg. De manière qualitative la Figure 4.36 montre que la transition 0- π a lieu pour une différence de phase définie δ_{transit} qui varie en fonction du rapport U/Γ lorsque Δ/Γ est fixe. La relation courant-phase présente alors une branche π et

une branche 0 (indiquées sur la figure). Pour le nano-SQUID, nous avons montré que la transition $0-\pi$ à $\epsilon_0 = 0$ intervient pour $\Gamma \approx 152 \mu\text{eV}$, ce qui correspond à $|\Delta|/\Gamma \approx 0.5$ et $U/\Gamma \approx 5.2$. Finalement d'après les prévisions théoriques de Karrasch *et al.*, le jeu de paramètre de la jonction 1 du nano-SQUID implique que celle-ci devrait présenter une relation courant-phase avec une branche 0 et une branche π .

4.8.2 Modulations “étranges” du nano-SQUID

La Figure 4.37 présente les modulations du nano-SQUID à $\epsilon_0 = 0$ pour différentes valeurs de tension de grille arrière. Les modulations sont normalisées et les valeurs extraites de $I_{\text{SW}1}$ sont indiquées à droite du graphique.

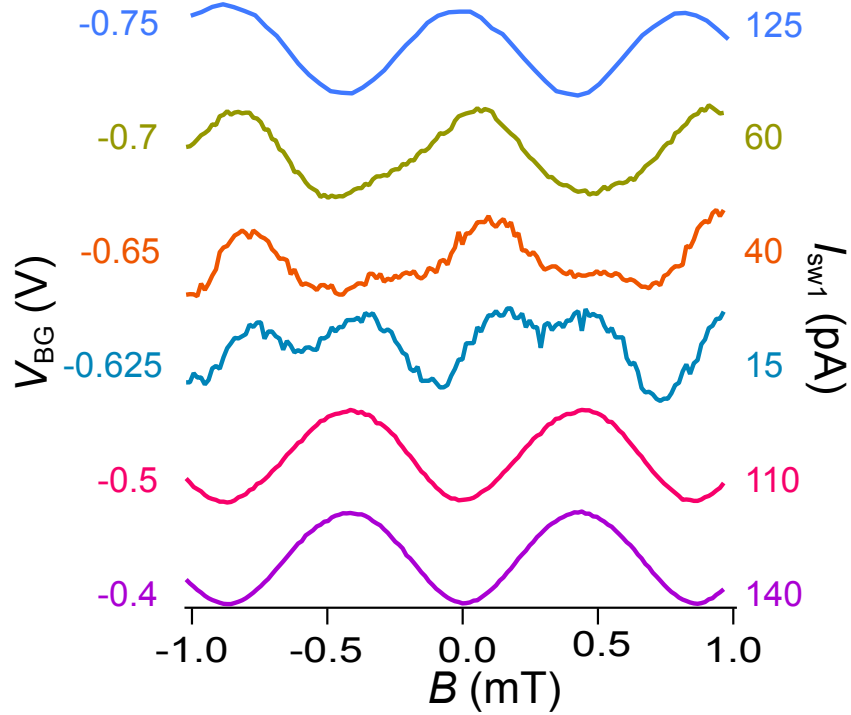


FIGURE 4.37 – **Modulation du nano-SQUID à $\epsilon_0 = 0$** : les modulations ont été normalisées pour plus de visibilité. Les valeurs de V_{BG} et $I_{\text{SW}1}$ associées aux différentes modulations sont indiquées de part et d'autre du graphique.

De part et d'autre de $V_{\text{BG}} = -0.625 \text{ V}$ les modulations du nano-SQUID pré-

4.8. SIGNATURE PROBABLE DE TRANSITION $0-\pi$ À PHASE FINIE

sentent une signature soit de SQUID- 0π pour $V_{BG} > -0.625$ V soit de SQUID- 00 pour $V_{BG} < -0.7$ V. Cependant pour $V_{BG} \approx -0.625$ V les modulations du nano-SQUID présentent des anharmonicités. Pour ces valeurs de grille arrière, le courant non dissipatif soutenu par J1 est faible (de l'ordre de quelques dizaines de pA) alors que J2 soutient un courant Josephson de ≈ 450 pA, ce qui implique que le nano-SQUID est extrêmement asymétrique. Pour cette asymétrie supérieure à 10, la jonction 2 s'échappera dans son état normal toujours au même δ_2 proche de $\pi/2$ en supposant une relation-courant phase sinusoïdale [47].

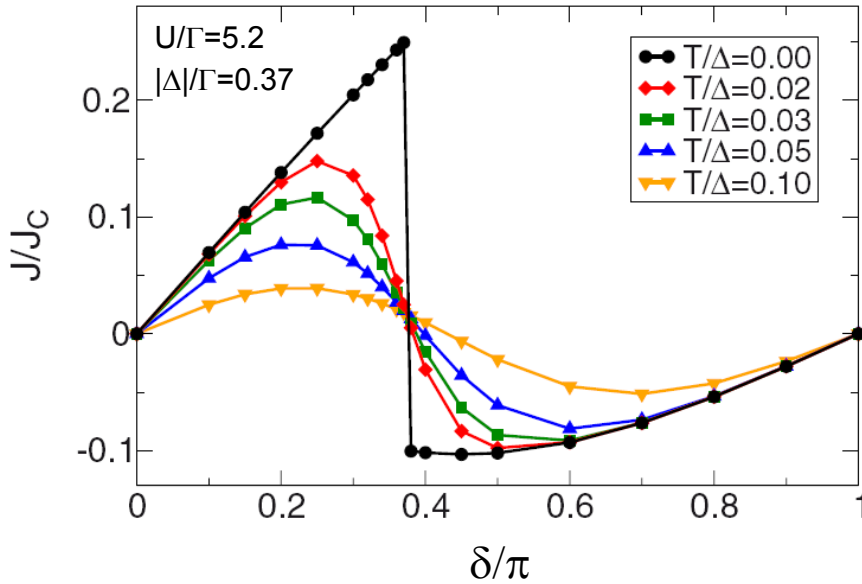


FIGURE 4.38 – **Relation courant-phase en fonction de $T/|\Delta|$** : résultats de calculs nrg à température finie. Extrait de [46].

Les modulations du courant d'échappement résultent dans ce cas, uniquement des variations de I_{SW1} autour de $I_{SW2}(max)$. On peut alors supposer que les anharmonicités dans les modulations du nano-SQUID proviennent directement des transition $0-\pi$ à phase finie de la jonction 1. Du fait des faibles valeurs de I_{SW1} , la détection des modulations du courant d'échappement est à la limite de résolution. Il est donc impossible de produire une étude quantitative sur les anharmonicités observées. On notera de plus que les prévisions théoriques indiquent une très forte dépendance de la relation courant-phase en fonction des effets thermiques, qui ont tendance à effacer la transition abrupte en phase de la Figure 4.36. L'évolution de la relation-courant phase pour différentes valeurs

de $T/|\Delta|$ déterminée par Karrasch *et al.* est présentée sur la Figure 4.38. On notera que dans le Sionludi la température électronique est entre 50 et 100 mK, impliquant $0.05 < T/|\Delta| < 0.1$ et donc un lissage fort de la transition.

4.9 Conclusion

Nous venons dans ce chapitre de présenter des mesures de transport sur un nano-SQUID. Nous avons montré que le comportement du courant non dissipatif d'un tel dispositif dépend très fortement des corrélations électroniques (supraconductivité, répulsion Coulombienne et corrélations Kondo) dans les deux CNT-QD qui réalisent les jonctions Josephson de la boucle supraconductrice. En tirant parti des mesures de transport, la valeur du paramètre d'ordre supraconducteur des électrodes a été déterminée ainsi que l'énergie de charge du QD. Par un contrôle électrostatique complet des QD, accessible par une grille arrière et des grilles locales, nous avons pu modifier de manière contrôlée les paramètres microscopiques d'une jonction Josephson comme l'énergie de couplage aux électrodes ainsi que l'énergie du QD. Tout cela a permis de construire le diagramme de phase $0-\pi$ expérimental d'une jonction Josephson CNT-QD en bon accord avec les prévisions théoriques.

Ces mesures, en parallèle des mesures de spectroscopie réalisées par Pillet *et al.* [35], sont prometteuses quant à la compréhension des jonctions Josephson QD. En effet nous venons de montrer qu'il est possible *via* les mesures de transport, d'extraire les paramètres microscopiques d'une jonction. Tout ceci couplé à une spectroscopie tunnel du nanotube permettrait une analyse complète du comportement des états d'Andreev dans un QD couplé à des électrodes supraconductrices.

Bibliographie

- [1] Tinkham, M. *Introduction to Superconductivity* (Dover Publication, Inc, 1996).
- [2] de Gennes, P. G. Boundary effects in superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225–237 (1964).
- [3] Ralph, D., Black, C. & Tinkham, M. Spectroscopic measurements of discrete electronic states in single metal particles. *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995).
- [4] Delft, J. V. & Ralph, D. C. Spectroscopy of discrete energy levels in ultrasmall metallic grains. *Physics Reports* **345**, 61–173 (2001).
- [5] Morpurgo, A. F., Kong, J., Marcus, C. M. & Dai, H. Gate-Controlled superconducting proximity effect in carbon nanotubes. *Science* **286**, 263–265 (1999).
- [6] Kasumov, A. Y. *et al.* Supercurrents through Single-Walled carbon nanotubes. *Science* **284**, 1508–1511 (1999).
- [7] Buitelaar, M. R., Nussbaumer, T. & Schonberger, C. Quantum dot in the Kondo regime coupled to superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **89**, 256801 (2002).
- [8] Jorgensen, H. I., Novotny, T., Grove-Rasmussen, K., Flensberg, K. & Lindelof, P. E. Critical current 0- π transition in designed Josephson quantum dot junctions. *Nano Letters* **7**, 2441–2445 (2007).
- [9] Jarillo-Herrero, P., van Dam, J. A. & Kouwenhoven, L. P. Quantum supercurrent transistors in carbon nanotubes. *Nature* **439**, 953–956 (2006).
- [10] Beenakker, C. W. J. & Houten, H. V. Resonant Josephson current through a quantum dot. *Arxiv preprint cond-mat/0111505* (2001).

-
- [11] Eichler, A. *et al.* Tuning the Josephson current in carbon nanotubes with the Kondo effect. *Phys. Rev. B* **79** (2009).
- [12] Joyez, P. *The single Cooper pair transistor : a macroscopic quantum device.* Ph.D. thesis, Paris 6, Paris (1995).
- [13] Joyez, P., Lafarge, P., Filipe, A., Esteve, D. & Devoret, M. H. Observation of Parity-Induced suppression of Josephson tunneling in the superconducting single electron transistor. *Phys. Lett.* **72**, 2458 (1994).
- [14] Dam, J. A. V., Nazarov, Y. V., Bakkers, E. P., Franceschi, S. D. & Kouwenhoven, L. P. Supercurrent reversal in quantum dots. *Nature* **442**, 667–670 (2006).
- [15] Glazman, L. I. & Matveev, K. A. Resonant Josephson current through Kondo impurities in a tunnel barrier. *JETP Lett.* **49** (1989).
- [16] Bulaevskii, L. N., Kuzii, V. V. & Sobyenin, A. A. Superconducting system with weak coupling to the current in the ground state. *Sov. Phys. JETP* **25**, 290–294 (1977).
- [17] Bauernschmitt, R., Siewert, J., Nazarov, Y. V. & Odintsov, A. A. Josephson effect in low-capacitance superconductor-normal-metal-superconductor systems. *Phys. Rev. B* **49**, 4076 (1993).
- [18] Spivak, B. I. & Kivelson, S. A. Negative local superfluid densities : The difference between dirty superconductors and dirty bose liquids. *Phys. Rev. B* **43**, 3740–3743 (1991).
- [19] Rozhkov, A., Arovas, D. & Guinea, F. Josephson coupling through a quantum dot. *Physical Review B* **64** (2001).
- [20] Ryazanov, V. *et al.* Coupling of two superconductors through a ferromagnet : Evidence for a pi junction. *Physical Review Letters* **86**, 2427–2430 (2001).
- [21] van Harlingen, D. J. Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high-temperature superconductors - evidence for dx²-dy² symmetry. *Rev. Mod. Phys.* **67**, 515 (1995).
- [22] Baselmans, J. J. A., Morpurgo, A. F., van Wees, B. J. & Klapwijk, T. M. Reversing the direction of the supercurrent in a controllable Josephson junction. *Nature* **397**, 43–45 (1999).
- [23] Guichard, W. *Mesure de l'état fondamental d'une jonction Josephson ferromagnétique.* Ph.D. thesis, Université Joseph Fourier, Grenoble (2003).

BIBLIOGRAPHIE

- [24] Cleuziou, J., Wernsdorfer, W., Bouchiat, V., Ondarcuhu, T. & Monthieux, M. Carbon nanotube superconducting quantum interference device. *Nature Nanotechnology* **1**, 53–59 (2006).
- [25] Abrikosov, A. & Gorkov, L. P. *Sov. Phys. JETP* **12**, 1243 (1961).
- [26] Muller-Hartmann, E. & Zittartz, J. Kondo effect in superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **26**, 428 (1971).
- [27] Rozhkov, A. V. & Arovas, D. P. Josephson coupling through a magnetic impurity. *Phys. Rev. Lett.* **82**, 2788–2791 (1999).
- [28] Yoshioka, T. & Ohashi, Y. Numerical renormalization group studies on single impurity Anderson model in superconductivity : a unified treatment of magnetic, nonmagnetic impurities, and resonance scattering. *JOURNAL-PHYSICAL SOCIETY OF JAPAN* **69**, 1812–1823 (2000).
- [29] Vecino, E., Martin-Rodero, A. & Yeyati, A. Josephson current through a correlated quantum level : Andreev states and pi junction behavior. *Phys. Rev. B* **68**, 035105 (2003).
- [30] Novotny, T., Rossini, A. & Flensberg, K. Josephson current through a molecular transistor in a dissipative environment. *Physical Review B* **72** (2005).
- [31] Satori, K. S., Shiba, H., Sakai, O. & Shimizu, Y. Numerical renormalization group study of magnetic impurities in superconductors. *J. Phys. Soc. Jpn* **61**, 3239–3254 (1992).
- [32] Sakai, O., Shiba, H. & Satori, K. Numerical renormalization group study of magnetic impurities in superconductors II. dynamical excitation spectra and spatial variation of the order parameter. *J. Phys. Soc. Jpn* **62**, 3181 (1993).
- [33] Siano, F. & Egger, R. Josephson current through a nanoscale magnetic quantum dot. *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004).
- [34] Bauer, J., Oguri, A. & Hewson, A. C. Spectral properties of locally correlated electrons in a Bardeen-Cooper-Schrieffer superconductor. *Journal of Physics : Condensed Matter* **19**, 486211 (2007).
- [35] Pillet, J. *et al.* Revealing the electronic structure of a carbon nanotube carrying a supercurrent. *arXiv* 1005.0443v1 (2010).
- [36] Grabert, H. & Devoret, M. H. *Single Charge Tunneling Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*. B (1992), plenum press edn.

-
- [37] Grove-Rasmussen, K., Jorgensen, H. I. & Lindelof, P. E. Fabry-Perot interference, Kondo effect and coulomb blockade in carbon nanotubes. *Physica E : Low-dimensional Systems and Nanostructures* **40**, 92–98 (2007).
- [38] Cleuziou, J. P., Wernsdorfer, W., Bouchiat, V., Ondarcuhu, T. & Monthieux, M. Tuning the Kondo effect with back and side gates-Application to carbon nanotube superconducting quantum interference devices and pi-junctions. *Arxiv* 0610622 (2006).
- [39] Kanai, Y. *et al.* Electrical control of Kondo effect and superconducting transport in a side-gated InAs quantum dot Josephson junction. *Physical Review B* **82**, 54512 (2010).
- [40] Haldane, F. D. M. Scaling theory of the asymmetric Anderson model. *Phys. Rev. Lett.* **40**, 416–419 (1978).
- [41] Fujii, T. & Ueda, K. Perturbative approach to the nonequilibrium Kondo effect in a quantum dot. *Phys. Rev. B* **68**, 155310 (2003).
- [42] Meng, T., Florens, S. & Simon, P. Self-consistent description of andreev bound states in Josephson quantum dot devices. *Phys. Rev. B* **79** (2009).
- [43] Siano, F. & Egger, R. Siano and egger reply. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 229702 (2005).
- [44] Choi, M. S., Lee, M., Kang, K. & Belzig, W. Kondo effect and Josephson current through a quantum dot between two superconductors. *Phys. Rev. B* **70** (2004).
- [45] Choi, M. S., Lee, M., Kang, K. & Belzig, W. Comment on Josephson current through a nanoscale magnetic quantum dot. *Phys. Rev. Lett.* **94**, 229701 (2005).
- [46] Karrasch, C., Oguri, A. & Meden, V. Josephson current through a single Anderson impurity coupled to BCS leads. *Phys. Rev. B* **77** (2008).
- [47] Chauvin, M. *The Josephson effect in superconducting atomic contacts*. Ph.D. thesis (2007).

Chapitre 5

Le nano-SQUID : un magnetomètre unique

5.1 Introduction sur les aimants moléculaires

Les aimants moléculaires ou SMM (*single molecule magnets*) sont généralement des molécules organiques qui possèdent un ou plusieurs centres composés de métaux de transition ou bien de terres-rares. De manière générale, l'interaction d'échange entre les différents centres magnétiques donne naissance à un état fondamental ferrimagnétique avec un spin total S important dit "géant". Le SMM sans doute le plus connu est le Mn_{12} -acétate (ou Mn_{12}) qui possède comme son nom l'indique 12 ions manganèse (voir Figure 5.1). Ce SMM possède un état fondamental magnétique $S = 10$ ainsi qu'une anisotropie magnétique uni-axiale. Cette anisotropie crée une barrière d'énergie (typiquement de 67K) qui empêche le retournement de l'aimantation, ce qui stabilise le Mn_{12} sur des états de spin $m = \pm 10$.

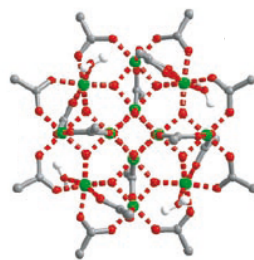


FIGURE 5.1 – **Mn₁₂-acétate** : représentation de la molécule $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$, les atomes de manganèse sont en vert, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes de carbone en gris. Extrait de [1].

L'Hamiltonien le plus simple décrivant les propriétés magnétiques des SMM peut s'écrire sous la forme suivante :

$$H = DS_z^2 + E(S_x^2 - S_y^2) + g\mu_B\mu_0\mathbf{S}\cdot\mathbf{H} \quad (5.1)$$

avec S_x , S_y et S_z les trois composantes du spin dans l'espace, D et E les constantes d'anisotropie et $g\mu_B\mu_0\mathbf{S}\cdot\mathbf{H}$ le terme Zeeman décrivant l'application d'un champ magnétique \mathbf{H} . Cet Hamiltonien définit un axe facile d'aimantation selon S_z , et l'énergie potentielle se présente sous la forme d'un double puits. Les états $S_m = \pm S$ possèdent la plus basse énergie et sont séparés par une barrière de potentiel $\Delta E = DS_z^2$ (voir Figure 5.2 a)). L'aimantation se retourne en passant par les $2(S+1)$ états d'énergie distribués sur la barrière de potentiel en absorbant ou générant des phonons (flèches vertes de la Figure 5.2 a)). Le temps de relaxation τ suit donc une loi d'activation thermique et augmente exponentiellement à mesure que la température diminue. Si la température est suffisamment basse, l'aimantation peut se retourner par effet tunnel. L'effet tunnel de l'aimantation du Mn_{12} a été mis en évidence en 1996 [2, 3]. Le cycle d'hystérésis en champ magnétique d'un cristal de SMM à basse température présente alors des marches qui correspondent au retournement de l'aimantation par effet tunnel. Les cycles d'un cristal de Mn_{12} mesurés par micro-SQUID [4] sont présentés Figure 5.2 b) pour différentes températures à des vitesses de champ magnétique de $2\text{mT}\cdot\text{s}^{-1}$.

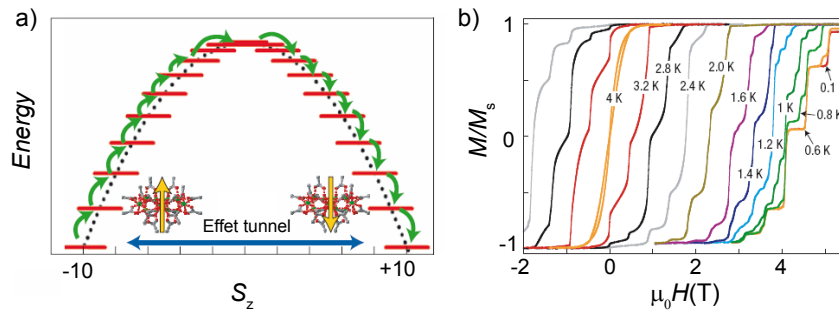


FIGURE 5.2 – **Effet tunnel de l'aimantation** : a) Représentation des niveaux d'énergie S_z d'un SMM possédant un spin géant $S = 10$. Extrait de [1]. b) Cycle d'hystérésis d'un cristal de Mn_{12} en fonction de la température pour des vitesses de champ magnétique de $2\text{ mT}\cdot\text{s}^{-1}$. Extrait de [4].

5.2 Le Bis(phthalocyaninato)holmium

Sur la Figure 5.2 b), on remarque que les différents renversements tunnel de l'aimantation du Mn_{12} ont lieu pour des champs supérieurs à 1 T. Le nano-SQUID possède nous l'avons vu des électrodes en Al, les champs magnétiques atteignables sont donc de l'ordre de 150 mT dans le plan. Par conséquent le nano-SQUID ne peut être utilisé à l'heure actuelle que pour des SMM présentant des renversements tunnel à champs faibles. Nous avons utilisé le Bis(phthalocyaninato)holmium ou *double decker* holmium ($[(Pc)_2Ho]$) [5, 6]. Cette molécule magnétique présentée sur la Figure 5.3 a) comporte un seul atome magnétique d'holmium. L'état fondamental du complexe $[(Pc)_2Ho]$ est $J_z = \pm 5$, de plus le champ de ligand renvoie les états excités $|J_z| \neq 5$ à plusieurs centaines de Kelvin.

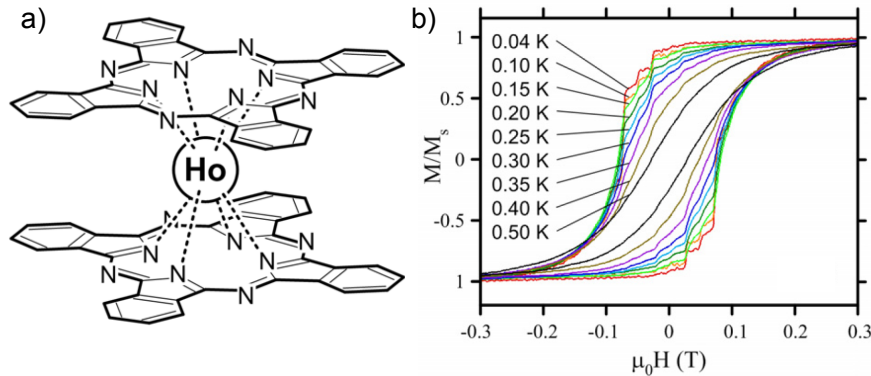


FIGURE 5.3 – **Renversement tunnel de l'aimantation dans $[(Pc)_2Ho]$** : a) Schéma de la molécule *double decker* holmium. b) Mesure micro-SQUID de l'aimantation d'un cristal de $[(Pc)_2Ho]^-TBA^+$ en fonction du champ magnétique pour différentes températures. Extrait de [7].

Les renversements d'aimantation mesurés par la technique micro-SQUID [8] sur un cristal de $[(Pc)_2Ho]^-TBA^+$ de la Figure 5.3 b) ne proviennent pas d'effet tunnel entre états J_z différents mais mettent en jeu les spins nucléaires de l'holmium [7]. En effet l'holmium possède un spin nucléaire $I = 7/2$, ainsi l'interaction hyperfine va fractionner un état J_z en un octet. La Figure 5.4 présente les seize états $|J_z\rangle |I_z\rangle$ combinaison de $J_z = \pm 5$ et $I = 7/2$. Finalement les effets tunnel résonants ont lieu entre des états intriqués de spins électroniques et nucléaires (voir Figure 5.4) pour des champs magnétiques inférieurs à 200 mT compatibles avec une détection nano-SQUID.

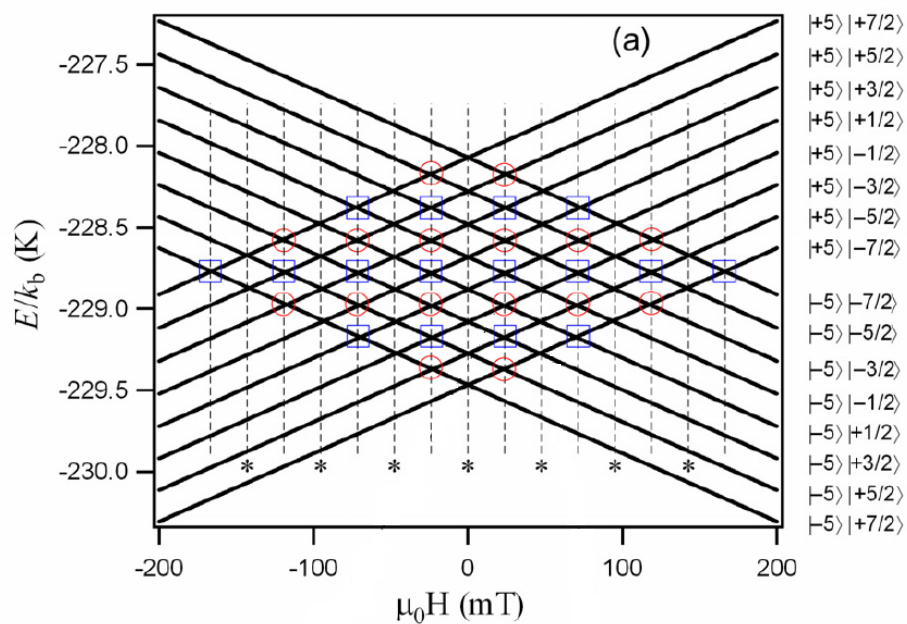


FIGURE 5.4 – **Diagramme Zeeman de $[(\text{Pc})_2\text{Ho}]^-$** : énergies en fonction du champ magnétique longitudinal des deux états $J_z = \pm 5$ en prenant en compte l'interaction hyperfine avec le spin nucléaire $I = 7/2$. Extrait de [7].

5.2.1 Dépôt des molécules sur les nano-SQUID

La procédure de dépôt est très similaire à celle utilisée pour le dépôt de nanotube. Les *double deckers* sont dissous dans une solution de di-chlorométhane. On dépose une goutte de la solution sur la plaquette de nano-SQUID puis on sèche au pistolet à azote. Les dépôts sont ensuite analysés par microscope à force atomique (AFM). Les *double deckers* sont substitués avec des groupements pyrènes pour faciliter leur dépôt. Par l'intermédiaire de ces groupements, ils vont venir se greffer aux nanotubes de carbone par interactions π (π -stacking) [9]. Ce greffage par interactions π sur les nanotubes a aussi été obtenu pour des nano-particules de CoFe fonctionnalisées par des ligands contenant des groupements pyrènes [10]. La Figure 5.5 présente une série d'images AFM d'un nanotube de carbone, chaque image correspondant à une répétition du processus de dépôt de nano-particules de CoFe.

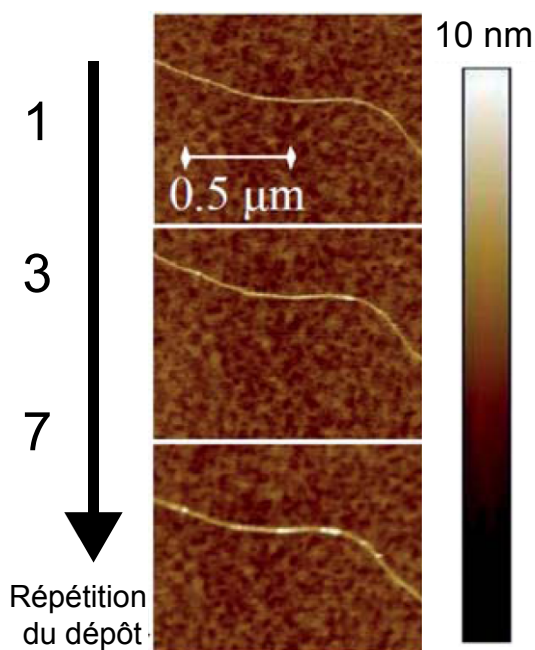
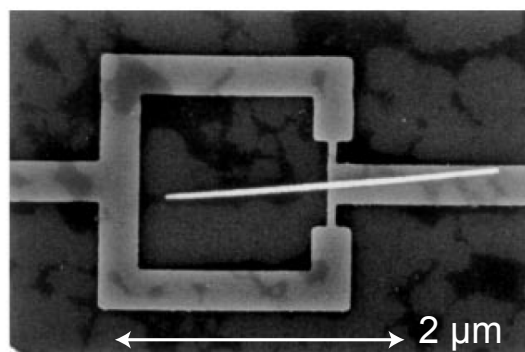


FIGURE 5.5 – Greffage de nano-particules de CoFe sur CNT : au fur et à mesure que le processus de dépôt est répété, de plus en plus de nano-particules sont visibles sur le nanotube de carbone. Extrait de [10]. Une technique similaire de dépôt a été adoptée pour les molécules $[(Pc)_2Ho]$

Dans la suite de ce chapitre nous allons présenter la problématique de détection magnétique par nano-SQUID. A l'image du micro-SQUID [8, 11], le nano-SQUID est un magnétomètre ultra-sensible au flux magnétique. L'un des points clés de la détection micro-SQUID est le couplage entre le magnétomètre et l'objet magnétique à mesurer. Comme montre la Figure 5.6 pour un nano-fil de Ni [12], la disposition à même le micro-SQUID permet une très grande sensibilité.

FIGURE 5.6 – **Micrographie d'un micro-SQUID** : Micrographie obtenue par microscope électronique à balayage d'un micro-SQUID sur lequel est placé un nano-fil de nickel. Extrait de [12].



Par cette technique le renversement de $10^3 \mu_B$ a même été détecté dans des particules de Co de 3 nm de diamètre [13]. C'est à la suite de cette idée que le nano-SQUID a été imaginé [14] : en effet le diamètre nano-métrique du nanotube pourrait permettre de détecter un SMM unique disposé sur celui-ci.

5.3 Variation de flux en jeu

5.3.1 Flux émis par une molécule aimant

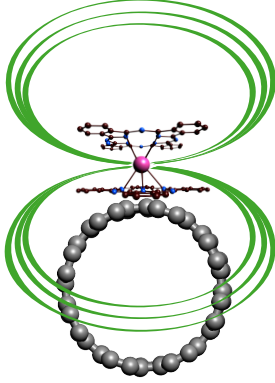


FIGURE 5.7 – **Molécule aimant sur un nanotube** : le rapport d'échelle implique qu'une partie du flux enserre le nanotube (idéalement la moitié).

(Figure 5.7), seule la moitié du flux calculé précédemment traversera alors la boucle du SQUID :

$$\Phi_{\max} = \frac{1}{3}\mu_0 M \pi R^2 = \frac{1}{3}\mu_0 \pi R^2 \frac{3m}{4\pi R^3} = \frac{1}{2} \frac{\mu_0 m}{R} \approx 2.5 \cdot 10^{-5} \Phi_0. \quad (5.2)$$

où Φ_0 est le quantum de flux $\frac{h}{2e}$. Finalement lorsque $[(Pc)_2Ho]$ transite d'un état de spin $m = +5$ à un état de spin $m = -5$, la variation de flux associée détectable par le nano-SQUID sera :

$$\Delta\Phi = 2\Phi_{\max} \approx 5 \cdot 10^{-5} \Phi_0 \quad (5.3)$$

5.3.2 Au-delà du couplage parfait

Le couplage maximum, nous l'avons vu au paragraphe précédent, est $1/2$. Cependant il est possible par des calculs de magnétostatique de définir plus précisément le couplage. On pourra se référer à la thèse de W. Wernsdorfer [8]

dans laquelle sont présentées différentes approches. Par la suite nous exposerons le principe de calcul pour la géométrie de la Figure 5.8 qui schématise le système CNT/SMM.

Pour une sphère aimantée, il est possible de définir des courants superficiels tels que $\vec{j} = \vec{M} \cdot \vec{n}$ avec \vec{M} le moment magnétique volumique de la sphère et \vec{n} la normale à sa surface (voir page 357 de [15]). En définissant I comme le courant total des courants superficiels, on peut définir une densité de spires fictives par unité de longueur $\rho(x)$ pour la sphère aimantée telle que : $j(x) = \rho(x)I$. Ensuite il est utile d'utiliser la relation de réciprocité :

Relation de réciprocité [15] : Soit deux distributions de courants : la force que la distribution 1 exerce sur la distribution 2 est égale et opposée à la force que la distribution 2 exerce sur la distribution 1.

$$\int_{v_1} [\vec{J}_1 \times \vec{B}_2] dv_1 = - \int_{v_2} [\vec{J}_2 \times \vec{B}_1] dv_2 \quad (5.4)$$

avec \vec{J}_1 et \vec{J}_2 les deux distributions dans des volumes respectifs v_1 et v_2 .

En terme de Lagrangien mutuel on peut traduire 5.4 par :

$$\mathcal{L}_{12} = \mathcal{L}_{21} = \mathcal{L} \quad (5.5)$$

Dans le cas particulier de courants linéaires I_1 et I_2 nous avons :

$$\mathcal{L} = I_2 \Phi_{12} = I_1 \Phi_{21} \quad (5.6)$$

Finalement on définira le coefficient d'induction mutuelle L comme suit :

$$L = \frac{\Phi_{12}}{I_1} = \frac{\Phi_{21}}{I_2} \quad (5.7)$$

En faisant appel à la relation réciprocité, on détermine alors que le flux émis par les spires fictives associées aux courants superficiels de la sphère à travers la boucle du SQUID est égal au flux émis en sens inverse par un courant I circulant dans le SQUID vers la sphère. Le flux à travers les spires fictives s'écrit donc :

$$\Phi = \int \rho(x) dx \iint_{S(x)} B_x(x, y, z) dy dz \quad (5.8)$$

avec $S(x)$ la surface des spires fictives.

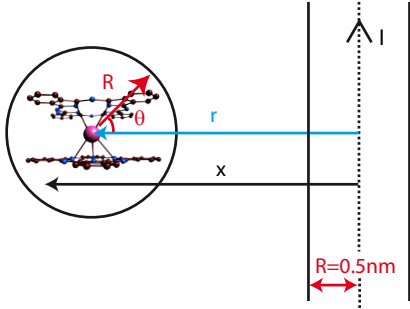


FIGURE 5.8 – **Couplage entre une sphère aimantée et un cylindre infini** : le cylindre est ici modélisé par un fil de section nulle parcouru par un courant I (pointillés). On néglige donc la pénétration d'un flux extérieur dans le cylindre.

Pour une sphère aimantée, la distribution de courant superficiel est $j = M \sin(\theta)$ [15]. Avec I le courant total à la surface de la sphère, on obtient la relation suivante pour la densité fictive de spire :

$$j(x) = M \sin(\theta(x)) = \rho(x)I$$

En négligeant la pénétration d'un flux extérieur dans le cylindre, on peut modéliser celui-ci par un fil infini de section nulle parcouru par un courant I . Le champ magnétique émis par un fil parcouru par un courant I vaut :

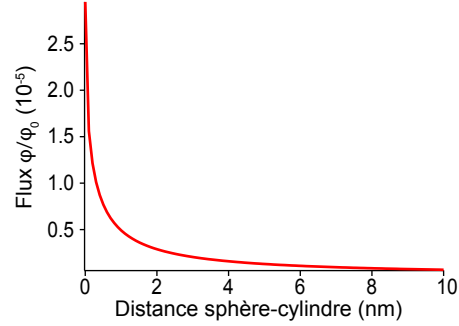
$$B(x) = \frac{\mu_0 I}{2\pi x}$$

Finalement on pourra écrire le flux en fonction de la distance fil/sphère (pages 47 – 50 de [8]) comme suit :

$$\Phi(r) \approx IL \approx \mu_0 M \frac{r}{R} \int_{-R}^R \sqrt{R^2 - z^2} \left[1 - \sqrt{1 - \frac{R^2}{r^2 + z^2}} \right] dz \quad (5.9)$$

La Figure 5.9 présente $2\Phi(r)$ en fonction de la distance sphère-cylindre. L'intégrale 5.9 a été calculée numériquement avec $R = 5.10^{-10}$ m et $m = 5 \mu_B$.

FIGURE 5.9 – **Couplage entre une sphère aimantée et un cylindre infini** : la sphère et le cylindre possèdent tout deux des rayons de 0.5 nm.



En conclusion de cette partie, nous pouvons affirmer que le couplage de flux entre un SMM et un nano-SQUID est inférieur à $1/2$ et donc que le flux mesurable est de l'ordre de $10^{-5}\Phi_0$. De plus la Figure 5.9 montre que la distance entre l'objet magnétique et le nanotube doit être la plus faible possible si l'on souhaite obtenir un flux mesurable que nous allons définir dans la partie suivante. Pour des modélisations plus précises le lecteur pourra se référer à ces différents travaux [8, 16].

5.4 Sensibilité en flux d'un nano-SQUID

Maintenant que nous avons déterminé l'ordre de grandeur du flux que nous devons mesurer, il faut déterminer la résolution en flux du nano-SQUID. Nous allons déterminer cette résolution pour une mesure directe du flux *i. e.* pour le nano-SQUID considéré comme un transducteur de flux en courant.

5.4.1 Limite quantique de sensibilité

La limite de sensibilité d'un SQUID est donnée par l'énergie mise en jeu à la limite quantique (relation d'incertitude d'Heisenberg). Ainsi l'énergie mise en jeu pendant une seconde doit être supérieure à la constante de Planck, on écrira donc pour un SQUID :

$$dE = L(dI)^2 = \frac{d\Phi^2}{L} > \hbar/2t \approx 10^{-33} \text{ J} \quad (5.10)$$

Pour une boucle rectangulaire proche des caractéristiques du nano-SQUID, l'application de la formule d'inductance donnée par Terman [17] donne $L \approx$

5.4. SENSIBILITÉ EN FLUX D'UN NANO-SQUID

3 pH. Finalement la sensibilité en flux à la limite quantique sera :

$$\frac{d\Phi}{\Phi_0} \approx 10^{-8} \Phi_0 \quad (5.11)$$

5.4.2 Sensibilité en flux expérimentale

La Figure 5.10 a) est une mesure des modulations typiques du courant d'échappement du nano-SQUID. La plus grande sensibilité en flux est atteinte pour un point de fonctionnement tel que $\Phi_{\text{ext}} = \frac{\Phi_0}{4} \bmod \Phi_0/2$. En considérant le nano-SQUID comme un transducteur de flux en courant, nous pouvons définir le coefficient de transfert $I_\Phi = |\partial I_{\text{sw}}/\partial \Phi|$. Au point de fonctionnement $I_\Phi = 2.5 \text{ nA}/\Phi_0$. Pour des petites variations de flux $\Delta\Phi < \Phi_0/2$, on considérera I_Φ comme constant. Il est donc facile de remonter à une valeur de variation de flux en mesurant la variation du courant d'échappement.

Afin de déterminer la sensibilité en flux expérimentale, nous avons réalisé une mesure statistique du courant d'échappement à partir d'une rampe de courant pour un flux extérieur $\Phi = \Phi_0/4$. La Figure 5.10 b) présente un histogramme du courant d'échappement au point de fonctionnement pour plus d'un million de mesures effectuées à une fréquence de 30 Hz. La déviation moyenne du courant d'échappement trouvée vaut $\overline{dev} = 3.5 \text{ pA}$. Finalement le bruit en flux expérimental sera :

$$S_\Phi = \frac{\overline{dev}}{I_\Phi * \sqrt{30}} \approx 2.10^{-4} \Phi_0 / \sqrt{Hz} \quad (5.12)$$

La résolution directe en flux du nano-SQUID pour des fréquences de mesures de quelques dizaines de Hertz n'est donc pas suffisante pour la détection d'un SMM unique. Pour pouvoir faire une mesure directe du flux d'un SMM, il faudrait atteindre des fréquences de mesures de 100 kHz. Dans un tel cas la résolution en flux atteinte serait de $5.10^{-6} \Phi_0$, compatible avec la détection d'un SMM. Cependant comme montré sur micro-SQUID [11], cette contrainte peut être contournée grâce à un mode de détection particulier, plus sensible que la mesure directe du flux : le **mode froid**. Dans la suite de ce chapitre nous allons aborder le principe de réglage du nano-SQUID par contre-réaction pour ensuite nous focaliser sur le mode froid et présenter nos premières mesures.

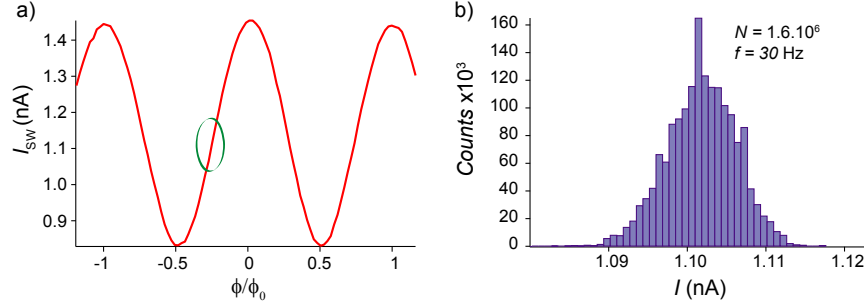


FIGURE 5.10 – **Déviation du courant d’échappement** : a) Modulation du courant critique en fonction du flux. La période des modulations est égale au quantum de flux Φ_0 . La plus grande sensibilité est atteinte pour des flux tels que $\Phi_{\text{ext}} = \frac{\Phi_0}{4} \bmod \Phi_0/2$. b) Histogramme du courant d’échappement au point de fonctionnement de a).

5.5 Réglages par contre-réaction

5.5.1 Principe

La méthode de contre-réaction consiste à compenser une variation de flux par un champ de compensation. Par cette méthode, le nano-SQUID reste toujours au même point de fonctionnement, et la variation du champ de compensation est proportionnelle aux changements de flux détectés par le nano-SQUID. En pratique, pour chaque mesure du courant d’échappement, on calcule la différence entre le flux du point de fonctionnement (I, Φ) et celui associé au courant mesuré. Ensuite, le résultat multiplié par un gain (en T/s/nA) est ajouté au champ de compensation. Pour un gain positif, la méthode de compensation sera stable sur les branches de modulations de pente positive, alors que les branches de pente négative seront stables pour un gain négatif. La Figure 5.11 illustre à partir d’une mesure de modulation le principe de compensation pour un gain positif a) et un gain négatif b). Pour illustration, le point de fonctionnement a été choisi au milieu de la modulation en courant d’échappement. Pour a) nous avons $(I, \Phi) = (1.1 \text{ nA}, \Phi_0/4)$. Finalement la méthode de contre-réaction permet d’obtenir une correction en flux $\Delta flux$ en fonction du champ magnétique dans le plan du nano-SQUID.

On notera que pour le micro-SQUID cette méthode de contre-réaction permet de mesurer directement l’hystérésis de l’objet magnétique couplé au détecteur. Cependant, comme montré précédemment, la sensibilité directe est insuf-

5.5. RÉGLAGES PAR CONTRE-RÉACTION

fisante pour la réalisation d'une telle détection pour le nano-SQUID couplé à un SMM.

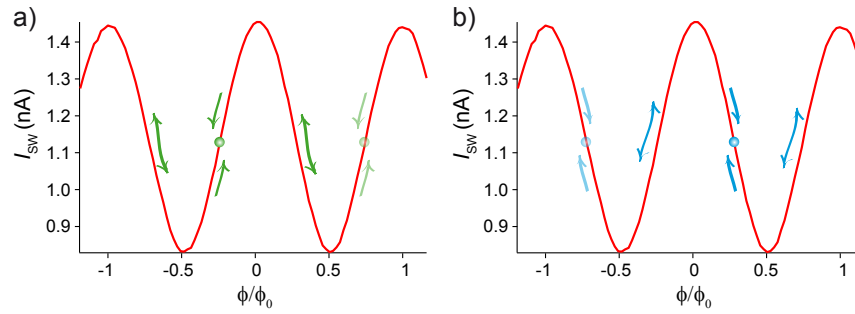


FIGURE 5.11 – **Méthode de contre-réaction** : en bleu (a) (vert (b)) est illustré l'effet de la compensation pour un gain négatif (a) (positif (b)). Les schémas en opacité réduite illustrent l'effet de compensation sur une autre branche stable.

5.5.2 Alignement des axes du champ magnétique

L'un des ajustements primordial lors de l'utilisation du nano-SQUID comme magnétomètre est l'alignement des trois axes de champs magnétiques avec l'échantillon. En effet, on souhaite que le plan du nano-SQUID soit parfaitement aligné avec le plan (X,Y) des bobines de champ. Si cela n'est pas le cas, un champ dans le plan (X,Y) présentera une composante non nulle perpendiculaire au plan du SQUID qui sera donc détectée comme un décalage de flux par la contre-réaction. La méthode d'alignement consiste donc à redéfinir une base de champ magnétique (X',Y',Z') telle que l'application d'un champ dans le plan (X',Y') ne donne aucun signal de compensation. (X',Y') correspondra alors exactement avec le plan du nano-SQUID. En pratique on compense les composantes perpendiculaires de H_x et H_y en corrigeant le champ perpendiculaire H_z de la manière suivante :

$$H_z(\text{correction}) = \alpha_x H_x + \alpha_y H_y \quad (5.13)$$

Les coefficients (α_x, α_y) sont les pentes respectives de $\Delta flux$ en fonction de (H_x, H_y) . La Figure 5.12b) présente une mesure par contre-réaction sans et avec correction du plan.

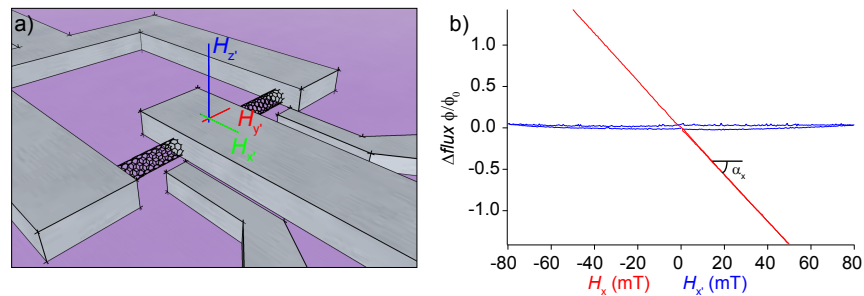


FIGURE 5.12 – Alignement entre le nano-SQUID et le repère du champ magnétique : a) Illustration d'un nano-SQUID aligné. b) $\Delta flux$ obtenu par la méthode de contre-réaction en fonction de H_x (en rouge) et H_y (en bleu). La pente α_x de $\Delta flux$ en fonction de H_x définit $H_z(\text{correction})$.

5.5.3 Correction de la perte de courant critique sous champ magnétique

Sous l'application d'un champ magnétique, le courant critique d'un supraconducteur diminue. Pour la méthode de contre-réaction, cette perte de courant critique se traduit par un décalage en flux. La Figure 5.13 illustre cet effet et présente une mesure par contre-réaction d'un nano-SQUID sans correction de la perte de courant critique.

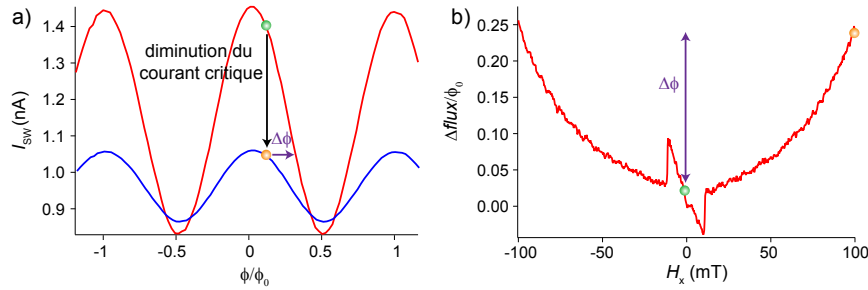


FIGURE 5.13 – Effet de la perte de courant critique sur la méthode de contre-réaction a) Sous l'effet d'un champ magnétique, le courant d'échappement du nano-SQUID diminue. La méthode de contre-réaction compense cette diminution en appliquant un champ de compensation correspondant à $\Delta\Phi$. b) Mesure par la méthode de contre-réaction avec un gain positif. La perte de courant critique se traduit par une augmentation de $\Delta\Phi$ en fonction de H_{plan} . Le signal autour de champ nul est dû aux fils de soudure en aluminium.

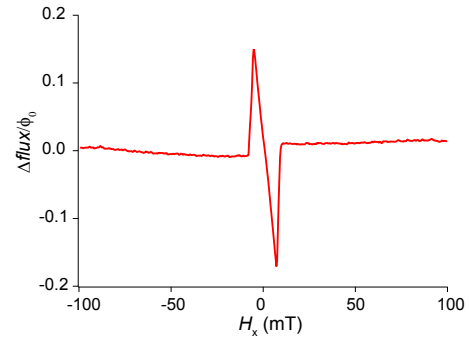
Expérimentalement, Δ_{flux} en fonction de H_{plan} due à la perte de courant critique suit l'équation suivante :

$$\Delta_{\text{flux}}(H_{\text{plan}}) = K_0 + K_1 \cosh(K_2 H_x + K_3) + K_4 \cosh(K_5 H_y + K_6) \quad (5.14)$$

où les constantes K_i dépendent du matériau ainsi que de la géométrie de l'échantillon. Cet effet limite la plage de champ magnétique accessible. Ainsi, pour des champs trop élevés, le SQUID risque de changer de branche stable *i. e.* piéger un quantum de flux Φ_0 . Il est donc nécessaire de corriger cette diminution de courant critique. Cependant pour l'automate ADWIN, la fonction cosinus hyperbolique nécessite plusieurs millions de cycles machine pour être calculée. Afin d'alléger le temps de calcul, une simple correction parabolique a été utilisée. La Figure 5.14 présente une mesure de contre-réaction avec une telle correction.

Finalement cette correction parabolique nous permet d'utiliser la méthode de

FIGURE 5.14 – **Correction parabolique de la perte de courant critique** : mesure par la méthode de contre-réaction, la diminution du courant critique en fonction du champ magnétique est compensée par une correction parabolique de Δ_{flux} . Le signal autour de champ nul est du aux fils de soudure en aluminium.



contre-réaction quasiment jusqu'au champ critique du nano-SQUID en champ parallèle *i. e.* jusqu'à 150 mT.

5.6 Détection en mode froid

Le nano-SQUID présente une caractéristique courant-tension hystérétique (voir Figure 5.15). Ainsi pour des courants légèrement plus faibles que le courant d'échappement, le nano-SQUID est instable. Autrement dit, pour de tels courants la moindre modification de l'environnement électro-magnétique du nano-SQUID peut faire transiter le nano-SQUID dans son état résistif. Le mode froid est basé sur cette propriété des SQUID hystérétiques. Le nano-SQUID est alors utilisé comme un *trigger* [11].

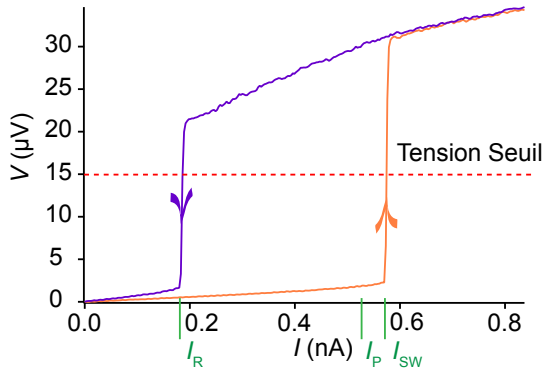


FIGURE 5.15 – Caractéristique $V(I)$ du nano-SQUID

Techniquement, le nano-SQUID est polarisé avec un courant I_P le plus proche possible de son courant d'échappement pour plus de sensibilité. Lorsqu'une transition est détectée, le courant est ramené à zéro pendant un temps $T_{\text{refroidissement}}$ pour refroidir le SQUID devenu dissipatif, puis le nano-SQUID est *rechargé* à I_P . La Figure 5.16 présente ce régime de polarisation que l'on nomme *régime froid* en référence au fait que la majeure partie du temps le SQUID est dans son état supraconducteur, donc froid. Par cette méthode de détection, le nano-SQUID reste "aveugle" pendant le temps de refroidissement.

— Polarisation dite froide du nano-SQUID : —

1. le courant est fixé à une valeur I_P faiblement inférieure à I_{SW} .
2. lorsque l'on détecte la transition, le courant est mis immédiatement à zéro.
3. le courant reste à zéro pendant un temps $T_{\text{refroidissement}}$.
4. le nano-SQUID est polarisé de nouveau à I_P .

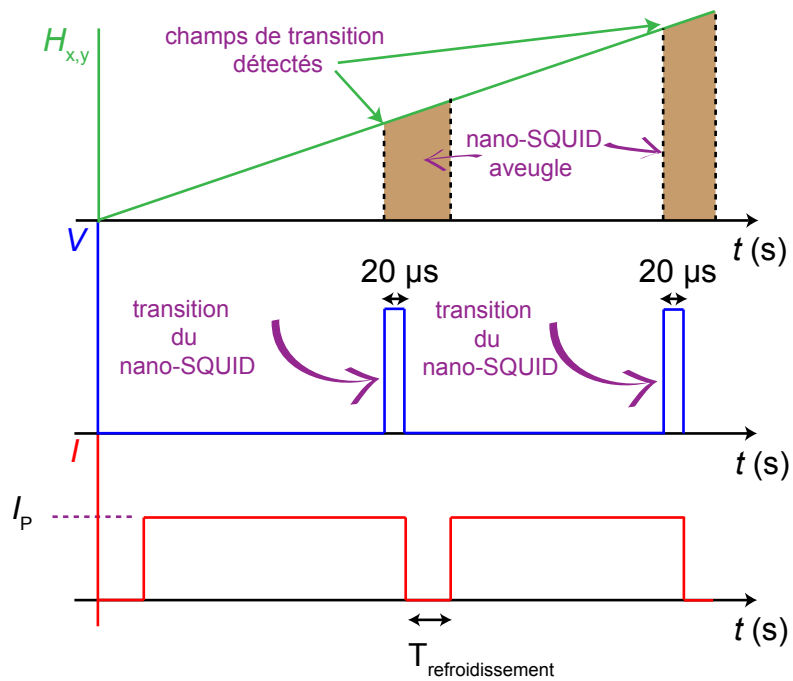


FIGURE 5.16 – **Polarisation en mode froid** : le nano-SQUID est polarisé à un courant I_P légèrement inférieur à son courant d'échappement. Lorsque le SQUID transite, le courant est remis à zéro pour le refroidir, puis on recharge le SQUID à I_P pour une nouvelle détection.

5.6. DÉTECTION EN MODE FROID

La mesure consiste donc à polariser le nano-SQUID en régime froid tout en variant le champ magnétique dans le plan de celui-ci. A chaque transition détectée, on relève (H_x, H_y) . Finalement à la fin de la mesure, l'intégralité du plan (x,y) a été balayé et chaque transition relevée correspond à un point dans un graphique (H_x, H_y) . La Figure 5.17 présente une des premières mesures en mode froid.

Le champ magnétique a été balayé de manière radiale dans le plan (x,y) selon le cycle suivant :

1. H_r varie de 0 à H_{rmax} .
2. Retour rapide de H_r à zéro.
3. H_r varie de 0 à $-H_{\text{rmax}}$.
4. Incrémentation de l'angle de balayage.

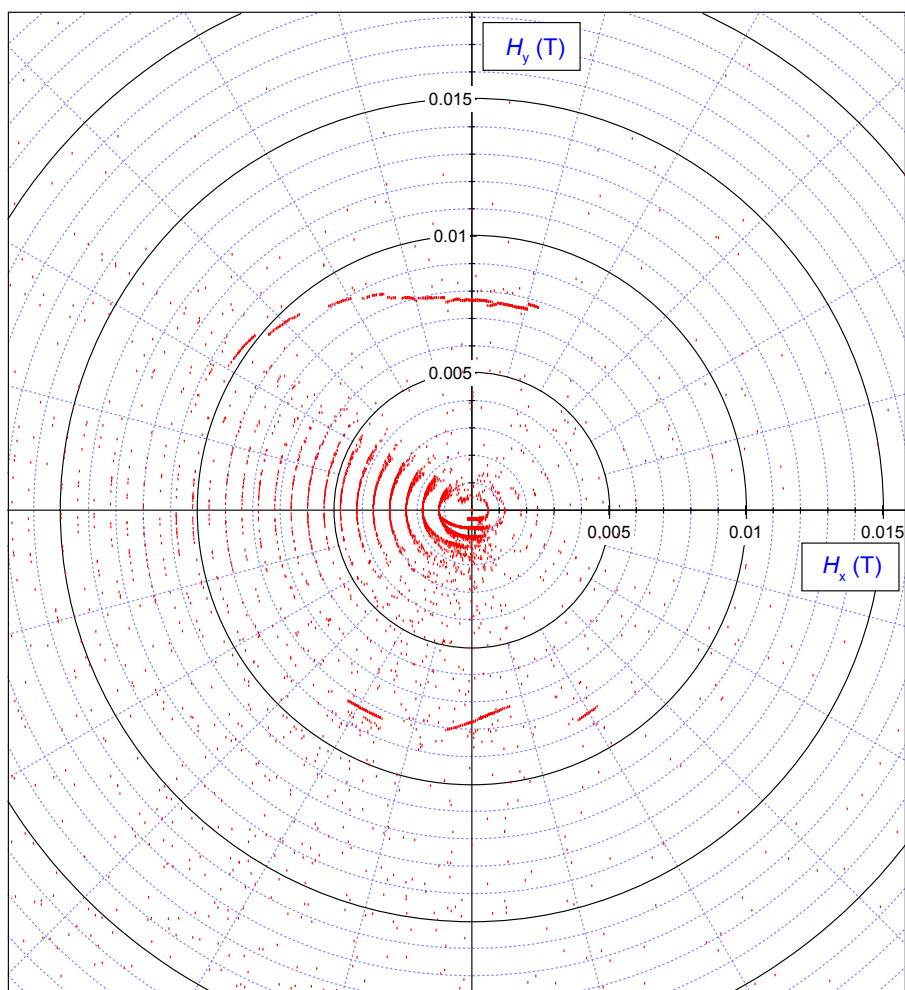


FIGURE 5.17 – **Mesure par la méthode froide** : chaque point du graphique correspond à une transition du nano-SQUID vers son état résistif. A gauche du graphique, les arcs de cercles concentriques sont dus à un battement qui fait transiter le SQUID périodiquement.

5.7 Protocole complet et conclusion

Pour résumer, nous présentons dans cette partie le protocole complet de mesure qui permet de réaliser une détection en mode froid.

Protocole de réglage :

1. Réaliser le diagramme de la conductance différentielle dans l'état normal en fonction des deux grilles locales afin de déterminer le point de fonctionnement (V_{SG1}, V_{SG2}).
2. Au point de fonctionnement défini à par l'étape 1, réaliser une caractéristique tension-courant afin de connaître l'hystérésis en courant du nano-SQUID ainsi que son courant d'échappement.
3. Mesurer les modulations du courant d'échappement en fonction du champ H_z , afin de déterminer un point de fonctionnement (I, Φ) pour la méthode contre-réaction.
4. Réaliser une mesure par contre-réaction en flux afin d'aligner le nano-SQUID avec les axes de champs magnétiques et de corriger l'effet de perte de courant critique sous champ (correction parabolique).
5. Le nano-SQUID est prêt pour une mesure par la méthode froide.

Dans ce chapitre, nous avons présenté en détails la problématique de détection magnétique par nano-SQUID. Nous avons déterminé la résolution en flux actuellement atteignable en mesure directe. Les différents réglages nécessaires à la détection ont été abordés et enfin le mode froid de détection a été détaillé. Nous avons mis en place toutes ces techniques expérimentales à la fin de ce travail de thèse et seulement quelques mesures en mode froid ont été réalisées sur des nano-SQUID fonctionnalisés en solution par $[(Pc)_2Ho]$. Les premières mesures de détection en mode froid sont encourageantes car elles présentent des lignes (points corrélés) de transition du nano-SQUID dans le plan (H_x, H_y) , comme le montre la Figure 5.17. Ces lignes pourraient être associées au retournement du moment magnétique d'une molécule couplée au nano-SQUID. Cependant il est impossible à l'heure actuelle de conclure sur l'origine exacte de ces lignes, en effet seule une étude statistique en fonction de la vitesse de rampe du champ magnétique et de la température permettrait de valider sans ambiguïté le lien entre ces lignes et une possible molécule aimant couplée au nano-SQUID. L'encadré suivant établit la liste des arguments en faveur ou contre la possibilité

d'une origine moléculaire au signal mesuré.

— **Argumentaire autour du signal magnétique de la Figure 5.17 :** —

Arguments en faveur d'un signal provenant d'une molécule aimant :

1. (\vec{e}_y) apparaît comme un axe d'aimantation plus facile que (\vec{e}_x) impliquant une anisotropie pour l'objet magnétique à l'origine du signal.
2. Les valeurs de champ magnétique auxquelles apparaissent les transitions sont comprises entre 7 et 11 mT, ce qui est compatible avec les retournements d'aimantations observés par micro-SQUID sur les cristaux de $[(\mathbf{Pc})_2\mathbf{Ho}]^-$. Pour un alignement parfait, on attend un premier retournement à $\approx 25 \text{ mT}$ (voir Figure 5.4).

Contre-arguments :

1. On s'attend à d'autres signatures de retournement à des champs plus élevés, impliquant d'autres valeurs du spin nucléaire.
2. Il est difficile de donner une explication qualitative pour les différentes directions des lignes de transitions entre la région H_y positif et H_y négatif.

Bibliographie

- [1] Bogani, L. & Wernsdorfer, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nature Materials* **7**, 179–186 (2008).
- [2] Thomas, L. *et al.* Macroscopic quantum tunnelling of magnetization in a single crystal of nanomagnets. *Nature* **383**, 145–147 (1996).
- [3] Friedman, J. R., Sarachik, M. P., Tejada, J. & Ziolo, R. Macroscopic measurement of resonant magnetization tunneling in high-spin molecules. *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830–3833 (1996).
- [4] Wernsdorfer, W., Murugesu, M. & Christou, G. Resonant tunneling in truly axial symmetry mn12 Single-Molecule magnets : Sharp crossover between thermally assisted and pure quantum tunneling. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 0572208 (2006).
- [5] Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., Koshihara, S. & Kaizu, Y. Lanthanide Double-Decker complexes functioning as magnets at the Single-Molecular level. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 9694–8695 (2003).
- [6] Ishikawa, N., Sugita, M., Ishikawa, T., ya Koshihara, S. & Kaizu, Y. Mononuclear lanthanide complexes with a long magnetization relaxation time at high temperatures : \hat{A} a new category of magnets at the Single-Molecular level. *The Journal of Physical Chemistry B* **108**, 11265–11271 (2004).
- [7] Ishikawa, N., Sugita, M. & Wernsdorfer, W. Nuclear spin driven quantum tunneling of magnetization in a new lanthanide Single-Molecule magnet : Bis(phthalocyaninato)holmium anion. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3650–3651 (2005).

-
- [8] Wernsdorfer, W. *Magnetometrie a micro-SQUID pour l'etude de particules ferromagnetiques isolees aux echelles sub-microniques*. Ph.D. thesis, UJF, Grenoble (1996).
- [9] Kyatskaya, S. *et al.* Anchoring of Rare-Earth-Based Single-Molecule magnets on Single-Walled carbon nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 15143–15151 (2009).
- [10] Bogani, L. *et al.* Effect of sequential grafting of magnetic nanoparticles onto metallic and semiconducting carbon-nanotube devices : towards self-assembled multi-dots. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 2099 (2010).
- [11] Wernsdorfer, W. *et al.* DC-SQUID magnetization measurements of single magnetic particles. *Journal of magnetism and magnetic materials* **145**, 33–39 (1995).
- [12] Wernsdorfer, W. *et al.* Nucleation of magnetization reversal in individual nanosized nickel wires. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1873–1876 (1996).
- [13] Wernsdorfer, W. *et al.* High sensitivity magnetization measurements of nanoscale cobalt clusters. *Journal of Applied Physics* **78**, 7192–7195 (2009).
- [14] Cleuziou, J., Wernsdorfer, W., Bouchiat, V., Ondarcuhu, T. & Monthieux, M. Carbon nanotube superconducting quantum interference device. *Nature Nanotechnology* **1**, 53–59 (2006).
- [15] Durand, E. *Magnetostatique* (Masson et Cie, Paris, 1968).
- [16] Bouchiat, V. Detection of magnetic moments using a nano-SQUID : limits of resolution and sensitivity in near-field SQUID magnetometry. *Superconductor Science and Technology* **22**, 064002 (2009).
- [17] Terman, F. *Radio Engineers Handbook* (Mc Graw-Hill, London, 1950), 1st edn.
- [18] Clarke, J. & Wilhelm, F. K. Superconducting quantum bits. *Nature* **453**, 1031–1042 (2008).
- [19] Reymann, D., Lohive, J. P. & Geneves, G. A comparison of one volt Josephson junction array voltage standards driven by a common microwave source. *Metrologia* **31**, 35–37 (1994).
- [20] Etaki, S. *et al.* Motion detection of a micromechanical resonator embedded in a d.c. SQUID. *Nature Physics* **4**, 785–788 (2008).
- [21] Sonne, G., Pena-Aza, M. E., Gorelik, L. Y., Shekhter, R. I. & Jonson, M. Cooling of a suspended nanowire by an ac Josephson current flow. *Physical Review Letters* **104**, 226802 (2010).

BIBLIOGRAPHIE

- [22] Sonne, G., Shekhter, R., Gorelik, L., Kulinich, S. & Jonson, M. Superconducting pumping of nanomechanical vibrations. *Physical Review B* **78**, 144501 (2008).
- [23] Xue, F. *et al.* Controllable coupling between flux qubit and nanomechanical resonator by magnetic field. *New Journal of Physics* **9**, 35 (2007).
- [24] O'Connell, A. D. *et al.* Quantum ground state and single-phonon control of a mechanical resonator. *Nature* **464**, 697–703 (2010).
- [25] Herrmann, L. G. *et al.* Carbon nanotubes as Cooper-Pair beam splitters. *Physical Review Letters* **104** (2010).
- [26] Hofstetter, L., Csonka, S., Nygard, J. & Schonberger, C. Cooper pair splitter realized in a two-quantum-dot y-junction. *Nature* **461**, 960–963 (2009).

Conclusion et perspectives

Dans ce manuscrit de thèse, nous avons présenté deux types d'études autour d'un interféromètre supraconducteur basé sur des nanotubes de carbone dit nano-SQUID.

Après un bref historique et une description des propriétés structurales et électroniques des nanotubes de carbone mono-parois, nous avons abordé avec précision les problématiques de fabrication d'un dispositif tel que le nano-SQUID. Nous nous sommes focalisés tout d'abord sur la dispersion de poudres de nanotubes de carbone en suspension, permettant l'obtention de nanotubes individuels indispensables à la réalisation du nano-SQUID. Les lithographies optique et électronique ont été largement décrites afin de préciser les points clefs de ces étapes, centrales à la nano-fabrication. Les différents équipements et principes de mesures ont aussi été présentés, en particulier nous décrivons précisément la mise au point d'un filtre numérique qui a permis la détection en temps réel du courant supraconducteur des nano-SQUID.

Dans le chapitre concernant les bases théoriques, nous avons abordé les nombreux phénomènes physiques pouvant intervenir dans le transport électronique à travers les jonctions à nanotube de carbone à très basses températures. En liant les concepts théoriques et des expériences récentes, nous avons présenté les phénomènes tels que le blocage de Coulomb, le cotunneling et l'effet Kondo. La fin du chapitre est plus spécialement dédiée aux jonctions hybrides QD/supraconductivité. Après une introduction sur les jonctions Josephson, nous nous sommes focalisés sur la description moderne de la supraconductivité mésoscopique afin d'appréhender les concepts de réflexion et d'états liés d'Andreev. Le principe de fonctionnement des SQUID est également décrit.

La première étude expérimentale concerne l'étude de l'influence des fortes corrélations électroniques sur le comportement d'une jonction Josephson à boîte quantique. En tirant profit de la géométrie du nano-SQUID, en particulier de ses trois grilles électrostatiques, nous avons montré qu'il est possible d'obtenir un contrôle ultime des QD. Les paramètres microscopiques tels que le paramètre d'ordre supraconducteur $|\Delta|$, l'énergie de charge U , l'énergie de la boîte quantique ϵ_0 ont été déterminés à partir des mesures de transports. Une attention particulière a été apportée à l'analyse de la résonance Kondo hors-équilibre en fonction de la tension de polarisation. A partir d'analyses théoriques récentes, l'ajustement de cette résonance a permis de déterminer l'énergie de couplage aux électrodes Γ d'un QD dans le régime particulier $U < 2\pi\Gamma$. Ce contrôle des paramètres a permis une analyse fine des transitions $0-\pi$ dans une boîte quantique. Le premier diagramme de phase $0-\pi$ expérimental d'une jonction Josephson QD a même été obtenu, en bon accord avec les prévisions théoriques.

Dans le dernier chapitre de ce manuscrit, nous avons abordé la problématique de détection du retournement d'aimantation d'aimants moléculaires. Après une introduction sur ces nano-objets magnétiques particuliers, nous nous sommes focalisés sur la question de sensibilité en flux d'un nano-SQUID. Nous avons décrit précisément les techniques de mesures mises en place pour la détection magnétique. Nous avons montré qu'il est possible par un procédé de contre-réaction en flux d'aligner les champs magnétiques avec le nano-SQUID mais aussi de corriger l'effet de perte de courant critique sous champ. La détection en mode froid basée sur le caractère hystérétique des nano-SQUID a été présentée ainsi que les premières mesures de détection sur l'aimant moléculaire *double decker* holmium.

Ce travail de thèse ouvre de nombreuses perspectives. Concernant l'étude des phénomènes fondamentaux régissant les dispositifs hybrides QD/supraconducteurs, une question toute particulière agite la communauté concernant l'intensité des courants Josephson observés. Que ce soit dans les jonctions amorties ou sous-amorties, les courants supraconducteurs observés expérimentalement sont au mieux un facteur 4 en dessous des prévisions théoriques. La complexité de ces dispositifs hybrides, résultant de la combinaison de phénomènes tels que la supraconductivité, la répulsion Coulombienne et l'effet Kondo, offre toute la diversité des phénomènes observés expérimentalement mais aussi les difficultés dans les descriptions théoriques. Le diagramme de phase $0-\pi$ obtenu expéri-

mentalement, en bon accord avec les prévisions théoriques, associé aux récentes spectroscopies des états d'Andreev dans les nanotubes de carbone et le graphène permet d'envisager de futures expériences de mesures de transport à travers des jonctions hybrides couplées à la spectroscopie de la boîte quantique essentielle pour une comparaison quantitative complète avec la théorie.

A l'heure actuelle les jonctions Josephson classiques sont utilisées dans un grand nombre de dispositifs pour diverses applications. Bien évidemment, on pensera aux magnétomètres ultra-sensibles que sont les SQUID, mais on pourra aussi citer les détecteurs de photons supraconducteurs utilisés en astronomie, les bits quantiques [18], ou encore l'utilisation des propriétés radio-fréquences (marches de Shapiro) des jonctions Josephson pour la métrologie quantique (standard de tension) [19]. Pour les dispositifs hybrides QD/supraconducteur, les potentialités d'applications sont aussi très grandes. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé le SQUID à nanotube de carbone comme un magnétomètre, et les premières mesures sont très encourageantes quant à la détection magnétique d'aimants moléculaires. Le principe de détection utilisé est basé sur le caractère hystérétique des jonctions Josephson QD. Cependant l'analyse des corrélations entre le courant d'échappement et la conductance dans l'état normal a mis à jour la complexité de l'amortissement dans le nano-SQUID. De futures études devraient donc permettre de définir dans quel état de fonctionnement le nano-SQUID est le plus sensible. En effet de nombreuses questions se posent : faut-il un SQUID symétrique ou asymétrique? Les jonctions QD doivent-elles être en résonance? La transition $0-\pi$ peut-elle être utilisée pour la détection magnétique?

La géométrie SQUID a aussi été utilisée pour la détection de nano-résonateur mécanique [20, 21, 22, 23]. Un qubit supraconducteur a même été utilisé pour refroidir un résonateur mécanique dans son état fondamental [24]. On pourrait imaginer le même genre d'expérience un utilisant un nano-SQUID dont les nanotubes de carbone sont suspendus et donc susceptibles de vibrer.

Un autre champ d'application des dispositifs hybrides QD/supraconducteur concerne la réalisation de sources d'électrons intriqués à partir de la séparation de paires de Cooper. En effet en couplant une électrode supraconductrice à deux QD, il a été montré récemment qu'il est possible de séparer une paire de Cooper en deux quasi-particules chacune dans un QD. Malgré la séparation spatiale, ces deux particules restent dans un état intriqué singulet [25, 26]. Le contrôle électrostatique complet des corrélations électroniques réalisé sur le nano-SQUID pendant cette thèse permet d'envisager le contrôle d'une source de particules

intriquées afin de mesurer les corrélations entre ces particules en fonction de leur séparation spatiale et de l'état de corrélations électroniques de chaque QD pour finalement tester le paradoxe EPR à l'état solide.

Annexe A

Dépôt de nanotube en solution

Nous présentons en photos les différentes étapes de dépôt de nanotubes dispersés en solution de DCE (Dichloroéthane) sur la Figure A.1. On peut voir sur les différentes photographies quatre flacons contenant respectivement les molécules double decker holmium en poudre, les molécules de double decker holmium dissous dans le di-chlorométhane (DCM), les nanotubes Rice en poudre et enfin la solution de DCE+nanotube dispersés.

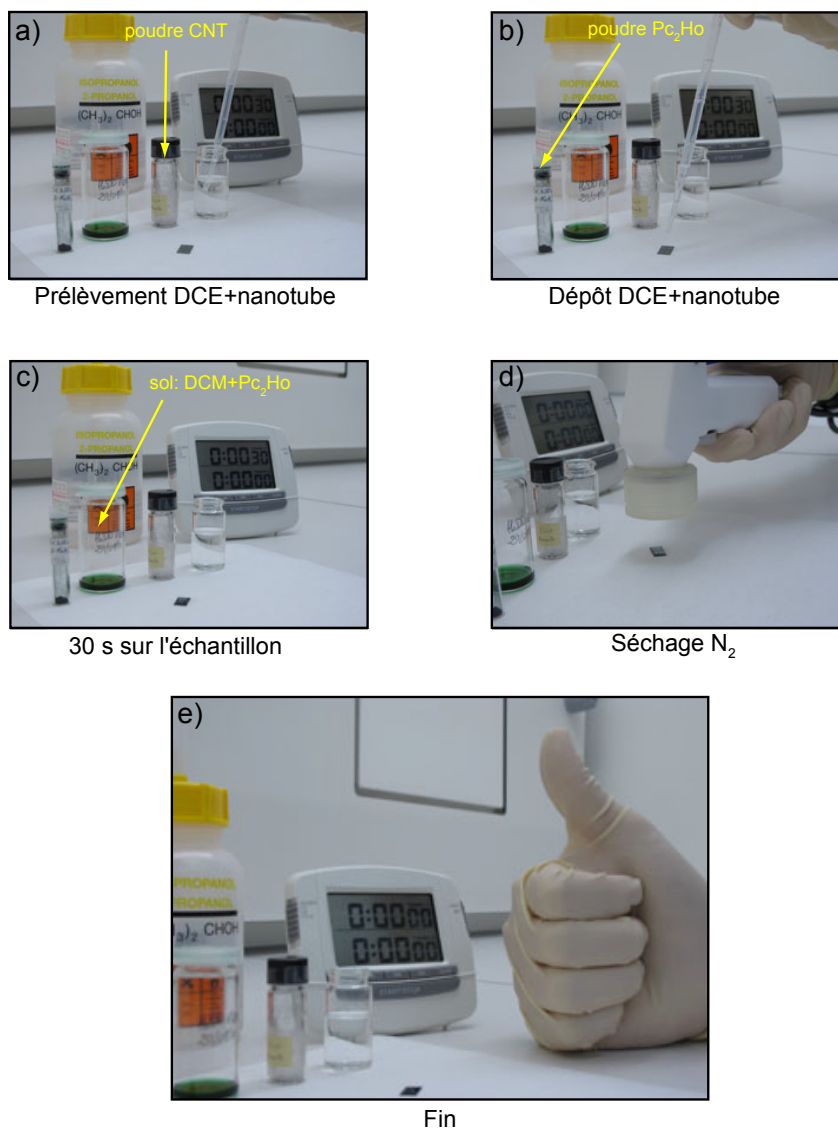


FIGURE A.1 – **Dépôt de nanotube** : a) on prélève à la pipette quelques gouttes de la solution de DCE dans laquelle les nanotubes ont été dispersés. b) On dépose une goutte sur la plaquette de silicium. c) On laisse la goutte de DCE 30 s sur l'échantillon. d) On sèche l'échantillon au pistolet à N₂. e) Et voilà, on a des nanotubes à la surface de l'échantillon, on va pouvoir s'amuser.

Annexe **B**

Croissance de nanotube par dépôt chimique catalytique en phase vapeur

La croissance de nanotubes de carbones peut être réalisée par dépôt chimique catalytique en phase vapeur (*catalytic chemical vapor deposition*). La CCVD consiste à décomposer un gaz carboné dans des particules catalytiques (métaux de transition) à des températures comprises entre 600 °C et 1200 °C typiquement. Pour la croissance de nanotube, les particules catalytiques sont des particules présentant des diamètres de quelques nanomètres. Les nanoparticules jouent le rôle de site de décomposition mais aussi de germe de croissance. La première synthèse de nanotubes mono-paroi par CCVD a été obtenue par Dai *et al.* en 1996 [1]. Dai *et al.* ont imprégné des particules d'alumine d'un sel de molybdène. Une étape d'oxydation a permis ensuite d'obtenir des nanoparticules d'oxyde de molybdène dans la matrice d'alumine. La croissance des nanotubes a ensuite été réalisée à 1200 °C sous un flux de monoxyde de carbone pur.

Dans notre cas, nous utilisons un sel de fer/molybdène dissous dans des particules d'alumine. La croissance est réalisée à 800 °C sous flux de méthane [2]. Afin de contacter les nanotubes après CCVD, nous avons par lithographie optique disposé 9 carrés de 1 μm^2 de catalyseur dans la zone de travail au centre de chaque motif. La Figure B.1 présente une micrographie par microscope élec-

ANNEXE B. CROISSANCE DE NANOTUBE PAR DÉPÔT CHIMIQUE
CATALYTIQUE EN PHASE VAPEUR

tronique (MEB) à balayage après croissance. Pour de plus amples informations sur la croissance des nanotubes on pourra se référer entre autres à [3].

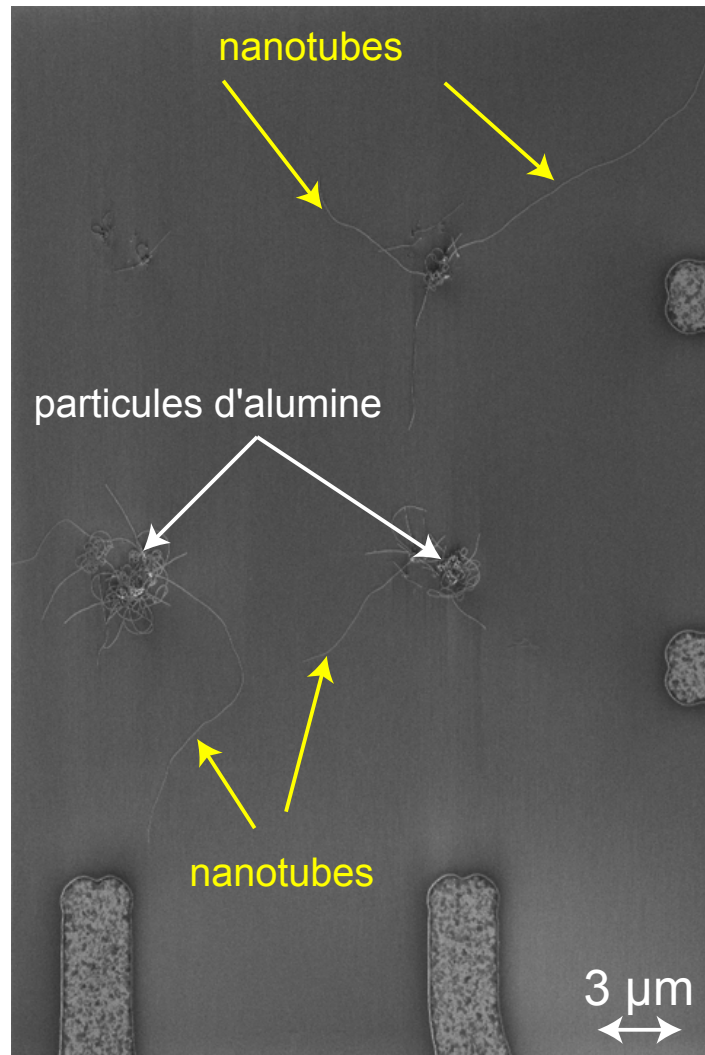


FIGURE B.1 – Micrographie MEB de nanotubes crus par CCVD

Annexe C

Code du Filtrage Numérique

Dans cette annexe nous présentons le code du filtre numérique utilisé pour la détection du courant d'échappement. On rappelle par la figure suivante le principe du filtrage :

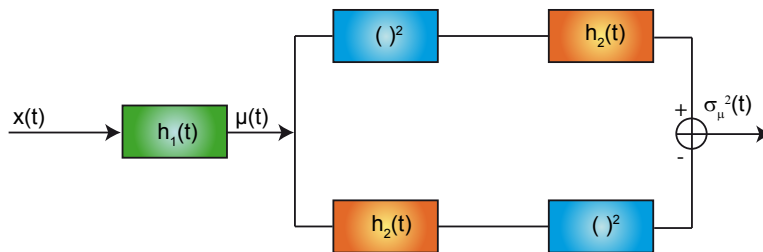


FIGURE C.1 – **Principe du filtrage** : un estimateur de moyenne suivi d'un estimateur de variance.

Les données brutes arrivent en tant que $x(t)$ à l'entrée de notre filtre numérique. Celui-ci nous délivre $\sigma_\mu^2(t)$ qui représente les données brutes filtrées. Ce filtrage a été réalisé dans la partie C++ de notre programme d'acquisition de données, en voici le code :

ANNEXE C. CODE DU FILTRAGE NUMÉRIQUE

```

/*
 * Usage:
 *   variance(data, kernel);
 *
 * Variance algorithm on a 2D array by a 1D kernel.
 *
 * Returns:
 *   The variance result as a 2D array.
 */
static QScriptValue variance(QScriptContext *context, QScriptEngine *engine)
{
    /* Sanity check. */
    if (context->argumentCount() != 2)
        return context->throwError("variance(): bad argument count");
    QScriptValue js_data = context->argument(0);
    QScriptValue js_kernel = context->argument(1);
    if (!js_data.property(0).property(0).isNumber()
        || !js_data.property(0).property(1).isNumber()
        || !js_data.property(1).property(0).isNumber()
        || !js_kernel.property(0).isNumber())
        return context->throwError("convolve(): bad argument type");

    /* JS -> C++. */
    int n = js_data.property("length").toInt32();
    int w = js_kernel.property("length").toInt32();
    int m = n - (w - 1);
    int l = m - (w - 1);
    if (l < 1) return context->throwError(
        "variance(): kernel should be narrower than data");
    double offset = js_data.property(0).property(0).toNumber();
    double step = js_data.property(1).property(0).toNumber() - offset;
    QVector<double> data(n, kernel(w));
    for (int i = 0; i < n; i++)
        data[i] = js_data.property(i).property(1).toNumber();
    for (int i = 0; i < w; i++) kernel[i] = js_kernel.property(i).toNumber();

    /* Algorithm. */
    QVector<double> estimatevar = do_convolve(data, kernel);
    QVector<double> square(m);
    for (int i = 0; i < m; i++)
        square[i] = estimatevar[i] * estimatevar[i];
    QVector<double> smooth_square = do_convolve(square, kernel);
    QVector<double> smooth = do_convolve(estimatevar, kernel);
    QVector<double> square_smooth(l);
    for (int i = 0; i < l; i++)
        square_smooth[i] = smooth[i] * smooth[i];
    QVector<double> result(l);
    for (int i = 0; i < l; i++)
        result[i] = smooth_square[i] - square_smooth[i];

    /* C++ -> JS. */
    QScriptValue js_result = engine->newArray(l);
    for (int i = 0; i < l; i++) {
        QScriptValue js_point = engine->newArray(2);
        js_point.setProperty(0, QScriptValue(engine,
            offset + step * (i + (w-1))));
        js_point.setProperty(1, QScriptValue(engine, result[i]));
        js_result.setProperty(i, js_point);
    }
    return js_result;
}

```

la fonction prend en arguments un tableau de données, ainsi que le noyau de convolution que nous avons défini comme une porte rectangle, et retourne un tableau données.

```

Code Javascript définissant le noyau de convolution comme une porte rectangle

//Width and sigma of the filter//
w=7; //w have to be odd
sigma=4;
//function rectangle//
rectangle= new Array(w);
for (var i = 0; i < rectangle.length; i++) {
    x = i - (rectangle.length-1)/2;
    x = abs(x);
    if (x < .5*sigma) rectangle[i] = 1/sigma;
    if (x == .5*sigma) rectangle[i] = .5/sigma;
    if (x > 0.5*sigma) rectangle[i] = 0;
}

```

Récupération de l'étape de programmation Javascript du noyau de convolution "kernel", ainsi que du signal mesuré "data"

Réalise le premier filtrage : estimation de la moyenne du signal

Réalise le second filtrage : estimation de la variance du signal sorti du premier filtrage.

Envoi du résultat du filtrage dans l'étape de programmation Javascript

FIGURE C.2 – Code C++ permettant de réaliser le filtrage numérique de données afin d'extraire des caractéristiques tension-courant des jonction-CNT le courant d'échappement.

Par la suite il faut déterminer le maximum de $\sigma_{\mu}^2(t)$, la fonction suivante a été utilisée :

```

/*
 * Usage:
 *   get_maxima(data, min_value, min_separation [, min_position]);
 *
 * Finds the maxima of data (array of 2D points). Keep only maxima where
 * y > min_value. Discard maxima if too close and not bigger than
 * previously found maximim.
 *
 * Returns:
 *   Array of 2D points with the maxima found.
 */
static QScriptValue get_maxima(QScriptContext *context, QScriptEngine *engine)
{
    int argc = context->argumentCount();
    if (argc < 3 || argc > 4)
        return context->throwError("get_maxima(): bad argument count");
    QScriptValue js_x = context->argument(0);
    if (!js_x.isArray())
        return context->throwError("get_maxima(): bad argument type");
    int nx = js_x.property("length").toInt32();
    double min_value = context->argument(1).toNumber();
    int min_separation = context->argument(2).toInt32();
    double min_position = 0;
    if (argc >= 4) min_position = context->argument(3).toNumber();
    QVector<QPointF> x(nx);
    for (int i = 0; i < nx; i++)
        x[i] = QPointF(js_x.property(i).property(0).toNumber(),
            js_x.property(i).property(1).toNumber());
    QScriptValue maxima = engine->newArray();
    int j = 0, last_i = -min_separation;
    for (int i = 1; i < nx-1; i++)
        if (x[i].x() > min_position
            && x[i].y() > min_value
            && x[i].y() > x[i-1].y()
            && x[i].y() > x[i+1].y()
            && (i > last_i + min_separation || x[i].y() > x[last_i].y())) {
            maxima.setProperty(j, engine->newArray(2));
            maxima.property(j).setProperty(0, QScriptValue(engine, x[i].x()));
            maxima.property(j).setProperty(1, QScriptValue(engine, x[i].y()));
            j++;
            last_i = i;
        }
    return maxima;
}

```

la fonction prend en arguments un tableau de données, une valeur seuil pour le maximum détecté, une valeur de séparation entre maximum locaux ainsi qu'une abscisse minimale pour le maximum trouvé.

FIGURE C.3 – Code C++ de la fonction `get_maxima` qui retourne le maximum d'un signal sous certaines conditions déterminées par les arguments d'entrée de la fonction.

ANNEXE C. CODE DU FILTRAGE NUMÉRIQUE

Annexe D

Amplificateurs utilisés

Convertisseur courant-tension Femto DLCPA-200

Pour les mesures en polarisation tension, nous avons utilisé un convertisseur courant-tension bas bruit Femto DLCPA-200 à gain variable. Les gains vont de 10^3 à 10^{11} pour des bandes passantes associées allant jusqu'à respectivement 500 kHz et 1 kHz. Les bruits d'entrée sont compris entre $20 \text{ pA}/\sqrt{\text{Hz}}$ et $4.3 \text{ fA}/\sqrt{\text{Hz}}$. Pour les mesures en continu cet amplificateur possède un filtre passe-bas à 10 Hz permettant des mesures ultra-bas bruit. Une photographie de la face avant du DLCPA-200 est présentée sur la Figure D.1

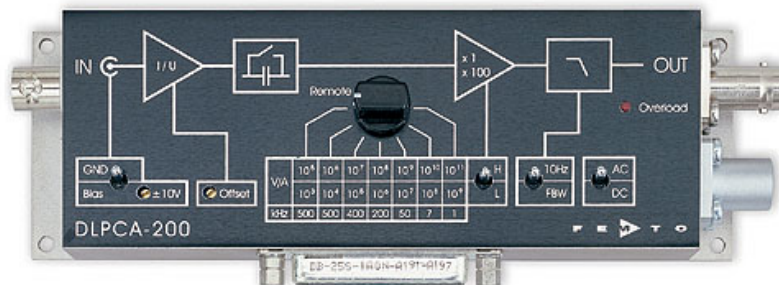


FIGURE D.1 – Amplificateur de courant Femto DLCPA-200

Amplificateur de tension différentielle EPC-1B

Pour les mesures en polarisation courant nous avons utilisé le préamplificateur de tension différentielle EPC-1B. Celui-ci se caractérise principalement par son faible niveau de bruit, sa haute impédance d'entrée ($300\text{ M}\Omega$) et la précision de son gain. Un circuit de polarisation original permet d'obtenir une fréquence de coupure très basse (50 mHz) tout en conservant de bonnes performances en niveau de bruit ($4fA/\sqrt{\text{Hz}}$ typique à 1 Hz). Les gains accessibles sont 10^2 , 10^3 et 10^4 , associés respectivement aux coupures haute-fréquences 130 kHz , 75 kHz et 13 kHz . Un EPC-1B ouvert est présenté sur la Figure D.2.

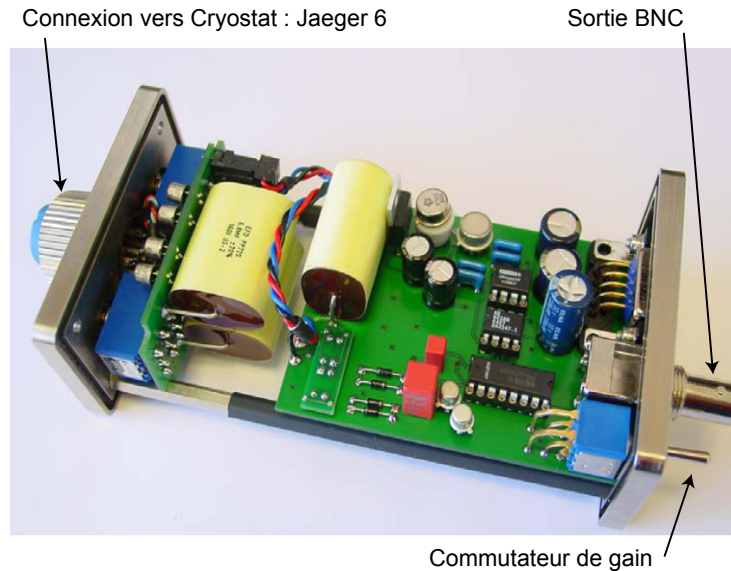


FIGURE D.2 – Amplificateur de tension différentielle EPC-1B

Annexe E

Cotunneling des paires de Cooper

Lorsque la répulsion Coulombienne sur la boîte quantique U est forte, le passage résonant des paires de Cooper est impossible. La répulsion impose aux électrons de passer un à un sur le QD. Cependant un courant supraconducteur peut s'établir si les événements tunnel subséquents sont cohérents [4, 5, 6, 7, 8]. Le transfert des paires de Cooper se fait donc par l'intermédiaire d'un processus de cotunneling d'ordre quatre. Dépendant de la séquence des événements tunnel les spins de la paire de Cooper transférée peuvent se réordonner (voir Figure E.1), ce qui change le signe du singulet paire de Cooper :

$$\frac{(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)}{\sqrt{2}} \Rightarrow e^{i\pi} \frac{(|\uparrow\downarrow\rangle - |\downarrow\uparrow\rangle)}{\sqrt{2}} \quad (\text{E.1})$$

Finalement les différents processus de cotunneling peuvent donner un courant supraconducteur soit positif soit négatif associé à une jonction-0 ou une jonction- π respectivement [9, 10, 11].

Notons C_σ^\dagger l'opérateur création d'un électron dans l'électrode de droite, et C_σ l'opérateur annihilation d'un électron dans l'électrode de gauche (σ se référant au spin). La transfert conventionnel d'une paire de Cooper s'écrit donc $C_\uparrow^\dagger C_\downarrow^\dagger C_\uparrow C_\downarrow$. En considérant l'anti-commutation des opérateurs fermioniques, un cotunneling faisant intervenir un nombre pair (impair) de permutations par rapport à la séquence conventionnelle aura une contribution positive (négative) au courant supraconducteur. Il existe $4! = 24$ permutations de 4 opérateurs.

Pour une boîte quantique avec un électron sur le dernier niveau électronique seules 6 séquences sont autorisées. Chacune de ces séquences fournit une contri-

bution négative au courant supraconducteur. La séquence $C_{\uparrow}C_{\downarrow}^{\dagger}C_{\downarrow}C_{\uparrow}^{\dagger}$ permise est présentée schématiquement sur la Figure 4.20.

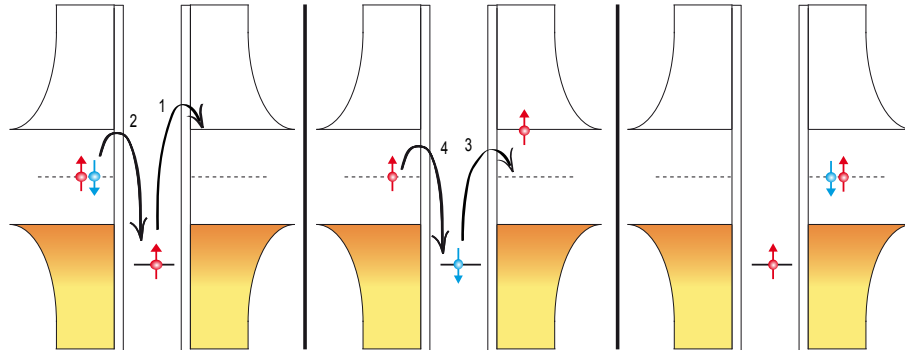


FIGURE E.1 – **Cotunneling d'une paire de Cooper avec le QD simplement occupé** : une paire de Cooper est transférée par l'intermédiaire d'un processus de cotunneling à l'ordre quatre avec une inversion de l'ordre des spins.

Pour une boîte quantique avec deux électrons sur le dernier niveau électronique, toutes les séquences à contribution négative sont interdites par le principe d'exclusion de Pauli (voir Figure E.2). La jonction est alors de type-0.

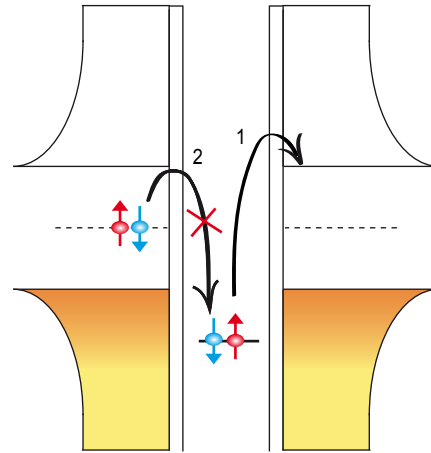


FIGURE E.2 – **Processus de cotunneling interdit par le principe d'exclusion de Pauli** : le processus présenté sur la Figure E.1 est interdit lorsque le QD est doublement occupé.

Bibliographie

- [1] Dai, H. *et al.* Single-wall nanotubes produced by metal-catalyzed disproportionation of carbon monoxide. *Chemical Physics Letters* **260**, 471–475 (1996).
- [2] Cassell, A. M., Raymakers, J. A., Kong, J. & Dai, H. Large scale CVD synthesis of Single-Walled carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B* **103**, 6484–6492 (1999).
- [3] Loiseau, A., Launois, P., Petit, P., Roche, S. & Salvetat, J. *Understanding Carbon Nanotubes* (Berlin, 2006), springer edn.
- [4] Bulaevskii, L. N., Kuzii, V. V. & Sobyenin, A. A. Superconducting system with weak coupling to the current in the ground state. *Sov. Phys. JETP* **25**, 290–294 (1977).
- [5] Glazman, L. I. & Matveev, K. A. Resonant josephson current through kondo impurities in a tunnel barrier. *JETP Lett.* **49** (1989).
- [6] Bauernschmitt, R., Siewert, J., Nazarov, Y. V. & Odintsov, A. A. Josephson effect in low-capacitance superconductor-normal-metal-superconductor systems. *Phys. Rev. B* **49**, 4076 (1993).
- [7] Spivak, B. I. & Kivelson, S. A. Negative local superfluid densities : The difference between dirty superconductors and dirty bose liquids. *Phys. Rev. B* **43**, 3740–3743 (1991).
- [8] Rozhkov, A., Arovas, D. & Guinea, F. Josephson coupling through a quantum dot. *Physical Review B* **64** (2001).

- [9] Ryazanov, V. *et al.* Coupling of two superconductors through a ferromagnet : Evidence for a pi junction. *Physical Review Letters* **86**, 2427–2430 (2001).
- [10] van Harlingen, D. J. Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high-temperature superconductors - evidence for dx²-dy² symmetry. *Rev. Mod. Phys.* **67**, 515 (1995).
- [11] Baselmans, J. J. A., Morpurgo, A. F., van Wees, B. J. & Klapwijk, T. M. Reversing the direction of the supercurrent in a controllable josephson junction. *Nature* **397**, 43–45 (1999).