



**HAL**  
open science

# Propriétés de transport électronique de nanotubes de carbone: des nanotubes hybrides au nano-SQUID

Jean-Pierre Cleuziou

► **To cite this version:**

Jean-Pierre Cleuziou. Propriétés de transport électronique de nanotubes de carbone: des nanotubes hybrides au nano-SQUID. Physique [physics]. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2007. Français. NNT: . tel-00342549

**HAL Id: tel-00342549**

**<https://theses.hal.science/tel-00342549>**

Submitted on 27 Nov 2008

**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.

**Université Toulouse III-Paul Sabatier**  
**U.F.R P.C.A**

**THESE**

en vue de l'obtention du

**DOCTORAT DE L'UNIVERSITE DE TOULOUSE**  
délivré par l'université Toulouse III - Paul Sabatier

**Discipline : NANO-PHYSIQUE, NANO-COMPOSANT,**  
**NANO-MESURE**

présentée et soutenue par

**Jean-Pierre CLEUZIOU**

le 9 Novembre 2007

**Propriétés de transport électronique de**  
**nanotubes de carbone :**  
**des nanotubes hybrides au nano-SQUID**

**JURY**

Hélène BOUCHIAT (Rapporteur)

Jean-Marc BROTO (Examineur)

Laurent LEVY (Rapporteur)

Annick LOISEAU (Président)

Marc MONTHIOUX (Co-directeur de thèse)

Thierry ONDARCUHU (Co-directeur de thèse)

Christophe VIEU (Examineur)

Wolfgang WERNSDORFER (Examineur)

# Remerciements

Un grand merci tout d'abord à tous ceux qui m'ont accueilli au Centre d'Elaboration des Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES) à Toulouse. Je voudrais en particulier remercier Jean-Pierre Launay qui a dirigé le laboratoire pendant toute la durée de mon séjour.

Je tiens aussi à exprimer mes remerciements à Hélène Bouchiat et Laurent Lévy d'avoir accepté d'être rapporteurs de cette thèse. Je les remercie pour les critiques et les remarques pertinentes qu'ils ont soulevés. Je remercie également Jean-Marc Broto, Christophe Vieu, Wolfgang Wernsdorfer qui ont participé au jury et Annick Loiseau qui en a été la présidente.

Un témoignage de ma profonde reconnaissance s'adresse à mes deux directeurs de thèse, Marc Monthieux et Thierry Ondarçuhu qui m'ont encadré et soutenu tout en me laissant une très grande liberté sur le sujet.

Je remercie également l'ACI NOCIEL qui a financé mes travaux pendant trois ans et sans laquelle je n'aurais peut-être jamais goûté aux joies de la recherche. Je tiens à remercier en particulier Jean-Marc Broto, le coordinateur de cette ACI, ainsi que tous les partenaires toulousains et grenoblois de ce projet.

Je voudrais remercier le programme RTB-CNRS du Laboratoire d'Automatisme et d'Architecture des Systèmes (LAAS) qui m'a permis d'accéder et d'utiliser librement les moyens technologiques du LAAS, en particulier en salle blanche. Grâce aux facilités techniques mises en place dans ce laboratoire, j'ai appris beaucoup de techniques de fabrication qui ont été déterminantes pour la réussite de ce projet. Je tiens à remercier tout le personnel, les thésards et Post-Doc du LAAS que j'ai côtoyé durant ces trois années et qui m'ont accueilli chaleureusement. Je remercie en particulier Franck Carcenac, mon compère de la lithographie électronique, qui m'a énormément apporté, tant d'un point de vue expérimental que humain. Je le remercie pour son aide ainsi que pour tous les bons moments que nous avons passés ensemble. Je remercie également tous le personnel « TEAM » de la salle blanche, en particulier « boubou », Laurent, Seb, Ludo, Pascal, ... et les autres personnes qui ont plus particulièrement interagi avec moi.

Je remercie profondément Wolfgang Wernsdorfer et Vincent Bouchiat, avec lesquels j'ai largement collaboré à l'Institut Néel à Grenoble et qui m'ont initié au monde des très basses températures. Je remercie tout particulièrement Wolfgang qui m'a toujours encouragé, soutenu et motivé. Je lui suis très reconnaissant pour le temps considérable qu'il m'a accordé ainsi que pour l'enthousiasme et l'intérêt dont il a toujours fait preuve à mon égard. Je remercie également le personnel technique de l'Institut Néel, comme Eric Eyraud, qui travaille avec Wolfgang et Vincent pour la mise au point du cryostat et de l'électronique de mesure et sans lequel ce travail n'aurait pas été rendu possible.

Mes remerciements s'adressent également à toutes les autres personnes avec lesquelles j'ai eu le plaisir de collaborer au cours de ces trois ans. En particulier, je voudrais remercier Jean-Marc Broto et Bertrand Raquet avec lesquels j'ai collaboré au Laboratoire National des Champs Magnétiques Pulsés (LNCMP) à Toulouse ainsi que leurs doctorants avec lesquels j'ai le plus interagit, en l'occurrence Benjamin Lassagne et Sébastien Nanot. Je les remercie pour leur sympathie et pour les bons moments de déconnade passés ensemble. Par ailleurs, je remercie également Odile Stéphan et Nathalie Brun du Laboratoire de Physique des Solides à Orsay, qui ont bien voulu m'accorder une part de leur temps pour caractériser mes échantillons en EELS.

J'adresse mes chaleureux remerciements à toutes les personnes du CEMES que j'ai côtoyé de près ou de loin tout au long de ma thèse. Tout d'abord, je ne pourrais jamais oublier ma chère Sab avec qui j'ai partagé mon bureau et bien plus encore. Je la remercie pour sa gentillesse et son amitié profonde et j'espère bien que tout cela va continuer aux Etats-Unis. Je remercie également tous les autres thésards du CEMES qui entretiennent, grâce au tournoi de foot annuel et autres barbecues, une ambiance bien amicale et chaleureuse. Je souhaite remercier les anciens qui sont, pour certains, devenus permanents, comme Florent, le boss de la microscopie au CEMES, Christophe, compatriote breizhou et Thomas, mon colloque de Cargèse. Je remercie également les moins vieux comme Benj (j'ai bien apprécié ton message sur la carte ...), Cécile, Yvan, Vanessa, les Olivier, Phiphi, Christina, Florian, Raphaël, Pierre-Eugène, Nelson, Nico, Ather et les plus jeunes, à savoir Houria, Marie, Rémi, Donatien, ..., et tous les autres qui m'excuseront d'omettre leur nom car ça fait un peu récitation tout ça ... . Je remercie également mes autres collègues nanotubeurs : Cécile, Révathi, Laure, David, mais aussi Luca et Jorge, même si on n'a pas eu trop le temps de se connaître.

Je remercie également le reste du personnel du laboratoire du CEMES qui a contribué à la réussite de mon séjour.

Je voudrais aussi remercier tous mes amis, à commencer par les « théâtraux », Audi-nette la mignonette, ma très chère Julie qui m'a chaleureusement accueilli lorsque j'étais SDF, Julien le beau gosse, Bénédicte et son côté décalé, sans oublier la douce Marie-Davia. Je remercie mes collègues de Grenoble, chez qui j'ai scouaté pendant un temps non négli-

geable au cours de ces trois années et sans lesquels la collaboration à Grenoble aurait été bien moins fructueuse, à savoir Florian, Olivier et toute sa clique de gitans composée de Marlène, Cécile, Jérémy, Lucas, Marie et ceux qui sont déjà partis. Je les remercie de leur accueil et des très bons moments passés ensemble, des soirées improvisées qui tombaient toujours au bon moment : « ding-dong! c'est moi! Humm! ça sent bon! ... »

Je ne remerciais enfin jamais assez mes parents et toute ma famille qui m'ont toujours soutenu, aidé et remonté le moral en toutes circonstances.

*A ma famille  
qui m'a toujours soutenu*



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>1 Généralités sur les nanotubes de carbone et les boîtes quantiques</b>	<b>13</b>
1.1 Introduction . . . . .	13
1.2 Nanotubes de carbone . . . . .	14
1.2.1 Structure géométrique . . . . .	14
1.2.2 Propriétés électroniques des nanotubes monoparois . . . . .	16
1.2.3 Transport balistique . . . . .	22
1.3 Boîtes quantiques . . . . .	24
1.3.1 Introduction . . . . .	24
1.3.2 Blocage de Coulomb . . . . .	25
1.3.3 Effet Kondo . . . . .	33
1.3.4 Boîte quantique à nanotube de carbone . . . . .	37
1.4 Conclusion . . . . .	46
<b>2 Synthèse de nanotubes de carbone hybrides</b>	<b>47</b>
2.1 Introduction . . . . .	47
2.2 Synthèse des nanotubes et remplissage simultané . . . . .	49
2.2.1 Arc électrique à anode composite . . . . .	49
2.2.2 CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition) . . . . .	50
2.3 Remplissage des nanotubes postérieur à leur synthèse . . . . .	52
2.3.1 Ouverture des nanotubes vides . . . . .	52
2.3.2 Remplissage en phase gazeuse . . . . .	53
2.3.3 Remplissage par capillarité en phase liquide . . . . .	55
2.4 Nanotubes de carbone hybrides réalisés . . . . .	62
2.4.1 Nanotubes de départ . . . . .	62
2.4.2 Procédures expérimentales . . . . .	64
2.4.3 Principales observations . . . . .	66
2.5 Conclusion . . . . .	75

<b>3</b>	<b>Connexion électrique des nanotubes de carbone</b>	<b>77</b>
3.1	Introduction . . . . .	77
3.2	Dépôt des nanotubes de carbone . . . . .	79
3.2.1	Les nanotubes utilisés . . . . .	79
3.2.2	Dispersion des nanotubes . . . . .	80
3.2.3	Dépôt d'une micro-goutte de dispersion . . . . .	81
3.2.4	Peignage . . . . .	82
3.3	Techniques de lithographie . . . . .	85
3.3.1	Préparation du substrat . . . . .	85
3.3.2	Lithographie optique . . . . .	85
3.3.3	Lithographie électronique . . . . .	86
3.3.4	Caractérisation du contact électrique . . . . .	89
3.4	Observation TEM . . . . .	91
3.4.1	Fabrication des membranes . . . . .	91
3.4.2	Contactage et suspension des nanotubes . . . . .	94
3.4.3	Observation des nanotubes . . . . .	97
3.5	Conclusion . . . . .	103
<b>4</b>	<b>Propriétés de transport de nanotubes de carbone remplis de cobalt</b>	<b>105</b>
4.1	Introduction . . . . .	105
4.2	Présentation des résultats expérimentaux . . . . .	108
4.2.1	Nanotubes de carbone avant remplissage (SWNTs) . . . . .	108
4.2.2	Nanotubes de carbone remplis de cobalt (Co@SWNTs) . . . . .	111
4.3	Discussion des résultats expérimentaux . . . . .	121
4.3.1	Effet Magnéto-Coulomb . . . . .	121
4.3.2	Volume d'activation . . . . .	129
4.4	Conclusion . . . . .	130
<b>5</b>	<b>Etude du SQUID à nanotube</b>	<b>133</b>
5.1	Introduction . . . . .	133
5.2	Jonction Josephson . . . . .	135
5.2.1	Théorie BCS . . . . .	135
5.2.2	Effets Josephson . . . . .	136
5.2.3	Modèle RCSJ . . . . .	137
5.2.4	Autres types de jonctions Josephson . . . . .	140
5.2.5	Réflexion d'Andreev . . . . .	142
5.2.6	Jonction Josephson à boîte quantique . . . . .	145
5.3	Jonction Josephson à nanotube . . . . .	149
5.3.1	Régime intermédiaire . . . . .	150
5.3.2	Régime ouvert . . . . .	159
5.4	Effet Josephson alternatif . . . . .	163
5.5	SQUID . . . . .	168

---

5.5.1	Principe du SQUID . . . . .	168
5.5.2	SQUID à nanotube . . . . .	172
5.5.3	Jonction $\pi$ . . . . .	180
5.5.4	Application à la mesure d'une molécule unique . . . . .	185
5.6	Conclusion . . . . .	190
<b>Conclusion générale</b>		<b>191</b>
<b>A Nanotubes hybrides</b>		<b>199</b>
<b>B Techniques de fabrication</b>		<b>201</b>
B.1	Grilles amincies . . . . .	201
<b>C Mesures de transport à très basses températures</b>		<b>205</b>
C.1	Filtrage . . . . .	205
<b>D Mesures de transport supplémentaires</b>		<b>207</b>
D.1	Boîte Quantique . . . . .	207
D.1.1	Régimes de couplage . . . . .	207
D.1.2	Grille latérale/Grille en face arrière . . . . .	209
D.2	Supraconductivité . . . . .	212
D.2.1	Gap supraconducteur effectif . . . . .	212
D.2.2	Pas de Shapiro . . . . .	213
D.3	Mesures des SWNTs remplis de cobalt . . . . .	216
<b>Bibliographie</b>		<b>219</b>
<b>Liste de publications</b>		<b>231</b>



# Introduction générale

## Spintronique moléculaire

Les progrès importants des techniques de fabrication utilisées dans les procédés industriels de la microélectronique ont conduit progressivement, depuis plusieurs dizaines d'années, à une miniaturisation importante de la taille des dispositifs électroniques. Ces techniques permettent actuellement de produire en masse, à partir de matériaux massifs, des transistors dont la longueur de canal peut atteindre seulement quelques dizaines de nanomètres. Cependant, la diminution exponentielle avec le temps de la taille des dispositifs intégrés commence à rencontrer des difficultés à la fois technologiques et fondamentales et ne semble pas pouvoir se suivre indéfiniment en utilisant les techniques et les matériaux actuels.

Une alternative possible pour repousser les limites de la miniaturisation consiste à construire les dispositifs à partir de structures existant déjà à l'échelle nanométrique, comme des atomes ou des molécules. L'intégration de molécules comme composants constitue un nouveau challenge scientifique et technologique et fait actuellement l'objet d'une attention particulière de la part de la communauté scientifique et de l'industrie. Les progrès réalisés dans le domaine de la chimie moléculaire permettent d'élaborer une grande variété de systèmes complexes et fonctionnels à l'échelle du nanomètre. De par leur vaste éventail de propriétés et leur potentiel d'autoassemblage, les molécules devraient apporter une miniaturisation mais aussi de nouvelles fonctionnalités, comme par exemple dans le cadre de l'information quantique. Les études visant à intégrer des molécules dans des dispositifs électroniques sont devenues de plus en plus nombreuses au cours des dernières années et constituent le début du développement de l'*électronique moléculaire* [53].

Afin de mesurer les propriétés électroniques d'une molécule individuelle, il est nécessaire de la connecter électriquement à des électrodes métalliques macroscopiques de sorte qu'un courant électrique puisse circuler directement à travers la molécule. Ce type de mesures n'a été possible qu'à partir du développement des techniques de microscopie en champ proche comme la microscopie à effet tunnel STM (Scanning Tunneling Microscopy) et la microscopie à force atomique AFM (Atomic Force Microscopy) qui permettent de réaliser des mesures à l'échelle de la molécule unique [29, 126]. Le développement des techniques de nanolithographie a rendu possible la fabrication d'électrodes métalliques directement

en contact avec un petit nombre de molécules ou une molécule unique [216, 56]. Cette approche a l'avantage par rapport aux techniques en champ proche d'être bien plus compatible avec l'intégration dans une technologie planaire. Un exemple de ce type d'étude réalisée par le groupe de Paul McEuen à Cornell en 2002 [206] est schématisé sur la figure 1. La molécule impliquée dans cette expérience est composée d'un seul ion métallique de cobalt relié par des liaisons chimiques à deux ligands polypyridyl isolants et eux-mêmes connectés par chimisorption à des électrodes d'or par des groupes thiols. Les électrons transitent par effet tunnel d'une des électrodes vers le coeur de la molécule hybridé avec l'ion de cobalt, puis vers l'autre électrode. La partie centrale de la molécule joue alors le rôle d'un *point quantique*. Le transport électronique dans la molécule n'obéit pas aux mêmes mécanismes que dans les matériaux massifs où les électrons du réseau cristallin tridimensionnel se propagent sous la forme d'une onde de Bloch. Le transport électronique s'effectue par l'intermédiaire des orbitales moléculaires et sonde alors les niveaux quantiques moléculaires et atomiques.

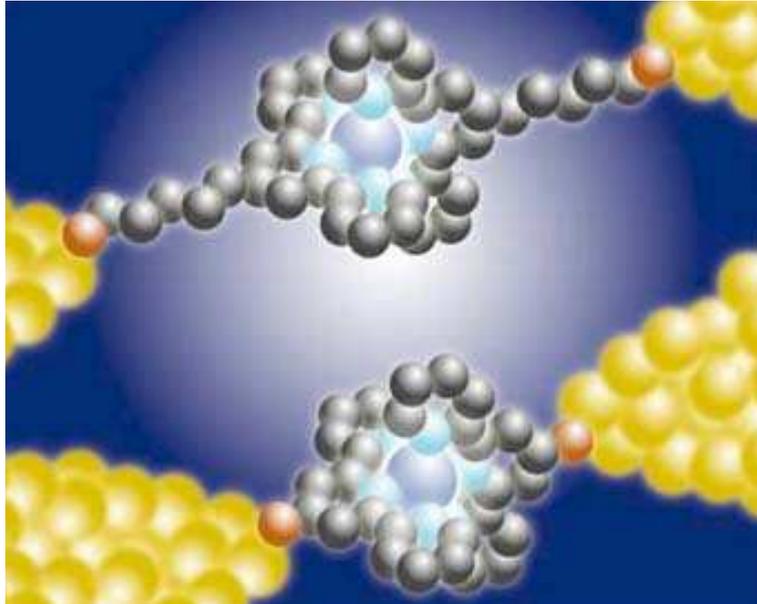


FIG. 1 – *Vue d'artiste schématisant deux molécules connectées en parallèle à deux électrodes conductrices en or. Le centre de chaque molécule est formé d'un ion de cobalt (en bleu), maintenu en place par deux « bras moléculaires ». Ces bras sont attachés à des atomes de soufre (en rouge) qui assurent la connexion avec les électrodes d'or. L'application d'une différence de potentiel entre les deux électrodes provoque un transport d'électrons à travers les molécules, d'une électrode à l'autre [206]. Cornell Center for Materials Research. Copyright © Cornell University.*

Le transport électronique à travers ce système formé d'un îlot (l'ion de cobalt) relié aux électrodes en or par deux jonctions tunnel met alors en jeu des effets Kondo ou de blocage de Coulomb selon la nature du couplage ligands-électrodes [206]. Ce type d'étude a été poursuivi sur d'autres types de molécules par différentes équipes de recherche [165,

125, 98, 134]. Ces mesures ont permis de révéler des propriétés remarquables de transport mésoscopique dans ces systèmes [206, 165, 125, 98].

Parmi les nombreuses molécules synthétisées en chimie moléculaire, on peut notamment citer la classe des molécules aimants. Ces molécules sont composées, de manière analogue à la molécule présentée sur la figure 2, d'un ou de plusieurs atomes magnétiques à l'intérieur d'un environnement constitué de ligands organiques. Les ligands sont en particulier utiles pour accrocher la molécule sur une surface (électrode métallique, substrat, autre molécule, ...). En contrôlant la nature des ligands, il est également possible de contrôler l'interaction entre les atomes magnétiques de coeur et de réaliser un grand nombre de molécules aimants de tailles, de structures et possédant des propriétés magnétiques très variées. On peut notamment citer en exemple la molécule de formule chimique  $[Mn_{12}O_{12}(CH_3COO)_{16}(H_2O)_4]$ , appelée plus communément  $Mn_{12}$  et comprenant seulement de 12 ions de  $Mn$  aux degrés d'oxydation II et III, assemblés entre eux par des groupements organiques (carboxylates) et par des atomes d'oxygène (Fig. 2).

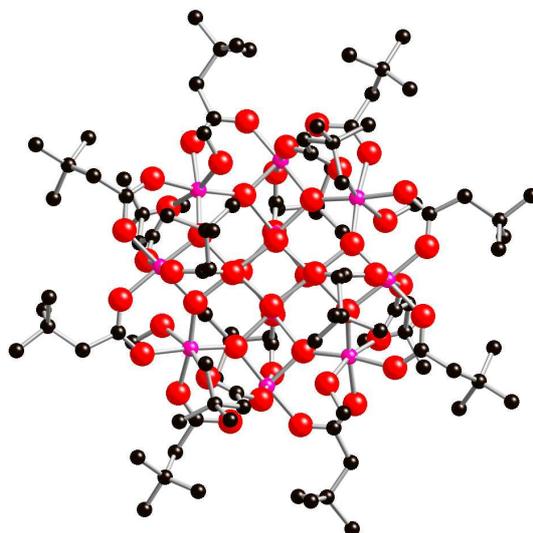


FIG. 2 – Représentation schématique de la molécule magnétique  $Mn_{12}$ . Les 12 atomes colorés en violet représentent les atomes de  $Mn$ .

Cette molécule possède un spin géant important  $S=10$  et des propriétés magnétiques fascinantes. A basse température, elle présente un blocage de l'aimantation selon une direction privilégiée et un cycle d'hystérésis bien défini. Grâce à des mesures effectuées sur une large assemblée de telles molécules [271, 292], des propriétés magnétiques bien différentes de celles d'un aimant classique ont été observées. En particulier, ces aimants sont de nature purement quantique et tels que le changement d'aimantation de la molécule se fait par effet tunnel, pouvant être décrit par la théorie quantique de Landau et Zener [73, 228]. Grâce à leurs propriétés magnétiques remarquables à l'échelle moléculaire, ces molécules aimants sont des candidats prometteurs pour construire une nouvelle électronique moléculaire, la *spintronique moléculaire* (« molecular spintronics ») tirant avantage du spin des électrons dans les dispositifs électroniques [301]. Ce domaine émergent de la nanoélectronique se

situé à l'interface entre l'électronique moléculaire [53] et l'électronique de spin [217] et devrait ouvrir de nombreuses perspectives tant pour la réalisation de nouvelles fonctions de circuits utiles au stockage de données que pour l'information quantique.

## Nanotubes de carbone

Parmi les nanostructures envisageables pour la construction d'une électronique moléculaire, le nanotube de carbone se présente comme un candidat particulièrement prometteur. En effet, depuis les articles de référence de S.Iijima [110, 111] au début des années 90, les nanotubes de carbone ont été largement caractérisés et se sont avérés très intéressants pour le développement de la nanoélectronique. Grâce à leurs nombreuses propriétés remarquables à l'échelle du nanomètre [227], les nanotubes de carbone font, toujours à l'heure actuelle, l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique.

Un nanotube de carbone est une structure unidimensionnelle creuse constituée entièrement d'atomes de carbone. On peut modéliser un nanotube de carbone comme une feuille de graphène recourbée sur elle-même pour former un tube. Les atomes de carbone au sein du nanotube sont essentiellement hybridés  $sp^2$  et organisés suivant une structure hexagonale. On peut distinguer deux grandes familles de nanotubes : les nanotubes monoparois et les nanotubes multiparois. Les nanotubes monoparois se composent d'une seule paroi d'atomes de carbone. Ces nanotubes, dénotés SWNTs (Single-Wall Carbon Nanotubes), ont des diamètres typiques de l'ordre du nanomètre et des longueurs caractéristiques de quelques microns ou plus. Une image réalisée par microscopie à effet tunnel (STM) d'un SWNT est représentée sur la figure 3 où on peut observer l'arrangement des atomes de carbone dans le nanotube. Les nanotubes multiparois, appelés communément MWNTs (Multi-Wall Carbon Nanotubes) ont plusieurs configurations possibles, l'une d'elle étant d'être composée de plusieurs feuillets concentriques d'atomes de carbone imbriqués les uns dans les autres à la manière de « poupées russes ». Leurs diamètres sont plus importants que ceux des SWNTs et peuvent varier entre quelques nanomètres et plusieurs centaines de nanomètres.

Selon leur structure, les SWNTs ont notamment la propriété de pouvoir être semiconducteurs ou métalliques [227]. Cette propriété unique fait du nanotube de carbone un candidat intéressant pour la construction d'une nouvelle électronique moléculaire à base de nanotubes. Le développement des techniques de synthèse et de connectique des nanotubes de carbone réalisé au cours des dernières années a ouvert la voie à de nombreuses études très prometteuses en nanoélectronique. Le nanotube de carbone a en effet des propriétés de transport unidimensionnel quasi-idéales [227] et peut notamment se comporter comme un guide d'ondes pour les électrons (conducteur *ballistique*). La description du transport électronique diffère alors d'une description classique pour faire intervenir des termes de transmission d'ondes électroniques se propageant dans le nanotube à travers un nombre très restreint de canaux de conduction. D'autre part, l'étude des nanotubes de carbone a permis la réalisation de transistors à effet de champ [268, 121], de diodes [298] ainsi que de circuits logiques [10]. D'autres applications comme la réalisation de mémoires [219] ou

de capteurs [145] utilisant des nanotubes de carbone sont également envisagées. Cependant, il reste actuellement plusieurs problèmes majeurs quant à une application éventuelle des nanotubes à une échelle industrielle. En effet, les techniques de synthèse actuelles ne permettent pas de fabriquer de manière contrôlée la croissance de nanotubes ayant des propriétés structurales et électroniques identiques [151]. D'autre part, malgré les progrès importants réalisés pour connecter des nanotubes de carbone à des électrodes métalliques pour réaliser des circuits électroniques, le contrôle du contact électrique de manière parfaitement reproductible reste très délicat et complexe. Par ailleurs, les difficultés quant à la manipulation et le contrôle précis de la position spatiale des nanotubes sur une surface [63] constituent des obstacles supplémentaires pour une application des nanotubes à grande échelle en électronique. Néanmoins, les recherches sur les nanotubes de carbone arrivent à l'heure actuelle à une maturité suffisante pour ouvrir la voie à de nouvelles applications intéressantes dans d'autres domaines.

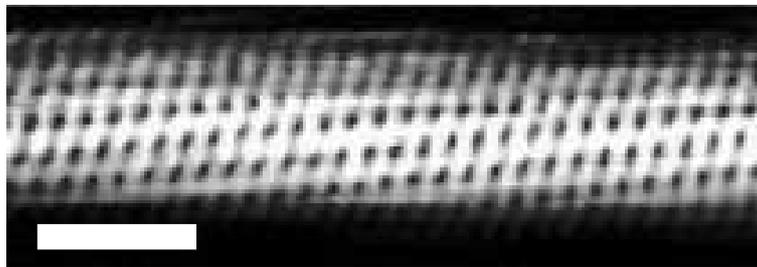


FIG. 3 – Image réalisée par microscopie à effet tunnel (STM) d'un nanotube de carbone mono-paroi (SWNT). La barre d'échelle en bas à gauche représente une distance d'1 nm [294].

## Présentation du sujet et des motivations de ce travail

Au-delà de ses propriétés de transport électronique remarquables, le rapport d'aspect géométrique exceptionnel du nanotube en fait un objet idéal pour la détection des propriétés d'autres objets de taille moléculaire. Une des motivations de ce travail de thèse est de développer de nouvelles expériences dans lesquelles le nanotube de carbone est utilisé pour sonder les propriétés magnétiques de petits objets comme des molécules individuelles ou des petits clusters d'atomes magnétiques. Une expérience typique envisagée est schématisée sur la figure 4 où un nanotube de carbone, connecté dans une configuration transistor à des électrodes métalliques, est couplé localement à un petit objet magnétique individuel. Le transport électronique ne se fait pas directement à travers l'objet (Fig. 1) mais plutôt à travers le nanotube dont les propriétés de transport sont influencées par la molécule ou la particule que nous voulons étudier.

Grâce aux améliorations des techniques de connectique des nanotubes de carbone, il est désormais possible de réaliser de bons contacts électriques sur un nanotube de carbone isolé. Un grand nombre d'études du transport électronique des nanotubes de carbone ont été réalisées ces dernières années et l'état des connaissances des propriétés électroniques des nanotubes semble être arrivé à un niveau suffisamment avancé pour utiliser ces propriétés

pour la détection d'autres objets de taille moléculaire. Sur l'expérience schématisée sur la figure 4, une molécule magnétique (ici  $Mn_{12}$ , représentée sur la figure 2), est déposée directement au dessus du nanotube. Le nanotube a une section transversale comparable à la taille de la molécule à étudier et nous espérons que, du fait de ce couplage très local, le type de configuration expérimentale représenté sur la figure 4 sera suffisamment sensible pour sonder les propriétés magnétiques de la molécule en la perturbant le moins possible. D'autre part, la surface du nanotube de carbone est très bien adaptée pour y accrocher, de manière contrôlée, d'autres objets par une fonctionnalisation de surface. Suivant le type de fonctions utilisées, on espère pouvoir contrôler la nature du couplage entre l'objet et le nanotube. Nous pensons donc que le nanotube ouvre des alternatives intéressantes inexplorées à l'heure actuelle pour détecter les propriétés magnétiques de très petits objets. Cette configuration évite notamment le problème du contactage direct d'une petite molécule organique à des électrodes métalliques [125, 98], qui reste toujours à l'heure actuelle très difficile à réaliser et à contrôler. D'autre part, en couplant indirectement la molécule aux électrodes de contact par l'intermédiaire du nanotube, on espère que le passage du courant électrique perturbera beaucoup moins son état magnétique que lorsque les électrons passent directement à travers la molécule (Fig. 1).

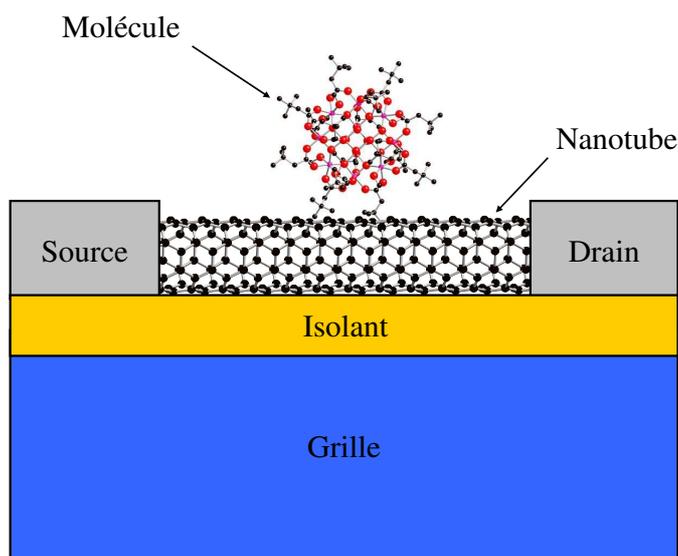


FIG. 4 – Principe de l'utilisation d'un nanotube de carbone pour la détection d'une molécule magnétique unique. Dans cette configuration, une molécule individuelle ( $Mn_{12}$ ) est déposée sur un nanotube de carbone connecté à deux électrodes métalliques source et drain dans une configuration transistor. Le transport électronique se fait à travers le nanotube, influencé par la molécule couplée très localement avec le nanotube.

Afin de détecter l'état magnétique d'une molécule individuelle avec une bonne sensibilité, nous avons choisi dans ce travail de thèse de développer une nouvelle génération de magnétomètres SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) dont la partie la plus sensible est constituée d'un nanotube de carbone, bien adapté pour optimiser le couplage du dispositif avec une molécule individuelle (Fig. 4). Le SQUID [115] est un

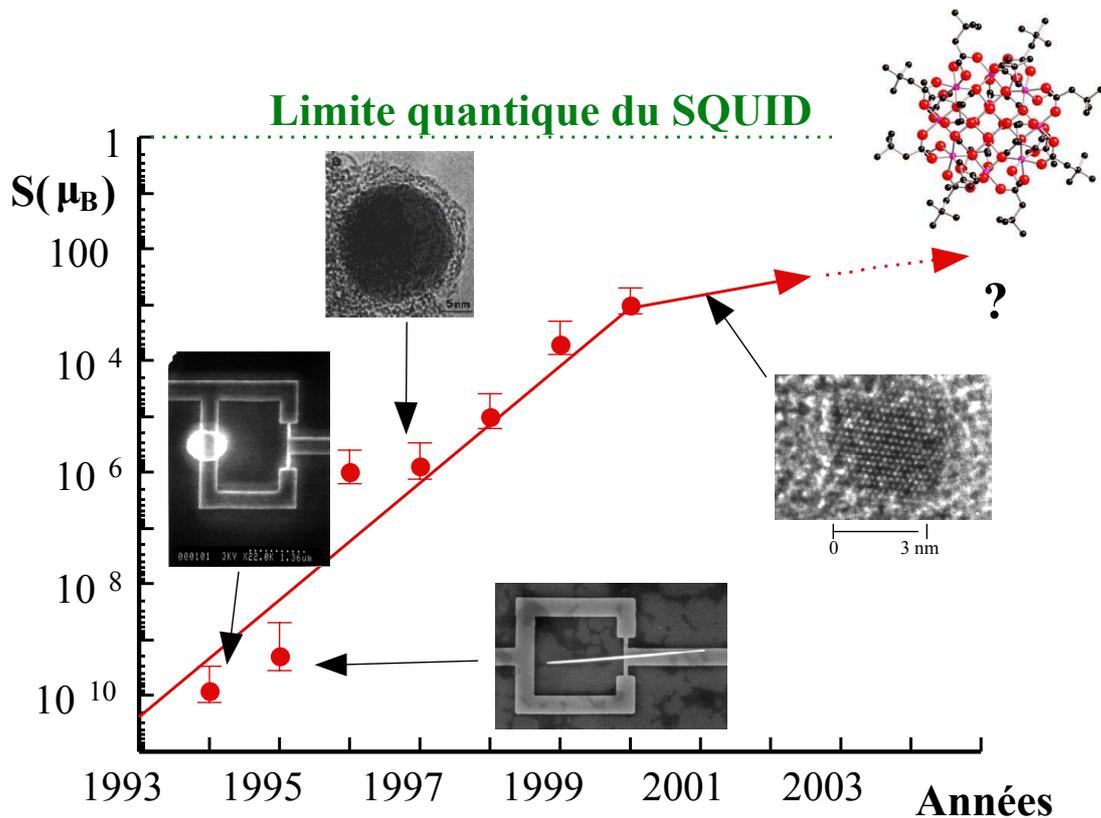


FIG. 5 – Plan de route du développement de la technique micro-SQUID à Grenoble (W. Wernsdorfer et al) depuis le début des années 90. La technique a permis d'étudier des particules magnétiques individuelles de tailles variant entre quelques centaines de nanomètres jusqu'à plus récemment des particules de seulement quelques nanomètres de diamètre, correspondant à un signal magnétique d'environ 1000 spins. La géométrie du micro-SQUID est visible sur deux des quatre clichés SEM (Scanning Electron Microscope) présentés et se compose d'une boucle supraconductrice amincie localement en deux endroits. Dans cette technique, l'objet magnétique à mesurer est déposé en contact direct avec le dispositif SQUID pour optimiser le couplage de flux magnétique.

détecteur de flux magnétique très sensible, découvert dans les années 60 et qui a, depuis sa découverte, de nombreuses applications (magnétométrie, médecine, métrologie, ...) pour la détection de champs magnétiques très faibles. Cependant, du fait d'un mauvais couplage de flux entre l'interféromètre SQUID et des objets magnétiques individuels de petites tailles, cette technique est essentiellement réservée à l'étude des propriétés de matériaux magnétiques massifs. C'est à partir du début des années 90, avec le développement de la technique micro-SQUID, notamment par Dominique Mailly, Wolfgang Wernsdorfer et Alain Benoît à Grenoble [306, 307], que la détection de petits objets magnétiques a été rendue possible. Cette technique s'est avérée par la suite très utile pour explorer les propriétés magnétiques d'un grand nombre d'objets magnétiques comme des nanoparticules. L'amélioration de la sensibilité de la technique micro-SQUID au cours des années a permis de mesurer les propriétés magnétiques de nanoparticules de plus en plus petites

et de révéler des comportements magnétiques intéressants liés à la réduction de taille des particules. La figure 5 présente un certain nombre d'exemples de nanoparticules individuelles de différentes tailles mesurées par la technique micro-SQUID. Les mesures les plus récentes ont permis d'atteindre avec cette technique une sensibilité suffisante pour détecter des nanoparticules contenant environ 1000 spins. Par ailleurs, le micro-SQUID a également été utilisé avec succès pour révéler les propriétés magnétiques d'aimants moléculaires assemblés sous la forme de micro cristaux [292]. Cependant, du fait d'un couplage de flux insuffisant entre une molécule individuelle et le dispositif, le micro-SQUID n'est pas assez sensible pour étudier les propriétés d'une molécule unique. En tirant avantage du couplage de flux idéal entre une molécule individuelle et le nanotube de carbone (Fig. 4), nous espérons augmenter suffisamment la sensibilité des SQUIDS pour permettre la détection du flux magnétique provenant d'une seule molécule magnétique. Nous avons ainsi fabriqué et étudié pour la première fois dans ce travail de thèse le SQUID à nanotube (« nanosquid »). Ce dispositif, de géométrie comparable à celle du micro-SQUID (Fig. 5), a sa partie la plus sensible composée d'un nanotube de carbone.

Dans ce travail de thèse, nous avons également étudié une autre manière de coupler un objet de taille nanométrique avec un nanotube de carbone en l'encapsulant directement dans la cavité interne du nanotube. En effet, les MWNTs et les SWNTs présentent dans leur cavité interne un volume vide inoccupé, suffisamment grand pour y incorporer des composés étrangers (particules, molécules, atomes isolés, ...). Dans le cas des SWNTs, l'objet encapsulé est en contact immédiat avec la paroi du nanotube et on peut, dans ce cas, s'attendre à un couplage idéal entre l'objet dont on veut étudier les propriétés et le nanotube connecté. Le remplissage des nanotubes de carbone est une activité de recherche qui s'est développée il y a près de 15 ans, très vite après la mise en évidence par S.Iijima [110] des nanotubes en tant que sous produits de la synthèse des fullerènes par arc électrique. Le remplissage concernait essentiellement à cette époque des MWNTs, ayant des diamètres internes de quelques dizaines de nanomètres, par des particules ou des fils composés de carbures métalliques [92], d'oxydes métalliques [2, 3], ... . Le remplissage des SWNTs s'est développé à partir de 1998 [259, 256]. Le remplissage des nanotubes a ensuite été étudié par de nombreux groupes de recherche de par le monde. Les MWNTs ainsi que les SWNTs ont ainsi été remplis avec un très grand nombre d'éléments et de composés de propriétés physiques et chimiques variées (métaux, semiconducteurs, supraconducteurs, ...) mais aussi avec des molécules (fullerènes, ...). La figure 6 schématise le concept du remplissage d'un SWNT par un fil de très basse dimensionalité. Dans cet exemple, le nanotube est utilisé comme un « nano moule » pour la formation d'un fil unidimensionnel prenant la forme de la cavité interne du nanotube. Le remplissage du nanotube permet ainsi de synthétiser un « nanotube hybride » dont les propriétés pourraient être bien différentes de celles du nanotube vide [39, 308, 290, 131].

Au cours de ce travail de thèse, nous avons mis au point au laboratoire du CEMES des techniques de remplissage de nanotubes avec différents types de composés et d'éléments (nitrates, halogénures, métaux, semimétaux, ...). Cette activité de remplissage s'inscrit

dans le cadre du projet de l'ACI NOCIEL dont l'objectif était de synthétiser des nanotubes de carbone hybrides et d'explorer notamment leurs propriétés électroniques. Au cours de la thèse, nous nous sommes plus particulièrement focalisés sur le remplissage de SWNTs par des particules ou des fils métalliques de cobalt (Co@SWNTs) en vue d'étudier leurs propriétés magnétiques par des mesures de transport électronique. Les études des propriétés de transport électronique des nanotubes remplis concernaient principalement au début de cette thèse des nanotubes de carbone remplis avec des fullerènes [106, 286, 105]. La possibilité de remplir les nanotubes avec un grand nombre de matériaux différents, en particulier magnétiques, ouvre la voie à de nouvelles études prometteuses dans ce domaine.



FIG. 6 – Principe du remplissage d'un nanotube de carbone. Le remplissage consiste à insérer un composé étranger  $X$  à l'intérieur de la cavité interne du SWNT pour former un nanotube hybride  $X@SWNT$ . Le composé étranger représente ici un fil unidimensionnel encapsulé à l'intérieur du SWNT et dont le diamètre est plus faible que celui du nanotube ( $d < 1$  nm). On peut également imaginer remplir de la même manière des nanotubes avec des particules, des petites molécules ou des atomes isolés.

## Plan du manuscrit

La présentation de ce travail de thèse se divise en cinq chapitres.

Dans le premier chapitre, nous rappelons quelques notions importantes des propriétés de transport électronique des nanotubes de carbone. En particulier, nous verrons que le confinement quantique dans une jonction constituée d'un nanotube de carbone connecté à des électrodes métalliques engendre à basses températures une quantification de son spectre d'énergie. Cette discrétisation des niveaux d'énergie du nanotube joue un rôle majeur sur les propriétés de transport électronique de la jonction à très basses températures. Suivant l'intensité du couplage électrique de la boîte avec les électrodes de contacts, différents régimes de transport peuvent être explorés (blocage de Coulomb, effet Kondo, interférences Fabry-Perot, ...).

Dans un second chapitre, nous abordons les techniques de synthèse des nanotubes remplis que nous avons développées au cours de ce travail de thèse. Après avoir rappelé les différentes stratégies explorées pour le remplissage des nanotubes (techniques de remplissage *in situ* et *ex situ*), nous présentons les principaux nanotubes hybrides réalisés ainsi que les conditions expérimentales utilisées.

Le troisième chapitre est dédié à la présentation des techniques de fabrication utilisées au cours de ce travail de thèse pour la connexion de nanotubes de carbone isolés ou en petits fagots à des électrodes métalliques de contact. L'ensemble des techniques utilisées (dépôt des nanotubes, lithographie optique, lithographie électronique, dépôts métalliques, ...) est essentiel pour réaliser de bons contacts électriques sur des nanotubes de carbone et permettre l'étude de leurs propriétés de transport électronique. Ce travail n'a été possible que grâce à l'accès aux moyens technologiques de la salle blanche du Laboratoire d'Automatisme et d'Architecture des Systèmes (LAAS) à Toulouse dans le cadre du programme CNRS RTB.

Les résultats de mesures de transport électronique à très basses températures des nanotubes connectés sont présentés dans les chapitres 4 et 5. Ces mesures ont été réalisées en étroite collaboration avec Wolfgang Wernsdorfer et Vincent Bouchiat à l'Institut Néel à Grenoble.

Nous présentons tout d'abord dans le quatrième chapitre les mesures de transport électronique réalisées sur des nanotubes remplis partiellement de particules de cobalt. Ces mesures mettent en évidence une grande influence du comportement magnétique du matériau encapsulé sur les propriétés de transport du nanotube hybride connecté qui se manifeste notamment grâce à un effet magnéto Coulomb « géant ». Cet effet est présenté pour la première fois dans ce travail de thèse et permet en particulier d'étudier le retournement d'aimantation de la particule encapsulée.

Le cinquième chapitre est dédié à l'étude du SQUID à nanotube. Nous présentons dans ce chapitre l'étude du dispositif qui permet notamment d'explorer le comportement d'un nanotube de carbone couplé à des électrodes supraconductrices. A la fin du chapitre, nous verrons que cet interféromètre semble très prometteur pour la détection d'une molécule magnétique unique.

Enfin, une conclusion générale reprend les grandes lignes des résultats et aborde les principales perspectives de ce travail.



# Généralités sur les nanotubes de carbone et les boîtes quantiques

## 1.1 Introduction

Depuis leur découverte, les nanotubes de carbone font l'objet d'un grand intérêt de la part de la communauté scientifique, notamment du fait de leurs propriétés physiques remarquables. Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement à leurs propriétés électroniques, dont nous rappelons quelques aspects parmi les plus intéressants, faisant du nanotube de carbone un excellent candidat pour étudier le transport électronique à l'échelle moléculaire. Nous commençons tout d'abord par introduire ce chapitre en rappelant leur structure géométrique (paragraphe 1.2.1). Nous verrons que la structure d'un nanotube a une forte incidence sur ses propriétés électroniques (paragraphe 1.2.2). Suivant son hélicité, un nanotube a notamment la propriété de posséder ou non une bande d'énergie interdite au niveau de Fermi et d'être ainsi métallique ou semiconducteur. D'autre part, du fait de sa structure unidimensionnelle, un nanotube peut se comporter comme un guide d'onde électronique dans lequel le transport s'effectue à travers un nombre limité de modes de conduction. La conductance à travers ce système peut alors s'exprimer dans le formalisme de Landauer en termes de transmission d'ondes électroniques et de canaux de conduction. Nous abordons brièvement ces aspects de transport mésoscopique dans le paragraphe 1.2.3, en s'intéressant plus particulièrement à la limite de transport balistique. L'effet du confinement quantique sur le spectre d'énergie d'un nanotube connecté à des électrodes métalliques est abordé dans le paragraphe 1.3. Nous rappelons le concept de boîte quantique ainsi que le comportement d'une boîte quantique dans les régimes de blocage de Coulomb (paragraphe 1.3.2) et d'effet Kondo (paragraphe 1.3.3). Les principales caractéristiques propres aux boîtes quantiques à nanotube de carbone sont détaillées dans le paragraphe 1.3.4.

## 1.2 Nanotubes de carbone

### 1.2.1 Structure géométrique

Les nanotubes de carbone sont des cylindres creux dont la surface est entièrement composée d'atomes de carbone. On peut séparer les nanotubes de carbone en deux grandes classes : les nanotubes *multi-parois* (avec en général des diamètres  $d \approx$  quelques 10 nm) et les nanotubes *mono-parois* ( $d \approx 1-2$  nm). Ces deux grandes sortes de nanotubes sont schématisées sur la figure 1.1. La structure des nanotubes multi-parois concentriques est le résultat de l'arrangement de graphènes disposés en couches concentriques et séparés d'une distance d'environ 3.4 Å [110]. Les nanotubes mono-parois ne sont formés que d'une seule couche d'atomes de carbone et peuvent être vus comme un seul graphène replié sur lui-même pour former un nanotube [111, 15]. Les atomes de carbone au sein d'une paroi sont hybridés  $sp^2$ , avec cependant une part de caractère  $sp^3$ , d'autant plus prononcée que le rayon de courbure du nanotube est petit.

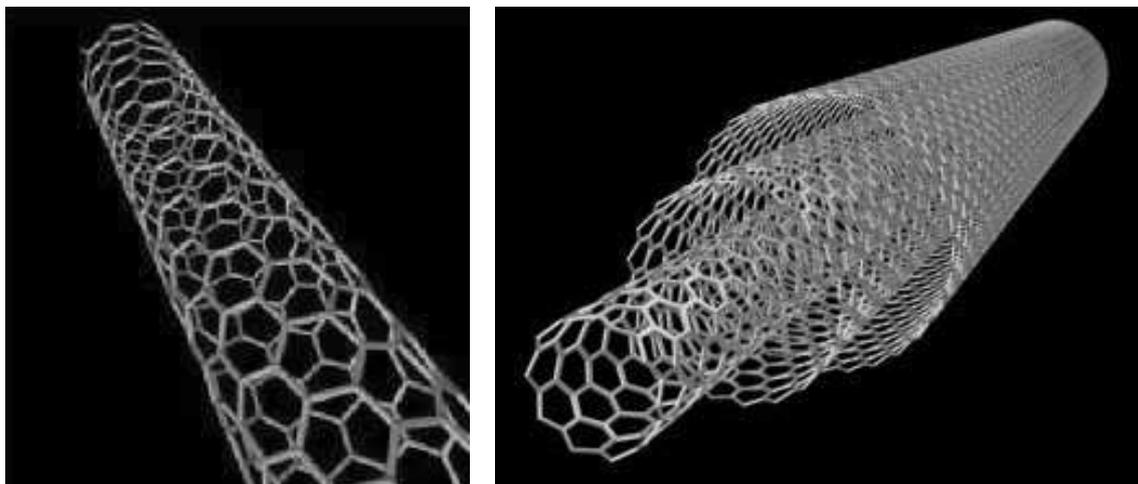


FIG. 1.1 – Représentations schématiques d'un nanotube de carbone mono-paroi (SWNT) (gauche) et d'un nanotube multi-paroi (MWNT) (droite). Les SWNTs sont des cylindres creux d'un diamètre compris entre 1 et 2 nm et dont la paroi est uniquement composée d'atomes de carbone. La paroi des MWNTs est composée de plusieurs graphènes. Le MWNT représenté à droite est constitué de 3 parois disposées de façon concentrique (adapté de [230]).

Le long du corps du nanotube, les atomes sont reliés entre eux par des liaisons covalentes suivant une maille hexagonale. Aux extrémités, le tube se referme grâce à un arrangement d'hexagones et de pentagones. Par la suite, nous dénoterons les nanotubes mono-parois par SWNT (Single Walled carbon Nanotube) et les nanotubes multi-parois par MWNT (Multi Walled carbon Nanotube).

La symétrie d'un graphène étant d'ordre 6, la structure finale du nanotube de carbone dépend de la direction selon laquelle on enroule ce plan. En autorisant que le diamètre du nanotube soit aussi large qu'on le souhaite, il existe en principe une infinité de manières

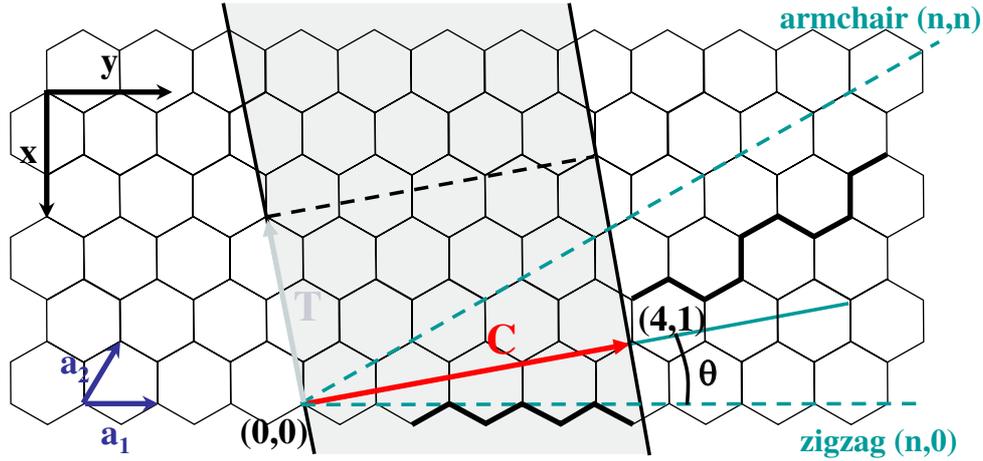


FIG. 1.2 – Construction d'un nanotube de carbone monoparoi obtenu en enroulant un graphène sur lui-même. Les deux lignes droites parallèles en noir indiquent les atomes de carbone se superposant lors de l'enroulement de la feuille de sorte que les atomes appartenant à la zone indiquée en grisé composent la surface du nanotube. Le vecteur chiral  $\vec{C}$  relie deux atomes de ces droites et l'enroulement génère un nanotube dont l'axe est parallèle au vecteur  $\vec{T}$ , perpendiculaire à  $\vec{C}$ . Chaque nanotube est caractérisé par les indices chiraux  $(n,m)$  repérés dans la base des vecteurs unitaires  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  du réseau du graphène. Certaines directions particulières du vecteur chiral correspondent à un nanotube non chiral (armchair ou zigzag). Le nanotube construit dont la surface est représentée en grisé, est un nanotube du type  $(4,1)$ .

d'enrouler un graphène sur lui-même pour former un nanotube. La seule condition nécessaire est que les atomes qui se superposent à la jointure du tube soient équivalents dans le réseau de Bravais du graphène, de façon à ne pas détruire la périodicité du réseau. La géométrie du nanotube de carbone est parfaitement bien définie en introduisant le vecteur chiral  $\vec{C}$  qui relie les atomes de carbone situés sur des sites équivalents du réseau hexagonal du graphène et qui se superposent lors de l'enroulement (Fig. 1.2). A partir d'une base  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2)$  des vecteurs de Bravais du réseau, le vecteur chiral peut se décomposer sous la forme :

$$\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2 \quad (1.1)$$

Le couple de nombres entiers  $(n,m)$  définit l'hélicité du nanotube et identifie parfaitement sa structure. On peut ainsi connaître à partir de ces entiers les caractéristiques du nanotube formé comme l'angle  $\theta$  qui existe entre  $\vec{C}$  et le vecteur de base  $\vec{a}_1$  et qui traduit l'enroulement du plan de graphène [227] :

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

mais aussi le diamètre du nanotube :

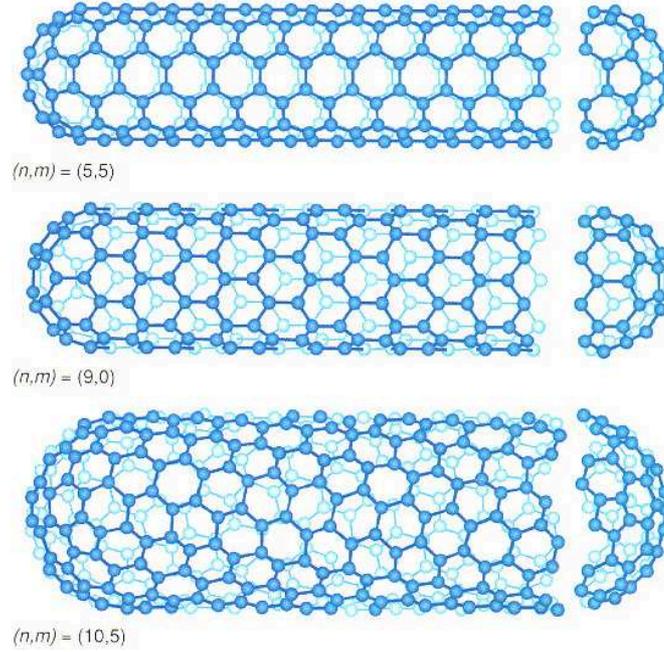


FIG. 1.3 – Exemples de nanotubes de carbone de différentes structures [227]. Un nanotube armchair ayant une hélicité de type  $(n,n)$  est en haut, un zigzag d'hélicité  $(n,0)$  est au milieu et un nanotube, dit chiral, est en bas.

$$d = \left| \vec{C} \right| / \pi = \frac{a}{\pi} \sqrt{n^2 + m^2 + nm} \quad (1.3)$$

où  $a = |a_i| \approx 0.25$  nm est la norme des vecteurs unitaires.

Tandis que la plupart des tubes sont statistiquement chiraux (superposables à leur image par symétrie miroir), certains tubes possèdent des symétries particulières puisqu'ils sont enroulés selon des axes de symétrie du graphène. On parle alors de tubes « armchair » lorsque les deux indices chiraux sont égaux,  $(n,n)$  ( $\theta=30^\circ$ ). Lorsqu'un seul indice chiral est non nul, les nanotubes sont dits « zigzag »,  $(n,0)$  ( $\theta=0^\circ$ ). Ces deux types de tubes sont non chiraux, comme on peut le voir sur la figure 1.3 où sont respectivement représentés un nanotube armchair  $(5,5)$ , un zigzag  $(9,0)$  et un tube chiral  $(10,5)$ . Ces discussions décrivent uniquement les nanotubes monoparois. On peut prolonger cette description pour les tubes multiparois concentriques où chaque feuillet a une hélicité particulière décrite par des indices chiraux  $(n,m)$ .

### 1.2.2 Propriétés électroniques des nanotubes monoparois

De la même manière que pour la structure cristalline, l'analogie entre le nanotube et le graphène permet de déduire les propriétés électroniques des nanotubes de celles du graphène [227].

## Le graphène

Le graphène est un plan monoatomique de carbone de maille hexagonale. Chaque atome de carbone possède quatre électrons de valence, et est lié de façon covalente à trois autres premiers voisins par les orbitales atomiques  $2s$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$ . Ces liaisons carbone-carbone comptent parmi les liaisons covalentes les plus fortes (plus fortes que dans le diamant) et sont situées dans le plan du graphène (liaisons  $\sigma$ ). Contrairement à ces orbitales, l'orbitale  $2p_z$  restante n'a aucun recouvrement avec les autres et reste perpendiculaire au plan de graphène, permettant ainsi de réaliser des liaisons dites  $\pi$ , dont les électrons sont plus mobiles dans le réseau. Les électrons entrant en jeu dans la conduction électrique sont donc principalement les électrons  $\pi$  [189, 95, 226].

Le réseau de Bravais du graphène est hexagonal, donc son réseau réciproque également et la première zone de Brillouin se réduit à un hexagone dont les sommets sont dénotés points K (Fig. 1.4). Le calcul des bandes d'énergie électronique dans le cadre du modèle des liaisons fortes donne la structure des bandes de valence et de conduction du graphène avec une très bonne approximation [288]. Plutôt que de donner la formule explicite de la structure de bande du graphène et d'en déduire mathématiquement la structure de bande des nanotubes de carbone (pour le calcul, voir [227]), nous essayerons ici de comprendre visuellement les principales propriétés électroniques des nanotubes de carbone à partir de la structure de bande du graphène.

La relation de dispersion du graphène  $E(k_x, k_y)$  est tracée sur la figure 1.4. Les bandes de valence et de conduction se rejoignent à l'énergie de Fermi en six points de la première zone de Brillouin qui sont les points K. En ces points, le gap semiconducteur s'annule et le graphène est alors un semi-métal dont la surface de Fermi se réduit à seulement six points. Au voisinage des points K, les points de contact des bandes de valence et de conduction peuvent être approximés avec une bonne précision par un cône centré sur le niveau de Fermi.

Les propriétés électroniques d'un conducteur sont déterminées par les électrons au voisinage de l'énergie de Fermi. Par conséquent, la forme et la position des cônes de dispersion proches des points K sont d'une importance fondamentale pour la compréhension des propriétés de transport électronique du graphène et ainsi des nanotubes.

## Structure de bande des nanotubes monoparois

La structure de bande des nanotubes de carbone peut être obtenue à partir de celle du graphène, en imposant des conditions aux limites appropriées suivant la circonférence du nanotube. Typiquement, les diamètres des nanotubes de carbone ( $\approx 1$  nm) sont bien plus petits que leurs longueurs (typiquement de l'ordre de quelques  $\mu m$ ). Cela entraîne une très grande différence de l'espacement entre les valeurs quantifiées des vecteurs d'onde dans les directions perpendiculaires,  $k_{\perp}$ , et parallèles,  $k_{\parallel}$ , à l'axe du nanotube. Dans cette section, nous considérerons que  $k_{\parallel}$  varie effectivement de manière continue, ce qui correspond à l'approximation de nanotubes infiniment longs. On ne tient compte ici seulement que des effets quantiques provenant du petit diamètre des nanotubes (les effets quantiques associés

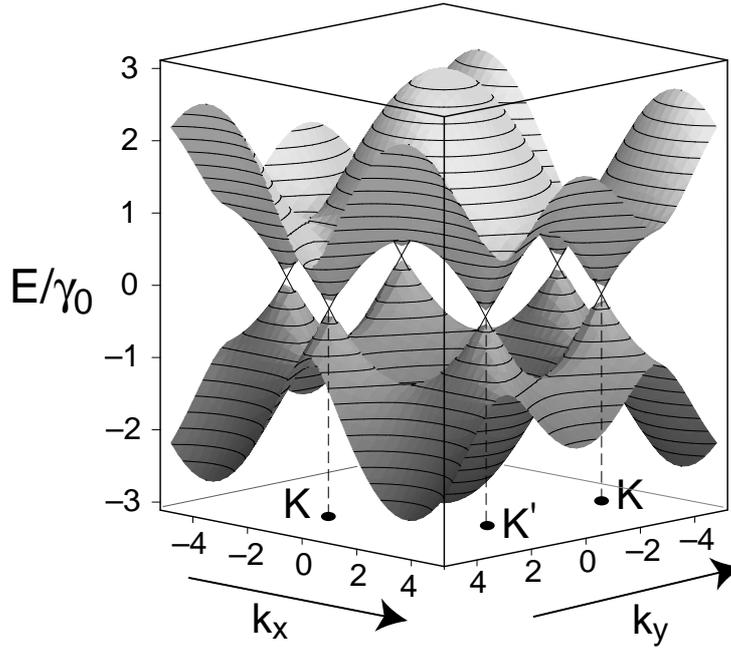


FIG. 1.4 – Structure de bandes du graphène. La surface de Fermi du graphène se réduit à six points  $K$  où les bandes de valence et de conduction se rejoignent (adapté de [28]).

à la longueur finie des nanotubes sont détaillés dans la section 1.3).

En imposant des conditions aux limites périodiques autour de la circonférence du nanotube, les valeurs autorisées de  $k_{\perp}$  sont telles que :

$$\vec{C} \cdot \vec{k} = \pi d k_{\perp} = 2\pi j \quad (1.4)$$

où  $d$  est le diamètre du nanotube et  $j$  un nombre entier. Cette condition conduit à une discrétisation du vecteur d'onde  $k_{\perp}$  dans le plan perpendiculaire à l'axe du nanotube :

$$k_{\perp} = j \frac{2\pi}{|\vec{C}|} \quad (1.5)$$

Le faible diamètre des nanotubes de carbone entraîne que l'espacement entre les valeurs autorisées de  $k_{\perp}$  est relativement important ( $\Delta k_{\perp} = 2/d$ ) et des effets fortement observables même à température ambiante. La quantification de  $k_{\perp}$  conduit à un ensemble de bandes d'énergie suivant la direction longitudinale du nanotube, à l'intersection entre les surfaces de dispersion du graphène et les vecteurs d'onde autorisés dans le nanotube. Puisque les valeurs quantifiées prises par le vecteur d'onde sont directement liées à l'hélicité du nanotube (formules (1.5) et (1.3)), l'intersection entre la zone de Brillouin du graphène et l'ensemble des plans verticaux parallèles à  $k_{\parallel}$  varie d'un nanotube à l'autre. Ainsi, dans certains cas, l'intersection se produit en un point  $K$  du graphène, au milieu d'un cône de dispersion. La courbe de dispersion résultante correspond alors à des bandes de valence et de conduction se coupant au niveau de Fermi et dans ce cas, le nanotube est métallique.

Dans le cas contraire où il n'y a pas d'intersection en un point K, le nanotube est semi-conducteur. Les bandes de valence et de conduction sont toujours disjointes et un gap se développe dans la structure de bande du nanotube.

En première approximation, tous les nanotubes appartiennent à une de ces deux catégories : ils sont métalliques ou semiconducteurs. En fait, pour un nanotube d'hélicité  $(n,m)$ , on peut montrer [227] :

$$n - m = 3q + p \quad (1.6)$$

où  $q$  est un entier et  $p = -1, 0$  ou  $+1$ . Si  $p=0$  alors une valeur autorisée de  $k_{\perp}$  correspond à un point K et le nanotube est métallique. La pente d'un cône de dispersion donne la vitesse de Fermi  $v_F$  dans les nanotubes métalliques :  $dE/dk = \hbar v_F$ , avec  $v_F \approx 8 \cdot 10^5$  m/s. Dans le cas d'un nanotube armchair, les deux bandes de conduction et de valence se croisent en deux endroits, ce qui entraîne deux canaux de conduction pour ces nanotubes métalliques. Lorsque  $p = \pm 1$ , il n'y a pas de valeur de  $k_{\perp}$  autorisée aux points K et le nanotube est semiconducteur. Dans ce cas, on peut montrer que le gap est inversement proportionnel au diamètre  $d$  du tube selon la relation [227] :  $E_g = 2\gamma_0 a_0 / \sqrt{3}d \approx 0.8$  eV/d[nm] où  $a_0 = 0.142$  nm est la distance entre atomes de carbone premiers voisins et  $\gamma_0 = 2.7 \pm 0.1$  eV est l'énergie de recouvrement des liaisons fortes [293]. Par ailleurs, on peut montrer que parmi l'ensemble des nanotubes de chiralité  $(n, m)$ , 1/3 de ces nanotubes sont statistiquement métalliques tandis que les autres (2/3) sont semiconducteurs.

Il est remarquable que les nanotubes de carbone peuvent être métalliques ou semiconducteurs suivant leur hélicité et leur diamètre, malgré qu'il n'y ait pas de différence entre les liaisons chimiques locales entre atomes de carbone appartenant à des nanotubes différents. Cette propriété résulte d'une combinaison élégante entre la mécanique quantique et la structure de bande particulière du graphène [189, 95, 226]. Les premières prédictions de la relation entre la structure de bande et l'hélicité furent initialement confirmées par des expériences de STM sur des SWNTs, présentées indépendamment en 1998 par Wildöer et al [294] et Odom et al [200]. A partir de la résolution atomique du STM, il est possible de déterminer la chiralité  $(n, m)$  du nanotube imagé tout en effectuant sa spectroscopie tunnel permettant de sonder sa densité d'états. En réalisant de telles expériences sur des nanotubes d'hélicités différentes, les deux grandes classes de tubes ont été identifiées et un bon accord avec les calculs de structure de bande a été obtenu.

Afin de déterminer la structure de bande des nanotubes de carbone, nous n'avons pas considéré dans le raisonnement précédent les effets possibles de la courbure de la feuille de graphène. En effet, la structure de bande des nanotubes a été déduite de celle du graphène plan. En réalité, pour des nanotubes de petits diamètres, la courbure des nanotubes peut induire un petit gap semiconducteur dans la structure de bande des nanotubes métalliques. Seuls les nanotubes armchair devraient être suffisamment robustes à cet effet pour garder leurs propriétés métalliques. Ce gap ( $\approx$  quelques 10 meV) est faible par rapport au gap des nanotubes semiconducteurs typiques ( $\approx$  eV) et a une faible influence sur les propriétés de conduction des nanotubes à température ambiante. Un tel effet peut également être causé

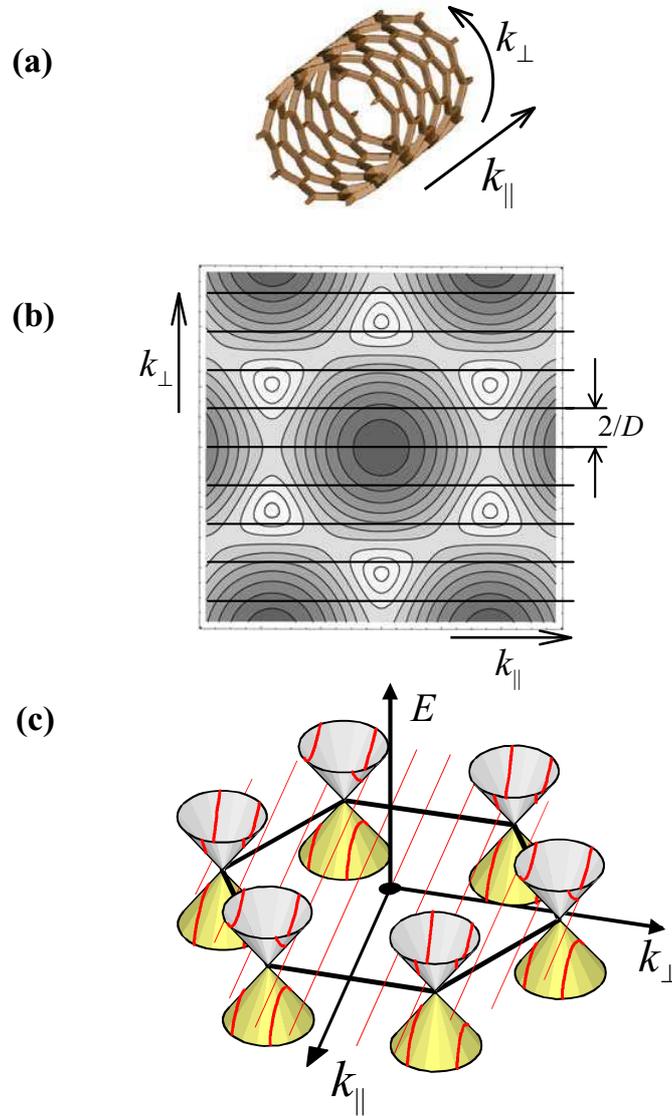


FIG. 1.5 – Caractère quantique des ondes électroniques autour de la circonférence du nanotube. (a) Représentation schématique des axes parallèles et perpendiculaires du nanotube. (b) Représentation des contours des états de valence du graphène. Les lignes parallèles, séparées d'une distance  $2/D$  où  $D$  est le diamètre, représentent les vecteurs d'onde autorisés par les conditions aux limites imposées pour un nanotube d'angle chiral  $\Phi = 0$ . (c) Les états électroniques proches du niveau de Fermi sont définis par l'intersection entre les vecteurs d'onde autorisés  $\vec{k}$  et les cônes de dispersion du graphène aux points  $K$  (adapté de [187]).

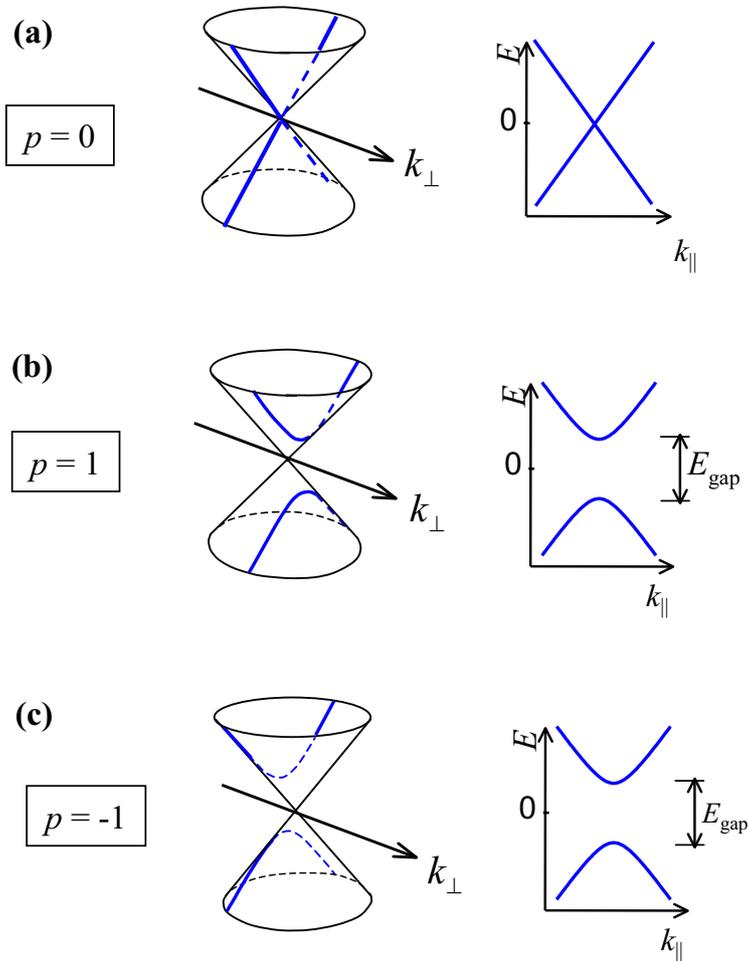


FIG. 1.6 – Différents alignements entre un cône de dispersion en un point  $K$  et un vecteur d'onde autorisé  $\vec{k}$ . (a) Lorsque  $p=0$ , les indices chiraux  $(n,m)$  du nanotube sont tels que  $n-m=3q$  où  $q$  est un entier. Dans ce cas, une ligne associée à un vecteur d'onde autorisé coupe le cône de dispersion au point  $K$  et le nanotube est métallique. (b), (c) Lorsque  $p = \pm 1$ , l'intersection entre la ligne et le cône de dispersion se fait à côté du point  $K$  et dans ce cas, un gap semiconducteur se développe entre les bandes de conduction et de valence de la bande d'énergie (adapté de [187]).

par une perturbation extérieure comme une tension suivant l'axe du nanotube [101, 188] ou une torsion [297].

Dans le cas des MWNTs, chaque paroi individuelle a une structure de bande différente, ce qui complique fortement l'étude de leurs propriétés. Cependant, dans la plupart des expériences sur des MWNTs individuels, il semble que la contribution au transport provient essentiellement des parois externes des nanotubes connectés [9, 157, 155], ce qui simplifie considérablement leur étude.

### 1.2.3 Transport balistique

Considérons maintenant un nanotube de carbone connecté à des électrodes métalliques (réservoirs d'électrons). Le nanotube est considéré comme un lien conducteur pour le passage des électrons d'un réservoir à l'autre. Cette situation est schématisée sur la figure 1.7. Du fait des dimensions réduites du nanotube, les propriétés de transport électroniques de ce conducteur sont bien différentes de celles d'un matériau massif [104]. A basses températures, les fonctions d'onde des électrons peuvent préserver leur cohérence sur des distances importantes (microniques), caractérisées par la longueur de cohérence de phase  $L_\phi$ . Dans le régime mésoscopique, les dimensions du nanotube sont telles que  $L < L_\phi$  et les électrons peuvent préserver leur phase sur toute la longueur du nanotube connecté. D'autre part, pour des nanotubes sans défauts, la distance moyenne entre deux collisions élastiques, caractérisée par le libre parcours moyen  $L_e$  est telle que  $L < L_e$ . Dans ce régime « balistique », le nanotube se comporte alors comme un guide d'onde pour les électrons qui sont transportés à travers le nanotube sans subir de collisions (mis à part les éventuelles réflexions spéculaires aux bords). La loi d'Ohm qui régit le transport à travers un conducteur macroscopique ne peut plus s'appliquer. La quantité naturelle pour décrire le transport est la conductance  $G = I/V$  qui s'exprime en terme de transmission d'ondes électroniques à travers des modes de conduction discrets. Par ailleurs,  $G$  peut s'exprimer par la célèbre formule de Landauer [104] :

$$G = \frac{e^2}{h} \sum_{j,\sigma} T_{j\sigma} \quad (1.7)$$

où la conductance  $G$  s'exprime sous la forme d'une somme de probabilités de transmission  $T_{j\sigma}$  d'un ensemble de canaux de conduction discrets  $j$  de spins  $\sigma$ . Dans le cas d'un nanotube de carbone métallique, les bandes de conduction et de valence se coupent au niveau de Fermi en deux points. Le nanotube possède alors deux modes de conduction orbitaux, chaque mode étant doublement dégénéré en spin. On en déduit que la conductance maximale d'un nanotube relié aux électrodes métalliques par des contacts électriques transparents ( $T = 1$ ) est :

$$G = 4 \cdot G_0 = \frac{4e^2}{h} \quad (1.8)$$

où  $G_0 = e^2/h = 38.7\mu\text{S}$  est la conductance maximale d'un seul canal de conduction non

dégénéré en spin.

Cette valeur maximale de la conductance dans le régime balistique ne peut être atteinte que pour des nanotubes de carbone de bonnes qualités structurales dans lesquels l'effet des défauts intrinsèques est suffisamment faible pour que la longueur du nanotube connecté soit telle que  $L < L_e, L_\phi$  [211].

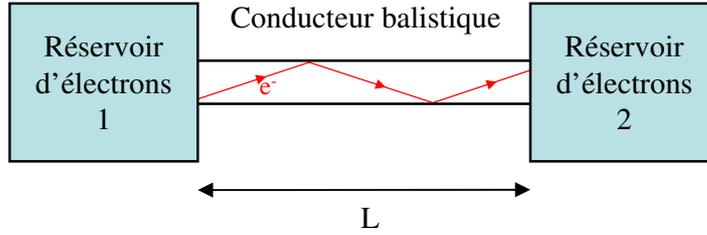


FIG. 1.7 – Représentation schématique d'un conducteur balistique de longueur  $L$  relié à deux réservoirs d'électrons 1 et 2. Dans le régime balistique,  $L < L_e, L_\phi$  et le conducteur se comporte comme un guide d'onde pour les ondes électroniques transportées d'un réservoir d'électrons à l'autre. Les seules collisions que peuvent subir les électrons sont des réflexions spéculaires aux bords du conducteur balistique.

Dans le cas où les contacts ne sont pas totalement transparents ( $T_{j,\sigma} < 1$ ), la valeur de la conductance du nanotube est toujours inférieure à  $4e^2/h$  et peut s'exprimer par :

$$G = \frac{2e^2}{h} \sum_j T_j \quad (1.9)$$

La résistance mesurée aux bornes d'un nanotube parfait connecté à des électrodes n'est pas intrinsèque au nanotube, mais est induite par le contact entre le métal et le nanotube. Les électrodes métalliques possèdent un très grand nombre de modes devant ceux du tube. Lorsque le courant, transporté par ce très grand nombre de modes traverse le contact, il est redistribué sur les modes de vecteurs d'onde  $\vec{k}$  qui peuvent se propager dans le nanotube. Seules quelques fonctions d'onde peuvent ainsi traverser les contacts. Cette « redistribution » du courant génère une résistance au niveau des interfaces métal/nanotube, qui réduit la conductance mesurée par rapport à la valeur maximale autorisée. Le rôle des contacts est donc déterminant dans l'étude des propriétés de transport des nanotubes.

## 1.3 Boîtes quantiques

Dans cette partie, nous introduisons l'effet du confinement quantique observé à basses températures dans des nanotubes connectés à deux électrodes métalliques. Du fait de la longueur finie de la section de nanotube connectée, une jonction à nanotube peut se comporter à basses températures comme une boîte quantique dont le spectre d'énergie est quantifié. Nous rappelons ici ce concept ainsi que les principales caractéristiques du transport électronique d'une boîte quantique couplée à des électrodes métalliques. Nous insistons notamment sur l'importance du couplage électrique entre la boîte et ses électrodes de contact. Ce couplage détermine fortement ses propriétés de transport. Nous mettons également en évidence l'intérêt et les propriétés particulières des boîtes quantiques à nanotubes de carbone par rapport à d'autres types de boîtes plus conventionnelles.

### 1.3.1 Introduction

Une boîte quantique est un îlot conducteur dont le spectre d'énergie est composé d'un ensemble de niveaux électroniques discrets. Ces niveaux quantiques discrets résultent du confinement des électrons à l'intérieur de la boîte qui se comporte comme une cavité résonnante pour les ondes électroniques. Seules certaines longueurs d'ondes donnent lieu à des interférences constructives, ce qui engendre une discrétisation des niveaux électroniques à la manière des niveaux électroniques dans un puits de potentiel (« électrons dans une boîte »). Le confinement est d'autant plus important que la taille de la boîte est petite, ce qui engendre une séparation en énergie plus grande des niveaux discrets. Lorsque l'espacement entre niveaux  $\Delta E$  est plus important que l'énergie thermique disponible  $k_B T$ , les niveaux peuvent être résolus expérimentalement. Ces conditions sont atteintes lorsque la taille de la boîte est suffisamment petite et lorsque celle-ci est mesurée à des températures inférieures à quelques Kelvin. Les fluctuations thermiques de l'énergie des électrons sont alors suffisamment faibles pour pouvoir résoudre l'écart en énergie entre les niveaux discrets. Les niveaux électroniques de la boîte sont remplis électron par électron, à la manière des orbitales atomiques d'un atome. L'étroite ressemblance entre ces deux systèmes a conduit à parler d'« atomes artificiels » [269] pour désigner les points quantiques. On retrouve ainsi dans ces systèmes les mêmes effets de parité liés au principe d'exclusion de Pauli que pour un atome. De la même manière, la règle de Hund liée à l'énergie d'échange [214], s'applique également pour décrire le remplissage des niveaux d'une boîte quantique.

La notion de boîte quantique est un concept général et a été étudiée dans de nombreux systèmes de géométries, de tailles et composés de matériaux différents. Des boîtes quantiques ont ainsi été réalisées à partir de molécules individuelles [206], de nanoparticules métalliques [214], de fils semiconducteurs [58], d'hétérostructures semiconductrices [269] et également de nanotubes de carbone [267]. La figure 1.8 présente quelques exemples de ces boîtes quantiques décrites dans la littérature. Les propriétés de ces points quantiques sont le plus souvent étudiées par des techniques de spectroscopie optique ou de transport électronique. Dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur des mesures de transport électronique qui permettent de sonder les niveaux électroniques de ces objets et d'en faire une

spectroscopie de façon analogue à la spectroscopie de photons réalisée sur des atomes. Les boîtes quantiques étudiées sont définies à partir de courts segments de nanotubes de carbone. Cependant, avant de discuter de la spécificité des boîtes quantiques à nanotubes de carbone, nous présentons tout d'abord une description générale du transport électronique à travers des boîtes quantiques.

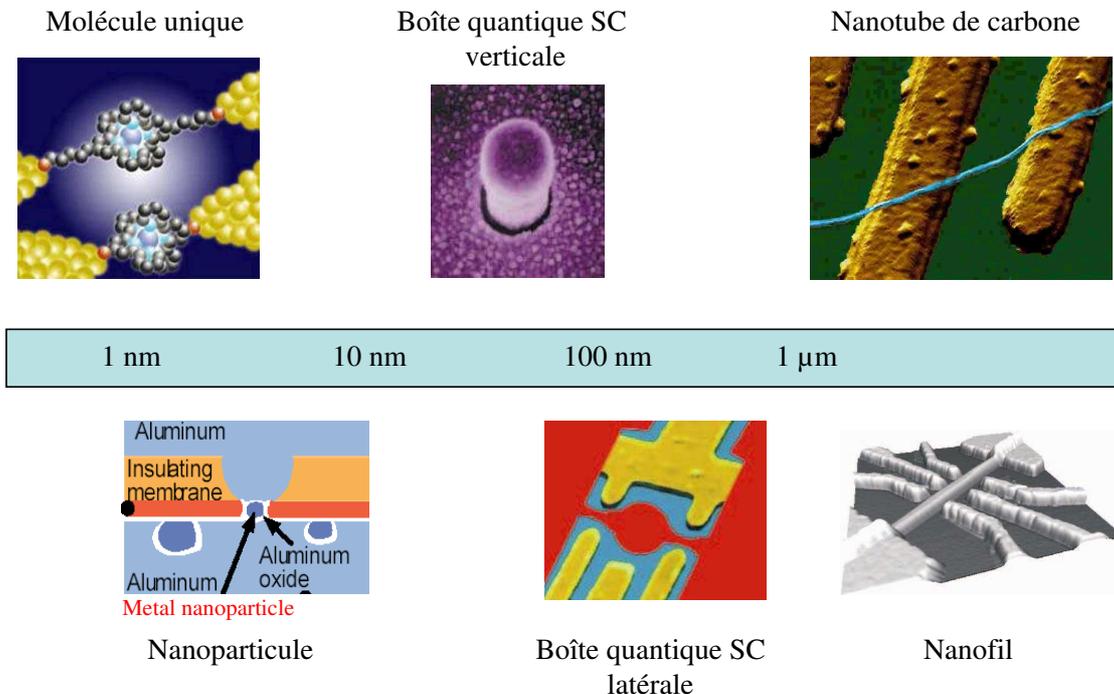


FIG. 1.8 – Exemples de systèmes de tailles différentes se comportant comme des boîtes quantiques. Des points quantiques peuvent ainsi être réalisés dans des gaz bidimensionnels d'électrons obtenus dans des hétérostructures formées à partir de deux semiconducteurs de gap différents [208]. Les électrons sont confinés dans les deux dimensions du gaz bidimensionnel à l'aide d'une zone de déplétion de charges créée soit en déposant des grilles métalliques [283], soit par gravure réalisant des points quantiques verticaux [270]. Des boîtes quantiques ont également été fabriquées à l'aide de systèmes unidimensionnels comme des nanotubes de carbone [267] ou des nanofils semiconducteurs [58]. D'autres types de points quantiques peuvent être réalisés en connectant une particule métallique de quelques nanomètres de diamètre [214] ou une molécule individuelle [206] à des électrodes métalliques.

### 1.3.2 Blocage de Coulomb

Afin de mesurer les propriétés de transport électronique d'une boîte quantique, celle-ci doit être reliée à deux électrodes métalliques source et drain (Fig. 1.9). Ces électrodes de contact sont des réservoirs avec lesquels la boîte quantique peut échanger des électrons et permettent de mesurer les propriétés de transport de la boîte. La boîte est également couplée capacitivement à une autre électrode, appelée électrode de « grille », utilisée pour changer le potentiel électrostatique de la boîte. Le point quantique est séparé des deux électrodes source et drain par des jonctions tunnel et le transport électronique à travers

la boîte ne peut se faire que par ces deux électrodes de contact (Fig. 1.9). Une fois les électrodes de source et de drain reliées à un environnement de mesure extérieur, il est possible d'appliquer une tension de polarisation  $V_{sd}$  à leurs bornes et de mesurer le courant  $I$  circulant dans le dispositif. Cette configuration est identique à celle d'un transistor à un électron (Single Electron Transistor, SET) [153] telle que la valeur du courant s'écoulant entre la source et le drain est changée par l'utilisateur en appliquant une tension  $V_g$  sur l'électrode de grille.

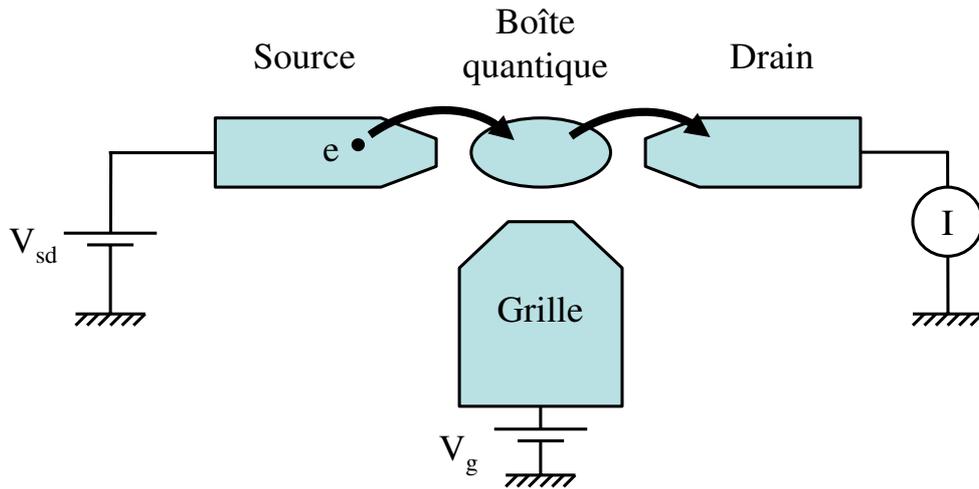


FIG. 1.9 – Représentation schématique d'une boîte quantique reliée à des électrodes métalliques en configuration transistor. La boîte quantique est formée par un îlot connecté à des électrodes de source et de drain par l'intermédiaire de jonctions tunnel. Le dispositif est dans une configuration analogue à celle d'un transistor à un électron [153]. Il est muni d'une électrode de grille permettant de contrôler électrostatiquement le passage séquentiel des électrons à travers l'îlot. Un courant électrique  $I$  peut alors circuler à travers la boîte et être mesuré en fonction de la tension de polarisation  $V_{SD}$  entre source et drain et de la tension de grille  $V_G$ .

On suppose ici que la boîte quantique est reliée aux électrodes de contacts par des barrières tunnel suffisamment opaques pour permettre un transport séquentiel des électrons à travers la boîte. Ainsi, un courant électrique pourra circuler dans le dispositif lorsqu'un électron provenant d'une des électrodes passe par effet tunnel dans la boîte, puis en ressort par un autre effet tunnel vers l'autre électrode. Un électron peut alors transiter au travers de la boîte grâce à deux passages tunnel successifs : c'est l'effet tunnel séquentiel. L'addition d'un électron nécessite de vaincre la répulsion coulombienne avec les électrons déjà présents à l'intérieur de la boîte. On peut montrer par des considérations purement électrostatiques que l'ajout d'un électron supplémentaire dans la boîte implique un changement d'énergie électrostatique  $U_c = e^2/C$ , où  $C$  est la capacité totale de la boîte quantique. La capacité  $C$  décrit toutes les interactions électrostatiques entre la boîte et son environnement [148] et peut s'écrire  $C = C_S + C_D + C_G$  où  $C_S$  est la capacité de la jonction tunnel séparant la boîte et la source,  $C_D$  la capacité de la jonction tunnel présente entre la boîte et le drain

et  $C_G$  la capacité de couplage avec la grille. L'énergie  $U_c$  est associée à la « barrière de Coulomb », liée à la répulsion coulombienne entre les électrons. Quand la température et la différence de potentiel entre les deux électrodes de source et de drain sont telles que  $k_B T, |eV_{SD}| < U_c$ , aucun électron ne peut charger la boîte et on parle ainsi de blocage de Coulomb. Dans ce régime, les électrons sont bloqués, le nombre d'électrons dans la boîte est fixe et le courant dans le dispositif est nul. D'autre part, le nombre d'électrons, dans la boîte dans le régime bloqué, doit avoir une valeur bien définie, ce qui entraîne des contacts suffisamment résistifs entre la boîte et les électrodes. Pour que les fluctuations quantiques sur le nombre d'électrons dans la boîte soient suffisamment faibles, la résistance des contacts doit être bien supérieure à la résistance d'un canal de conduction ( $h/e^2 \approx 25.81k\Omega$ ).

Dans le cas d'une boîte quantique, la taille de l'îlot de la figure 1.9 est suffisamment petite pour que son spectre d'énergie soit discret. La taille finie de la boîte engendre une quantification de son spectre d'énergie qui se compose d'un ensemble de niveaux discrets d'énergies  $\{E_n\}$ . Ces niveaux sont représentés sur la figure 1.10 par des lignes discrètes, séparées du continuum d'états électroniques des électrodes métalliques, par des barrières représentant les deux jonctions tunnel séparant chaque électrode du point quantique.  $\Gamma_s$  et  $\Gamma_d$  sont les taux de transfert tunnel respectivement entre l'électrode de source et la boîte quantique et entre la boîte et l'autre électrode de drain. Ces taux de transfert tunnel représentent le nombre d'électrons pouvant traverser chaque jonction par effet tunnel par seconde. Ils sont directement proportionnels à la transparence des barrières tunnel. Les niveaux électroniques des électrodes sont remplis continûment jusqu'au niveau de Fermi de chaque électrode, représentés respectivement pour la source et le drain par  $\mu_S$  et  $\mu_D$ . La différence entre  $\mu_S$  et  $\mu_D$  est contrôlée par la tension de polarisation  $V_{sd}$  telle que  $\mu_S - \mu_D = |eV_{sd}|$ . Tous les états discrets de la boîte, d'énergies inférieures à  $\mu_S$  et  $\mu_D$ , sont remplis par des électrons (lignes continues) tandis que les états électroniques d'énergies supérieures à  $\mu_S$  et  $\mu_D$  sont vides (lignes en pointillés) (Fig. 1.10). De plus, la position des niveaux d'énergie à l'intérieur de la boîte quantique par rapport à  $\mu_S$  et  $\mu_D$  peut être changée par l'application d'une tension  $V_G$  sur l'électrode de grille couplée électrostatiquement avec la boîte quantique. En changeant la valeur de  $V_G$ , la charge induite sur la boîte varie et le potentiel chimique de la boîte change par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes. Ceci entraîne un décalage de l'ensemble des niveaux de la boîte relativement à  $\mu_S$  et  $\mu_D$ . S'il n'y a pas de niveaux quantiques discrets alignés par rapport aux niveaux de Fermi de la source et du drain (Fig. 1.11.a) alors le blocage de Coulomb empêche les électrons de passer à travers la boîte. Le transistor à un électron est donc dans un état bloqué (état « off »). Seulement un courant très faible peut passer à travers le dispositif par effet tunnel direct d'une électrode à l'autre. Par contre, en appliquant une source de tension à l'électrode de grille, il est possible d'aligner un niveau discret de la boîte par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes (Fig. 1.11.b). Dans ce cas, un niveau discret appartient à une fenêtre d'énergie comprise entre  $\mu_S$  et  $\mu_D$ , ce qui permet aux électrons de passer de la source vers le drain à travers la boîte quantique. Un processus d'effet tunnel séquentiel peut avoir lieu à travers ce niveau discret et le nombre d'électrons dans la boîte peut varier d'une valeur  $N$  à une valeur  $N+1$ . Dans ce cas, un courant peut circuler à travers la boîte et le dispositif

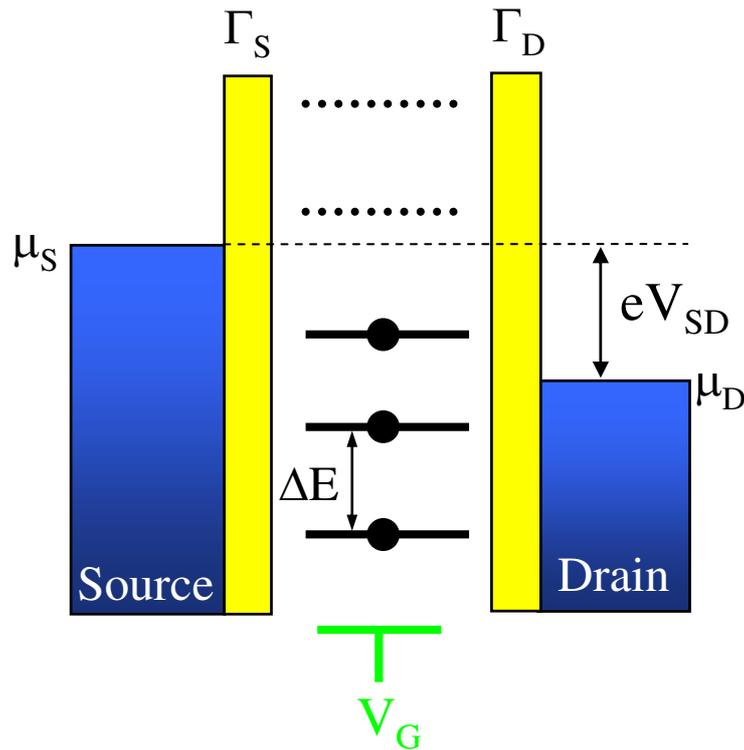


FIG. 1.10 – Représentation schématique du diagramme d'énergie d'une boîte quantique connectée à deux électrodes métalliques. Les niveaux discrets dans la boîte sont représentés par un ensemble de lignes discrètes. Les niveaux dont les énergies sont inférieures aux potentiels chimiques  $\mu_S$  et  $\mu_D$  des électrodes de source et de drain sont occupés par des électrons, représentés par des points situés sur les niveaux discrets. La distance entre deux niveaux consécutifs est égale à  $\Delta E$ . La position des niveaux d'énergie dans la boîte, relativement aux niveaux de Fermi des électrodes, peut être changée par l'application d'une tension de grille  $V_G$ , tandis que la tension  $V_{sd}$  change la position des niveaux de Fermi des électrodes l'un par rapport à l'autre. Le transport électronique du drain vers la source s'effectue à travers les niveaux discrets de la boîte quantique. Le nombre de niveaux disponibles pour le transport est déterminé par la tension appliquée  $V_{sd}$  entre les deux électrodes.

est dans un état passant (état « on »). Le transport à travers la boîte se fait de manière séquentielle. Un électron qui entre par un effet tunnel dans la boîte doit en ressortir vers l'autre électrode avant qu'un second électron puisse à son tour passer par effet tunnel dans la boîte (Fig. 1.11.c). La mesure du courant en fonction de la tension de grille se traduit par une série de pics de courant. Chaque pic correspond au passage d'un électron dans la boîte par effet tunnel séquentiel lorsqu'un niveau discret est aligné par rapport aux potentiels chimiques des électrodes. Entre chaque pic, la valeur du courant est grandement réduite à cause du blocage de Coulomb qui fixe le nombre d'électrons dans la boîte à une valeur bien définie et qui bloque ainsi le transport des électrons à travers la boîte. La distance séparant deux pics successifs de conductance correspond à une énergie :

$$E_{add} = U_c + \Delta E \quad (1.10)$$

L'énergie d'addition  $E_{add}$  est l'énergie nécessaire pour ajouter ou enlever un électron à la boîte quantique. La variation continue de tension de grille  $\Delta V_G$  correspondante, nécessaire pour ajouter un électron supplémentaire à la boîte, s'exprime par :

$$\Delta V_G = E_{add}/\alpha e \quad (1.11)$$

où  $\alpha = C_G/C < 1$  décrit la force du couplage de la boîte quantique avec l'électrode de grille. A l'aide d'une tension de grille  $V_G$ , il est ainsi possible de contrôler le transport électronique électron par électron à travers des niveaux quantiques discrets de la boîte (Fig. 1.11). En appliquant une tension sur l'électrode de grille, on peut mettre ce transistor dans des états passants où le transport s'effectue de manière séquentielle à travers les niveaux discrets de la boîte (états on).

Lorsqu'il n'y a pas de niveau discret disponible pour le transport, le transistor est dans un régime bloqué où le transport des électrons est interdit à cause du blocage de Coulomb (états off). Ce comportement de type transistor découle de la combinaison de la nature discrète de la charge et du confinement quantique des électrons dans la boîte. Pour pouvoir observer le blocage de Coulomb dans une boîte quantique, l'énergie d'addition  $E_{add}$  doit être supérieure à l'énergie thermique disponible  $k_B T$ . Autrement, l'effet des fluctuations thermiques domine le blocage de Coulomb et la quantification des niveaux d'énergie. Ceci implique que la boîte quantique doit être mesurée à des températures cryogéniques.

Une autre manière de permettre le transport des électrons à travers la boîte est d'appliquer une tension de polarisation  $V_{SD}$  entre la source et le drain (Fig. 1.12). Ceci ouvre une fenêtre d'énergie permettant à des niveaux supplémentaires dans la boîte de contribuer au transport. Des niveaux excités participent au transport et le courant tunnel est amplifié par rapport au cas où les électrons transitent via un seul niveau. De cette manière, il est ainsi possible de faire une spectroscopie des états excités de la boîte.

L'ensemble des régimes de fonctionnement d'une boîte quantique peut être totalement exploré et étudié en mesurant le courant circulant dans la boîte ou la conductance différentielle, c'est-à-dire la dérivée du courant par rapport à la tension appliquée entre la source et le drain, en fonction de la tension de grille  $V_G$  et de la tension de polarisation  $V_{sd}$ . Le résultat typique d'une telle mesure est schématisé sur la figure 1.13. Le blocage de Coulomb

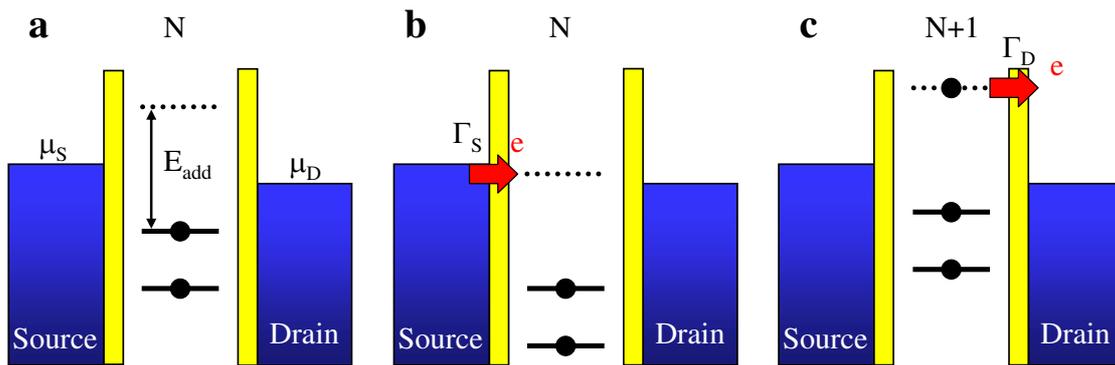


FIG. 1.11 – (a) Représentation schématique d'une boîte quantique dans le régime de blocage de Coulomb. L'énergie  $E_{\text{add}}$  apparaît comme un gap pour le transport et empêche d'ajouter ou d'enlever un électron de la boîte (état off). (b), (c) Transport séquentiel d'un électron à travers la boîte lorsqu'un niveau discret est amené à une énergie comprise entre les potentiels chimiques  $\mu_S$  et  $\mu_D$  des électrodes (b). Un électron provenant de la source peut alors passer par effet tunnel dans la boîte et amener le nombre d'électrons dans la boîte à la valeur  $N+1$  (c). La boîte quantique acquiert une énergie de charge supplémentaire qui rehausse l'ensemble des niveaux d'une énergie égale à  $e^2/C$  par rapport à la situation en (b). Du fait de cette énergie de charge, aucun électron supplémentaire ne peut rentrer dans la boîte tant que l'électron initialement ajouté ne sorte par effet tunnel en direction de l'autre électrode (c).

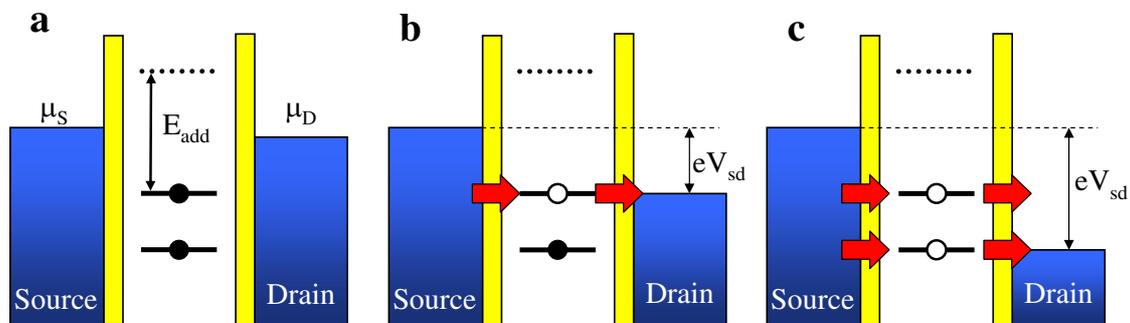


FIG. 1.12 – Spectroscopie des niveaux excités d'une boîte quantique polarisée par une tension  $V_{sd}$ . (a) Le blocage de Coulomb interdit le transport de charge à travers la boîte à une tension de polarisation  $V_{sd}$  trop faible. (b) L'application d'une tension positive sur le drain ouvre une fenêtre d'énergie entre les potentiels chimiques des deux électrodes qui inclue un niveau discret de la boîte et permet un transport électron par électron à travers le dispositif. Le nombre d'électrons dans la boîte varie entre  $N$  et  $N-1$ . (c) Un niveau discret supplémentaire entre dans la fenêtre d'énergie séparant les potentiels chimiques des deux électrodes et peut à son tour contribuer au transport. Dans ce cas, le nombre d'électrons dans la boîte varie entre  $N-1$ ,  $N$  et  $N+1$ .

se traduit dans les mesures courant-tension de la boîte par des zones où le courant (ou la conductance) circulant dans la boîte est minimal. Ces zones sont délimitées par un ensemble de lignes où le courant (ou la conductance) est maximal et définissent les frontières pour lesquelles le nombre d'électrons en excès change d'un électron. Le parallélogramme ainsi formé est appelé « diamant de Coulomb » et définit la zone à l'intérieur de laquelle le nombre d'électrons dans la boîte est fixe et où aucun électron ne peut charger ou décharger la boîte. La présence de ces diamants est essentiellement d'origine électrostatique et provient de la quantification de la charge dans la boîte. A l'extérieur des diamants de Coulomb, le transport électronique peut se faire de manière séquentielle à travers les niveaux discrets de la boîte. L'effet du blocage de Coulomb est annulé et le transport peut se faire de manière séquentielle via les niveaux d'énergie discrets de la boîte. Ceci se traduit par des pics ou des marches de courant (ou de conductance) dans les mesures courant-tension de la jonction, causés par le transport à travers des niveaux excités de la boîte. L'application d'une tension de polarisation rend disponibles plusieurs niveaux quantiques discrets qui peuvent contribuer au transport à travers la boîte. La présence des niveaux excités de la boîte permet un transport séquentiel des électrons un à un à travers la boîte et se manifeste sur le schéma de la figure 1.13 par des lignes discrètes situées en-dehors de la zone bloquée. Cet effet provient uniquement de la nature discrète des niveaux d'énergie, de par le confinement quantique dans la boîte. A l'aide du diagramme de la figure 1.13, on peut estimer directement la séparation entre les niveaux d'énergie excités ainsi que l'énergie de charge de la boîte.

Jusqu'à présent, nous avons considéré que le transport à travers une boîte quantique se fait de manière séquentielle électron par électron. L'énergie de charge importante engendre une forte barrière de Coulomb qui impose un transport des électrons par des effets tunnels séquentiels successifs à travers la boîte. Ce régime de fonctionnement apparaît lorsque la boîte est très faiblement couplée avec les électrodes de contacts. Les électrons sont fortement localisés dans la boîte et les taux de transfert tunnel à travers chaque barrière isolante sont faibles et tels que  $h\Gamma_i \ll U_c$  avec  $i=S$  ou  $D$  et où  $U_c$  est l'énergie de charge de la boîte. Cependant, lorsque l'épaisseur des barrières tunnel diminue et que la boîte est plus fortement couplée aux électrodes, d'autres phénomènes régissant les propriétés de transport du système peuvent apparaître et modifier profondément le transport des électrons à travers la boîte. En particulier, lorsque le taux de transfert tunnel des barrières tunnel devient comparable à l'énergie de charge ( $h\Gamma \approx U_c$ ), des effets tunnel d'ordre supérieur, impliquant le passage simultané de plusieurs électrons de manière cohérente, peuvent avoir lieu. Dans de tels processus, dits de « cotunneling » [6], deux électrons peuvent circuler en même temps dans la boîte par le biais d'états intermédiaires virtuels. Ce phénomène s'oppose au blocage de Coulomb qui tend à imposer un transport séquentiel s'effectuant électron par électron. Nous verrons dans le paragraphe suivant qu'un ensemble de tels processus de cotunneling peuvent conduire en particulier à l'effet Kondo [143]. Dans ce phénomène, les processus de cotunneling entraînent l'apparition d'un état impliquant de nombreux électrons où les électrons de la boîte sont fortement corrélés avec des électrons présents dans les électrodes

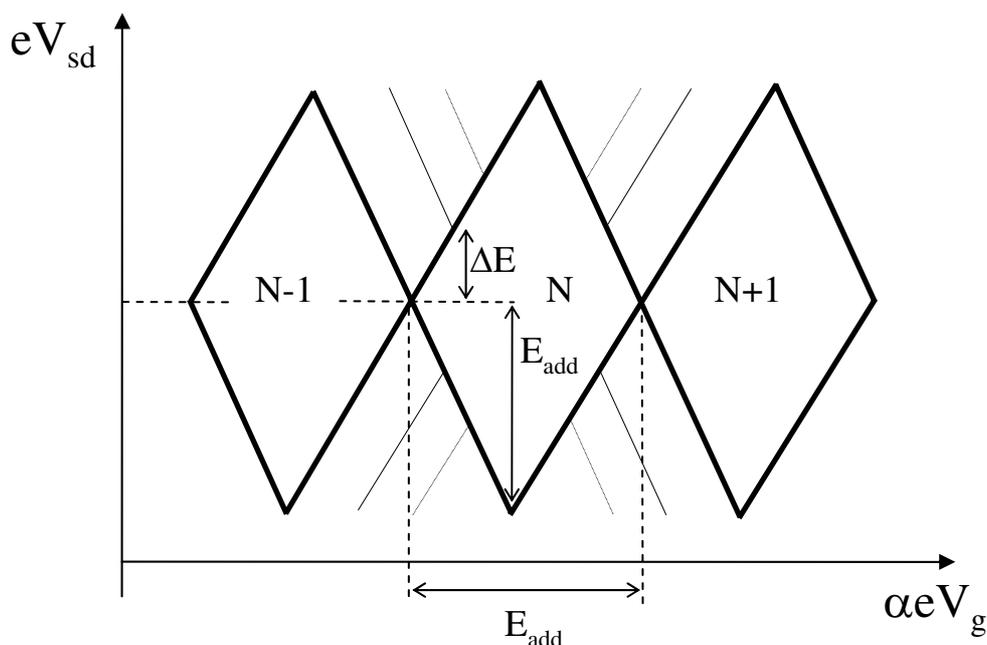


FIG. 1.13 – Représentation schématique du diagramme de stabilité caractéristique d'une boîte quantique dans le régime de blocage de Coulomb. Ce diagramme représente le régime de fonctionnement d'une boîte quantique où la conductivité différentielle  $dI/dV_{sd}$  est tracée en fonction de la tension de polarisation  $V_{sd}$  et de la tension de grille  $V_g$ . Les lignes épaisses en noir représentent les maximums de conductance pour lesquels la boîte quantique transmet un courant par effet tunnel séquentiel via un niveau discret. L'ensemble de ces lignes forme une structure présentant des diamants de Coulomb à l'intérieur desquels la conductance est minimale et le nombre d'électrons dans la boîte a une valeur bien définie. Ces diamants de Coulomb découlent de la quantification de la charge dans la boîte quantique et sont caractéristiques du comportement d'un transistor à un électron. Les lignes diagonales situées en dehors des diamants, à tension source-drain non nulle, représentent les maxima de conductance associés au transport séquentiel d'électrons (ou de trous) à travers les états excités de la boîte. En étudiant la taille des diamants de Coulomb, ainsi que la position des niveaux discrets, on peut en déduire l'énergie  $E_{add}$  qu'il est nécessaire de fournir pour ajouter un électron supplémentaire à la boîte, ainsi que la distance  $\Delta E$  entre deux niveaux discrets. On peut par conséquent déduire l'énergie de charge  $U_c = E_{add} - \Delta E$ .

de contact. D'autre part, dans cette section, nous avons négligé le spin des électrons ainsi que l'énergie d'échange entre spins. Nous verrons que le spin des électrons peut jouer un rôle important dans le comportement d'une boîte quantique. En particulier, l'effet du spin des électrons présents à l'intérieur d'une boîte quantique joue un rôle majeur dans l'apparition de l'effet Kondo. C'est la combinaison des processus de cotunneling avec l'influence du spin d'une boîte quantique qui sont à l'origine de l'effet Kondo. Du fait de la complexité de ce phénomène, nous ne donnons dans ce travail qu'une description très synthétique de cet effet. Le lecteur pourra trouver plus de détails, notamment sur la description théorique de l'effet Kondo dans les boîtes quantiques, dans les références [86, 212].

### 1.3.3 Effet Kondo

Dans le paragraphe précédent, nous avons considéré les propriétés de transport d'une boîte quantique faiblement couplée aux électrodes de source et de drain et dont le comportement est dominé par le blocage de Coulomb. Dans ce cas, le transport par des effets tunnels de premier ordre conduit à un courant uniquement aux pics de Coulomb délimitant des diamants de Coulomb à l'intérieur desquels le nombre d'électrons dans la boîte est maintenu constant du fait du blocage de Coulomb. Cependant, lorsque les contacts électriques sont suffisamment transparents, de telle sorte que la résistance des barrières tunnel aux interfaces devient comparable au quantum de résistance  $h/e^2 = 25.8 \text{ k}\Omega$ , les processus tunnel d'ordre supérieur doivent être pris en considération. Ces processus se manifestent dans le cas d'une boîte suffisamment bien couplée aux électrodes et conduisent à des fluctuations quantiques sur le nombre d'électrons dans la boîte, même lorsque celle-ci est dans un régime de blocage de Coulomb. La probabilité de ces processus de cotunneling, impliquant le passage simultané de deux électrons, est proportionnelle à  $T^2$  où  $T$  est la transparence des contacts. Ainsi, ils ne sont observables que lorsque la transparence des interfaces avec la boîte quantique est suffisamment importante.

La figure 1.14.a schématise un exemple de processus tunnel d'ordre supérieur à travers une boîte quantique. La boîte est initialement dans un état tel qu'il n'y a pas de niveau discret dans la boîte, aligné par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes. Un niveau discret est occupé par un électron mais puisque ce niveau n'est pas aligné par rapport aux potentiels chimiques des électrodes, l'électron ne peut pas sortir de la boîte vers une des électrodes par effet tunnel du premier ordre. Du fait de la conservation de l'énergie dans la boîte, le nombre d'électrons ne peut pas changer à cause de la barrière de Coulomb qui impose que le coût en énergie pour ajouter ou enlever un électron de la boîte est de l'ordre de  $U_c$ . Dans le cas de barrières tunnel opaques, le transport à travers la boîte ne peut se faire à cause du blocage de Coulomb qui empêche le transport séquentiel des électrons un par un entre deux pics de Coulomb successifs. Par contre, si les contacts sont suffisamment transparents, l'électron initialement à l'intérieur de la boîte, peut sortir vers une des électrodes et laisser la boîte temporairement dans un état virtuel, interdit en physique classique. Ceci n'est autorisé qu'à condition qu'un autre électron, provenant de l'autre électrode, passe par effet tunnel dans la boîte et ne remplace immédiatement l'électron initialement sorti. De cette

manière, le système retrouve l'énergie qu'il avait perdue. L'échelle de temps caractéristique pour un tel processus de cotunneling doit satisfaire à la relation d'incertitude d'Heisenberg et est de l'ordre de  $h/U_c$  où  $U_c$  est l'énergie de charge de la boîte. Le système retrouve alors le même état d'énergie que l'état initial, mais un électron a été transporté à travers la boîte. On parle alors de processus de cotunneling « élastique » qui est un processus cohérent. Ce processus ne change pas l'état d'énergie de la boîte et se distingue du processus de cotunneling « inélastique » où la boîte est laissée dans un état excité. Pour un processus inélastique, l'électron sorti initialement est remplacé par un autre électron occupant un niveau discret d'énergie différente [57].

Ces processus de cotunneling peuvent se manifester de manière générale dans une boîte quantique de façon indépendante du nombre d'électrons et du spin de la boîte (Fig. 1.14.a). Par contre, lorsque la boîte a un spin de valeur finie, ce spin peut avoir un effet sur les processus de cotunneling. Ainsi, lorsque le spin de la boîte est pris en compte, des processus de cotunneling tels que celui schématisé sur la figure 1.14.b, peuvent avoir lieu. Initialement, la boîte a un spin global « up » causé par le spin d'un électron individuel localisé dans la boîte, mais après que la boîte soit passée par un état virtuel intermédiaire, le spin de la boîte se renverse. Lorsque l'ensemble de ces processus de cotunneling, dans lesquels le spin de la boîte se renverse à chaque passage d'un électron, sont additionnés de manière cohérente, ces processus conduisent à l'apparition d'un nouvel état fondamental. Dans cet état, les spins des électrons dans les réservoirs des électrodes de contacts et le spin de la boîte sont fortement corrélés et forment un état singulet de spin. Dans cet état, le spin localisé dans la boîte est complètement écranté par les spins des électrons des réservoirs métalliques. Cet état est à l'origine de l'effet Kondo dans les boîtes quantiques et se traduit par l'apparition d'un pic étroit dans la densité d'état aux niveaux de Fermi des électrodes [149]. Contrairement au régime de blocage de Coulomb qui révèle le comportement des électrons uniquement confinés dans la boîte, l'effet Kondo incorpore également de manière cohérente l'effet des électrons délocalisés dans les électrodes.

L'effet Kondo est un effet général se manifestant dans d'autres systèmes que les boîtes quantiques. Il a été observé initialement dans des métaux nobles (par exemple Au) contenant une faible concentration d'impuretés magnétiques (<0.1 %) d'atomes de Co ou de Fe par exemple. Contrairement au comportement habituel d'un métal noble à basses températures, il a été observé, déjà depuis les années 1930 [59], qu'en dessous d'une certaine température (typiquement de l'ordre de 10 K), la résistance de tels métaux dopés augmente de façon logarithmique avec la température. Comme cet effet n'apparaît uniquement qu'en présence d'impuretés magnétiques [231], il doit forcément être lié au spin des électrons. Ce n'est qu'à partir de 1964 que Jun Kondo expliqua cet effet comme provenant d'un écrantage du spin des impuretés magnétiques par les électrons libres du métal hôte [143]. Le moment magnétique de l'impureté interagit avec le spin des électrons de conduction par un couplage anti-ferromagnétique. Ce couplage entraîne une polarisation des électrons situés à proximité de l'impureté magnétique. Ces électrons, couplés avec l'impureté, forment un état à plusieurs électrons qui écrante le spin de l'atome ferromagnétique. Cet écrantage

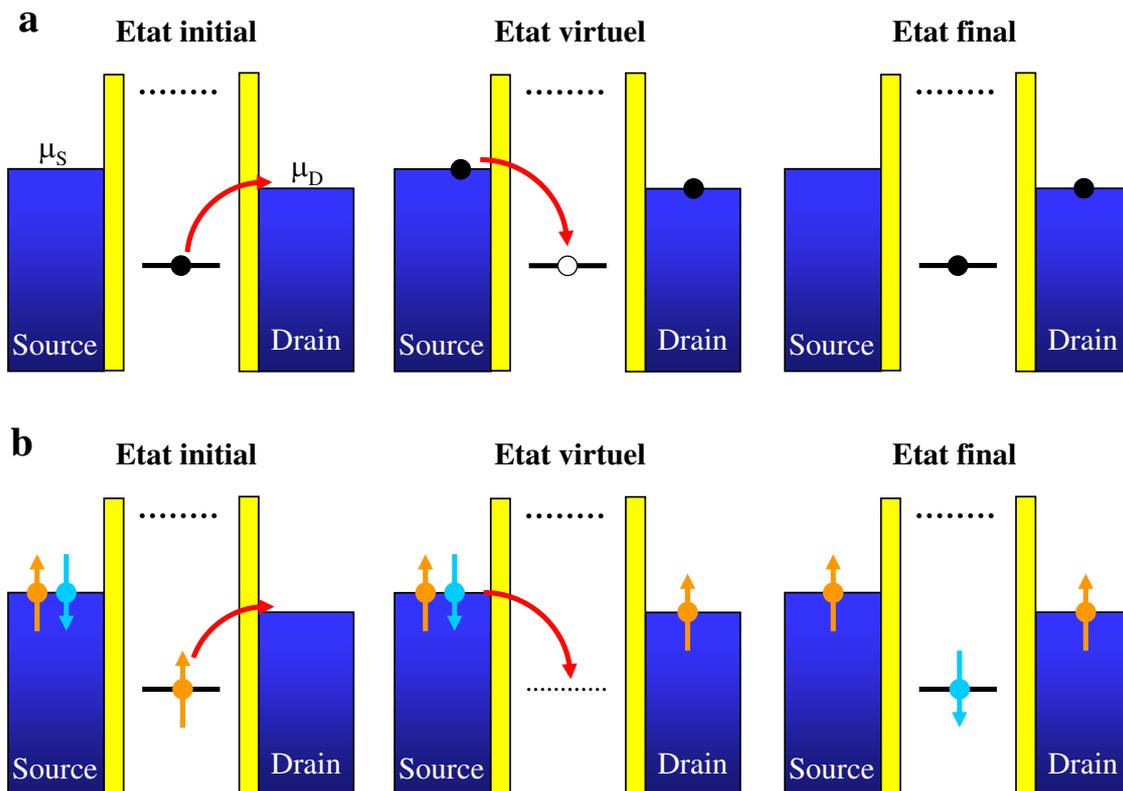


FIG. 1.14 – Transport de charge à travers une boîte quantique par des effets tunnels d'ordre supérieur. Ces processus permettent de s'affranchir du blocage de Coulomb. (a) Processus de cotunneling élastique. La boîte quantique est occupée par un nombre  $N$  d'électrons. Le  $N$ ème électron dans la boîte sort vers le drain et est immédiatement remplacé par un autre électron provenant de la source. Lorsque la tension de polarisation est faible, de tels processus conduisent à la circulation d'un courant non nul à travers la boîte. (b) Processus de cotunneling où le spin de l'électron entrant dans la boîte se retourne. Le spin « up » sort de la boîte et est remplacé immédiatement par un spin « down ». De tels processus successifs aboutissent à l'apparition d'un état singulet qui se forme entre les spins des électrons appartenant aux électrodes de contacts et le spin localisé dans la boîte. Cet état singulet est à l'origine de l'effet Kondo et traduit l'écrantage du spin  $S=1/2$  localisé dans la boîte par les électrons de conduction des réservoirs métalliques.

entraîne, dans un métal, une augmentation des collisions entre les électrons de conduction au voisinage immédiat des impuretés magnétiques et ainsi une augmentation de la résistance. La température en dessous de laquelle ce phénomène apparaît porte le nom de « température Kondo »  $T_K$ . Cette température traduit l'énergie de liaison de l'état singulet de spin conduisant à l'effet Kondo. C'est en 1988 que l'effet Kondo a été prédit dans des boîtes quantiques [78, 195] puis observé plus tard tout d'abord dans les boîtes quantiques fabriquées dans des hétérostructures semiconductrices [80] puis dans les nanotubes de carbone [198], dans des molécules individuelles [206] et plus récemment dans des boîtes quantiques fabriquées dans des fils semi-conducteurs [124]. L'effet Kondo dans les boîtes quantiques a une origine tout à fait analogue à l'effet Kondo observé dans les métaux dopés. La principale différence est que l'effet Kondo conduit à une augmentation de la résistance dans les métaux dopés avec des impuretés magnétiques tandis que l'effet Kondo dans une boîte quantique entraîne une augmentation de la conductance. Dans une boîte quantique, l'effet Kondo couple plus fortement les deux électrodes de source et de drain et favorise le passage des électrons d'une électrode à l'autre. Du fait de la résonance Kondo, la probabilité de transmission d'un électron à travers la boîte quantique est augmentée de même que la conductance à des températures inférieures à  $T_K$ . L'état fondamental du système est un état singulet de spin et l'ensemble des processus de cotunneling conduit à l'apparition d'un pic de conductance au niveau de Fermi, appelé résonance Kondo (Fig. 1.15.a). Cette résonance est responsable de l'augmentation de la conductance à des températures inférieures à  $T_K$ . Le pic de conductance apparaît lorsqu'il n'y a pas de niveau d'énergie discret aligné par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes et se situe au milieu de deux pics de Coulomb successifs (Fig. 1.15.b). Bien que l'énergie de charge de la boîte ait tendance à bloquer le passage des électrons à travers la boîte, l'effet Kondo tend à s'opposer au blocage de Coulomb pour permettre le passage des électrons. A des températures inférieures à  $T_K$ , la conductance augmente de façon logarithmique avec la température et peut atteindre une valeur maximale théorique égale à  $2e^2/h$ . Dans ce cas, les deux électrodes source et drain sont fortement couplées via la résonance Kondo. Par contre, lorsque  $T > T_K$ , l'état singulet de spin est détruit, la conductance du système diminue et le comportement de la boîte quantique est dominé par le blocage de Coulomb. Une autre différence importante entre les boîtes quantiques et les métaux dopés avec des impuretés est que dans les métaux, l'effet Kondo apparaît dans un matériau massif contenant de nombreux atomes ferromagnétiques tandis que pour les boîtes quantiques, l'effet provient du spin localisé dans la boîte quantique qui se comporte comme une seule « impureté magnétique ». D'autre part, dans une boîte quantique, l'effet Kondo dépend essentiellement des paramètres qui régissent le comportement de la boîte quantique, c'est-à-dire l'énergie de charge  $U_c$ , la position des niveaux d'énergie dans la boîte et le taux de transfert tunnel  $\Gamma$ . Ces paramètres sont directement accessibles et modifiables expérimentalement dans une boîte quantique [149], contrairement aux métaux dopés où la concentration en impuretés et la force d'interaction entre les impuretés magnétiques et les spins des électrons de conduction sont fixes pour un échantillon donné.

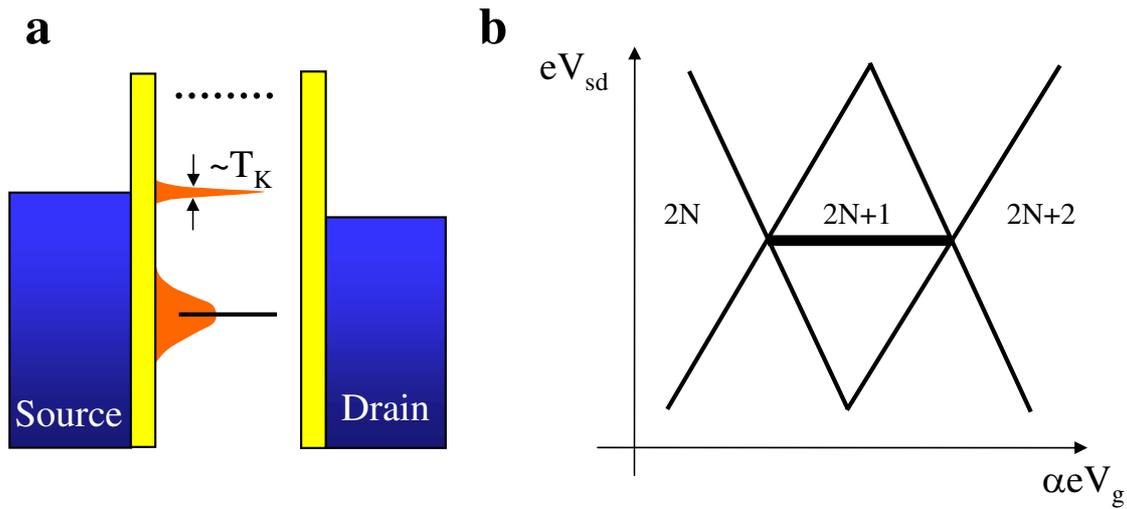


FIG. 1.15 – Conductance d’une boîte quantique dans le régime Kondo. (a) Du fait de l’effet Kondo, une résonance de largeur  $T_K$  se développe dans la densité d’états de la boîte quantique au niveau de Fermi des électrodes. Cette résonance conduit à l’apparition d’un pic de conductance dans les caractéristiques courant-tension de la boîte quantique à une tension de polarisation nulle pour des températures inférieures à  $T_K$  (b). A des tensions de polarisation importantes, l’augmentation de conductance disparaît. L’évolution de la conductance en fonction de  $V_{sd}$  et de  $V_g$  peut ainsi être représentée par le diagramme de stabilité en (b).

### 1.3.4 Boîte quantique à nanotube de carbone

Après avoir rappelé de manière générale quelques propriétés du comportement d’une boîte quantique, intéressons-nous plus particulièrement dans ce paragraphe aux boîtes quantiques fabriquées à partir de nanotubes de carbone. Lorsque deux électrodes métalliques sont déposées au-dessus d’un nanotube de carbone, des barrières tunnel se développent naturellement aux interfaces entre le nanotube et le métal. Les électrodes définissent sur le nanotube une section de longueur finie. Lorsque la longueur de la jonction est suffisamment courte et que celle-ci est mesurée à des températures suffisamment basses, les effets quantiques provenant de la taille finie de la jonction peuvent se manifester. La jonction à nanotube se comporte alors comme un point quantique dont le spectre d’énergie est quantifié. La taille de la boîte quantique est directement déterminée par la séparation  $L$  entre les électrodes métalliques (Fig. 1.16). La longueur finie  $L$  entraîne une quantification des niveaux d’énergie dans la direction suivant l’axe du nanotube. Du fait du confinement des électrons dans le nanotube de longueur finie, les ondes électroniques se réfléchissent en partie aux interfaces avec les contacts métalliques. Lorsque le transport des électrons à travers le nanotube se fait de manière cohérente, les ondes électroniques peuvent interférer entre elles et conduisent à une quantification du spectre d’énergie du nanotube. Les niveaux d’énergie du nanotube sont discrets et distants d’une énergie  $\Delta E$ . En tenant compte du spin des électrons, les électrons de spins opposés ont la même énergie, de sorte que chaque

niveau orbital est doublement dégénéré en spin et peut être occupé au maximum par deux électrons de spins opposés. En faisant l'approximation de l'électron confiné dans une boîte de longueur finie  $L$ , on peut estimer  $\Delta E$  pour un nanotube métallique. En considérant que la relation de dispersion du nanotube, proche du niveau de Fermi, est linéaire (Fig. 1.16.b) et s'exprime par :  $E(k) = \pm \hbar v_F k$  où  $v_F = 8.1 \times 10^5$  m/s est la vitesse de Fermi du graphite, on déduit :

$$\Delta E = \frac{dE}{dk} \frac{\Delta k}{2} = \frac{\hbar v_F}{4L} \approx \frac{1.0 \text{ meV}}{L[\mu\text{m}]} \quad (1.12)$$

où  $\Delta k$  est la séparation entre les vecteurs d'onde discrets selon l'axe du nanotube de longueur finie  $L$ . En prenant des conditions aux limites finies aux extrémités de la boîte, on estime  $\Delta k = \pi/L$ . Le facteur  $1/2$  dans la formule (1.12) ne considère que la contribution d'une seule orbitale. Cependant, la bande de conduction et la bande de valence d'un nanotube métallique se croisent au niveau de Fermi en deux points de vecteurs d'onde opposés. Le spectre d'énergie de la boîte quantique à nanotube est ainsi composé de deux orbitales, chaque orbitale étant doublement dégénérée en spin. Chaque niveau discret peut être occupé par quatre électrons se répartissant sur les deux orbitales. En tenant compte de cette dégénérescence orbitale, l'espacement entre niveaux discrets est le double de celui de la formule (1.12) et s'écrit :  $\Delta E = \hbar v_F / 2L$ . On remarque que la distance entre niveaux est inversement proportionnelle à la longueur de la jonction. Ainsi, les niveaux discrets sont d'autant plus espacés que la longueur du nanotube est courte. Ainsi, pour une longueur  $L=100$  nm, la formule (1.12) prédit une séparation entre niveaux  $\Delta E \approx 8$  meV, suffisamment élevée pour modifier profondément les propriétés de transport électronique de la jonction à basses températures ( $k_B T \approx 10^{-3}$  meV à  $T=40$  mK,  $\Delta E \gg k_B T$ ).

Par ailleurs, la formule (1.12) n'est valable que dans le cas de nanotubes de carbone dans un régime balistique tels que  $L < L_e, L_\phi$  (section 1.2.3). Cette condition est nécessaire à la formation d'une boîte quantique unique définie sur toute la portion de nanotube située entre les deux électrodes métalliques de contact. En effet, dans le cas où  $L \gtrsim L_e$ , les défauts structuraux segmentent la jonction à nanotube de longueur  $L$  en une série de boîtes quantiques plus petites. La fabrication et l'étude de boîtes quantiques à nanotube nécessitent donc d'utiliser des nanotubes de carbone de très bonne qualité structurale. La réduction de la longueur du nanotube connecté est également une manière de minimiser l'effet des défauts et d'augmenter la probabilité d'obtenir une boîte quantique unique. On peut aussi remarquer que d'autres facteurs peuvent être responsables de la formation de plusieurs boîtes quantiques en série au sein d'un même nanotube de carbone comme par exemple l'interaction entre le nanotube et le substrat sur lequel le nanotube est déposé.

On observe également, d'après l'équation (1.12), que l'espacement entre les niveaux d'une boîte quantique à nanotube est constant et ne dépend pas du nombre  $N$  d'électrons dans la boîte. Cette propriété n'est pas commune à tous les types de boîtes quantiques comme les boîtes définies dans des gaz bidimensionnels formés dans des hétérostructures semiconductrices où l'espacement entre niveaux diminue et peut devenir très faible lorsque la boîte quantique est peuplée de plus en plus d'électrons. Le spectre d'excitation de ce type de boîte quantique devient alors beaucoup plus complexe que celui des boîtes quantiques à na-

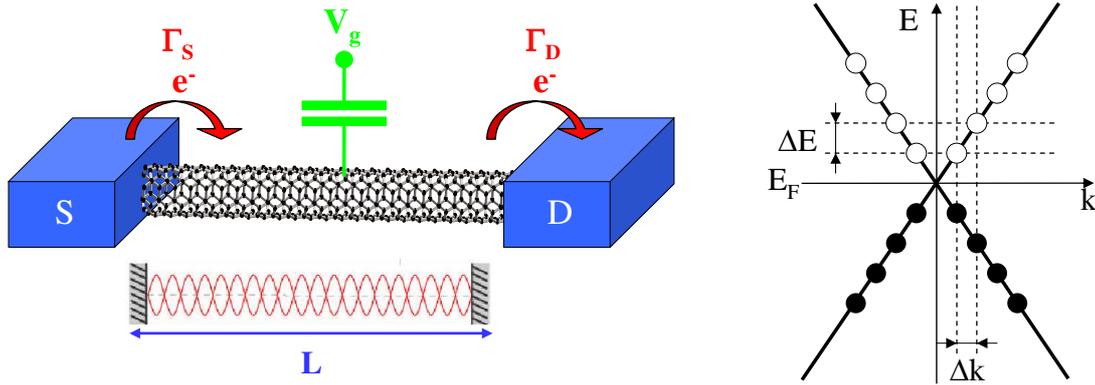


FIG. 1.16 – (a) Représentation schématique d’une boîte quantique à nanotube de carbone. Les deux électrodes métalliques de source (S) et de drain (D), séparées d’une distance  $L$  sont déposées au-dessus du nanotube. La boîte quantique est formée par le segment de nanotube compris entre les deux électrodes, conduisant à un spectre d’énergie quantifié suivant la direction longitudinale du nanotube. Le nanotube est également couplé capacitivement à une électrode de grille contrôlée par la tension  $V_g$ , permettant de changer la position des niveaux discrets du nanotube par rapport aux potentiels chimiques des électrodes métalliques. La transparence des contacts aux interfaces entre le nanotube et les électrodes métalliques va déterminer fortement le régime de transport de la boîte. (b) Illustration de l’effet de la quantification de l’énergie sur la structure de bande d’un nanotube métallique de longueur finie. Seul le croisement des deux bandes du graphène au niveau de Fermi pour des vecteurs d’onde positifs est représenté. Du fait de la taille finie  $L$  du nanotube, les vecteurs d’onde selon l’axe du nanotube sont quantifiés et distants de  $\Delta k = \pi/L$ . La quantification des vecteurs d’onde entraîne un spectre en énergie discret, composé de niveaux séparés d’une distance  $\Delta E$ . L’espacement en énergie entre deux niveaux successifs  $\Delta E$  est d’autant plus important que  $\Delta k$  est grand, c’est-à-dire que la longueur  $L$  du segment du nanotube est courte.

notube. D’autre part, du fait de leur petite taille, les nanotubes peuvent avoir des énergies de charge suffisamment importantes pour présenter des effets de blocage de Coulomb à des températures de quelques Kelvin. Ces fortes énergies de charge ainsi que les espacements importants entre les niveaux discrets et la simplicité du spectre d’énergie font des boîtes quantiques à nanotube des systèmes très attractifs pour l’étude des propriétés électroniques des boîtes quantiques. Ces considérations concernent essentiellement les nanotubes métalliques. Pour les nanotubes semiconducteurs, la relation de dispersion proche du niveau de Fermi n’est pas linéaire mais plutôt quadratique. D’autre part, du fait de la présence du gap semiconducteur, l’approximation de l’électron confiné dans une boîte avec des conditions aux limites finies ne peut pas s’appliquer pour décrire le confinement des électrons dans les nanotubes semiconducteurs. Le spectre d’énergie d’un nanotube semiconducteur est ainsi beaucoup plus complexe que celui d’un nanotube métallique et au final la formule (1.12) n’est pas applicable. D’autre part, d’après la théorie, les nanotubes semiconducteurs sont plus sensibles au désordre que les nanotubes métalliques [4, 184]. Ce désordre a plus

facilement tendance à fractionner un nanotube semiconducteur en de multiples boîtes en série, empêchant le plus souvent la formation d'une seule boîte quantique bien définie. Néanmoins, la réalisation de boîtes quantiques uniques à base de nanotube de carbone semiconducteur est possible, en utilisant des nanotubes semiconducteurs d'excellente qualité structurale [179] ou à l'aide de nanotubes suspendus qui ne subissent pas l'influence du contact avec un substrat [118, 30]. Dans ce travail, nous limiterons les discussions des boîtes quantiques à nanotube aux nanotubes métalliques qui sont plus simples à étudier et à réaliser expérimentalement.

L'épaisseur des barrières tunnel présentes aux interfaces entre le nanotube et les électrodes métalliques détermine le degré de confinement des électrons à l'intérieur de la boîte quantique. Le paramètre décrivant le couplage de la boîte quantique à nanotube avec les électrodes métalliques est donné par le taux de transfert tunnel  $\Gamma = \Gamma_s + \Gamma_d$ .  $\Gamma$  est directement proportionnel à la transparence des contacts et traduit l'hybridation des niveaux discrets du nanotube avec les contacts métalliques.  $\Gamma$  est ainsi associé à l'élargissement des niveaux quantiques de par le couplage de la boîte quantique avec les électrodes de contacts. Pour pouvoir résoudre le spectre d'énergie discret d'une boîte quantique,  $\Gamma$  doit être tel que  $h\Gamma < \Delta E$ .

Les premières mesures de transport électronique réalisées sur des boîtes quantiques à nanotube ont été obtenues sur des nanotubes de carbone très faiblement connectés aux électrodes métalliques [17, 267]. Dans ce cas, la transparence des contacts est très faible et des barrières tunnel opaques se développent aux interfaces entre le nanotube et le métal de telle sorte que le taux de transfert tunnel  $\Gamma$  des électrons dans la boîte quantique est faible. Les niveaux discrets du nanotube ont une faible largeur en énergie et le temps de vie des électrons confinés dans la boîte est d'autant plus important que le nanotube est faiblement couplé avec les électrodes métalliques. Du fait des barrières tunnel épaisses aux interfaces entre le nanotube et les contacts métalliques, les électrons passent à travers le nanotube par effets tunnels séquentiels. Le nanotube se comporte comme une boîte pour les électrons dans laquelle ceux-ci sont délocalisés. On peut parler de boîte quantique dans un régime « fermé » puisque les électrons sont fortement confinés dans la boîte. Les effets de charge sont importants et dominent les propriétés de transport. L'énergie de Coulomb  $U_c$  est telle que  $U_c \gg h\Gamma$ . Cette énergie de charge  $U_c$  peut atteindre des valeurs relativement importantes dans le régime fermé ( $U_c \sim 5 - 20$  meV), de par les petits diamètres des nanotubes. Du fait de l'énergie de charge et de la quantification des niveaux d'énergie du nanotube, la conductance du dispositif, mesurée à très basses températures, présente les caractéristiques d'un transistor à un électron dans lesquelles on peut observer des diamants de Coulomb ainsi que les niveaux excités du spectre d'énergie de la boîte quantique à nanotube, en dehors du régime de transport bloqué. La conductance maximale  $G_{max}$  de la boîte quantique dans ce régime fermé est faible et telle que  $G_{max} \ll e^2/h$ . Ce régime a été révélé dans des boîtes quantiques à nanotube indépendamment par Tans et al [267] et Bockrath et al [17]. Ces premières études ont été confirmées par la suite par de nombreux groupes. L'étude

plus approfondie de ce régime de transport a montré l'existence de symétries particulières dans la structure des diamants de Coulomb (Figs. 1.17 et 1.18).

Tout d'abord, du fait de la dégénérescence de spin des niveaux discrets, il a notamment été observé une asymétrie de la taille des diamants de Coulomb dépendant du nombre d'électrons dans la boîte [47, 7]. Lorsque la boîte est peuplée d'un nombre pair d'électrons, l'énergie d'addition  $E_{add}$  nécessaire pour ajouter un nouvel électron dans la boîte est  $E_{add} = U_c + \Delta E$  (Fig. 1.17.a). Par contre, lorsque tous les niveaux sont occupés par deux électrons de spins opposés, mis à part un niveau occupé par un seul électron, l'énergie minimale qu'il faut fournir pour ajouter un second électron à ce niveau se réduit à  $E_{add} = U_c$  (Fig. 1.17.b). En changeant le potentiel électrostatique du nanotube à l'aide de la tension de grille, la boîte quantique se remplit successivement par un nombre discret d'électrons constant à l'intérieur des diamants. Les énergies d'addition différentes pour un nombre d'électrons pair et impair dans la boîte engendrent une différence dans la taille des diamants de Coulomb et en particulier une succession de diamants de petite taille et de plus grande taille [8] (Fig. 1.17.c). Les diamants de taille plus importante correspondent à une énergie d'addition  $E_{add} = U_c + \Delta E$  et sont associés à un nombre d'électrons pair dans la boîte, tandis que les diamants plus petits sont associés à un nombre d'électrons impair avec une énergie d'addition  $E_{add} = U_c$ . Le spin global de la boîte quantique est également dépendant du nombre d'électrons dans la boîte [47]. Lorsque le nombre d'électrons dans la boîte est pair, les spins individuels des électrons occupant les niveaux discrets de la boîte se compensent mutuellement de sorte que le spin de la boîte est globalement nul ( $S=0$ ). Par contre, si le nombre d'électrons dans la boîte est impair, la boîte a alors un spin global non nul  $S=1/2$  causé par le spin d'un électron occupant seul un niveau discret. Ces effets sont associés à la dégénérescence de spin des niveaux discrets de la boîte quantique et ne prennent pas en compte l'effet de la dégénérescence orbitale. En effet, pour un nanotube métallique parfait, il faudrait en plus tenir compte des deux orbitales du nanotube [187], chaque orbitale étant elle-même doublement dégénérée en spin. L'effet caractéristique de la dégénérescence orbitale (en l'absence de champ magnétique appliqué) apparaît dans une mesure de conductance en fonction de la tension de grille par une succession de diamants de Coulomb regroupés par quatre [48, 19] (Fig. 1.18). L'énergie d'addition nécessaire pour ajouter un électron à un niveau discret vide situé sur une des deux orbitales est  $E_{add} = U_c + \Delta E$ . En supposant que les deux orbitales sont parfaitement dégénérées, l'énergie nécessaire pour ajouter un électron dans chacun des trois états restant (un dans l'orbitale déjà occupée par un électron et deux dans le niveau discret vide de l'autre orbitale) est  $E_{add} = U_c$ . Ainsi, les diamants de Coulomb forment une suite typique composée d'un diamant de grande taille suivi de trois diamants plus petits de même taille (Fig. 1.18.a). En réalité, il a été observé que les deux orbitales peuvent, en l'absence de champ magnétique appliqué, être décalées en énergie d'un facteur  $\delta < U_c, \Delta E$ , ce qui implique des différences faibles de la taille des trois diamants plus petits [180, 25] (Fig. 1.18.b). D'autres paramètres peuvent également influencer les propriétés de la boîte quantique à nanotube, comme l'énergie d'échange qui favorise l'alignement des spins entre eux ou des différences d'énergie coulombienne introduites en ajoutant deux électrons sur

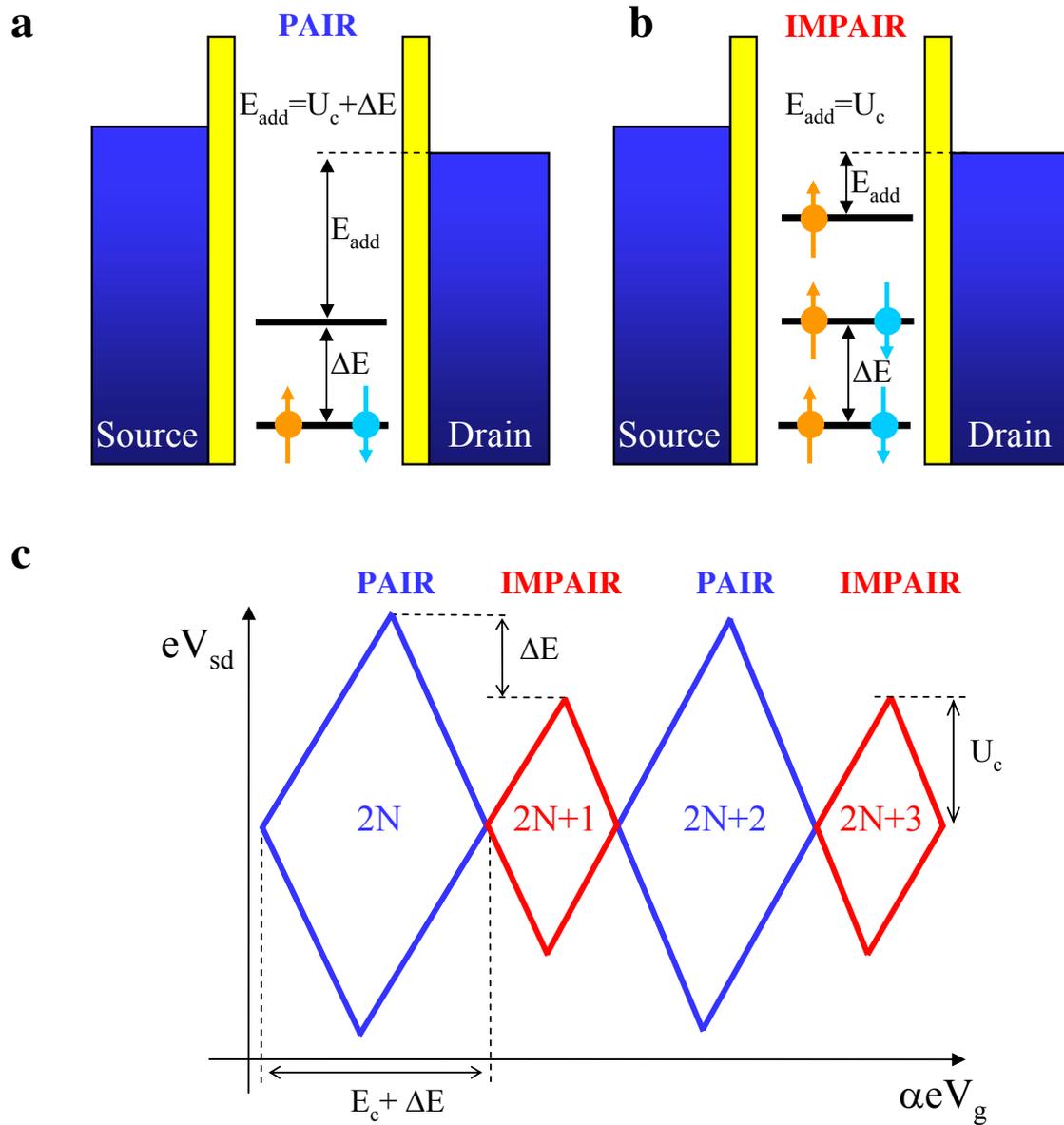


FIG. 1.17 – Représentations schématiques d'une boîte quantique peuplée d'un nombre pair (a) et d'un nombre impair d'électrons (b). La différence des énergies d'addition  $E_{\text{add}}$  de la boîte peuplée d'un nombre pair et d'un nombre impair d'électrons entraîne une asymétrie de la taille des diamants de Coulomb (c).

un seul niveau [19, 229]. En améliorant les techniques de connectique des nanotubes et en particulier la transparence des contacts électriques, d'autres régimes de transport ont été mis en évidence. J. Nygard et al [198] ont ainsi pu révéler pour la première fois en 2000 l'observation de l'effet Kondo sur des boîtes quantiques à nanotube reliées aux électrodes métalliques par de faibles résistances de contact. Dans ce régime de transport, les niveaux discrets du nanotube s'élargissent du fait de l'hybridation du nanotube avec les contacts et  $\Gamma$  augmente par rapport au régime fermé. Lorsque  $h\Gamma \approx U_c$ , le transport des électrons à travers la boîte d'une électrode à l'autre se fait par des processus de cotunneling. En particulier, lorsque le nombre d'électrons dans la boîte est impair, l'ensemble des processus de cotunneling à travers la boîte, de spin local non nul, conduit à l'apparition d'une résonance Kondo au niveau de Fermi du nanotube. Cette résonance Kondo s'oppose au blocage de Coulomb dans le nanotube et engendre l'apparition d'un pic de conductance à une température inférieure à la température Kondo  $T_K$ . La conductance maximale engendrée par la résonance Kondo peut atteindre  $G_{max} \approx 2e^2/h$  à une tension de polarisation nulle entre source et drain. En-dehors de la résonance Kondo, le comportement de la boîte quantique est dominé par le blocage de Coulomb pour un nombre pair d'électrons dans la boîte. Ainsi, lorsque seule la dégénérescence de spin est visible et que la structure des diamants de Coulomb est composée d'une succession de diamants avec un nombre pair d'électrons dans la boîte associé à un spin  $S=0$  et de diamants associés à un nombre impair d'électrons où la boîte à un spin  $S=1/2$ , l'effet Kondo se manifeste uniquement lorsque  $S=1/2$ . Une résonance Kondo peut alors apparaître au milieu des diamants associés à un nombre impair d'électrons de sorte qu'il apparaît un pic de conductance Kondo entre deux pics de Coulomb successifs. Par contre, lorsque  $S=0$ , ce pic de conductance est absent. Du fait de la dégénérescence orbitale du nanotube, de nouvelles manifestations plus exotiques de l'effet Kondo ont pu être révélées [7, 119, 203]. Dans ce travail, nous nous limiterons à l'effet Kondo observé pour un spin  $S=1/2$  lié à la dégénérescence de spin.

En augmentant encore la transparence des contacts, les fluctuations de charges à travers le nanotube sont beaucoup plus importantes que dans un régime fermé et les effets de charge deviennent négligeables ( $h\Gamma \gg U_c$ ). Dans ce régime « ouvert », le nanotube est fortement hybridé avec les contacts et la conductance maximale peut atteindre la valeur maximale théorique  $G_{max} \approx 4e^2/h$  [144, 164]. Cette valeur traduit un transport balistique à travers les quatre canaux de conduction du nanotube, provenant des quatre modes de conduction d'un nanotube métallique (deux modes orbitaux doublement dégénérés en spin). Dans ce régime de transport, il est possible d'observer des phénomènes d'interférences entre les modes de conduction du nanotube [164, 209]. Un électron à l'intérieur du nanotube a une certaine probabilité d'être réfléchi aux interfaces avec les contacts. Le nanotube peut se comporter comme une cavité, analogue en optique à une cavité Fabry-Perot pour les ondes lumineuses, à l'intérieur de laquelle les réflexions aux interfaces avec les électrodes conduisent à des interférences entre des électrons appartenant aux deux modes orbitaux différents [164]. Dans ce régime de couplage, la notion de boîte quantique reste valable tant que la largeur des niveaux discrets reste inférieure ou du même ordre de grandeur que la distance entre niveaux. Cette condition nécessite :  $h\Gamma \lesssim \Delta E$ . La boîte quantique

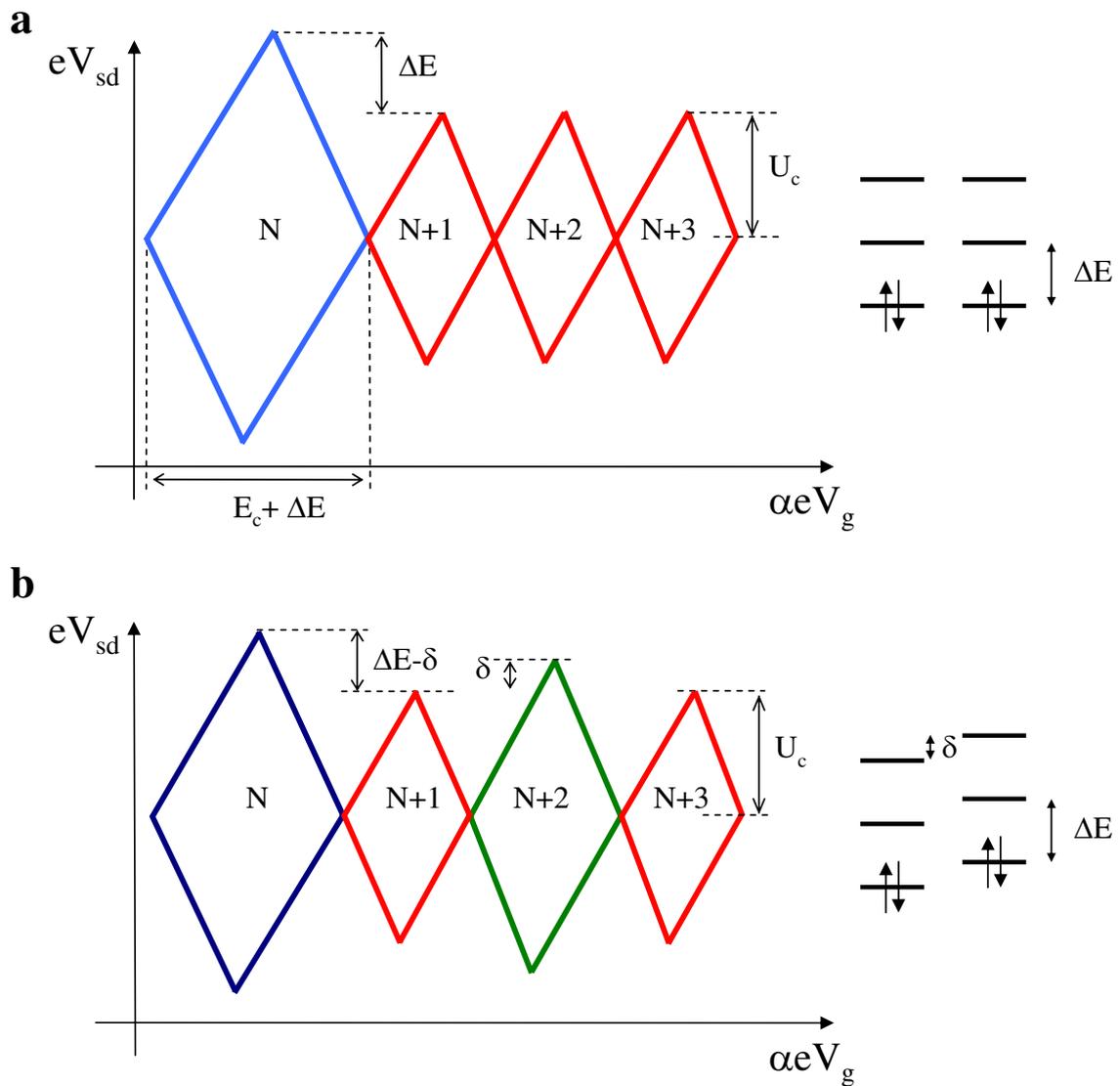


FIG. 1.18 – Symétrie typique d'ordre quatre dans l'allure des diamants de Coulomb attendue pour une boîte quantique à nanotube, dans le cas d'une dégénérescence orbitale parfaite (a) et dans le cas où les deux orbitales du nanotube sont décalées d'une énergie  $\delta < \Delta E, U_c$ .

est alors dans un régime « ouvert », bien différent du régime de blocage de Coulomb ou d'effet Kondo. Dans le cas contraire où  $h\Gamma >$  (ou  $\gg$ )  $\Delta E$ , les niveaux d'énergie du nanotube se recouvrent, le confinement quantique dans la jonction disparaît et celle-ci se comporte plutôt comme une constriction balistique unidimensionnelle.

Dans ce travail, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à des jonctions relativement courtes ( $L \sim 100\text{-}300$  nm) pour lesquelles la séparation entre niveaux reste, en général, suffisamment importante pour jouer un rôle non négligeable sur les propriétés de transport électronique de la jonction à nanotube [100]. Par la suite, nous désignerons ce type de jonction en utilisant le terme de boîte quantique dans un régime « ouvert ».

Le nanotube est ainsi un système modèle pour illustrer l'importance du couplage d'une boîte quantique sur ses propriétés de transport. Expérimentalement, la transparence des contacts électriques entre un nanotube et des électrodes métalliques semble dépendre principalement du matériau utilisé pour la fabrication des contacts. Suivant le métal déposé au-dessus du nanotube, il est possible d'explorer les différents régimes de couplage allant de régimes où le nanotube est faiblement couplé aux électrodes à des régimes où le contact électrique entre le nanotube et les électrodes métalliques est plus transparent. Ainsi, il a été observé que l'utilisation de contacts composés d'une bicouche Cr/Au, où le Cr est directement déposé au-dessus du nanotube, conduit essentiellement à des contacts faiblement transparents [47, 48, 180]. Ces contacts sont donc intéressants pour explorer les propriétés des boîtes quantiques à nanotube dans le régime fermé dont le comportement est essentiellement dominé par le blocage de Coulomb [229]. De nombreux autres métaux conduisent également à des contacts électriques faiblement transparents. On citer par exemple Al qui conduit systématiquement à des résistances de contact très élevées du fait de la formation probable d'une couche d'oxyde à l'interface avec le nanotube [8]. Par contre, l'utilisation d'autres métaux tels que Au [198] ou Ti [261] déposés au-dessus du nanotube peuvent conduire plus aisément à des contacts électriques plus transparents. La diminution de la résistance de contact pour ces métaux peut parfois être réalisée à l'aide de recuits thermiques [8]. Ces recuits permettent en particulier d'améliorer l'état de l'interface entre le nanotube et le métal, et notamment dans le cas du Ti, de former un carbure de titane avec le nanotube qui donne un contact électrique très transparent [183]. D'autre part, il a été observé, par de nombreux groupes, que l'emploi du Pd [121, 181] ou du Rh [141] permet d'obtenir de façon reproductible de bons contacts électriques avec le nanotube, sans nécessiter de recuit thermique ou de traitements ultérieurs après dépôt. Différentes hypothèses sont évoquées pour expliquer les faibles résistances de contact introduites par le Pd. Tout d'abord, le Pd a de bonnes propriétés de mouillage avec le nanotube, ce qui facilite un bon état d'interface entre le nanotube et le métal. D'autre part, Pd possède un travail d'extraction élevé [181, 121] nécessaire pour s'ajuster au travail de sortie du nanotube et limiter ainsi les barrières de potentiel, telles des barrières tunnel ou des barrières de Schottky, qui peuvent contribuer notablement à l'augmentation de la résistance de contact. Ces observations expérimentales ont également été confirmées par des modèles microscopiques [194, 204]. En particulier, la référence [194] prétend d'après des calculs *ab-initio*,

que la transparence des contacts constitués du Pd, déposé sur un nanotube provient paradoxalement d'une faible hybridation du Pd avec le nanotube, comparé à d'autres métaux comme Ti. Lorsque cette faible hybridation est combinée à une grande surface de recouvrement du Pd sur le nanotube, la transparence des contacts Pd est optimale et supérieure à la transparence des contacts Ti [194]. Par ailleurs, d'autres paramètres sont également à prendre en compte pour réaliser un bon contact électrique avec un nanotube de carbone. Ainsi, de manière générale, plus le diamètre du nanotube connecté est important et plus la résistance de contact est faible en moyenne [141]. Il est également plus simple de réaliser de bons contacts électriques sur des nanotubes métalliques que sur les semiconducteurs à cause de la formation plus probable de barrières de Schottky [99] à l'interface entre un nanotube semiconducteur et les électrodes métalliques de contact, conduisant à des résistances de contact en général plus élevées pour des nanotubes semiconducteurs que pour des métalliques.

## 1.4 Conclusion

Dans ce premier chapitre, nous avons rappelé quelques généralités sur les propriétés de transport électronique des nanotubes de carbone. En particulier, nous avons vu que la structure géométrique du nanotube a une grande influence sur ses propriétés électroniques. Un nanotube a en effet la propriété remarquable d'être métallique ou semiconducteur suivant son hélicité. D'autre part, du fait de sa structure unidimensionnelle idéale, un nanotube de bonne qualité structurale peut se comporter comme un fil balistique pour les ondes électroniques. Le nombre de modes de conduction pour un nanotube monofeuillet idéal étant égal à quatre, la conductance maximale d'un nanotube connecté à deux électrodes métalliques ne peut être supérieure à quatre quantum de conductance. D'autre part, nous avons vu qu'un nanotube connecté à des électrodes métalliques est un système très intéressant pour construire et étudier la physique des boîtes quantiques. En effet, le confinement quantique dans la jonction à nanotube à basses températures entraîne une quantification du spectre d'énergie de la section de nanotube connectée. Dépendant du couplage de cette boîte avec les électrodes de contact, différents régimes de transport peuvent être explorés (blocage de Coulomb, effet Kondo, interférences Fabry-Perot, ...). Dans ce chapitre, nous n'avons rappelé qu'un petit nombre des propriétés physiques remarquables des nanotubes de carbone. En effet, les nanotubes permettent d'étudier une physique très variée et très riche allant du comportement de liquide de Luttinger [18] ou de cristal de Wigner [61] à des effets de localisation faible dans des nanotubes diffusifs [158].

Dans les chapitres suivants, nous abordons des aspects expérimentaux concernant le remplissage de la cavité interne des nanotubes avec d'autres composés (chapitre 2) ainsi que les techniques de fabrication permettant la mesure des propriétés de transport électronique de nanotubes isolés (chapitre 3). Les résultats de mesures de transport électronique réalisées au cours de cette thèse sont reportés dans les chapitres 4 et 5.

# Synthèse de nanotubes de carbone hybrides

## 2.1 Introduction

Grâce à sa structure tubulaire creuse, le nanotube de carbone est un matériau hôte idéal pour encapsuler d'autres éléments ou composés au sein de sa cavité interne. Depuis les premières expériences de remplissage des nanotubes de carbone au début des années '90 [2, 92], cette thématique de recherche a connu un essor important, qui se poursuit toujours à l'heure actuelle [191]. Plusieurs techniques de synthèse ont ainsi été découvertes, permettant de remplir à la fois les MWNTs et les SWNTs par un grand nombre de composés de natures physiques et chimiques variées. Le volume vide du canal central des nanotubes peut ainsi être utilisé pour encapsuler d'autres matériaux sous la forme d'atomes isolés, de molécules, de particules ou de fils nanométriques [191]. La possibilité de remplir les nanotubes par différents types de composés (semi-conducteurs, métaux, métaux magnétiques, supraconducteurs, ...) ouvre la réalisation et l'étude de nanotubes hybrides ayant éventuellement des propriétés très différentes de celles des nanotubes de carbone vides [308, 290]. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes intéressés au remplissage de nanotubes de carbone par différents matériaux, en vue d'explorer les propriétés des nanotubes hybrides ainsi formés, par des mesures de transport électronique à très basses températures. Nous avons ainsi étudié différentes méthodes de remplissage de MWNTs et de SWNTs par plusieurs types d'éléments et de composés (métaux, semi-métaux, halogénures, nitrates, ...). Par la suite, nous nous sommes focalisés sur le remplissage des nanotubes par des matériaux magnétiques (cobalt, terres rares) dans l'optique de réaliser de nouveaux dispositifs électroniques à base de nanotubes, tirant avantage des propriétés magnétiques de l'élément encapsulé. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés au remplissage des SWNTs, car ces nanotubes constituent une enveloppe conductrice intéressante pour isoler dans leur cavité interne un métal ferromagnétique sous la forme petites particules ou de fils de très basse dimensionalité.

Ce chapitre est dédié à la synthèse des nanotubes de carbone remplis. Nous commençons

ce chapitre par une revue bibliographique rappelant les principales voies reportées dans la littérature, permettant de remplir les nanotubes par un grand nombre d'autres matériaux. Nous verrons tout d'abord, dans le paragraphe 2.2, que le remplissage peut s'effectuer en même temps que la synthèse du nanotube hôte (remplissage *in situ*), principalement par la technique à arc électrique ou par décomposition catalytique de précurseurs carbonés (CCVD). Dans le paragraphe 2.3, nous introduisons la voie de remplissage employée au cours de ce travail. Dans cette approche, les nanotubes sont préalablement synthétisés, puis remplis ultérieurement dans une autre étape (remplissage *ex situ*). Cette méthode de remplissage nécessite, en principe, d'ouvrir tout d'abord les nanotubes (paragraphe 2.3.1), puis de les remplir par le matériau à encapsuler en phase vapeur (paragraphe 2.3.2) ou par capillarité, à l'état liquide (paragraphe 2.3.3). Nous décrivons ensuite, dans le paragraphe 2.4, les expériences de remplissage réalisées au cours de ce travail de thèse. Les matériaux ainsi synthétisés ont été caractérisés par microscopie électronique en transmission (TEM).

## 2.2 Synthèse des nanotubes et remplissage simultané

Le remplissage des nanotubes in situ est réalisé en une seule étape de synthèse. Les deux techniques permettant le remplissage des nanotubes de carbone pendant leur croissance sont les procédés par arc électrique et CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition). Ces deux techniques conduisent en général à la synthèse et au remplissage de nanotubes multiparois (MWNTs).

### 2.2.1 Arc électrique à anode composite

Cette technique repose sur la création d'un arc électrique entre deux électrodes de graphite aux bornes desquelles est appliquée une différence de potentiel. Des températures de plusieurs milliers de degrés sont atteintes et subliment les éléments constituant l'anode au sein d'un plasma, puis recondensent en des endroits divers du réacteur. La synthèse de MWNTs remplis est réalisée en dopant l'anode avec l'élément à encapsuler à l'intérieur des nanotubes. C'est d'ailleurs cette technique qui a permis la découverte accidentelle des nanotubes simple paroi (SWNTs) en voulant initialement remplir des MWNTs avec du Fe [111] et avec du Co [15]. Les MWNTs se forment sur la cathode au sein d'un dépôt constitué de nombreux sous produits de synthèse (nanoparticules métalliques, carbone amorphe, coques de carbone, ...). Une partie des MWNTs formés à la cathode est remplie de l'élément initialement utilisé pour doper l'anode. Cette technique a permis de synthétiser des nanotubes remplis avec des carbures métalliques [168, 169, 92, 236, 264], des métaux de transition (Ti, Cr, Ni, Cu, ...) [60, 300, 237], des terres rares (Dy, Gd, ...) [60, 92] et d'autres éléments (S, Ge, Sb, Se, ...) [92, 177, 237].

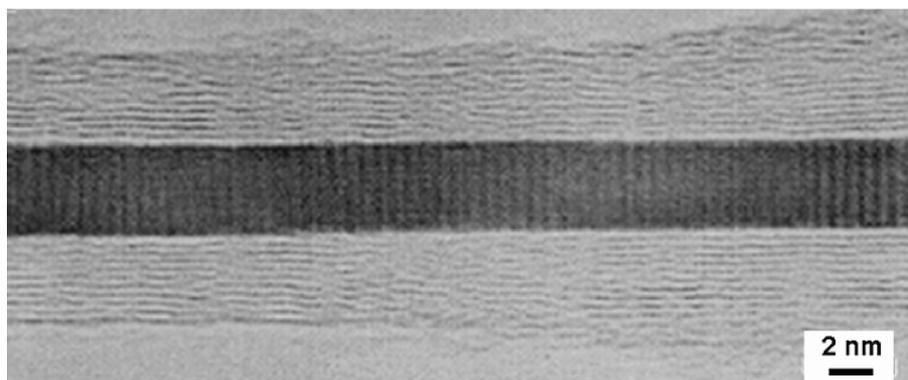


FIG. 2.1 – Cliché TEM haute résolution d'un MWNT rempli, par le procédé d'arc électrique, d'un fil métallique de Cr. Le remplissage est un monocristal en croissance épitaxiale sur les parois du nanotube [176].

Les taux de remplissage dépendent fortement de la nature de l'élément inséré. Les nanotubes sont généralement remplis partiellement par des particules ou par des fils dont la longueur peut atteindre plusieurs  $\mu\text{m}$ . Démoncy et al [60, 176] ont montré que la présence

de soufre initialement en quantité infime dans les électrodes en graphite joue un rôle essentiel dans le mécanisme de remplissage. Cependant, ce soufre peut se retrouver également présent dans le remplissage et conduire à la formation de sulfures métalliques [60, 92]. La qualité cristalline du remplissage dépend des conditions de refroidissement du dispositif [60]. Une solidification rapide du matériau à partir de l'état liquide conduit plus probablement à un remplissage polycristallin tandis qu'un refroidissement lent entraîne la formation de monocristaux, obtenus parfois en croissance épitaxiale sur les parois du nanotube (Fig. 2.1). Les nanotubes sont en général fermés à leurs deux extrémités et le matériau encapsulé est parfaitement protégé vis-à-vis de l'oxydation de l'environnement extérieur par plusieurs couches graphitiques.

Cette technique a également permis de remplir, en faible quantité, des SWNTs formés dans la « toile » ou la « collerette » avec du bismuth [139] et avec des  $C_{60}$  [112, 249]. Ce sont les deux seuls exemples de remplissage de SWNTs par arc électrique. Cette technique de synthèse reste essentiellement applicable au remplissage de MWNTs.

### 2.2.2 CCVD (Catalytic Chemical Vapor Deposition)

Dans le procédé CCVD, un gaz carboné réactif se décompose sur des particules de catalyseur. Le carbone nécessaire à la formation des nanotubes provient du gaz carboné. Les nanotubes croissent à partir des particules de catalyseur. L'excès de catalyseur nécessaire à la formation des nanotubes peut être encapsulé à l'intérieur des nanotubes pendant leur formation sous la forme de particules ou de fils continus. La température de synthèse est plus basse que pour l'arc électrique et est typiquement comprise entre 500 et 1100°C. Comme le composé encapsulé doit être aussi catalyseur de la croissance des nanotubes, le nombre d'éléments encapsulables par cette méthode est plus faible que pour l'arc électrique. Par contre, cette technique est plus appropriée pour remplir des MWNTs avec des métaux de transition ferromagnétiques comme le Fe [213, 84, 289, 159, 161, 87], le Co [278, 160] et le Ni [163, 277, 278]. Des remplissages composés d'alliages de Fe et de Ni ont également été réalisés [85]. La figure 2.2 présente des MWNTs remplis de Fe par un procédé CCVD assisté par catalyse, en partant d'un mélange gazeux d'éthylène et de ferrocène chauffé à 1000°C sous pression réduite [213, 289]. Le remplissage est partiel, néanmoins de l'ordre de 60%, avec des nanotubes remplis sur plusieurs centaines de nm de long. Les cristaux de Fe sont généralement aussi larges que le diamètre interne du tube contenant (i.e., de l'ordre de 5-50 nm). D'autres éléments peuvent aussi être encapsulés par cette technique mais ils sont plus rares (Cu, Ge [54], Sn [117], Pd [31], ...). Les qualités graphitiques des parois du nanotube et cristallographiques du remplissage peuvent être comparables avec celles des nanotubes remplis par arc électrique (Fig. 2.2.b). Par contre, la technique CVD conduit en général à moins de résidus de synthèse que l'arc électrique.

Les méthodes CCVD et par arc électrique sont intéressantes car elles permettent de remplir des nanotubes en une seule étape. Les parois des nanotubes ne subissent aucun traitement ultérieur et sont laissées intactes après la synthèse. Cependant, ces techniques

conduisent en général à une grande hétérogénéité des diamètres des nanotubes. Ces méthodes sont limitées au remplissage de MWNTs de diamètres allant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres, suivant les conditions de synthèse. De plus, les remplissages sont en général composés des éléments purs ou plus rarement des carbures. Les températures élevées dans le plasma d'arc électrique ne permettent pas de remplir les nanotubes avec des oxydes ou des sels métalliques.

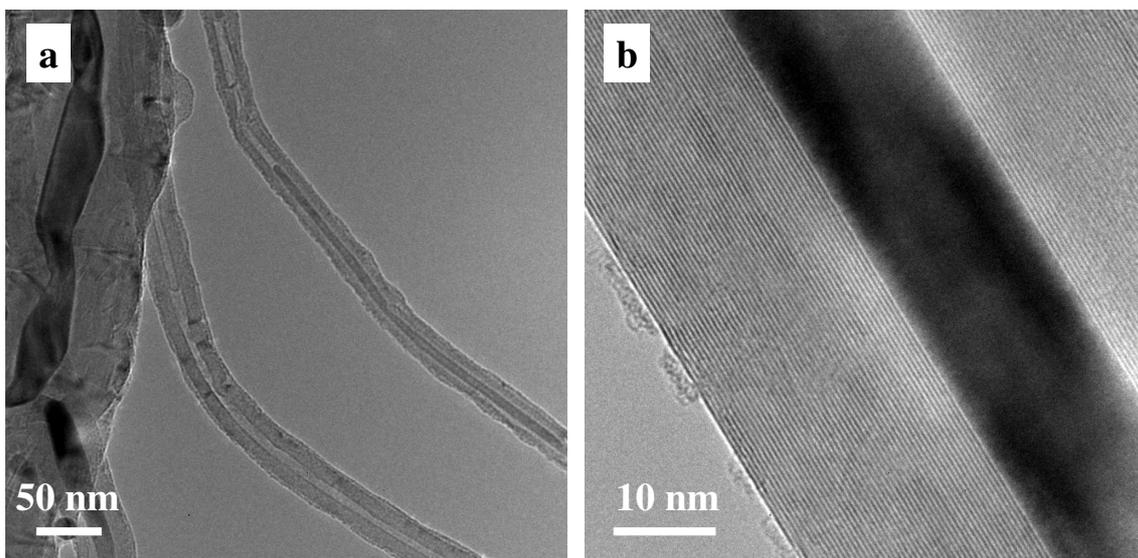


FIG. 2.2 – (a) Image TEM à faible grossissement de MWNTs remplis *in-situ* de Fe par décomposition catalytique du ferrocène à 1000°C [213, 289]. Les MWNTs sont remplis partiellement de nanoparticules et de nanofils monocristallins de quelques centaines de nm de long. Les diamètres extérieurs et intérieurs des MWNTs sont très variables. (b) Image d'un MWNT rempli d'un nanofil de Fe. Les nanotubes obtenus sont de type concentrique, avec un degré d'ordre nanotextural élevé. La phase de remplissage est de structure cubique centré (Fe- $\alpha$ ).

## 2.3 Remplissage des nanotubes postérieur à leur synthèse

Les limitations importantes des techniques de remplissage in situ, en particulier pour les SWNTs, ont conduit à développer une autre approche où les nanotubes vides sont tout d'abord synthétisés puis remplis ultérieurement. Cette approche permet de remplir tous types de nanotubes (MWNTs, DWNTs, SWNTs, ...) synthétisés au préalable par arc électrique, par CVD ou par ablation laser. Le remplissage ex-situ ouvre aussi beaucoup plus de possibilités dans la diversité des phases insérées. Initialement développées pour le remplissage des MWNTs, les méthodes de remplissage ex-situ ont également permis de remplir des SWNTs par une très grande diversité d'éléments (métaux, semiconducteurs, oxydes, sels métalliques, molécules, ...).

Lorsque les nanotubes vides sont initialement fermés à leurs extrémités, il est nécessaire de les ouvrir (section 2.3.1) pour pouvoir y encapsuler une phase étrangère. Les nanotubes ouverts sont ensuite remplis par un élément ou un composé, inséré dans la cavité interne sous forme gazeuse (section 2.3.2) ou liquide (section 2.3.3).

### 2.3.1 Ouverture des nanotubes vides

On distingue deux principales méthodes d'ouverture. Les nanotubes peuvent être ouverts par oxydation thermique, en chauffant les nanotubes en présence d'oxygène (à l'air [1]), ou par oxydation chimique en milieu liquide [274]. Ces deux méthodes conduisent à l'ouverture des MWNTs et des SWNTs. Cependant, les conditions d'oxydation des MWNTs doivent être plus sévères que pour les SWNTs du fait du nombre plus important de parois. Selon Ajayan et al, les conditions optimales d'ouverture de MWNTs synthétisés par arc électrique impliquent un chauffage à l'air à 700°C pendant 15 minutes [1]. Le rendement d'ouverture est alors d'environ 20%. L'ouverture se fait par écaillage feuillet par feuillet des extrémités des nanotubes. L'ouverture des SWNTs par oxydation thermique se fait en général à des températures plus faibles, typiquement comprises entre 350°C et 500°C pendant 30 minutes à 1-2 heures pour des SWNTs synthétisés par arc électrique [36]. L'oxydation thermique des SWNTs conduit en général à de meilleurs taux d'ouverture que pour les MWNTs car il n'y a qu'une seule paroi à oxyder.

La méthode chimique d'ouverture consiste à mettre en contact les nanotubes avec un agent chimique oxydant, typiquement un acide concentré comme  $HNO_3$  [34, 254, 41],  $H_2SO_4$  ou un mélange des deux [232]. L'attaque acide se fait de préférence au niveau des défauts et des points de flexion des nanotubes [274]. De telles courbures sont engendrées par la présence d'hétérocycles impliquant cinq atomes de carbone au lieu de six. Ces défauts structuraux sont en particulier nécessaires pour fermer les nanotubes à leurs extrémités. Les extrémités des nanotubes sont donc des sites d'ouverture préférentiels. L'ouverture des SWNTs peut aussi se faire par les parois des nanotubes, aux endroits où des défauts structuraux étaient initialement présents. Par contre, pour les MWNTs, la probabilité pour que des défauts structuraux se superposent aux mêmes endroits sur toutes les parois est quasiment nulle et l'ouverture se fait essentiellement aux extrémités. D'autres agents chimiques oxydants [232] peuvent être aussi utilisés pour l'ouverture des nanotubes comme

$KMnO_4$ ,  $OsO_4$ ,  $HF/BF_3$ , ... . L'ouverture par reflux à l'acide nitrique (qui est la plus utilisée), comme l'utilisation d'autres oxydants, présente l'inconvénient de conduire à la fonctionnalisation des bouts et des parois des nanotubes par des groupes carboxyliques (-COOH), carbonyles (-CO) et hydroxyliques (-COH) [232]. L'élimination de ces groupes peut se faire par des recuits thermiques à haute température sous atmosphère inerte [34]. D'autre part, l'oxydation des nanotubes peut conduire à la présence de débris carbonés qui forment un bouchon à l'ouverture ainsi créée. L'élimination de ces obstructions au niveau des ouvertures peut se faire par un recuit à haute température.

Le procédé d'ouverture peut être optimisé en utilisant successivement une attaque acide, typiquement à l'acide nitrique, puis une oxydation à l'air. La combinaison des deux méthodes d'ouverture augmente le taux d'ouverture des nanotubes. Toutefois, il est nécessaire de bien contrôler les procédés d'ouverture pour minimiser au mieux les dommages de l'oxydation sur la qualité structurale des nanotubes, en particulier pour les SWNTs. Une oxydation trop violente pourrait conduire à une perte importante de leurs propriétés voire même à une destruction totale des nanotubes. Les procédés d'oxydation conduisent à une perte globale de masse de l'échantillon qui provient des nanotubes mais aussi de l'oxydation de résidus carbonés et d'impuretés. En particulier, pour des nanotubes synthétisés par arc électrique ou par ablation laser, qui contiennent également beaucoup d'autres sous-produits de synthèse, les procédés d'ouverture permettent de purifier l'échantillon en éliminant une partie des impuretés et d'augmenter la proportion en nanotubes. Nous verrons par la suite que l'ouverture des nanotubes peut également se faire en même temps que l'étape de remplissage en phase liquide (section 2.3.3).

### 2.3.2 Remplissage en phase gazeuse

Le remplissage en phase gazeuse consiste à mettre en contact des nanotubes (MWNTs ou SWNTs), préalablement ouverts, avec la vapeur du matériau à encapsuler. Le matériau, porté à une température supérieure à sa température de sublimation ou de vaporisation, rentre en phase vapeur et se stabilise à l'intérieur de la cavité interne des nanotubes. Cette méthode se limite à des matériaux dont la température de sublimation ou d'évaporation est faible ( $\leq 1000 - 1200^\circ C$ ) [33]. La température de travail doit également être inférieure à la température de dégradation du composé à encapsuler.

#### Sublimation

Cette méthode est bien adaptée pour remplir des nanotubes avec des fullerènes pour réaliser ainsi des « peapods » (figure 2.3). Les nanotubes sont mélangés avec les fullerènes et l'échantillon est ensuite chauffé au-delà de la température de sublimation des fullerènes. Une grande variété de peapods a ainsi été synthétisée en remplissant des SWNTs avec des  $C_{60}$  [259],  $C_{70}$  [135],  $C_{80}$ ,  $C_{84}$  [102],  $C_{78}$ ,  $C_{90}$  [240], ... . Cette méthode peut également s'appliquer au remplissage des MWNTs [74]. Des fullerènes endohédriques, dont la cage est elle-même remplie par un ou plusieurs atomes étrangers ont également été insérés dans des SWNTs, comme  $La_2@C_{80}$  [260],  $Dy@C_{82}$  [240] ou encore  $Gd@C_{82}$  [265]. La grande affinité

électronique des fullerènes avec les nanotubes conduit à l'adsorption des fullerènes en phase gazeuse à la surface des nanotubes. Les fullerènes peuvent diffuser en surface jusqu'à ce qu'ils rencontrent des ouvertures au niveau des défauts ou des extrémités des nanotubes. Ils peuvent alors rentrer à l'intérieur de la cavité interne, cette configuration étant plus stable énergétiquement. Les fullerènes forment alors de longues chaînes unidimensionnelles à l'intérieur des SWNTs. Les taux d'encapsulation peuvent être très élevés et atteindre jusqu'à 100% de SWNTs remplis avec des fullerènes.

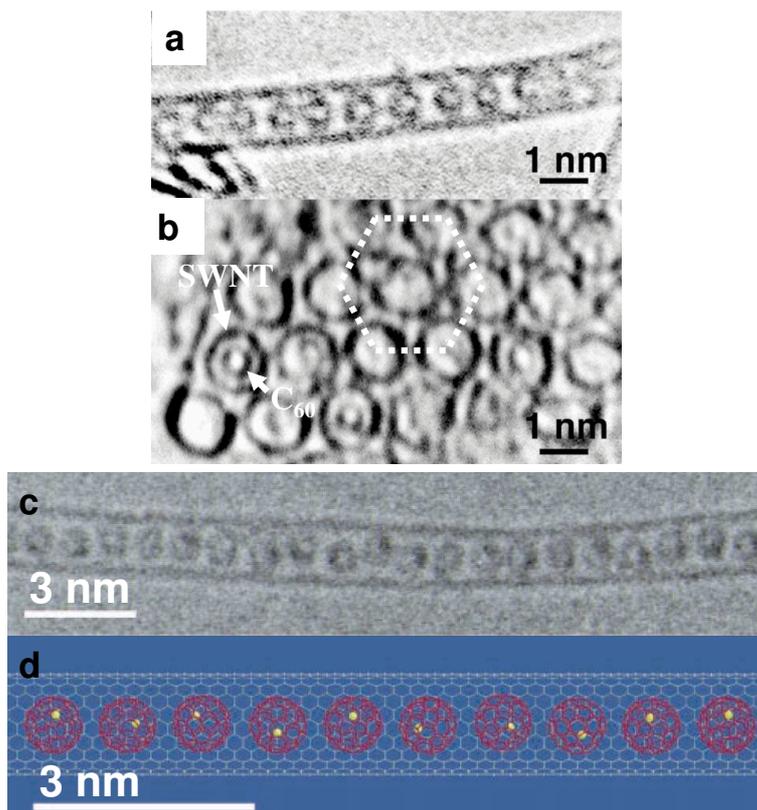


FIG. 2.3 – (a,b) Images TEM à haute résolution de SWNTs remplis avec des  $C_{60}$  (a,b) [259]. Les  $C_{60}$  forment une chaîne unidimensionnelle continue à l'intérieur d'un SWNT individuel (a). L'extrémité d'un fagot de SWNTs partiellement rempli de  $C_{60}$  est représentée en (b). (c) Image TEM d'un SWNT individuel rempli avec  $Gd@C_{82}$  [265] où chaque fullerène est lui-même rempli d'un atome de Gd. Les points plus foncés à l'intérieur des  $C_{82}$  en (c) et les points de couleur jaune sur le schéma (d) représentent les atomes de Gd.

### Condensation capillaire

D'autres matériaux ont également été incorporés à l'intérieur des nanotubes en phase gazeuse comme le Se [32], le  $Re_xO_y$  [50], le ferrocène [91, 173, 175] et d'autres métallo-cènes [262, 172]. Le mécanisme de remplissage est différent de celui des fullerènes et est plutôt relié au phénomène de condensation capillaire. Le matériau à encapsuler entre en phase vapeur dans la cavité interne des nanotubes ouverts et se condense ensuite pendant

le refroidissement. De manière générale, le remplissage par condensation capillaire dépend fortement des composés à encapsuler ainsi que de la température de travail. La vitesse de refroidissement peut aussi influencer sur la morphologie et la structure du remplissage.

Parmi les matériaux insérés par condensation capillaire, le Se peut conduire à des taux de remplissage particulièrement élevés, pouvant atteindre 80 à 90%, à la fois pour des MWNTs et des SWNTs [32]. Les nanotubes sont alors remplis par des fils continus de Se. Le remplissage avec  $Re_xO_y$  conduit au contraire à l'encapsulation discontinue de particules dont la longueur maximale est en général inférieure à 3 nm et avec des taux de remplissage compris entre 50 et 60% [50]. Par ailleurs, l'oxyde à l'intérieur du nanotube peut être réduit ultérieurement en Re métallique par réduction sous hydrogène. De la même manière, la calcination du ferrocène, par recuit à haute température, conduit à la formation de particules de fer de diamètres inférieurs à 1 nm [173, 174]. Les particules peuvent être isolées ou s'assembler en chaînes [174].

Le remplissage en phase gazeuse est intéressant par sa simplicité et peut conduire à des taux de remplissage très élevés (fullerènes, Se). Cependant, le nombre d'éléments encapsulables par cette approche reste limité.

### 2.3.3 Remplissage par capillarité en phase liquide

De part leur structure tubulaire, les nanotubes de carbone peuvent être considérés comme des capillaires de taille nanométrique [210]. Il est possible de remplir leur cavité interne par des matériaux sous forme liquide. Le remplissage par capillarité dépend fortement des interactions de surface entre les nanotubes et le composé que l'on veut insérer. Lorsque la tension de surface du liquide est suffisamment faible [64, 65], celui-ci mouille la surface des nanotubes et peut entrer dans la cavité interne par capillarité [64]. Initialement développé pour remplir des MWNTs [2, 3], le remplissage en voie liquide s'est avéré très utile pour remplir des SWNTs avec une grande variété d'éléments et de composés.

#### Mouillabilité

Considérons une goutte de liquide déposée sur une surface solide (Fig. 2.4). L'interaction entre le liquide et la surface se traduit par un angle de contact  $\theta$ .

L'équilibre des forces à l'interface solide-liquide-vapeur (Fig. 2.4) entraîne que  $\theta$  satisfasse à l'équation de Young :

$$\vec{\gamma} + \gamma_{SV} + \gamma_{SL} = \vec{0} \quad (2.1)$$

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma \cos \theta \quad (2.2)$$

où  $\gamma_{SV}$  et  $\gamma_{SL}$  sont les tensions d'interface solide-vapeur et solide-liquide.

La courbure de l'interface liquide-vapeur génère une différence de pression  $\Delta P$  entre le côté liquide et le côté vapeur. Cette différence de pression est reliée à la tension de surface  $\gamma$  du liquide et à  $\theta$  par l'équation de Laplace :

$$\Delta P = \frac{2\gamma \cos \theta}{r} \quad (2.3)$$

où  $r$  est le rayon de courbure du ménisque.

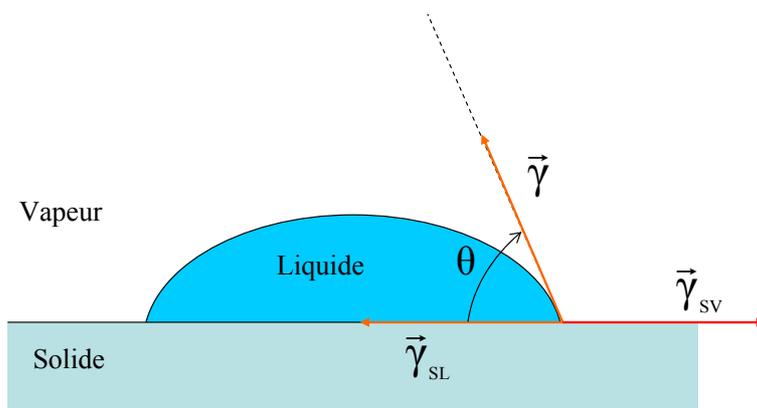


FIG. 2.4 – Angle de contact  $\theta$  d'une goutte liquide sur une surface solide.  $\gamma$  est la tension de surface du liquide. Le liquide mouille la surface ( $\theta < 90^\circ$ ) quand la tension de l'interface solide-liquide est plus faible que la tension de l'interface solide-vapeur.

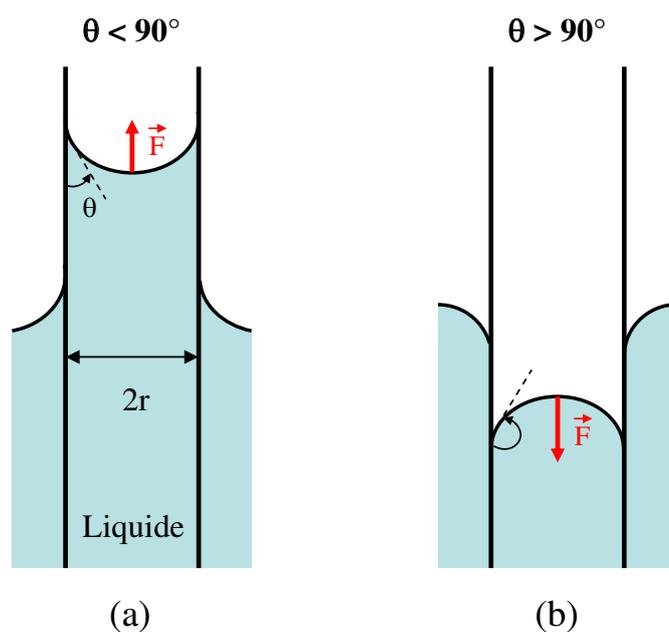


FIG. 2.5 – Représentation schématique d'un tube plongé verticalement dans un liquide. (a) Le liquide mouille la surface ( $\theta < 90^\circ$ ) et peut s'élever dans le tube ( $\Delta P > 0$ ) jusqu'à ce que la pression hydrostatique compense la dépression de Laplace. (b)  $\theta > 90^\circ$  et la pression de Laplace s'oppose à la montée du liquide dans le tube ( $\Delta P < 0$ ).

Lorsque  $\theta$  est inférieur à  $90^\circ$ , la goutte s'étale et mouille la surface. Cette condition est satisfaite lorsque la tension de l'interface solide-liquide est plus faible que la tension de l'interface solide-vapeur (équation (2.2)). La courbure de l'interface liquide-vapeur génère une pression plus faible du côté liquide que du côté vapeur et  $\Delta P > 0$  (équation (2.3)). Ainsi, lorsqu'un tube est immergé verticalement dans le liquide, la surface de celui-ci se

déforme et mouille le tube. Le liquide s'élève spontanément dans le capillaire jusqu'à ce que la pression hydrostatique compense la dépression de Laplace. La hauteur atteinte par le liquide dans le capillaire est d'autant plus importante que le liquide mouille la surface. Par contre, si  $\theta$  est supérieur à  $90^\circ$ , le liquide minimise la surface de contact avec le solide. Les forces de cohésion dans le liquide sont plus fortes que les forces d'interactions entre la surface et le liquide. Le liquide ne mouille pas la surface. La dépression de Laplace est négative, indépendamment des autres paramètres de l'équation (2.3). Il faut alors appliquer une pression extérieure pour faire entrer le liquide dans le capillaire.

Dujardin et al ont étudié la mouillabilité des nanotubes en mélangeant des nanotubes avec différents composés fondus [64, 65]. Ils ont montré que le paramètre déterminant pour le mouillage des nanotubes est la tension de surface du matériau sous forme liquide. Pour qu'un liquide mouille totalement ( $\theta \approx 0^\circ$ ) ou au moins partiellement ( $0^\circ < \theta \leq 90^\circ$ ) la surface des nanotubes, il faut et il suffit que la valeur maximale de la tension superficielle du liquide  $\gamma_{max}$  soit inférieure à une valeur limite estimée entre 100 et 200  $mN.m^{-1}$  [64, 65]. Au-delà de cette valeur, les liquides ne mouillent pas les nanotubes. Si la tension superficielle du composé fondu est inférieure à  $\gamma_{max}$ , le liquide mouille l'extérieur des nanotubes. Lorsque les nanotubes sont ouverts, le liquide peut remplir la cavité interne par capillarité.

### Remplissage avec un composé en solution

Le remplissage en phase liquide peut se faire en solubilisant le matériau à encapsuler dans un liquide dispersant à température ambiante. La plupart des solvants usuels (éthanol, chloroforme, ...) et d'autres liquides comme l'eau par exemple, ont des tensions de surface suffisamment faibles (Tab. 2.1) pour mouiller la surface extérieure des nanotubes et entrer dans leur cavité interne par capillarité. Le liquide peut rentrer à l'intérieur des nanotubes préalablement ouverts et une fois le solvant évaporé et séché, les nanotubes sont remplis du composé solubilisé. Cette technique a notamment permis de remplir des MWNTs de gros diamètres avec des nanoparticules de polystyrène [150] et de  $Fe_3O_4$  [140]. Des sels métalliques (nitrates et halogénures) en solution aqueuse ont également été insérés à l'intérieur de MWNTs ( $AgNO_3$ ,  $AuCl_3$  [41]) et de SWNTs ( $AgNO_3$  [130],  $AuCl_3$ ,  $PdCl_2$ ,  $H_2PtCl_6$  [83],  $FeCl_3$  [21] [21]). Le sel métallique à l'intérieur des nanotubes peut ensuite être décomposé à haute température ou réduit sous atmosphère d'hydrogène en métal pur [41, 83, 130, 21]. Les nanotubes peuvent ainsi être remplis par des particules et des fils métalliques de longueurs variables [41, 83, 130, 21] qui ne pourraient pas être insérés sous forme fondue du fait de leurs tensions de surface élevées. Le remplissage en solution se fait généralement à température ambiante ou à des températures modérées et est intéressant pour remplir des SWNTs avec des fullerènes fonctionnalisés ( $C_{60}C_3NH_7$  [171] et autres [196]) et des endofullerènes particuliers ( $N@C_{60}$  [248]).

<i>Liquide</i>	$\gamma$ ( $mN.m^{-1}$ )
<i>CH<sub>3</sub>OH</i>	22,7
<i>CHCl<sub>3</sub></i>	27,5
<i>HNO<sub>3</sub></i>	43
<i>H<sub>2</sub>O</i>	72
<i>HF</i>	117

TAB. 2.1 – Tensions de surface de quelques liquides à température ambiante.

Le remplissage en solution peut aussi se faire en même temps que l'ouverture des nanotubes. En utilisant une solution d'acide nitrique dans laquelle a été dissout un sel métallique, des MWNTs initialement fermés peuvent être ouverts aux extrémités par l'attaque acide et remplis par capillarité puisque la tension de surface de l'acide est faible (Tab. 2.1). C'est ainsi que des MWNTs ont été remplis par un grand nombre de nitrates [34, 154], généralement bien solubles dans l'acide nitrique. Les composés encapsulés sont en général des oxydes métalliques (*NiO*, *Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*, ... [34, 154]), pouvant être parfois réduits ultérieurement en métal pur. Cependant, le remplissage et l'ouverture simultanés en solution d'acide nitrique est essentiellement limitée au remplissage de MWNTs et conduit souvent à des taux de remplissage faibles. Les exemples de SWNTs ouverts et remplis simultanément en solution sont plus rares. On peut citer le remplissage de SWNTs avec *CrO<sub>3</sub>* en solution de *HCl* [190]. L'oxyde et l'acide chlorhydrique réagissent pour former du *CrO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>* qui est un oxydant pour l'ouverture des SWNTs. Le *CrO<sub>3</sub>* en excès peut alors rentrer dans la cavité interne des SWNTs [190].

### Remplissage avec un composé fondu

Le remplissage en phase liquide peut aussi se faire en mettant en contact les nanotubes de carbone avec le composé à insérer à l'état fondu. Les nanotubes sont mélangés avec l'élément à insérer puis sont chauffés au-delà de sa température de fusion sous atmosphère inerte. Afin de rentrer à l'intérieur des nanotubes par capillarité, le matériau à encapsuler doit satisfaire à certains critères. Tout d'abord, sa température de fusion doit être inférieure à 1000-1200°C afin que les nanotubes ne soient pas endommagés ou détruits à haute température. Il ne doit pas non plus attaquer chimiquement les nanotubes. D'autre part, la tension de surface du composé à encapsuler doit être inférieure à 200 mN/m afin de mouiller la surface des nanotubes.

Le remplissage à l'état fondu a été démontré la première fois en chauffant à l'air des MWNTs avec du Pb [2]. Les nanotubes étaient ouverts par l'oxydation à l'air et le canal central était rempli avec PbO qui a une faible tension de surface (Tab. 2.2). La tension de surface du Pb étant trop importante, il ne peut pas remplir les nanotubes par capillarité [2]. De la même manière, un grand nombre d'oxydes présentent de faibles tensions de surface et ont pu être insérés à l'intérieur de MWNTs à l'état fondu (*V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>* [3], *Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>* [1], *MoO<sub>3</sub>* [35], ...). D'autres éléments comme des métaux alcalins (Cs, Rb [64], ...) ainsi que

des semi-métaux (S, Se, [64], ...) peuvent également remplir les nanotubes. Par contre, la plupart des métaux de transition (Ag, Au, Co, ...) ont des tensions de surface très élevées (Tab. 2.2) et ne peuvent pas être insérés directement dans les nanotubes par les forces de capillarité. Cependant, un grand nombre de leurs composés chimiques (iodures, chlorures, nitrates) sont de bons candidats pour le remplissage à l'état fondu. Leur point de fusion ainsi que leur tension de surface sont abaissés par rapport au métal pur. Des MWNTs ont ainsi été remplis avec  $AuCl_3$  [41],  $KCl$  [107] et  $AgNO_3$  [41, 279, 280]. La réduction du composé chimique en élément pur peut se faire ultérieurement par recuit à haute température [41, 279, 280], par irradiation TEM [41, 279, 280] ou par réduction sous atmosphère d'hydrogène.

Cette méthode s'applique de même au remplissage des SWNTs. Les premiers exemples de remplissages de SWNTs par un composé fondu concernent le remplissage avec  $RuCl_3$  [256] et  $I_2$  [90, 69]. Les nanotubes étaient remplis partiellement par des particules ou des fils de quelques dizaines de nanomètres de long [256, 69]. En particulier, pour les nanotubes remplis avec  $I_2$ , il a été montré que les atomes de I dans les SWNTs peuvent s'assembler en chaînes hélicoïdales (Fig. 2.6). Les atomes se stabilisent dans la cavité interne du nanotube sous la forme de deux chaînes en forme d'hélices qui s'entrelacent. La structure hélicoïdale s'oriente suivant des directions privilégiées à l'intérieur du nanotube de sorte que la distance entre les atomes d'une même chaîne soit commensurable avec la périodicité des atomes de carbone dans l'enroulement du nanotube [69]. Par la suite, un grand nombre d'halogénures de faibles tensions de surface ont été insérés à l'intérieur des SWNTs comme  $AgI$ ,  $AgBr$  [257],  $KI$  [251, 253],  $CoI_2$  [258]  $GdCl_3$  [233],  $UCl_4$  [254],  $ZrCl_4$  [23]. Ces composés sont particulièrement intéressants pour synthétiser des fils de très basse dimensionnalité composés seulement de quelques plans atomiques. Ces matériaux sont des systèmes modèles pour étudier l'effet du confinement dans le nanotube sur la structure du cristal encapsulé [250, 252]. La figure 2.7 présente une étude TEM d'un monocristal de KI composé seulement de deux plans atomiques dans un SWNT de 1.4 nm de diamètre. Chaque plan est composé d'une succession d'atomes de K et de I et tous les atomes sont en contact avec la surface du SWNT. Le fil de KI s'oriente préférentiellement suivant l'axe du nanotube selon l'orientation  $\langle 001 \rangle$  du composé à l'état massif. La distance entre deux atomes de K et de I dans le plan perpendiculaire à l'axe du nanotube est plus grande que le long du nanotube. La modification des distances cristallographiques selon le plan perpendiculaire à l'axe du SWNT provient du confinement dans le nanotube.

Il est à noter que le remplissage des SWNTs ou des DWNTs avec des chlorures et des iodures ne nécessite pas forcément une étape d'ouverture préalablement au remplissage [90, 256]. Ces composés attaquent chimiquement les nanotubes au niveau des défauts structuraux de manière analogue à l'acide nitrique ou à l'oxydation à l'air (section 2.3.1).

Les taux de remplissage dépendent des sels métalliques encapsulés et des conditions de remplissage. Des taux de remplissage de SWNTs supérieurs à 70% ont été reportés pour l'encapsulation de  $PbO$  [109], de  $ZrCl_4$  [23, 24] qui ont une tension de surface très faible (Tab. 2.2) et d'autres halogénures comme  $LiI$  [24] et  $CuI$  [36].

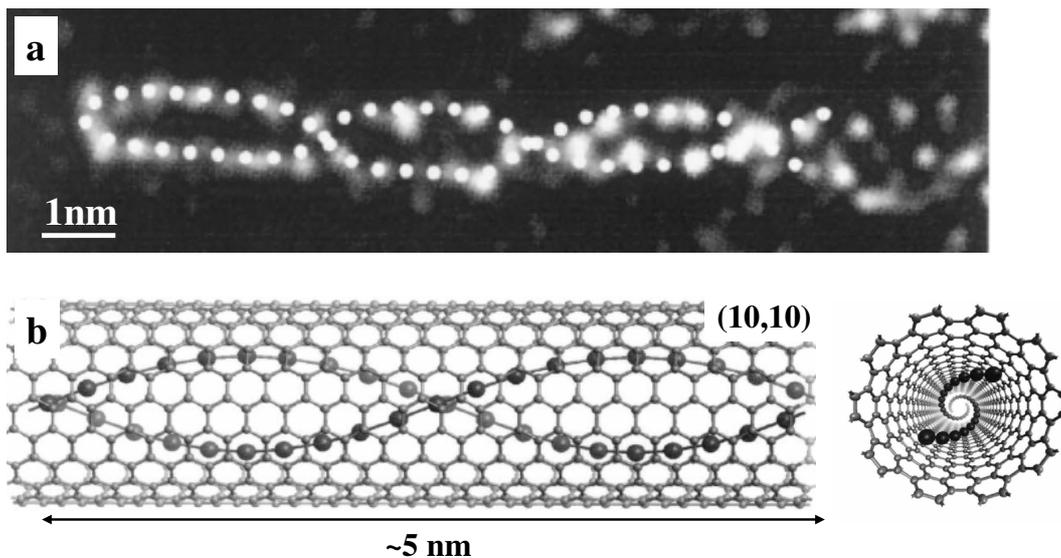


FIG. 2.6 – (a) Image TEM en fond noir d'un SWNT rempli avec  $I_2$ . (b) Modélisation de la structure hélicoïdale dans un nanotube (10,10). La période des hélices est d'environ 5 nm, comparable à celle mesurée sur l'image TEM en (a) [69].

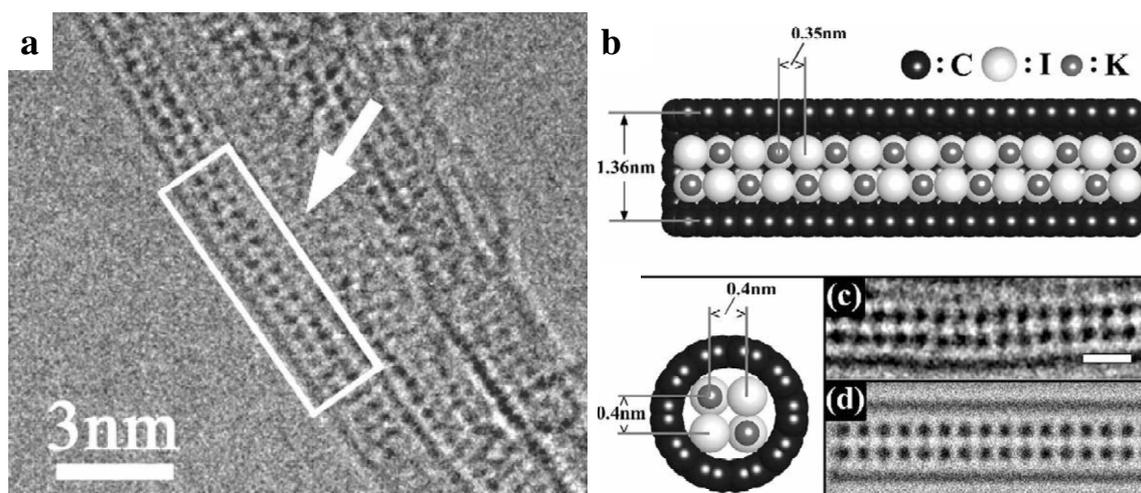


FIG. 2.7 – (a) Image TEM haute résolution de SWNTs remplis avec KI [251]. Chaque point noir correspond à la superposition d'un atome de K et d'un atome de I. Les monocristaux de KI à l'intérieur des SWNTs ne sont composés que de deux ou trois plans atomiques de large, suivant le diamètre des SWNTs. (b) Modélisation de l'empilement des atomes de K et de I dans un nanotube (10,10) d'environ 1.4 nm de diamètre. Le confinement dans le nanotube impose une modification de la distance entre atomes de K et de I, perpendiculairement à l'axe du nanotube. (c) Agrandissement de la région indiquée par la flèche et le rectangle blancs sur l'image TEM en (a). (d) Simulation de l'image TEM (c) correspondant à la structure de la figure (b).

<i>Matériaux</i>	$\gamma$ ( $mN.m^{-1}$ )	$T_{fus}$ ( $^{\circ}C$ )
<i>ZrCl<sub>4</sub></i>	1.3	437
<i>I<sub>2</sub></i>	55	114
<i>S</i>	61	112
<i>Cs</i>	67	29
<i>KI</i>	73	681
<i>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub></i>	80	690
<i>GdCl<sub>3</sub></i>	92	609
<i>Se</i>	97	217
<i>PbO</i>	132	886
<i>AgBr</i>	151	432
<i>AgI</i>	171	455
<i>Te</i>	190	450
<i>Pb</i>	470	327
<i>Au</i>	731	1064
<i>Ag</i>	921	961
<i>Co</i>	1830	1495

TAB. 2.2 – Tensions de surface  $\gamma$  de quelques éléments et composés à la température de fusion  $T_{fus}$ . Les matériaux ayant des tensions de surface à l'état liquide inférieures à  $200 mN.m^{-1}$  peuvent remplir des nanotubes de carbone par capillarité [64, 65].

## 2.4 Nanotubes de carbone hybrides réalisés

Après avoir présenté les principales méthodes de remplissage discutées dans la littérature, nous nous intéressons maintenant aux remplissages réalisés expérimentalement au cours de ce travail de thèse. Différentes méthodes de remplissage ex-situ sont explorées, en particulier en voie liquide (solution, composé fondu) mais aussi en voie vapeur (condensation capillaire). Cette section présente les principales réalisations expérimentales qui ont permis de remplir des MWNTs et des SWNTs avec une grande variété de matériaux (nitrates, chlorures, iodures, métaux, semi-métaux). Toutes les synthèses de nanotubes hybrides présentées dans cette section ont entièrement été explorées et réalisées au cours de ce travail de thèse.

### 2.4.1 Nanotubes de départ

Les méthodes de remplissages utilisées sont des méthodes ex-situ (section 2.3), c'est-à-dire que les nanotubes vides sont tout d'abord synthétisés et remplis ensuite en voie liquide ou gazeuse. Nous avons essentiellement travaillé sur le remplissage de SWNTs mais aussi de MWNTs.

#### MWNTs

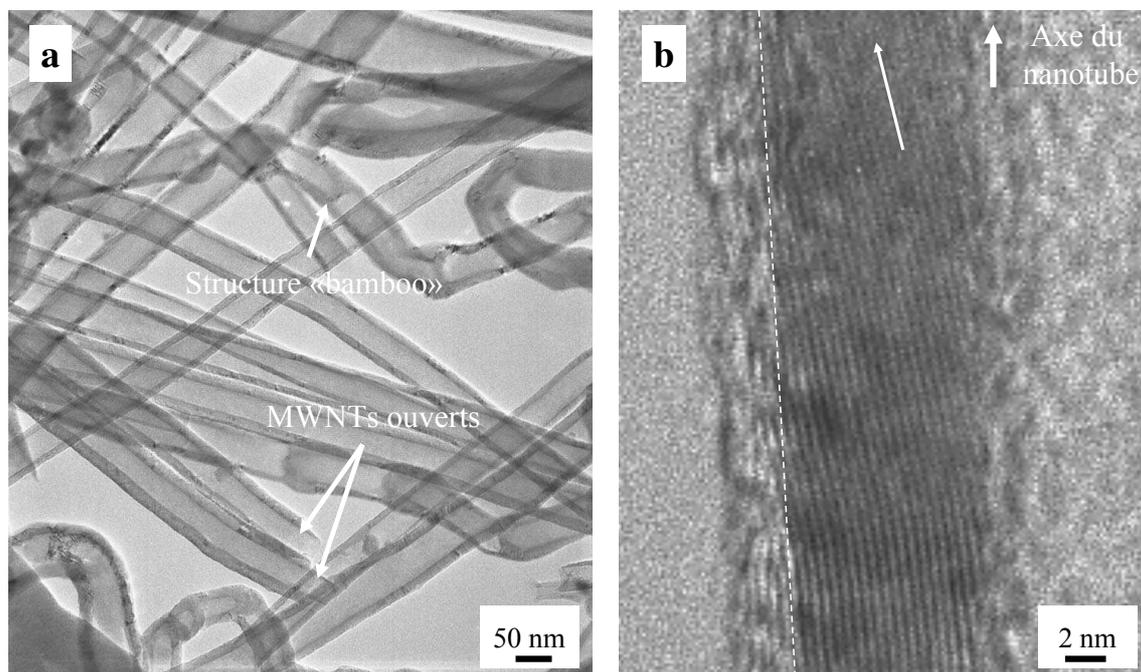


FIG. 2.8 – Clichés TEM de MWNTs synthétisés par CVD (Applied Science Inc). (a) Image d'une assemblée de nanotubes. Les MWNTs sont ouverts à leurs extrémités. (b) Grossissement des plans de graphène qui composent la paroi d'un MWNT. Les plans internes de texture herringbone sont bien organisés tandis que les plans plus extérieurs, en organisation texturale globalement concentrique, sont très désordonnés. Ces deux types de textures sont séparés d'une ligne blanche en pointillés.

Les MWNTs sont synthétisés par CVD par la société « Applied Science Inc » (Ohio, USA). Ces nanotubes sont en général ouverts aux deux extrémités. Ils ont typiquement des diamètres intérieurs compris entre 50 nm et 100 nm (Fig. 2.8.a) et des longueurs de quelques microns. Les parois internes des MWNTs sont composées de graphènes de texture « herringbone ». Les graphènes sont parallèles entre eux mais ils ne sont pas orientés suivant l'axe du canal central (Fig. 2.8.b). Les couches les plus externes des MWNTs sont par contre beaucoup plus désordonnées. Les graphènes sont très distordus et contiennent un grand nombre de défauts. On peut également voir sur la figure 2.8.a des nanotubes de structure « bambou » tels que les graphènes se referment sur eux à l'intérieur du nanotube. Ces nanotubes n'ont pas de cavité interne continue d'une extrémité à l'autre et ne peuvent pas être utilisés pour le remplissage ex-situ.

### SWNTs

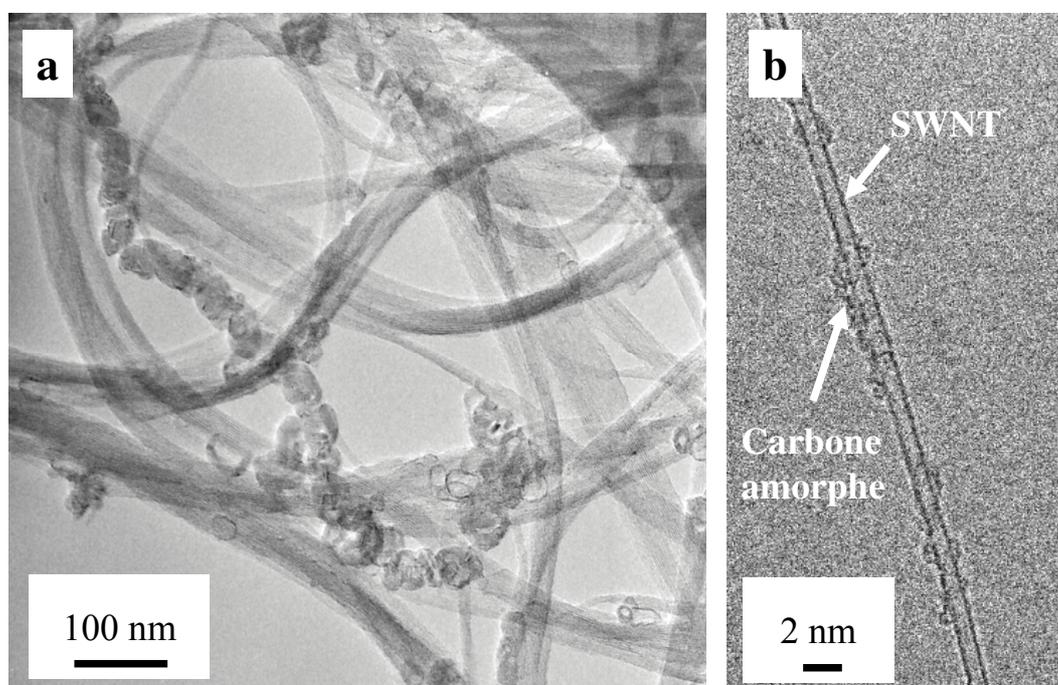


FIG. 2.9 – Images TEM de SWNTs synthétisés par arc électrique et purifiés à l'acide nitrique puis par oxydation à l'air. (a) Les SWNTs s'assemblent le plus souvent sous la forme de faisceaux de diamètres et de longueurs variables. Malgré les traitements de purification, l'échantillon comporte des résidus de synthèse (fullerenoïdes, coques polyaromatiques polyhédriques vides ou remplies de métal catalyseur, ...). (b) SWNT individuel d'environ 1.4 nm de diamètre. La surface du nanotube est parfois recouverte en certains endroits par des résidus de synthèse.

Les SWNTs (Nanocarblab, Russie) sont produits par arc électrique avec un catalyseur Ni/Y. Les nanotubes bruts sont purifiés par attaque chimique à l'acide nitrique et par oxydation à l'air, ce qui a pour effet de les ouvrir. Les ouvertures dans les SWNTs sont suffisamment larges et nombreuses pour permettre le remplissage à 98% avec des  $C_{60}$  (dia-

mètre  $\approx 0.7$  nm). L'inspection TEM de l'échantillon estime que la proportion en SWNTs est d'environ 60-70%, le reste étant essentiellement composé de coques de carbone polyédriques, avec d'autres impuretés (fullerénoïdes, ...).

### 2.4.2 Procédures expérimentales

Cette section décrit les conditions expérimentales du remplissage ex-situ des MWNTs et des SWNTs par condensation capillaire et par capillarité. Pour le remplissage en voie liquide, les deux méthodes de remplissage avec un composé dissout en solution et à l'état fondu ont été explorées.

#### Condensation capillaire

Les nanotubes ouverts sont mélangés avec le composé à encapsuler dans un mortier et l'ensemble est mis dans un tube en quartz pompé sous un vide primaire de  $10^{-3}$  Torr pendant 1 h. Le tube est scellé sous vide et porté ensuite à une température supérieure à la température de vaporisation du composé pendant quelques heures. Le retour à température ambiante se fait par un point froid permettant de condenser les vapeurs du composé en excès au niveau des nanotubes.

Les expériences ont été réalisées avec *I<sub>2</sub>*, *Se*, *Te*, *Zn* et *Cd* qui présentent de faibles températures de vaporisation. De nombreuses expériences ont été réalisées à différentes températures.

#### Capillarité

Le remplissage en solution a essentiellement été utilisé pour remplir les MWNTs et les SWNTs avec *AgNO<sub>3</sub>* en solution aqueuse. Les nanotubes sont agités à température ambiante avec *AgNO<sub>3</sub>* en solution aqueuse pendant typiquement 24 heures. Différentes concentrations de nitrate ont été utilisées. Le remplissage est optimal lorsque la solution aqueuse est sur-saturée en *AgNO<sub>3</sub>*, en solubilisant 7 g de *AgNO<sub>3</sub>* dans 5 mL d'eau. L'expérience était réalisée dans un réacteur permettant de faire préalablement le vide dans les nanotubes ouverts avant d'introduire la solution aqueuse de nitrate. Le vide permet d'enlever une partie de l'air présent à l'intérieur des nanotubes ouverts et de faciliter le remplissage en solution.

Dans la méthode de remplissage avec un composé fondu, les nanotubes vides sont mélangés dans un mortier avec un excès du matériau à encapsuler. Le mélange des deux poudres est ensuite inséré dans une ampoule en quartz scellée sous un vide primaire de  $10^{-3}$  Torr. Les ampoules utilisées ont un diamètre interne de 0.8 cm et une longueur finale typique de 5 cm. Ces ampoules sont, si possible, dégazées au préalable à 200°C afin d'éliminer tout adsorbat gazeux susceptible de perturber le mouillage des nanotubes ou de réagir avec eux. L'échantillon est ensuite chauffé à une température supérieure au point de fusion du composé mais inférieure à la température de vaporisation. Le tableau 2.3 présente les températures caractéristiques des composés utilisés. Ces matériaux ont des tensions de surface suffisamment faibles pour rentrer dans les nanotubes par capillarité à l'état fondu (section

2.4.3). La température de l'étape de remplissage était en général supérieure à 100°C à la température de fusion, sauf pour certains matériaux ( $I_2$ ,  $CoI_2$ ) pour lesquels les points de fusion et de vaporisation sont proches l'un de l'autre (Tab. 2.3). L'échantillon est porté à la température de remplissage à une vitesse de 3°C/min. Une fois la température finale atteinte, l'échantillon est maintenu à cette température pendant 6 à 24 h. La redescente à température ambiante est plus lente que la montée (0.5°C/min) pour favoriser la cristallisation du matériau encapsulé à l'intérieur des nanotubes. La procédure de remplissage peut être répétée à plusieurs reprises afin d'augmenter les taux de remplissage [24].

<i>Matériaux</i>	$T_{fus}$ (°C)	$T_{vap}$ (°C)	$T_{remplissage}$ (°C)
$I_2$	114	184	160
$Se$	217	685	317
$HoCl_3$	718	1500	818
$GdCl_3$	609	1508	709
$PbI_2$	400	872	500
$CoI_2$	515 (vide)	570 (vide)	550
$CoCl_2$	724		850

TAB. 2.3 – Récapitulatif des différents composés insérés à l'état fondu dans les MWNTs et les SWNTs. La température de remplissage est supérieure à la température de fusion mais inférieure au point de vaporisation.

Le nettoyage des nanotubes après le remplissage en phase liquide est nécessaire pour enlever une partie du matériau en excès à l'extérieur des nanotubes. Les nanotubes sont agités dans un solvant (Tab. 2.4) pendant environ 1 h et sont ensuite filtrés et séchés à température ambiante. L'efficacité du solvant peut être améliorée par chauffage en dessous de la température d'évaporation. Cependant, malgré le rinçage des nanotubes, il reste toujours des particules du composé non encapsulé à la surface extérieure des nanotubes. Un nettoyage supplémentaire avec HCl peut s'avérer efficace pour mieux enlever des composés comme  $CoCl_2$  et  $CoI_2$ .

<i>Matériaux</i>	<i>Solvant</i>
$I_2$	$CHCl_3$
$Se$	$CHCl_3$
$HoCl_3$	$H_2O$
$GdCl_3$	$H_2O$
$PbI_2$	$H_2O$
$CoI_2$	$C_2H_5OH$
$CoCl_2$	$C_2H_5OH$

TAB. 2.4 – Solvants utilisés pour nettoyer la surface extérieure des MWNTs et des SWNTs après le remplissage avec les différents matériaux du remplissage en phase liquide.

### Réduction du sel métallique en métal pur

Après le remplissage des nanotubes par un sel métallique (nitrate ou halogénure), celui-ci peut être réduit chimiquement en métal pur à l'intérieur des nanotubes. La réduction du  $AgNO_3$  en  $Ag$  est effectuée par un chauffage à 250-300°C sous vide pendant environ 24 h. La réduction peut aussi se faire sous atmosphère de  $H_2$  à haute température. Les paramètres importants de la réduction sont la température, le temps de réduction ainsi que le débit du flux de  $H_2$ . Le débit ne doit pas être trop important pour ne pas vider complètement les nanotubes pendant la réduction sous  $H_2$ . L'échantillon est chauffé sous Ar à la température de réduction à une vitesse de 3°C/min. Une fois la température finale atteinte, l'échantillon est soumis à une atmosphère de  $H_2$  pur ou dilué dans un mélange de Ar. Les conditions optimales de réduction sous  $H_2$  des composés réduits en métaux purs sont reportées sur le tableau 2.5. Le flux de  $H_2$  est ensuite coupé et l'échantillon est refroidi à l'ambiante sous Ar à une vitesse de 0.5°C/min. La réduction sous  $H_2$  a été effectuée sur trois sels métalliques mais peut s'appliquer de la même manière sur un grand nombre de composés (chlorures, iodures, ...).

Matériaux	$T_{rd}$ (°C)	Temps (h)	Débit ( $mL.min^{-1}$ )
$HoCl_3$	550	12-24	$H_2$ : 120
$GdCl_3$	550	12-24	$H_2$ : 120
$CoI_2$	400	6-24	$H_2$ : 45/Ar : 70

TAB. 2.5 – Conditions de réduction sous une atmosphère d'hydrogène de sels métalliques en métaux purs. Le composé est réduit à la température  $T_{rd}$  dans une atmosphère de  $H_2$  pur ou dans un mélange de  $H_2$  et de Ar. Les temps typiques de réduction sont également indiqués.

### 2.4.3 Principales observations

La principale technique que nous avons utilisé pour caractériser les nanotubes remplis est l'observation TEM qui permet d'identifier la présence d'un remplissage à l'intérieur des nanotubes et d'estimer les taux de remplissage. Les nanotubes remplis sont dispersés à l'aide du 1,2 dichloroéthane ou du N-méthyl pyrrolidinone et déposés sur des grilles de microscopie électronique. Les observations TEM ont principalement été réalisées dans des microscopes Philips CM12 à 120 kV et CM30 à 150 kV utilisant des filaments LaB6. Les faibles tensions d'accélération permettent de limiter les dommages occasionnés aux nanotubes pendant l'observation. Par contre, ces observations se limitent essentiellement à des études à faible grandissement, utiles pour observer un grand nombre de nanotubes et en particulier pour estimer les taux de remplissage. Cependant, ces observations ne permettaient pas d'imager la structure du composé encapsulé avec une résolution suffisamment importante. Afin d'accéder à la structure des composés insérés à l'intérieur des nanotubes, des observations à des tensions d'accélération plus élevées ont également été effectuées

dans le microscope Philips CM30 à une tension d'accélération de 300 kV et plus rarement dans un microscope Philips Tecnai 200 kV FEG muni d'un correcteur d'aberration sphérique. Ces observations avaient néanmoins le gros inconvénient d'endommager rapidement les nanotubes observés, surtout les SWNTs de petits diamètres, qui sont très sensibles au faisceau électronique.

Dans cette section, nous présentons les principaux résultats obtenus grâce aux différentes méthodes de remplissage décrites précédemment dans la section 2.3. Parmi l'ensemble des matériaux utilisés pour le remplissage, seuls quelques clichés TEM caractéristiques sont représentés, afin d'illustrer le remplissage des SWNTs et des MWNTs par condensation capillaire et par capillarité (en solution ou à l'état fondu). Les conditions expérimentales des différentes méthodes de synthèse sont celles décrites dans la section 2.4.2.

### Remplissage par condensation capillaire

Les figures 2.10 et 2.11 présentent des clichés TEM de MWNTs et de SWNTs remplis de Se. Le remplissage était toujours partiel. Les nanotubes étaient le plus souvent remplis par des fils dont la longueur pouvait atteindre quelques  $\mu\text{m}$  pour les MWNTs et entre 100 et 200 nm pour les SWNTs. Des remplissages plus courts de quelques dizaines de nm ont également été observés. L'estimation des taux de remplissage par observation TEM n'était pas très aisée, surtout pour les SWNTs qui se présentent le plus souvent sous la forme de fagots à l'intérieur desquels il est parfois difficile d'observer le remplissage. Cependant, nous avons estimé des taux de remplissage relativement important particulièrement pour Se. On estime les taux de remplissage typiques, pour ce matériau, à environ 50% pour les MWNTs et à 70% pour les SWNTs.

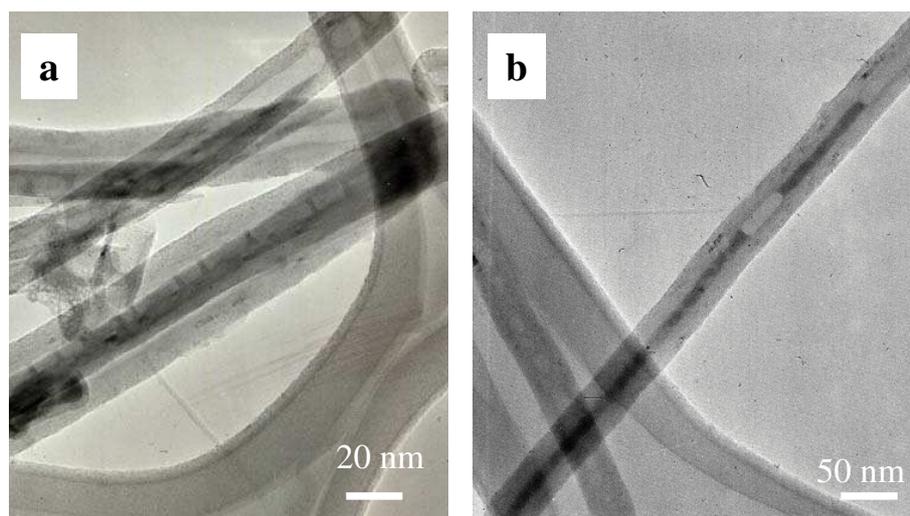


FIG. 2.10 – (a,b) Micrographies TEM en champ clair de MWNTs remplis avec Se par condensation capillaire. Le Se apparaît dans la cavité interne des nanotubes par une différence de contraste avec le nanotube vide. On observe un remplissage partiel des MWNTs avec des taux de remplissage typiques de 50%.

Parmi les autres matériaux utilisés pour le remplissage par condensation capillaire,  $Te$  et  $I_2$  ont également été incorporés à la fois dans les SWNTs et les MWNTs. En particulier, pour  $Te$ , nous avons observé que le refroidissement très rapide par trempe à la température ambiante des nanotubes en contact avec le  $Te$  en phase vapeur est déterminant pour obtenir un bon remplissage, alors que ce n'était pas le cas pour  $Se$  qui rentrait également dans les nanotubes par un refroidissement plus lent. Nous ne présentons pas ici d'images de ces nanotubes remplis car les observations TEM réalisées à faible grandissement sont comparables en termes de morphologies et de taux de remplissage à celles présentées sur les figures 2.10 et 2.11 pour  $Se$ . Les autres tentatives de remplissage avec  $Zn$  et  $Cd$  n'ont donné aucun résultat. Les MWNTs et les SWNTs étaient systématiquement vides pour toutes les températures de synthèse utilisées, comprises entre le point d'évaporation du matériau jusqu'à environ  $1000^\circ C$ . Au-delà de cette température, nous n'avons pas poursuivi les expériences.

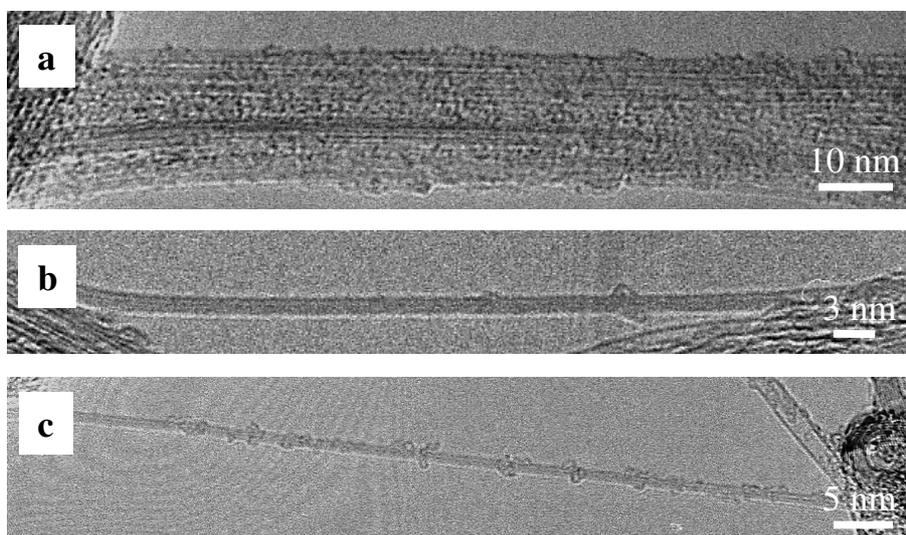


FIG. 2.11 – Clichés TEM en champ clair représentant des SWNTs remplis de  $Se$  par la méthode de condensation capillaire. (a) Image d'un fagot de SWNTs partiellement rempli de fils de  $Se$ . (b,c) Observations de SWNTs individuels remplis continûment de  $Se$  sur une grande partie de leur longueur totale. Les taux de remplissage étaient estimés à environ 70%.

### Remplissage par un composé en solution

Intéressons-nous maintenant aux résultats des synthèses réalisées en dispersant les nanotubes ouverts avec le composé à encapsuler en solution à température ambiante. Sur la figure 2.12, on peut voir le remplissage de MWNTs avec  $Ag$  par cette méthode. Les nanotubes étaient remplis au préalable avec  $AgNO_3$ , solubilisé dans de l'eau et réduit ultérieurement en  $Ag$  par recuit thermique sous vide. Il apparaît sur la figure 2.12 que seule une fraction des nanotubes observés était effectivement remplie. Ceci est visible sur la figure 2.12.a où on peut distinguer un MWNT rempli sur la majeure partie de sa longueur totale par une suite de segments de longueurs inférieures à quelques centaines de nm, à côté

duquel on distingue un MWNT complètement vide. Ces observations étaient assez reproductibles sur l'ensemble des MWNTs dispersés sur la grille TEM. Sur les figures 2.12.a et 2.12.b, le remplissage est constitué d'une suite discrète de particules mais des remplissages continus de plusieurs  $\mu\text{m}$  de long ont également été mis en évidence. Les particules et les fils encapsulés avaient généralement des diamètres identiques aux diamètres internes des MWNTs hôtes. Sur l'ensemble des observations TEM, le taux de remplissage des MWNTs était estimé à environ 30%. La structure cristalline du métal encapsulé a été explorée par microscopie haute résolution à une tension d'accélération de 300 kV (Fig. 2.12.c) ainsi que par des clichés de diffraction électronique (Fig. 2.12.d). Nous avons observé que le remplissage est en général bien cristallisé sur toute sa longueur et que la structure du métal encapsulé est apparemment analogue à celle du matériau massif. D'autre part, en réalisant ces observations sur une dizaine de MWNTs remplis, nous n'avons pas observé d'orientation préférentielle du cristal encapsulé par rapport à l'axe du nanotube. L'orientation des plans cristallographiques du métal semble également aléatoire par rapport à celle des graphènes avec lesquels le matériau encapsulé est en contact.

Les expériences de remplissage ont également été effectuées sur les SWNTs. La procédure expérimentale était tout à fait analogue à celle utilisée pour le remplissage des MWNTs. La figure 2.13 présente des observations typiques réalisées. On observe également que le remplissage est partiel et peut atteindre des longueurs maximales typiques d'une centaine de nanomètres. Les taux de remplissage sont plus importants que pour les MWNTs et sont estimés à environ 50-60%. Du fait du petit diamètre des SWNTs ( $d \approx 1$  nm), la dépression de Laplace nécessaire au remplissage par capillarité devrait être typiquement d'un ordre de grandeur plus importante que pour les MWNTs (formule (2.3)) et pourrait expliquer les meilleurs taux de remplissage des SWNTs. La structure de Ag encapsulé à l'intérieur des SWNTs n'a pas été explorée et nous ne connaissons donc pas la qualité cristalline du remplissage. Les observations TEM réalisés ne permettaient pas de résoudre les plans cristallographiques de Ag encapsulé dans les SWNTs. On peut notamment se poser la question de savoir s'il est possible d'obtenir, par cette méthode, des remplissages de SWNTs bien cristallisés sur toute leur longueur.

Nous avons effectué plusieurs expériences en variant la concentration de nitrate dans la solution aqueuse. Il semble nécessaire d'utiliser une solution de nitrate très concentrée (sur-saturée) pour obtenir un bon remplissage. Dans nos expériences, cette condition était atteinte pour une masse de 7 g de  $\text{AgNO}_3$  solubilisée dans 5 mL d'eau, et est déterminante pour le remplissage. D'autre part, malgré le rinçage abondant des nanotubes à l'eau après la procédure de remplissage, nous avons observé la présence systématique de résidus de nitrate et de particules de métal à l'extérieur des nanotubes. Ces résidus pouvaient recouvrir une partie de la surface extérieure des nanotubes. Même après plusieurs rinçages successifs, il n'était pas possible de les enlever.

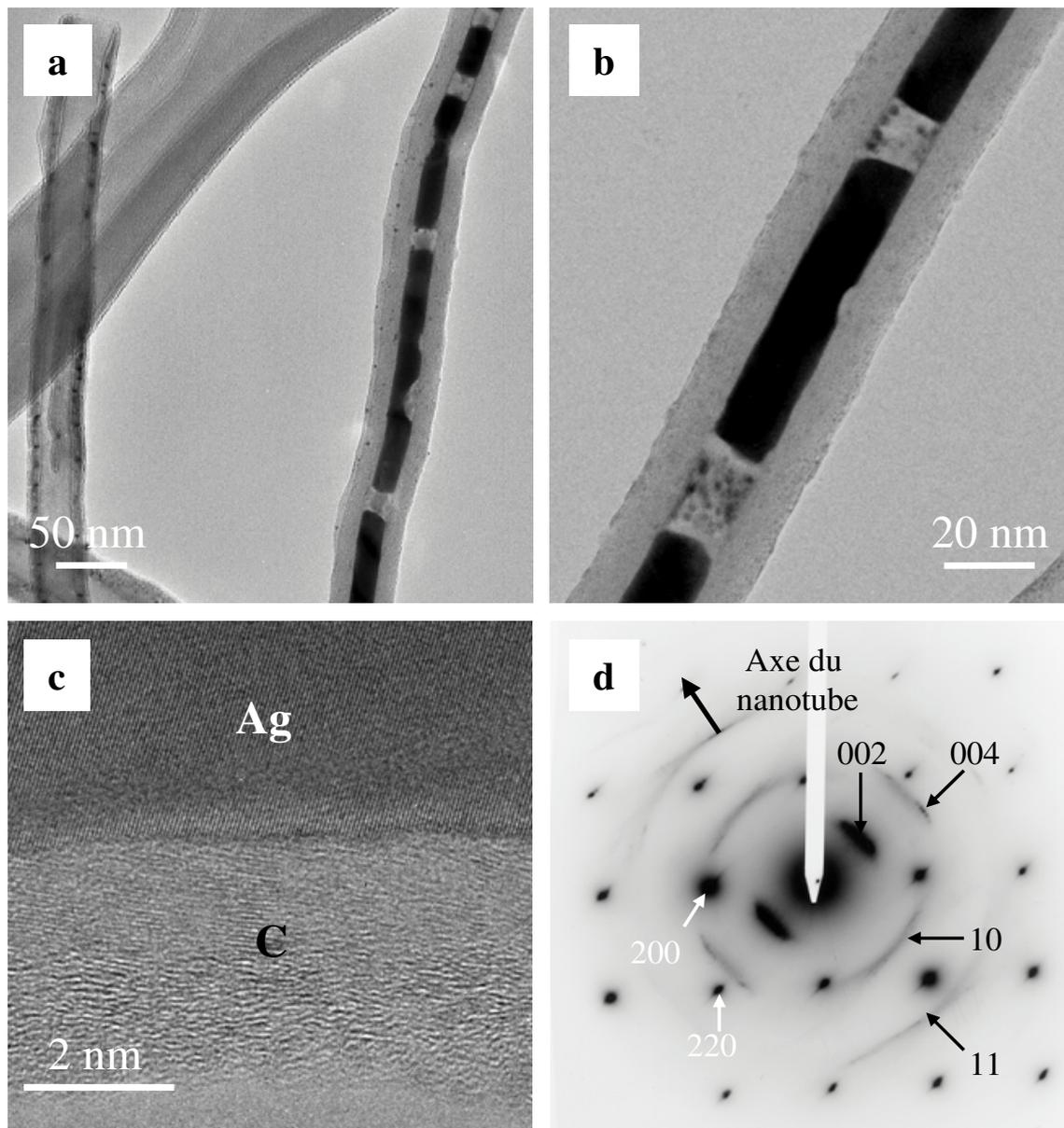


FIG. 2.12 – Clichés TEM de MWNTs remplis en solution avec  $\text{AgNO}_3$  et réduits ultérieurement en Ag par recuit thermique. Seule une fraction des MWNTs est remplie par une série de particules de longueurs variables (a,b) ou par des fils continus dont la longueur peut atteindre au maximum quelques microns. Le remplissage apparaît le plus souvent sous la forme de monocristaux de Ag (c) de structure cubique face centrée, identique à la structure cristalline du métal massif. La qualité cristalline du remplissage apparaît clairement sur le cliché de diffraction électronique en (d) où l'on peut identifier les plans (200) et (220) d'un monocristal de Ag. Sur ce cliché, on observe également des taches et lignes caractéristiques de la diffraction des graphènes qui composent le MWNT.

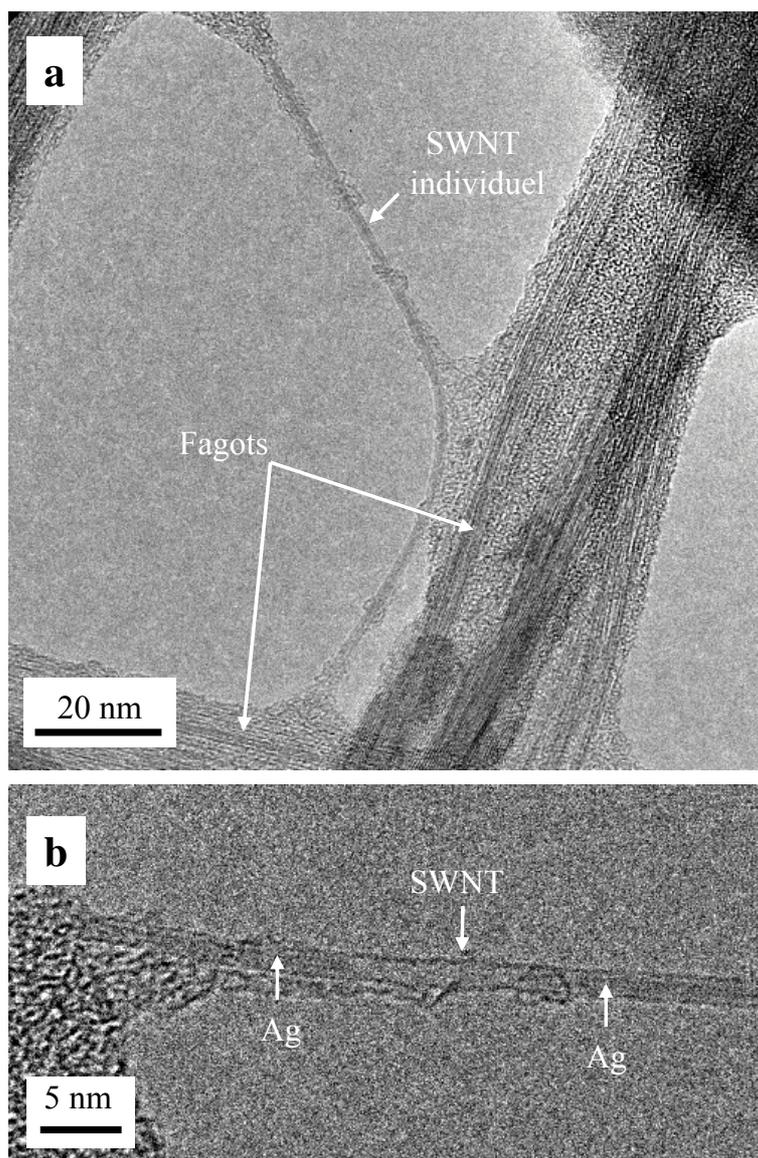


FIG. 2.13 – (a,b) Clichés TEM en champ clair de SWNTs remplis avec Ag. La procédure de remplissage était analogue à celle utilisée pour les MWNTs présentés sur la figure 2.12. Le remplissage est partiel et se présente sous la forme de fils, dont la longueur maximale peut atteindre 100 à 200 nm (a) ou de segments plus courts (b). Les taux de remplissage estimés par les observations TEM sont d'environ 50-60%.

### Remplissage par un composé fondu

Nous présentons maintenant dans cette section quelques observations de nanotubes remplis par capillarité, obtenus en mettant en contact direct les nanotubes ouverts avec le matériau à encapsuler à l'état fondu. Les matériaux utilisés ainsi que les conditions de synthèse sont détaillés dans la section 2.4. C'est la méthode que nous avons le plus utilisée car elle a permis d'encapsuler un plus grand nombre de composés et d'éléments que la condensation capillaire et le remplissage en solution. La figure 2.14 présente des observa-

tions de MWNTs remplis au préalable à l'état fondu avec  $HoCl_3$  et réduit ultérieurement en  $Ho$  métallique sous atmosphère d'hydrogène. Comme pour le remplissage des MWNTs en solution (Fig. 2.12), on observe que le remplissage est partiel et peut atteindre une longueur maximale de quelques  $\mu m$ . Il apparaît sous la forme de particules ou de  $Ho$ .

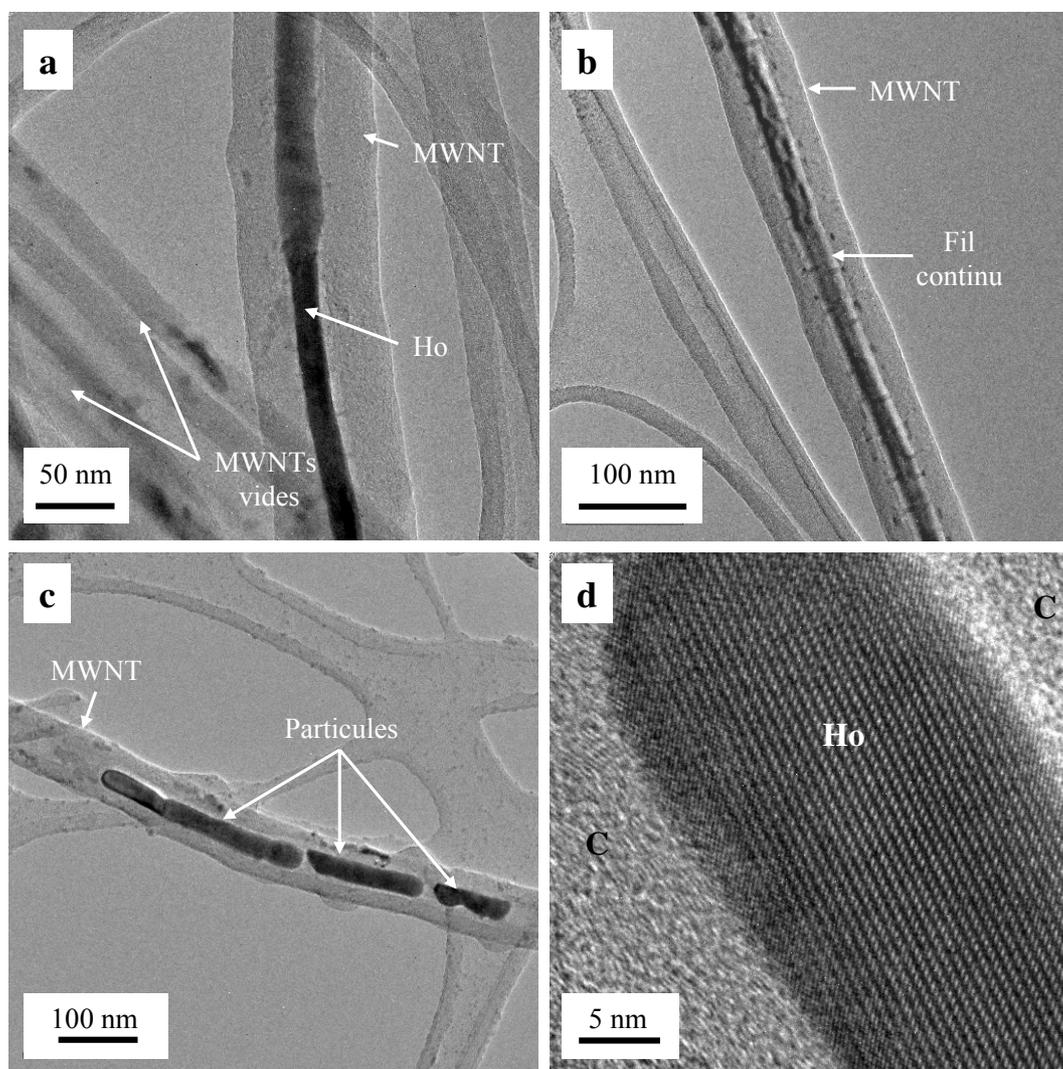


FIG. 2.14 – Clichés TEM de MWNTs remplis de  $Ho$ . Les nanotubes étaient initialement remplis de  $HoCl_3$  par capillarité à l'état fondu, réduit ultérieurement en  $Ho$  sous  $H_2$ . La morphologie du remplissage ainsi que les taux de remplissage sont assez comparables à ceux obtenus pour le remplissage de  $Ag$  (Fig. 2.12). Le remplissage est partiel (a) et se présente sous la forme de fils continus (a,b) de longueurs variables (quelques 100 nm jusqu'à quelques  $\mu m$ ) ou de chaînes de particules plus courtes (c). Le remplissage semble être le plus souvent monocristallin (d) et de structure apparemment identique à celle du matériau massif.

Des exemples de SWNTs remplis de la même manière que les MWNTs avec  $Ho$  sont également reportés sur les figures 2.15.a,b. Les taux de remplissage semblent toujours plus importants pour les SWNTs ( $\approx 50\%$ ) que pour les MWNTs ( $\approx 20\%$ ). Sur les figures 2.15.c,d, on peut également voir un autre exemple de SWNTs remplis par la même méthode avec

$GdCl_3$ , qui n'a pas été réduit ultérieurement en  $Gd$  sous atmosphère d'hydrogène. Le remplissage des SWNTs est toujours partiel et peut se présenter sous la forme de fils continus de longueur maximale inférieure à 150-200 nm (Fig. 2.15.b,c), par des particules isolées ou par une suite discrète, et parfois périodique, de particules courtes (quelques dizaines de nm de long) alignées les unes à la suite des autres dans la cavité interne des SWNTs (Fig. 2.15.d). Le remplissage des SWNTs avec  $GdCl_3$  conduit à des taux de remplissage relativement importants, de l'ordre de 60-70% et analogues à ceux obtenus pour le remplissage des SWNTs avec  $HoCl_3$  avant réduction chimique en  $Ho$ . Nous avons également observé que cette technique de remplissage conduit toujours à des résidus à l'extérieur des nanotubes. Même lorsque l'échantillon obtenu après remplissage est rincé plusieurs fois avec un liquide dans lequel le composé à encapsuler est soluble, il reste systématiquement un excès de matériau non encapsulé en dehors des nanotubes. Ces résidus peuvent contaminer la surface des nanotubes, comme on peut l'observer sur la figure 2.15.a où des particules de  $Ho$ , probablement oxydées en partie par contact à l'air, reposent sur la surface extérieure des nanotubes. D'autres images TEM de SWNTs remplis avec  $HoCl_3$  sont reportées dans l'annexe A. Ces SWNTs sont analogues à l'échantillon de SWNTs remplis de  $Ho$  présenté sur les figures 2.15.a,b sauf que pour l'échantillon de chlorure, les nanotubes n'ont pas subi de réduction ultérieure sous atmosphère de  $H_2$ . Il a également été observé que l'étape de réduction du  $HoCl_3$  en  $Ho$  conduit à une diminution du taux de remplissage du fait de la perte de matière engendrée par le processus de réduction sous hydrogène. Ces observations ont également été confirmées pour la réduction de  $GdCl_3$  en  $Gd$ . Les clichés TEM obtenus sur des SWNTs remplis de  $HoCl_3$ , présentés sur la figure A.1, ont été réalisés dans le microscope Tecnai 200 kV FEG muni d'un correcteur d'aberration sphérique qui permet d'imager les nanotubes remplis avec une résolution suffisante pour identifier la structure cristallographique du remplissage. Sur ces observations, le remplissage de  $HoCl_3$  à l'intérieur des SWNTs semble en général bien cristallisé sur toute sa longueur. Le principal problème rencontré lors de ces observations était la grande sensibilité des nanotubes remplis sous l'irradiation du faisceau électronique. C'est principalement pour cette raison que l'étude de la structure des composés encapsulés dans les SWNTs n'a pas été poursuivie dans ce travail.

Les autres expériences réalisées avec  $Se$ ,  $I_2$ ,  $CoI_2$  et  $PbI_2$  ont également permis de remplir les MWNTs et les SWNTs avec des taux de remplissage comparables à ceux observés pour  $GdCl_3$  et  $HoCl_3$ . Par contre, toutes les tentatives de remplissage avec  $CoCl_2$  n'ont jamais abouti au remplissage des MWNTs et des SWNTs.

Après avoir exploré dans un premier temps différentes voies de synthèse permettant le remplissage des nanotubes de carbone avec un grand nombre de composés, nous nous sommes ensuite plus particulièrement focalisés sur l'étude des SWNTs remplis de  $Co$ . En effet, du fait des propriétés ferromagnétiques remarquables de ce métal, l'étude des SWNTs remplis de  $Co$  nous a semblé particulièrement attrayante. Nous avons également observé ces nanotubes au TEM et réalisé une étude de perte d'énergie d'électrons par spectroscopie

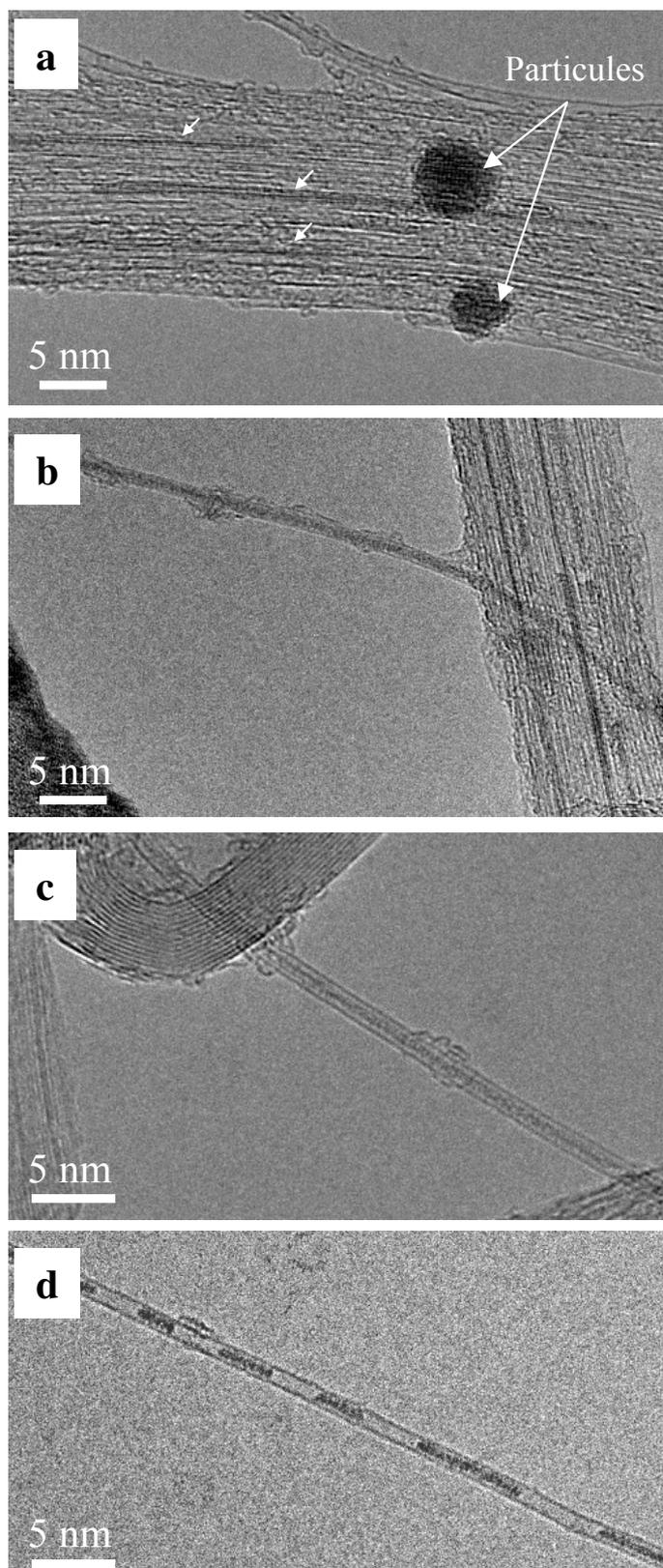


FIG. 2.15 – Clichés TEM représentant des SWNTs remplis avec Ho (a,b) et  $GdCl_3$  (c,d). Comme pour les observations présentées précédemment, on observe que ces matériaux peuvent remplir la cavité interne de SWNTs, à l'état individuel ou en fagots. Le remplissage est partiel et se présente sous la forme de fils continus d'une longueur maximale allant de 100 à 200 nm ou sous la forme de chaînes discontinues de segments plus courts.

électronique EELS, afin de mettre en évidence la réduction du  $CoI_2$  en  $Co$  sous  $H_2$  dans les SWNTs remplis.

## 2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les expériences réalisées pour remplir des MWNTs et des SWNTs par différents matériaux. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés, dans cette étude, à des méthodes de remplissage, dites *ex situ*, dans lesquelles le remplissage des nanotubes et leur synthèse sont effectués suivant deux étapes distinctes. Nous avons choisi cette approche car c'est la méthode la mieux adaptée pour remplir les SWNTs. Dans les expériences effectuées, les nanotubes préalablement ouverts étaient mis en contact avec le matériau à encapsuler en phase vapeur (condensation capillaire) ou en phase liquide (en solution ou à l'état fondu). La phase vapeur était limitée à des composés de faibles points de vaporisation et a permis de remplir les MWNTs et les SWNTs essentiellement par des semi-métaux ( $Se$ ,  $Te$ ,  $I_2$ ). Les taux d'encapsulation, évalués par des observations TEM à faible grandissement, étaient relativement importants, en particulier dans le cas du  $Se$ . Néanmoins, dans toutes les expériences réalisées, le remplissage était toujours partiel. Les méthodes de remplissage à l'état liquide ont permis d'encapsuler d'autres composés sous la forme de sels métalliques ayant de faibles tensions de surface à l'état liquide et pouvant entrer dans la cavité interne des nanotubes par capillarité. Ces sels métalliques pouvaient ensuite être réduits ultérieurement en métaux purs, sous atmosphère de  $H_2$  ou par recuit thermique. Nous avons ainsi rempli des MWNTs et des SWNTs avec un métal noble ( $Ag$ ), des terres rares magnétiques ( $Ho$ ,  $Gd$ ) et un métal de transition ferromagnétique ( $Co$ ). Par la suite, nous nous sommes intéressés en particulier aux nanotubes remplis de  $Co$ . Nous avons tout d'abord effectué des mesures macroscopiques par magnétométrie classique SQUID pour révéler le caractère magnétique du  $Co$  encapsulé dans les nanotubes. Cependant, du fait de la présence initiale d'impuretés magnétiques (Ni) provenant de la synthèse des nanotubes vides de départ ainsi que de particules de cobalt oxydées situées à l'extérieur des nanotubes, qui contribuent également au signal magnétique mesuré, l'interprétation de ces mesures magnétiques est très délicate et c'est pour cette raison qu'elles ne seront pas présentées dans ce manuscrit. L'étude des SWNTs remplis de  $Co$  a, par la suite, été poursuivie par des mesures de transport électronique. Cette étude a été rendue possible par le développement de techniques de lithographie permettant de connecter des SWNTs individuels ou en fagots à des électrodes métalliques de contact. Les techniques de fabrication utilisées sont présentées dans le chapitre 3. Les principaux résultats des mesures de transport électronique réalisées à très basses températures sur des SWNTs remplis de  $Co$  sont reportés dans le chapitre 4.



# Connexion électrique des nanotubes de carbone

## 3.1 Introduction

Afin d'étudier les propriétés de transport électronique d'un nanotube de carbone isolé, celui-ci doit être connecté électriquement à un environnement de mesure extérieur. Du fait de la taille nanométrique des nanotubes de carbone, l'obtention d'un bon contact électrique sur un nanotube est un challenge expérimental et nécessite d'utiliser un ensemble de techniques de fabrication adaptées. Ce chapitre est dédié à la description de ces techniques de fabrication dans l'objectif de réaliser les dispositifs schématisés sur la figure 3.1. Le principe de fabrication consiste à déposer deux contacts électriques source et drain directement au dessus du nanotube. Les dispositifs sont également munis d'une troisième électrode de grille couplée capacitivement avec le nanotube et permettant de changer le potentiel électrostatique au niveau du nanotube. Cette configuration est celle d'un transistor permettant de contrôler l'amplitude du courant électrique circulant à travers le nanotube entre la source et le drain grâce à l'application d'une tension sur l'électrode de grille. Dans la configuration la plus utilisée, schématisée sur la figure 3.1.a, la grille électrostatique est constituée par le substrat sur lequel est déposé le nanotube. La grille est composée d'une couche de  $SiO_2$  sur laquelle repose le nanotube connecté et d'un substrat de silicium fortement dopé situé en dessous de la couche isolante. Le nanotube connecté sur la surface peut être caractérisé par microscopie à force atomique (AFM) ou par microscopie électronique à balayage (SEM). Ces techniques de caractérisation donnent essentiellement des informations sur le diamètre, la longueur du nanotube connecté et son état de surface (propreté, fonctionnalisation de surface, ...). Néanmoins, elles ne donnent aucun renseignement sur la structure du nanotube reposant sur la surface et ne permettent pas d'identifier la présence éventuelle d'un remplissage à l'intérieur des nanotubes, en particulier pour les nanotubes de petits diamètres (SWNTs). Le substrat n'étant pas transparent aux électrons, le nanotube connecté ne peut pas être inspecté en microscopie électronique en transmission (TEM). C'est pour cela que nous avons développé un autre type de substrat compatible

avec l'observation TEM (Fig. 3.1.b). Le nanotube est connecté sur une fenêtre transparente aux électrons, obtenue en gravant localement le substrat de silicium sous le nanotube connecté. Cette configuration permet ainsi de corréler la mesure de transport électronique avec l'observation en microscopie sur le même nanotube. Dans ce cas, nous avons utilisé un autre type de grille électrostatique, une grille latérale (non représentée sur la figure 3.1.b), constituée d'une électrode métallique située à proximité du nanotube, dans le même plan que les contacts électriques.

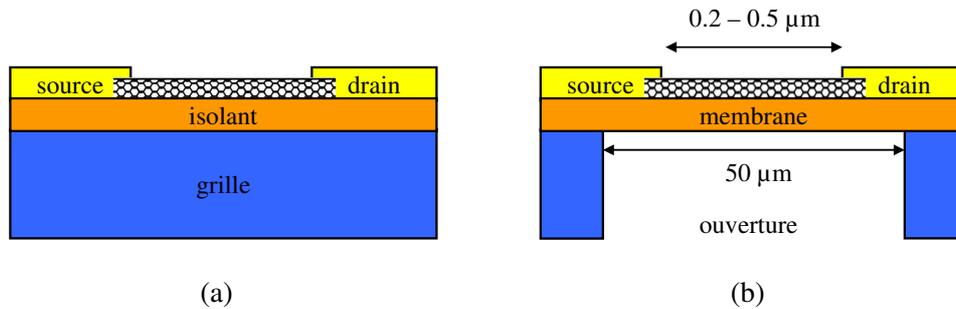


FIG. 3.1 – Schémas d'un nanotube de carbone connecté en configuration transistor à deux électrodes métalliques source et drain. (a) Le nanotube est déposé sur un substrat isolant en surface utilisé comme grille électrostatique en face arrière. (b) Le nanotube est connecté sur une membrane amorphe compatible avec l'observation TEM. Ce dispositif permet de corréler la mesure des propriétés électroniques et l'observation TEM sur le même nanotube. Une électrode métallique fabriquée à proximité du nanotube est utilisée comme grille électrostatique latérale.

Pour fabriquer les dispositifs représentés sur la figure 3.1, les nanotubes sont tout d'abord mis en solution puis déposés sur une surface (section 3.2). La grille électrostatique ainsi que les contacts électriques sont ensuite réalisés par les techniques de lithographie et de dépôts décrites dans la section 3.3. La fabrication du dispositif compatible avec l'observation TEM est plus particulièrement détaillée dans la partie 3.4.

## 3.2 Dépôt des nanotubes de carbone

Avant de pouvoir connecter les nanotubes à des électrodes métalliques, il est nécessaire de les isoler au préalable à l'échelle individuelle sur une surface. Cette section décrit les techniques employées pour le dépôt de SWNTs (Single Walled carbon NanoTubes) et de MWNTs (Multi Walled carbon NanoTubes) individuels. Les différents types de nanotubes utilisés (section 3.2.1) sont tout d'abord dispersés dans une solution stable (section 3.2.2), puis déposés sur une surface propre sous la forme de micro-gouttes (section 3.2.3) ou par une technique de peignage (section 3.2.4). Le peignage a été la technique la plus utilisée car elle permet un meilleur contrôle de la densité et de l'alignement des nanotubes sur la surface.

### 3.2.1 Les nanotubes utilisés

Différents types de nanotubes de carbone ont été connectés. Les expériences ont été réalisées sur des SWNTs et des MWNTs vides et remplis.

#### SWNTs

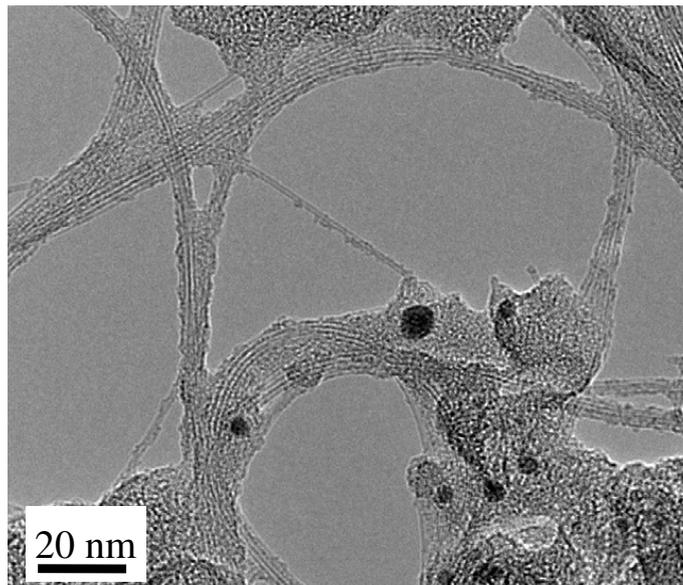


FIG. 3.2 – Image TEM à faible grandissement de SWNTs synthétisés par ablation laser avec un catalyseur Ni/Y à l'université de Rice. On peut distinguer parmi les nanotubes de carbone des particules de catalyseur ainsi que des résidus carbonés provenant de la synthèse.

Les mesures présentées dans ce travail de thèse sont pour la plupart réalisées sur des SWNTs.

Les SWNTs vides utilisés pour l'étude de la supraconductivité induite et du SQUID (chapitre 5) ont été obtenus par ablation laser à l'université de Rice [94] avec un catalyseur Ni/Y. Nous avons utilisé les nanotubes bruts de synthèse et aussi des nanotubes purifiés à l'acide chlorydrique concentré [34, 254, 41]. La figure 3.2 présente un cliché TEM de ces

nanotubes. Les SWNTs ont un diamètre moyen de 1.2 nm et des longueurs de quelques  $\mu\text{m}$ . L'échantillon est également composé de nanoparticules de catalyseur et de divers résidus de synthèse (carbone amorphe, ...).

Parmi les nanotubes remplis présentés dans le chapitre 2, nous nous sommes particulièrement intéressés aux nanotubes remplis de Co. Les nanotubes vides avant remplissage (Nanocarblab) ont aussi été étudiés par comparaison. L'étude de ces nanotubes est reportée dans le chapitre 4. D'autres nanotubes remplis avec Ti par L. Grigorian (?) ainsi que des nanotubes remplis avec Ho ont également été mesurés. Les résultats de ces dernières mesures ne sont pas présentés dans ce manuscrit.

### MWNTs

Des MWNTs synthétisés par arc électrique à l'Ecole Polytechnique de Lausanne (L.Forro, EPFL) [20] ont aussi été étudiés. Ces nanotubes sont de texture concentrique et ont de bonnes qualités cristallographiques. Les longueurs de ces MWNTs sont typiquement comprises entre 1 et 3  $\mu\text{m}$  et des diamètres allant de 5 à 50 nm. Des MWNTs synthétisés et remplis de Fe par CVD [213, 289] (Fig. 2.2) ont également été connectés et mesurés.

### 3.2.2 Dispersion des nanotubes

Les nanotubes de carbone se présentent initialement sous la forme d'une poudre de couleur noire contenant les nanotubes avec des résidus de synthèse (carbone amorphe, particules de catalyseur, impuretés, ...). Il est nécessaire de disperser cette poudre en solution afin d'isoler des nanotubes individuels pour les connecter ensuite à des électrodes métalliques. La mise en solution des nanotubes s'effectue en agitant la poudre de départ dans un liquide dispersant à l'aide d'ultrasons. Les ultrasons dispersent les fagots de SWNTs dans le liquide en les cassant en fagots plus petits et en tubes individuels. Cependant, ils peuvent créer des défauts sur les parois des nanotubes et réduire leur longueur. Il est donc important de réduire la puissance et le temps des ultrasons au minimum nécessaire. Dans le cas des SWNTs, les dispersions les plus stables ont été obtenues en utilisant une solution aqueuse contenant 1 % en masse de sodium dodecyl sulfate (SDS). Les molécules de SDS s'adsorbent sur la surface extérieure des SWNTs et s'arrangent en micelles dans la phase aqueuse [199]. Les molécules de surfactant entourent la surface extérieure des nanotubes et les empêchent de se ré-agglomérer dans l'eau par répulsion électrostatique. Après agitation aux ultrasons, on obtient une solution homogène de couleur plus ou moins foncée suivant la concentration en nanotubes. La solution décante petit à petit avec le temps. Une partie des nanotubes et des résidus de synthèse tombe au fond de la solution. La partie supérieure, conservée ensuite pour le dépôt, contient des nanotubes individuels et essentiellement des fagots dont le diamètre varie de 2 nm jusqu'à environ 8 à 10 nm au maximum. La stabilité de la solution peut atteindre aisément plusieurs mois et dépend de la nature des nanotubes utilisés. Nous avons également essayé de disperser des MWNTs en solution aqueuse de surfactant mais les résultats n'étaient pas très concluants. Les MWNTs ne se dispersent pas dans la solution, ils s'aggrègent et tombent au fond du liquide.

Les nanotubes ont également été dispersés dans différents solvants. Le solvant le plus efficace que nous avons utilisé est le 1,2 dichloroéthane (DCE) [140]. Ce solvant permet de disperser des MWNTs et aussi des SWNTs en tubes individuels ou en petits fagots mais en général la solution est moins stable dans le temps que la solution aqueuse de surfactant. L'emploi de ce solvant est intéressant pour éviter l'utilisation du SDS qui doit être rincé de la surface des nanotubes ultérieurement [309].

### 3.2.3 Dépôt d'une micro-goutte de dispersion

Les surfaces utilisées pour le dépôt sont constituées de wafers de silicium recouverts d'une couche de  $SiO_2$ . La fabrication des substrats est détaillée dans la section 3.3.1.

La méthode la plus simple pour déposer les nanotubes sur la surface est le dépôt par une goutte. Les nanotubes sont mis en suspension dans le DCE et après agitation aux ultrasons, une partie du liquide est prélevée et déposée sur l'ensemble du substrat. La goutte de liquide s'évapore partiellement et est ensuite rincée à l'isopropanol (IPA) ou à l'éthanol et séchée sous un flux d'azote. Les nanotubes se déposent et s'adsorbent sur la surface par des forces de van der Waals. Une fois sur la surface, l'adhésion des nanotubes sur la silice est forte et il est très difficile de les enlever. Nous n'avons pas trouvé de traitement chimique pour enlever les nanotubes de la surface sauf en gravant la surface à l'acide fluorhydrique (HF) ou en exposant le substrat au plasma à oxygène.

Afin de mieux localiser le dépôt à un endroit spécifique du substrat, nous avons également développé une technique utilisant un capillaire dont l'ouverture à l'extrémité peut atteindre une dizaine de  $\mu m$ . La position du capillaire est contrôlée précisément à l'aide d'un micromanipulateur avec une précision de déplacement de l'ordre du micromètre. Les nanotubes en suspension sont aspirés dans le capillaire à l'aide d'un micro-injecteur et déposés localement sur la surface sous la forme de gouttes de quelques dizaines de  $\mu m$  de diamètre. La localisation du dépôt permet d'éviter en particulier des court-circuits entre des électrodes métalliques à cause de fagots de nanotubes non désirés. La distribution des nanotubes sur la surface est ensuite imagée au microscope à force atomique (AFM). L'AFM donne une information topographique de la surface et permet de localiser la position et d'estimer le diamètre des nanotubes. Il est utilisé en mode non contact pour éviter que la pointe ne torde ou n'arrache mécaniquement les nanotubes. L'appareil utilisé est un AFM commercial de type Dimension 3000 (Veeco). La figure 3.3 présente des images de nanotubes déposés par des gouttes de SWNTs (Nanocarblab) (a) et de MWNTs (EPFL) (b) dispersés au préalable dans le DCE. Les SWNTs se présentent essentiellement sous la forme de fagots de diamètres et de longueurs variables (a). On observe aussi, plus rarement, des SWNTs individuels isolés. Les MWNTs se présentent sous la forme de nanotubes isolés d'une dizaine de nanomètres de diamètre (b). Des particules de catalyseur provenant de la synthèse sont également visibles sur les deux images de la figure 3.3.

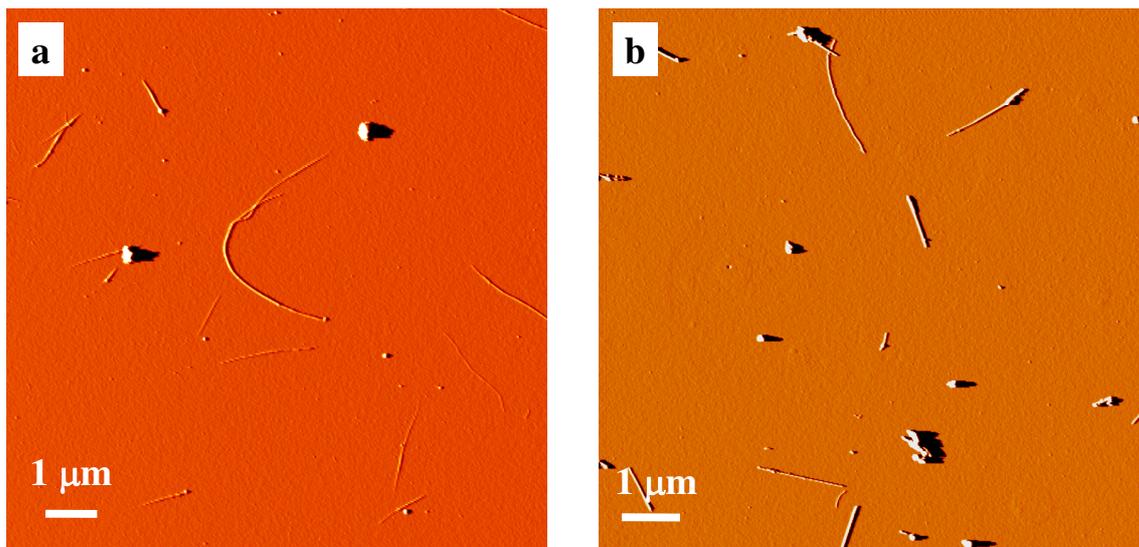


FIG. 3.3 – Images AFM (mode « tapping ») en contraste d'amplitude de SWNTs (Nanocarblab) (a) et de MWNTs (EPFL) déposés par une goutte sur un substrat de  $\text{SiO}_2$ . La position et l'orientation des nanotubes déposés par cette technique sont aléatoires.

### 3.2.4 Peignage

Le dépôt par une goutte permet d'isoler des nanotubes individuels mais ne permet pas de contrôler la densité et l'orientation des nanotubes sur la surface. Les nanotubes de la figure 3.3 sont disposés de manière aléatoire. Afin de mieux contrôler la densité et l'orientation des nanotubes sur le substrat, nous avons utilisé une technique de peignage [77], [202]. Ce procédé combine l'utilisation d'un traitement de chimie de surface et d'un peignage permettant d'orienter les nanotubes suivant une direction privilégiée. Le principe de la technique est représenté sur la figure 3.4. Après nettoyage au plasma oxygène et à l'ozone, la surface de silice est fonctionnalisée chimiquement en phase vapeur par un silane. Nous avons utilisé le 3-aminopropyltriéthoxysilane. La fonctionnalisation conduit à une surface recouverte d'une monocouche de silane munie de terminaisons  $-\text{NH}_2$ . Dans les conditions de pH utilisées, l'amine est sous forme acide  $\text{NH}_3^+$  conduisant à une attraction électrostatique avec les SWNTs recouverts de SDS. Le substrat est ensuite totalement immergé dans la dispersion de nanotubes. Des nanotubes en suspension s'adsorbent sur la surface fonctionnalisée et au bout de quelques minutes, le substrat est retiré du liquide à une vitesse constante de  $200 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . La ligne de contact à l'interface entre les phases liquide, solide et gazeuse exerce une force capillaire locale sur le nanotube, perpendiculaire au front du liquide. Après le déplacement du ménisque, les nanotubes restent sur la surface et s'alignent perpendiculairement à la ligne de contact. Le contrôle de l'interaction entre les nanotubes et la surface est un point crucial pour réussir un bon alignement des nanotubes. Après le retrait du substrat, celui-ci était rincé à l'eau désionisée et séché immédiatement sous un flux d'azote. Le nettoyage à l'eau est important pour rincer le surfactant en excès de la surface du substrat et des nanotubes déposés. La figure 3.5 montre une image AFM

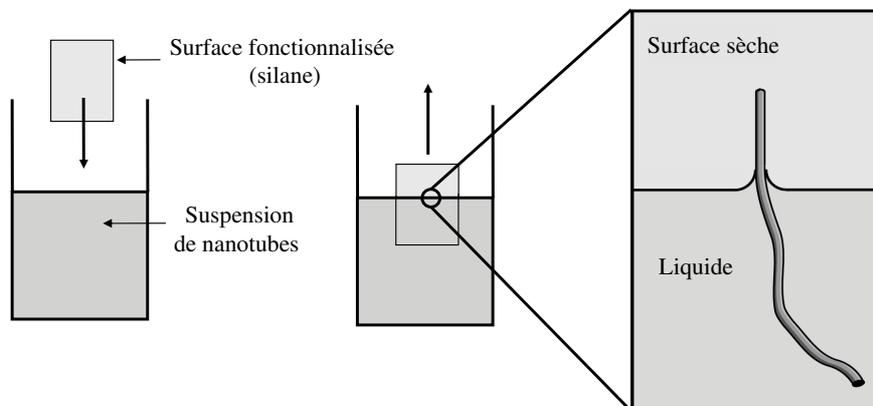


FIG. 3.4 – Principe du dépôt par peignage [77]. La surface est immergée dans la solution de nanotubes pendant quelques minutes et ensuite retirée à l'aide d'un moteur à vitesse constante. Les nanotubes subissent une force de capillarité au niveau du ménisque qui tend à les orienter perpendiculairement au front du liquide.

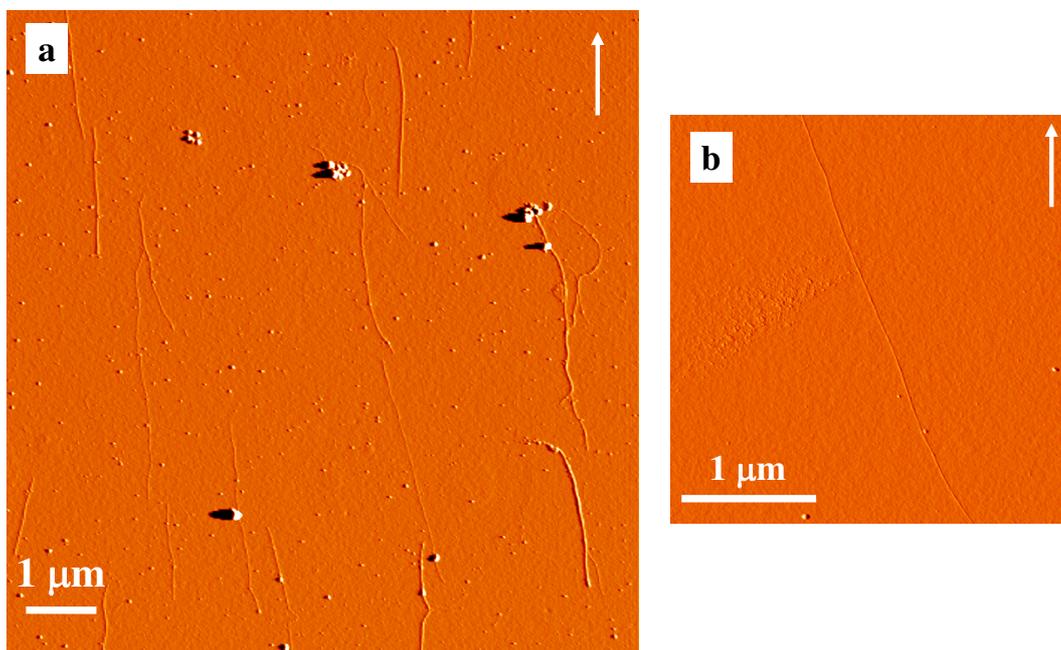


FIG. 3.5 – Images AFM en contraste d'amplitude de SWNTs (Rice) déposés par peignage. La flèche blanche indique la direction de retrait de l'échantillon de la suspension de nanotubes. Les nanotubes s'orientent préférentiellement selon la direction de la flèche (a). Un SWNT individuel d'environ 1.2 nm de diamètre et de quelques  $\mu\text{m}$  de long est représenté en (b).

de nanotubes déposés par cette technique. Les nanotubes s'alignent de préférence suivant la direction de retrait de l'échantillon. La densité des nanotubes sur la surface dépend de la concentration de la solution en nanotubes et du temps pendant lequel le substrat est immergé. Le peignage est également possible en dispersant les nanotubes dans le DCE mais la dispersion est en général moins bonne que lorsque les nanotubes sont dispersés avec le surfactant. Il est ainsi plus difficile d'isoler des nanotubes individuels.

Les substrats silanisés sont en réalité structurés au préalable d'un ensemble d'électrodes métalliques définies par lithographie optique (section 3.3.2). La présence des électrodes peut, en certains endroits, perturber le front du liquide lors du retrait de l'échantillon. Le liquide peut s'accrocher à des électrodes et en se décrochant, il entraîne une orientation de peignage différente de la direction de retrait. Les nanotubes s'alignent entre eux mais s'orientent suivant une autre direction.

Dans cette étude, nous avons fonctionnalisé l'ensemble de la surface, ce qui conduit à un dépôt de nanotubes partout sur le substrat. Cela peut entraîner des court-circuits entre des électrodes métalliques, causés par des nanotubes joignant deux électrodes adjacentes. Il serait possible de mieux localiser le peignage en utilisant la même technique mais en ne fonctionnalisant la surface qu'en certains emplacements définis à l'aide d'un masque de résine fabriqué par lithographie optique [303, 40, 170].

### 3.3 Techniques de lithographie

Cette section détaille les techniques de lithographie développées pour relier des nanotubes de carbone isolés à des électrodes métalliques. Deux étapes de lithographie ont été utilisées. Une première étape de lithographie optique permet de définir un grand nombre de motifs constitués de plots et d'électrodes métalliques en Au sur lesquels une seconde étape de lithographie électronique est alignée pour définir des contacts électriques au-dessus des nanotubes déposés au préalable.

#### 3.3.1 Préparation du substrat

Les substrats utilisés pour le dépôt et le contactage des nanotubes sont des wafers de silicium recouverts de  $SiO_2$ . La taille des wafers est de 4 pouces de diamètre. Le silicium est utilisé comme une grille électrostatique. Nous avons utilisé un silicium fortement dopé (dégénéré) de type n qui reste conducteur à très basses températures. La résistivité du wafer est typiquement inférieure à  $0.005 \Omega.cm$ . L'oxydation thermique du wafer recouvre entièrement le substrat de silicium sur les deux faces d'une couche de  $SiO_2$ . Une des faces est utilisée pour déposer les nanotubes et fabriquer les électrodes métalliques. L'autre face est nettoyée par une solution tamponnée d'acide fluorhydrique (BHF) pour enlever la couche d'oxyde. Cette face est ensuite métallisée d'une bicouche métallique de 50 nm de Cr recouverte de 200 nm de Au déposée directement sur le silicium pour établir un contact électrique avec la grille. Nous avons principalement utilisé des couches d'oxyde de 300 nm d'épaisseur mais des couches plus fines ont également été réalisées pour augmenter le couplage capacitif de la grille. L'annexe B.1 détaille la fabrication de grilles électrostatiques dont la couche de  $SiO_2$  peut aller jusqu'à 30 nm d'épaisseur.

#### 3.3.2 Lithographie optique

Après la fabrication de l'oxyde de grille, une étape de lithographie optique suivie d'un lift-off [225] définit des électrodes métalliques selon le motif de la figure 3.6. Ce motif se compose d'un ensemble de huit électrodes reliées à des plots métalliques. Les pistes convergent vers une région centrale de  $30 \mu m$  de côté où les nanotubes seront ensuite connectés par lithographie électronique. La largeur des électrodes à leur extrémité est d'environ  $3 \mu m$  de côté. Les électrodes sont fabriquées en déposant 50 nm de Au sur une couche d'accroche de 10 nm de Ti ou de Cr. Les plots métalliques sont utilisés pour connecter l'échantillon à un environnement de mesure par micro-soudure aux ultrasons. Les plots de contacts sont surépaisis de 300 nm de Au par une seconde étape de lithographie optique (figure 3.6). La surépaisseur des plots rend la micro-soudure plus aisée et limite les risques de perçage de la grille électrostatique pendant la soudure. La lithographie optique est réalisée sur la surface entière d'un wafer de 4 pouces de diamètre et permet de fabriquer simultanément plusieurs milliers de motifs d'électrodes. Le wafer est ensuite découpé par une scie diamant en substrats rectangulaires de 3 mm par 4 mm de côtés. Les échantillons se composent de neuf motifs d'électrodes analogues à celui de la figure 3.6. La surface

des échantillons est ensuite nettoyée au plasma à oxygène pour le dépôt des nanotubes (section 3.2). Les échantillons sont également munis de croix et de carrés métalliques pour l'alignement de la lithographie électronique sur la zone centrale (section 3.3.3).

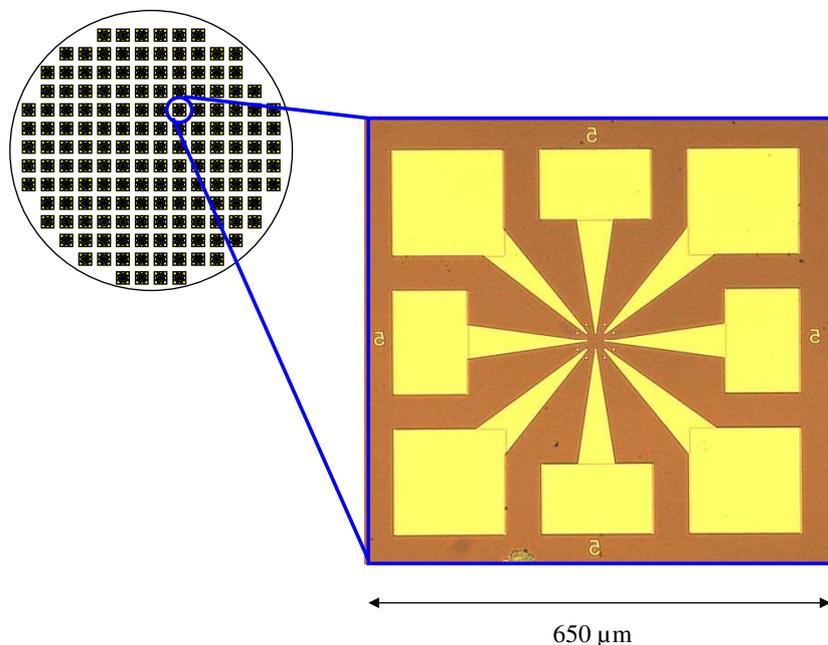


FIG. 3.6 – Image optique du motif d'électrodes métalliques réalisé par lithographie optique. Il se compose de huit plots de contacts reliés à des électrodes métalliques convergeant vers une zone centrale d'une surface d'environ  $30\ \mu\text{m} \times 30\ \mu\text{m}$ . Les carrés métalliques de  $3\ \mu\text{m}$  de côté, autour de cette zone, sont les marques d'alignement pour la lithographie électronique. Plusieurs milliers de ces motifs sont fabriqués simultanément sur un wafer de silicium de 4 pouces de diamètre.

### 3.3.3 Lithographie électronique

Après dépôt (Fig. 3.7.a), les nanotubes de carbone isolés sont localisés et repérés précisément par AFM. Leurs positions sont mesurées par rapport aux repères et aux électrodes métalliques fabriquées au préalable par lithographie optique. Seuls les portions de nanotubes les plus rectilignes et les plus propres sont sélectionnées pour le contactage. On étale ensuite sur le substrat de la résine PMMA (Polyméthylmétacrylate) par rotation (« spin coating »). L'épaisseur de la couche de résine est d'environ 160 nm et aucun recuit n'est effectué après l'enduction. L'adhésion des nanotubes de carbone sur la surface (par interaction coulombienne ou par des forces de Van der Waals) est suffisamment forte pour empêcher les nanotubes d'être emportés avec l'excès de résine pendant l'enduction (Fig. 3.7.b).

La résine est ensuite insolée (Fig. 3.7.c) en balayant un faisceau d'électrons focalisés suivant un motif prédéfini pour chaque nanotube. Ce motif relie le nanotube aux électrodes

fabriquées au préalable par lithographie optique [223]. Il est nécessaire d'aligner l'insolation par rapport à la position des nanotubes localisés par AFM. Les marques d'alignement sont des carrés d'environ  $3 \mu\text{m}$  de côtés, placés tout autour de la région à insoler. La procédure d'alignement consiste à repérer la position de deux marques opposées, placées de part et d'autre de la zone d'insolation. L'alignement est manuel et permet d'obtenir une précision comprise, suivant les échantillons, entre 50 et 300 nm. Cette précision est suffisante pour aligner systématiquement les électrodes sur un nanotube. Au début de la thèse, l'insolation était réalisée dans un microscope Philips FEG STEM (Scanning Transmission Electron Microscope) CM20 à une tension d'accélération de 200 kV. Ce microscope électronique en transmission, pas destiné initialement à la lithographie électronique, a été équipé d'un module de pilotage et d'escamotage du faisceau d'électrons ainsi que d'un module de contrôle de déplacement de l'échantillon. Ce système a été remplacé par la suite par un masqueur électronique RAITH 150 qui présente un meilleur confort d'utilisation. Ce microscope fonctionne à une tension d'accélération de 20 kV avec des courants typiques de 100 pA. Dans ce travail, la taille du champ d'insolation était de  $160 \times 160 \mu\text{m}^2$  pour une dose de  $350 \mu\text{C.cm}^{-2}$ .

L'irradiation de la résine par les électrons du faisceau provoque une scission des chaînes de polymère en fragments plus petits et plus solubles dans un solvant donné. Les petites chaînes sont dissoutes par un mélange (1 :3) de méthyl-isobutyl-ketone (MIBK) et d'isopropanol (IPA). Le temps de révélation est d'environ 45 secondes à  $20^\circ\text{C}$ . L'arrêt de la révélation se fait par rinçage à l'IPA. La résine est en général sur-révlée afin d'éviter la présence de résidus de PMMA pouvant limiter la qualité du contact électrique. Une fois sorti de l'IPA, l'échantillon est ensuite séché proprement sous un flux d'azote. A ce stade, on obtient un masque de résine structuré suivant le motif décrit par le faisceau électronique (Fig. 3.7.d).

L'échantillon est ensuite recouvert entièrement d'un film métallique d'environ 50 nm d'épaisseur. Le métal est déposé sur toute la surface de l'échantillon. Il recouvre à la fois la résine et les parties du substrat révélées (Fig. 3.7.e)). La dissolution de la résine est réalisée indifféremment dans un bain d'acétone ou de trichloréthylène et ne conserve que le métal déposé aux endroits insolés. Cette technique s'appelle le « lift-off » et permet ainsi de définir des électrodes métalliques suivant le motif désiré (Fig. 3.7.f)). L'emploi d'ultrasons s'est avéré parfois utile pour aider la résine à se dissoudre complètement et à enlever le métal en excès. Par contre, il est important de bien contrôler la puissance du bain d'ultrasons pour ne pas décoller et arracher les électrodes métalliques. Le substrat est ensuite rincé à l'acétone puis à l'eau désionisée et séché avec un jet d'azote de sorte que la surface du substrat et des nanotubes connectés soient bien propres. La figure 3.8 présente un exemple de dispositifs réalisés. La surface de contact entre le nanotube et les contacts électriques est optimisée de sorte que les électrodes métalliques recouvrent le nanotube sur une surface minimale typique de 300 nm de large. La distance entre les contacts est minimisée entre 100 et 300 nm afin de limiter l'effet des défauts sur les propriétés de transport du nanotube et de se placer dans une limite de transport balistique.

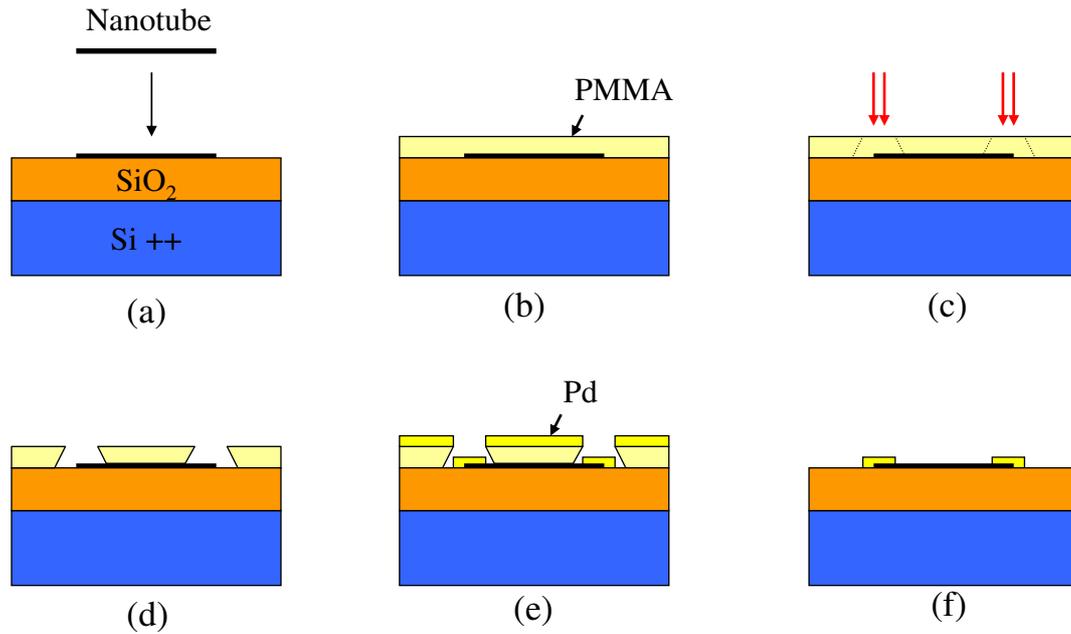


FIG. 3.7 – Principales étapes de la connexion d'un nanotube de carbone par lithographie électronique. (a) Dépôt et localisation du nanotube par AFM. (b) Enduction du substrat avec de la résine PMMA. (c) Insolation de la résine par un faisceau d'électrons focalisés. (d) Révélation. (e) Métallisation. (f) Lift-off conduisant à un nanotube connecté par deux électrodes métalliques.

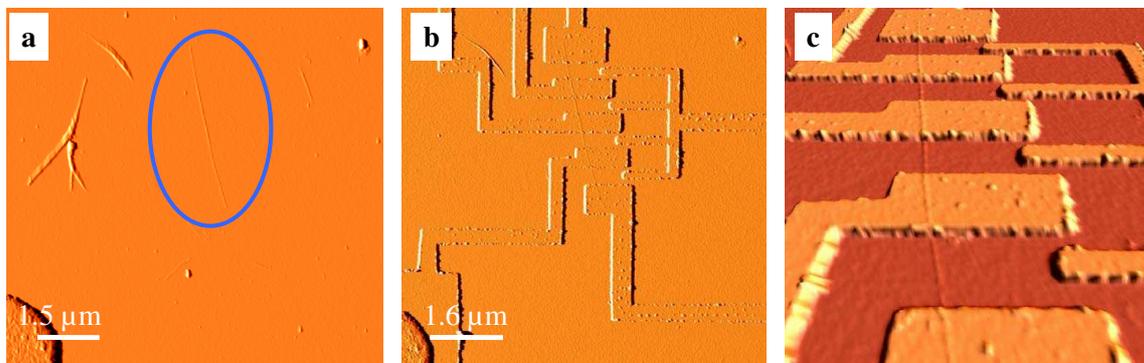


FIG. 3.8 – Clichés AFM présentant les principales étapes conduisant à la connexion d'un nanotube de carbone à des électrodes métalliques. (a) Localisation à l'AFM des nanotubes préalablement déposés sur la surface. On peut voir en bas à gauche de l'image une électrode en Au fabriquée par lithographie optique. Cette électrode sert de repère pour la localisation des nanotubes. (b) Fabrication par lithographie électronique d'électrodes métalliques alignées sur le nanotube repéré en (a). (c) Image agrandie du fagot de SWNTs de  $4 \text{ nm}$  de diamètre et de  $3.3 \mu\text{m}$  de long connecté à cinq électrodes en Pd de  $50 \text{ nm}$  d'épaisseur. Les électrodes métalliques situées à proximité du nanotube servent de grilles électrostatiques latérales.

### 3.3.4 Caractérisation du contact électrique

Une fois connectés, les échantillons sont caractérisés à température ambiante dans un testeur sous pointe. La résistance à deux pointes est mesurée en fonction de la tension de grille afin de déterminer la nature du nanotube (métallique ou semi-conducteur) et d'estimer la transparence du contact électrique avec le nanotube. La qualité du contact électrique est essentielle pour l'étude des propriétés de transport électronique du nanotube connecté à très basses températures.

Le choix du métal déposé sur le nanotube est déterminant pour la qualité du contact électrique. La plupart des nanotubes ont été connectés en utilisant du palladium (Pd). Ce métal conduit à de faibles résistances de contact à température ambiante et à très basses températures, du fait de ses bonnes propriétés de mouillage et de son travail d'extraction élevé [181], [120]. L'emploi du Pd a permis d'obtenir de manière reproductible des faibles résistances de contacts aussi bien sur des MWNTs que sur des SWNTs individuels. Le Pd était évaporé par effet Joule dans un vide de  $5.10^{-6}$  mbar à une vitesse de dépôt de  $2 \text{ nm.s}^{-1}$ . Parmi l'ensemble des nanotubes connectés, le contactage des MWNTs était particulièrement efficace. La surface entre les contacts métalliques et les MWNTs, de diamètres compris entre 10 et 50 nm, est suffisamment importante pour obtenir des faibles résistances de contacts de manière très reproductible. Les résistances des MWNTs connectés à deux électrodes, à température ambiante, étaient généralement comprises entre 5 k $\Omega$  et 40 k $\Omega$  avec environ 90 % de succès. Le contactage des SWNTs individuels est plus délicat. En particulier, pour les SWNTs semiconducteurs, les résistances à deux pointes variaient systématiquement d'une centaine de k $\Omega$  à plusieurs dizaines de M $\Omega$ , du fait de la formation de barrières de Shottky aux interfaces. Par contre, le Pd a permis d'obtenir sur des SWNTs métalliques individuels des résistances à deux pointes, inférieures le plus souvent à 40 k $\Omega$  à température ambiante.

Nous avons également fabriqué des contacts en Au avec une couche d'accroche en Cr ou en Ti. Le contact avec le nanotube se fait par l'intermédiaire de la couche d'accroche. Ces matériaux ont systématiquement conduit à des résistances de quelques centaines de k $\Omega$  au minimum à température ambiante.

Des contacts supraconducteurs ont été mis au point en utilisant une bicouche Pd/Al (Fig. 3.9). Le Pd, déposé directement par dessus le nanotube, est recouvert d'une couche plus épaisse de Al qui devient supraconducteur à très basses températures. Les dépôts de Pd et de Al étaient réalisés dans deux bâtis différents. L'échantillon était exposé à l'air entre les deux dépôts. Des épaisseurs de Pd variant de 3 à 7 nm ont été utilisées tandis que l'épaisseur de Al était fixée à 60 nm. Pour une épaisseur de Pd supérieure à 6-7 nm, le SWNT connecté se comporte en général à très basses températures comme une boîte quantique dans un régime « ouvert ». Au contraire, pour les jonctions connectées avec une épaisseur de Pd inférieure à 3-4 nm, la transparence des contacts diminue fortement et conduit le plus souvent à du blocage de Coulomb à très basses températures (régime « fermé »). Pour des épaisseurs comprises entre 4 et 6 nm, les jonctions sont en général dans un régime de couplage intermédiaire à très basses températures où les effets de co-tunneling sont

importants.

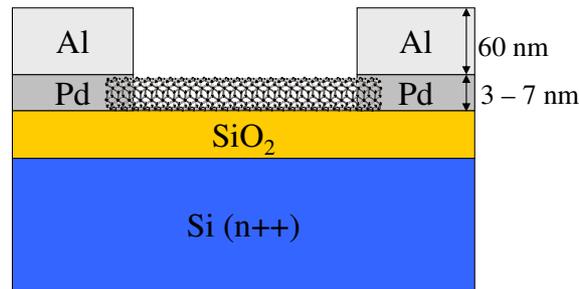


FIG. 3.9 – Principe de l'élaboration des contacts supraconducteurs. Le nanotube est connecté par une bicouche métallique constituée d'une fine couche de Pd, déposée par dessus le nanotube, et recouverte d'une couche plus épaisse de Al. Le Pd permet d'établir un bon contact électrique tandis que Al est supraconducteur à basses températures.

Les nanotubes dispersés préalablement dans une solution d'eau et de SDS donnent des résistances de contacts équivalentes à celles obtenues pour les nanotubes dispersés dans le 1,2 dichloroéthane. Le surfactant ne pose pas de problème majeur pour la qualité des contacts s'il est suffisamment bien rincé à l'eau juste après le dépôt. Il semble que la qualité du contact électrique dépende essentiellement de la nature du nanotube connecté (semiconducteur ou métallique), de son diamètre et du métal utilisé pour le contact. Les conditions de dépôt du métal (vitesse de dépôt, vide, ...) sont également à prendre en compte et peuvent expliquer certaines disparités des qualités de contacts suivant différentes équipes de recherche.

### 3.4 Observation TEM

Dans les sections précédentes, les nanotubes de carbone étaient connectés sur des wafers de silicium de  $525 \mu\text{m}$  d'épaisseur. Ce substrat étant trop épais pour l'observation TEM, l'échantillon était essentiellement imagé par AFM. Cette technique donne des informations sur l'état de la surface des nanotubes et permet d'estimer la longueur et le diamètre des nanotubes connectés. Par contre, l'AFM ne donne aucun renseignement sur la cavité interne et la structure des nanotubes connectés. En particulier, pour des nanotubes remplis de manière discontinue, l'AFM ne permet pas d'identifier la position et la nature de la phase encapsulée. C'est pour cela que l'observation TEM est intéressante pour mieux caractériser le nanotube connecté. L'étude TEM rend possible la caractérisation des nanotubes mesurés en transport électronique et donne accès à des informations structurales (par haute résolution et/ou diffraction) et chimiques (par spectroscopie de pertes d'énergie électroniques). D'autre part, la microscopie électronique en transmission est la meilleure technique pour étudier et identifier les nanotubes remplis. L'observation permet de connaître la présence éventuelle d'un remplissage et d'étudier sa morphologie, sa position, ... .

Cette section présente une technique de fabrication pour corrélérer la mesure des propriétés électroniques et l'observation TEM sur le même nanotube [142, 186, 224, 132]. Initialement, cette technique a été développée essentiellement pour permettre la mesure et l'observation des nanotubes remplis. Le dispositif que nous avons mis au point repose sur la fabrication d'un substrat muni d'une fenêtre transparente compatible avec l'observation TEM [224]. Le substrat de silicium est creusé localement en face arrière sur toute son épaisseur afin de dégager une membrane sur l'autre face. Nous verrons dans la section 3.4.1 que cette technique permet de fabriquer indifféremment des membranes constituées de  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ou  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  d'épaisseurs variables et contrôlées. Les nanotubes sont ensuite déposés et connectés par lithographie électronique sur la membrane (section 3.4.2). La section 3.4.3 présente des clichés TEM de MWNTs et de SWNTs connectés et mesurés en utilisant cette technique. Ces observations ont été réalisées après la mesure des propriétés de transport électronique des nanotubes connectés puisque l'observation TEM peut endommager la structure des nanotubes et dégrader ainsi leurs propriétés de transport électronique.

#### 3.4.1 Fabrication des membranes

Les wafers de silicium utilisés pour la gravure des membranes ont une épaisseur de  $350 \mu\text{m}$ . Ils sont tout d'abord recouverts sur la face avant d'une couche d'isolant qui peut être en  $\text{SiO}_2$  ou en  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (Fig. 3.10.a). Il est également possible d'utiliser une bicouche  $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4$  [225]. Le  $\text{SiO}_2$  est obtenu par oxydation thermique tandis que le nitrure est déposé par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition). Les microélectrodes en Au sont ensuite fabriquées sur la couche d'isolant (Fig. 3.10.b) par lithographie optique suivie d'un lift-off (section 3.3.2). La face arrière est nettoyée puis enduite de  $11 \mu\text{m}$  d'épaisseur d'une résine négative sol-gel à base de Zr. Cette résine est mise au point à la centrale technologique du LAAS mais il est également possible d'utiliser à la place la résine positive commerciale du type AZ 4562. Une lithographie optique définit une ouverture de

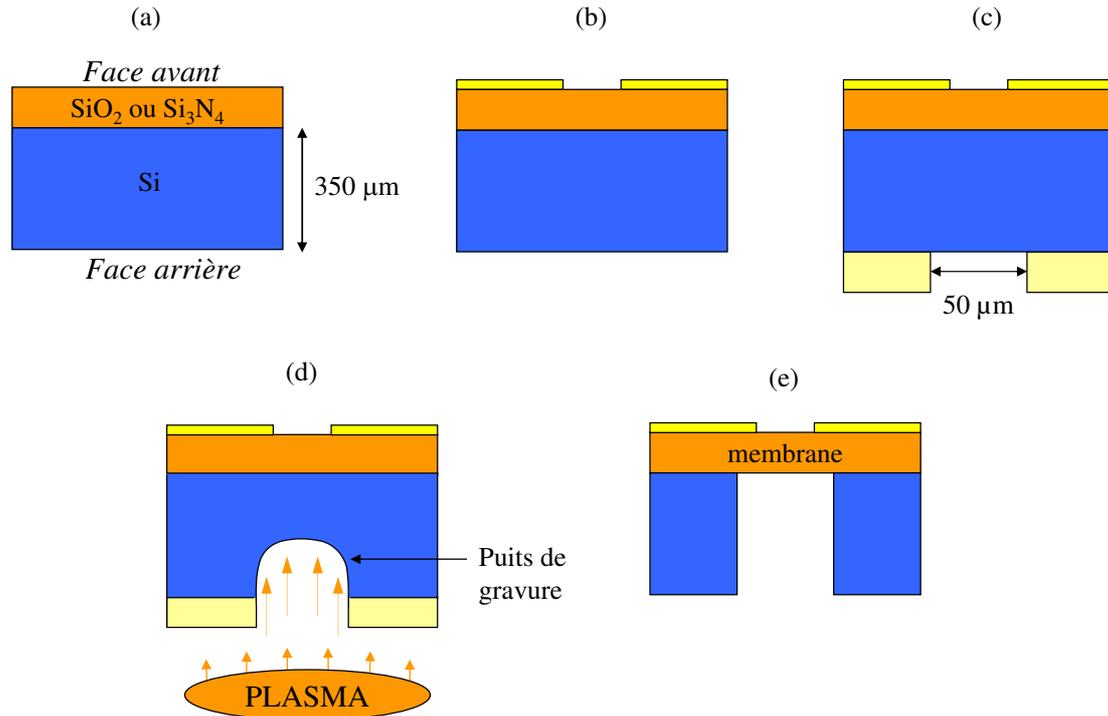


FIG. 3.10 – Principales étapes de fabrication des membranes par gravure RIE profonde [224]. (a) Dépôt de la couche d'isolant. (b) Fabrication des microélectrodes en Au sur la face avant par lithographie optique et lift-off. (c) La face arrière du wafer est enduite d'une résine, utilisée comme masque de gravure. Une lithographie optique définit une ouverture dans la résine, alignée par rapport aux électrodes métalliques de la face avant. (d) Gravure de la face arrière par RIE (procédé BOSCH). (e) Echantillon après gravure. Le wafer de silicium est gravé sur toute son épaisseur. La position de la membrane coïncide avec la zone de contactage des nanotubes où les électrodes métalliques convergent en face avant.

40  $\mu\text{m}$  de large dans la résine, alignée par rapport à la zone où les électrodes métalliques de la face avant convergent (Fig. 3.10.c). Cette résine est utilisée comme masque pour la gravure RIE (Reactive Ion Etching) profonde réalisée avec un mélange de gaz  $SF_6/C_4F_8$  dans un système ICP STS Multiplex (procédé BOSCH). La RIE creuse un puits de gravure dans le substrat de silicium (Fig. 3.10.d) dont la largeur et la forme sont définies par le masque de résine. Du fait de la différence entre les vitesses de gravure du silicium et de la couche d'isolant, il est possible d'arrêter la gravure juste au niveau de l'isolant [225]. Après gravure totale du wafer de silicium (Fig. 3.10.e), la couche d'isolant est suspendue au dessus de la zone gravée et forme une membrane. Le temps nécessaire pour graver le substrat sur toute son épaisseur est d'environ 4 heures. Le masque de résine sol-gel est particulièrement résistant à la gravure RIE et après 4 heures de gravure, son épaisseur n'est réduite que de 3  $\mu\text{m}$ . La figure 3.11 présente des images optiques de membranes de  $SiO_2$  de 300 nm d'épaisseur obtenues par cette technique. Le motif d'électrodes métalliques réalisé par lithographie optique est analogue à celui de la figure 3.6. La membrane est

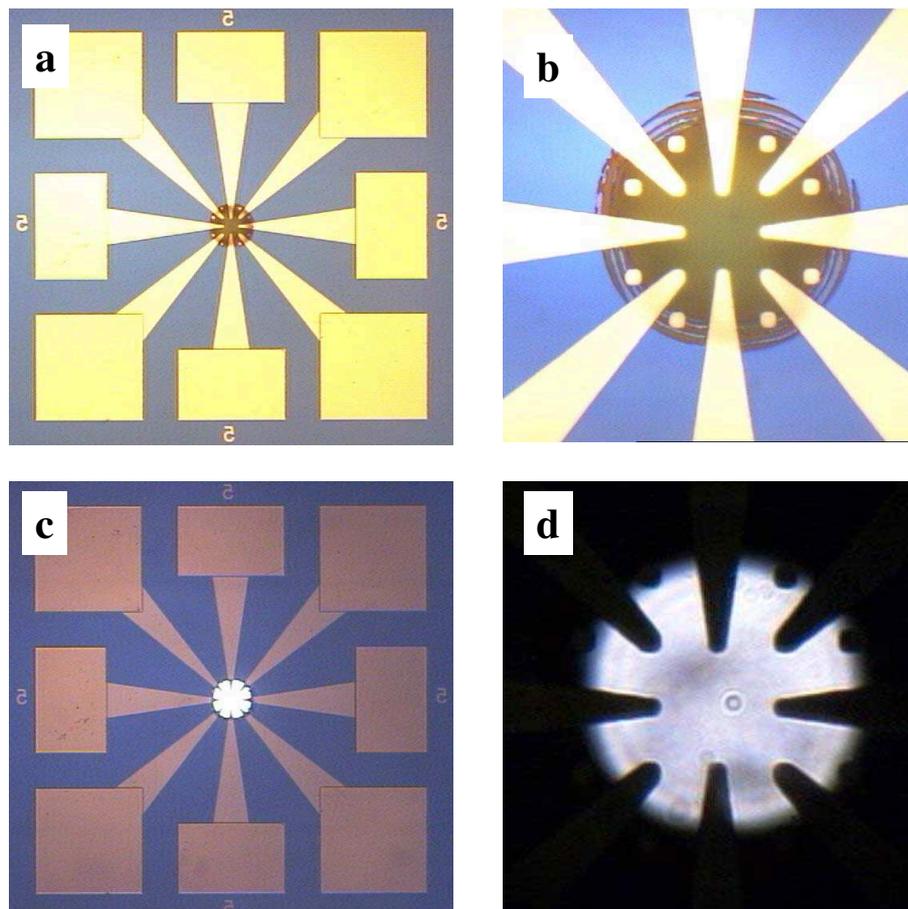


FIG. 3.11 – Images optiques en réflexion (a, b) et en transmission (c, d) du motif d'électrodes muni d'une fenêtre transparente constituée de 300 nm de  $SiO_2$ . Le substrat de silicium est gravé localement sur toute son épaisseur au milieu du motif où les électrodes convergent. Les carrés métalliques sont les marques d'alignement utilisées ensuite pour le contactage par lithographie électronique des nanotubes sur la membrane.

localisée à l'endroit où les électrodes convergent. Des membranes de 200 nm d'épaisseur de  $Si_3N_4$  ont aussi été fabriquées. La technique peut s'appliquer de la même manière à la fabrication de membranes d'environ 50 nm d'épaisseur de  $SiO_2/Si_3N_4$  [224]. L'épaisseur et la nature de la couche d'isolant déterminent fortement les propriétés mécaniques des membranes. Ces propriétés influent en particulier sur les contraintes de la membrane et ainsi sur son profil au repos. Le film de  $SiO_2$  déposé par oxydation thermique est contraint en compression. Pour des membranes de 300 nm d'épaisseur comme celle représentée sur la figure 3.11, ces contraintes conduisent à des membranes en forme de « cuvettes » telle que la hauteur entre le milieu de la membrane et une de ses extrémités est d'environ 300 nm. Lorsque l'épaisseur de la membrane diminue, la courbure de la membrane augmente et conduit par exemple pour des membranes de 100 nm d'épaisseur à une différence de hauteur supérieure à  $1 \mu m$  [225] entre le centre et le bord de la membrane. Ces courbures deviennent gênantes pour le contactage ultérieur des nanotubes par lithographie électronique sur la membrane. Le  $SiO_2$  déposé dans ces conditions ne peut ainsi être utilisé que pour fabriquer

des membranes relativement épaisses ( $>200\text{-}300$  nm). Par contre, le  $Si_3N_4$  que nous avons utilisé est contraint en tension et conduit à des membranes plus planes que pour le  $SiO_2$ . Ainsi, pour des membranes en  $Si_3N_4$  de 200 nm d'épaisseur, les différences maximales de hauteurs sont de 30 nm et de 90 nm pour des membranes de 100 nm d'épaisseur [225]. Cependant, pour des membranes en  $Si_3N_4$  encore plus fines de quelques dizaines de nm d'épaisseur, la tension du film de  $Si_3N_4$  conduit à des déformations plus importantes de la membrane. C'est ainsi que l'utilisation d'une bicouche de  $SiO_2/Si_3N_4$  est intéressante pour mieux contrôler les contraintes de la membrane en ajustant les épaisseurs des deux films de  $SiO_2$  et de  $Si_3N_4$  [224]. L'ajustement des contraintes de la membrane est ainsi intéressant pour réaliser des membranes moins déformées et donc plus rigides. Le contrôle des contraintes est important pour fabriquer de manière reproductible des membranes plus fines et ainsi plus transparentes aux électrons. Dans ce travail, nous nous sommes limités à la fabrication et l'utilisation de membranes relativement épaisses ( $>200$  nm) qui sont moins difficiles à confectionner et bien adaptées pour être manipulées et utilisées pour le contactage des nanotubes.

### 3.4.2 Contactage et suspension des nanotubes

Après avoir détaillé la fabrication des membranes compatibles avec l'observation TEM, intéressons-nous maintenant à leur utilisation pour le contactage des nanotubes de carbone. Les figures 3.12.a,b,c récapitulent les étapes nécessaires au contactage des nanotubes sur la membrane. La procédure est exactement la même que pour le contactage sur un substrat solide avec néanmoins quelques difficultés supplémentaires du fait de la fragilité plus importante introduite par les membranes. Le dépôt des nanotubes (Fig. 3.12.b) peut s'effectuer à l'aide de gouttes comme évoqué dans la section 3.2.3 ou par peignage sur des membranes en  $SiO_2$  munies d'un traitement de surface adapté (section 3.2.4). La difficulté supplémentaire introduite par rapport aux substrats solides survient essentiellement au niveau du séchage des membranes après le dépôt. En effet, un séchage trop violent par jet d'azote dirigé perpendiculairement à la surface des membranes entraîne généralement une rupture des membranes. L'astuce revient ainsi à sécher l'échantillon en inclinant suffisamment le jet d'azote par rapport à la surface des membranes. Il faut également veiller à sécher l'échantillon suffisamment vite pour limiter les salissures introduites lors d'un séchage trop lent. En effet, les saletés résultant d'un mauvais séchage des membranes peuvent recouvrir la surface des nanotubes et limiter ensuite la qualité des contacts électriques. La courbure (même faible) ainsi que les possibles déformations des membranes peuvent également poser des difficultés supplémentaires pour un bon séchage. Les nanotubes déposés sur les membranes sont ensuite localisés par AFM puis connectés à des électrodes métalliques par lithographie électronique (section 3.3.3). L'insolation se fait de manière analogue aux substrats solides avec néanmoins une dose augmentée de 30% pour les membranes par rapport aux substrats plus conventionnels. Après révélation et métallisation de l'échantillon, le lift-off est réalisé sans utiliser des ultrasons puisque des vibrations même faibles conduisent immédiatement à la rupture de la membrane. Au final (Fig. 3.12.c), on obtient des échan-

tillons comparables à celui imagé sur la figure 3.13. Les membranes utilisées dans ce travail étant relativement épaisses (200-300 nm), l'observation TEM du nanotube connecté sur la membrane peut être améliorée en affinant localement la membrane au niveau du nanotube. Nous avons ainsi choisi de graver la membrane sur la face avant où est connecté le nanotube pour augmenter la transparence de la membrane et faciliter ainsi l'observation du nanotube connecté. Un masquage en PMMA réalisé par lithographie électronique définit une ouverture localisée au niveau du nanotube (Fig. 3.12.d). La face avant de l'échantillon est alors mise en contact avec une solution tamponnée de HF (BHF) qui grave le  $SiO_2$  sur une surface définie par le masquage de résine (Fig. 3.12.e) à une vitesse d'environ 60 nm/min pour une ouverture d'une taille inférieure à 1  $\mu m$  de côté, avec néanmoins une surgravure en-dessous de la résine comme nous le verrons dans la section 3.4.3. L'échantillon est ensuite rincé à l'eau pour arrêter la gravure puis à l'acétone pour dissoudre le masque de résine. Pour éviter que le nanotube ne soit cassé ou abimé lors du séchage en phase liquide, l'échantillon est placé dans de l'alcool progressivement remplacé par du  $CO_2$  porté à des conditions de température et de pression où il subit une transition supercritique. L'échantillon est alors séché sans les contraintes introduites lors d'un séchage directement à partir de l'état liquide. Après séchage, le nanotube est suspendu au dessus de la membrane dont l'épaisseur est réduite grâce à la gravure localisée essentiellement sous le nanotube (Fig. 3.12.f). Une fois les nanotubes connectés sur membrane, leurs propriétés de transport électronique sont mesurées de manière analogue aux nanotubes connectés sur un substrat solide. Les nanotubes sont alors placés dans un cryostat et reliés à un système de mesure. Lorsque l'on place l'échantillon dans le système de mesure, il faut veiller à ce que le vide du cryostat puisse aussi se faire dans l'espace vide situé sous la membrane de sorte que la membrane ne casse pas sous l'effet d'une différence de pression s'exerçant entre la face avant et la face arrière de la membrane. Si l'échantillon est trop bien collé sur le support prévu à cet effet à l'intérieur du cryostat, le vide a du mal à se faire dans le puits de gravure et entraîne une rupture totale de la membrane et des pistes métalliques connectant le nanotube. En utilisant des électrodes fabriquées en Pd, nous avons obtenu de bons contacts électriques d'une qualité comparable aux contacts fabriqués sur des substrats conventionnels. Pour les membranes que nous avons fabriquées, le substrat de silicium n'était pas suffisamment dopé pour être utilisé comme une grille électrostatique en face arrière. Les grilles que nous avons utilisées sont des grilles locales constituées de pistes métalliques situées à proximité du nanotube.

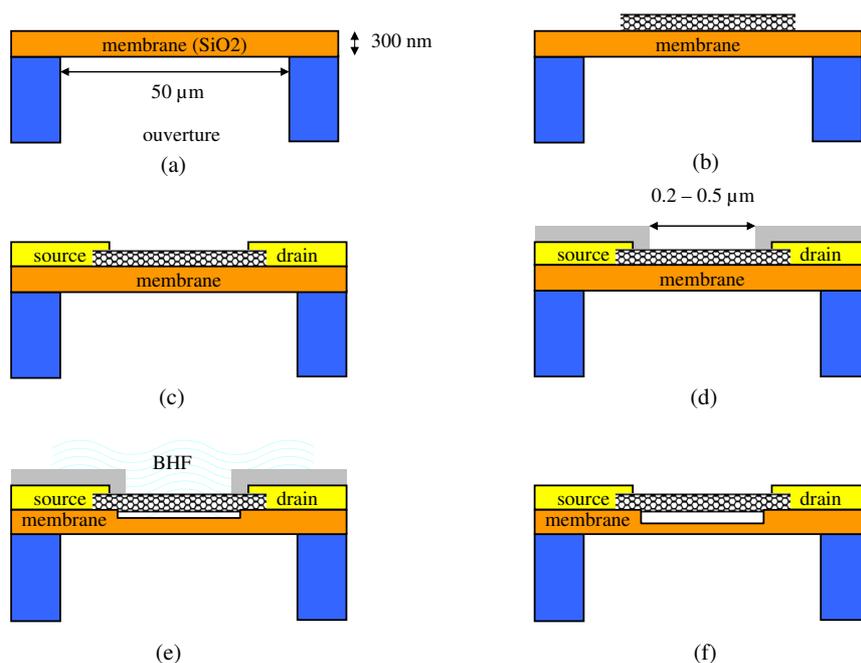


FIG. 3.12 – *Etapes de fabrication des dispositifs compatibles avec l'observation TEM. Le nanotube est tout d'abord déposé sur la membrane (b) puis connecté à des électrodes métalliques par lithographie électronique suivie d'un lift-off (c). A ce stade, on obtient un nanotube de carbone connecté sur la membrane et muni d'une grille électrostatique constituée d'une électrode métallique fabriquée sur la membrane à proximité du nanotube. Pour permettre l'observation de nanotubes de petits diamètres, il est nécessaire d'amincir localement la membrane située en dessous du nanotube par gravure humide au BHF (d,e). Le dispositif final est schématisé en (f). Le nanotube est attaché aux deux contacts électriques et peut être observé au TEM par transparence à travers la membrane.*

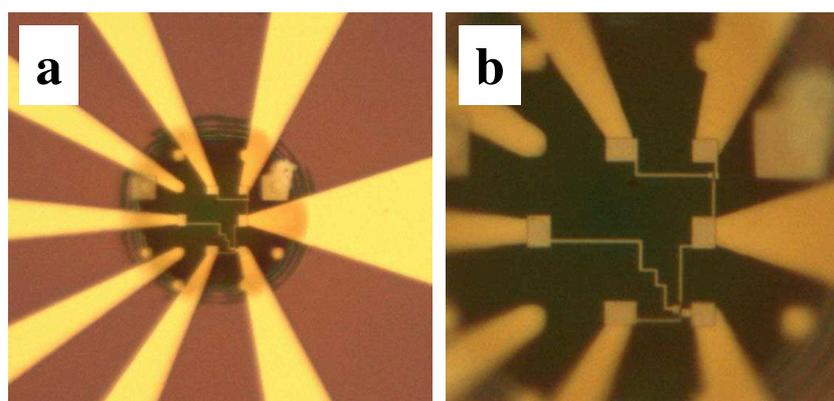


FIG. 3.13 – (a,b) *Images optique de nanotubes connectés sur une membrane en  $\text{SiO}_2$  analogue à celle présentée sur la figure 3.11. Les pistes métalliques en Pd sont fabriquées par lithographie électronique suivie d'un lift-off après le dépôt préalable des nanotubes sur la membrane (Fig. 3.12.a,b,c). Les deux nanotubes connectés sont munis de grilles électrostatiques latérales.*

### 3.4.3 Observation des nanotubes

Après avoir mesuré les propriétés de transport électronique des nanotubes connectés sur membrane, les échantillons peuvent être explorés en microscopie électronique en transmission (TEM) à travers la fenêtre transparente. L'observation TEM des nanotubes connectés permet de mieux caractériser l'échantillon mesuré et d'avoir des informations importantes en particulier sur la présence éventuelle d'un remplissage à l'intérieur des nanotubes. Cette section présente des clichés TEM caractéristiques des échantillons réalisés à la fois sur des MWNTs mais aussi sur des SWNTs.

#### MWNTs

Les figures 3.14 et 3.15 représentent des images de MWNTs connectés sur une membrane de  $SiO_2$  de 300 nm d'épaisseur identique à celle représentée sur la figure 3.11. Les MWNTs sont obtenus au préalable par décomposition catalytique du ferrocène à 1000°C qui conduit au remplissage in-situ d'une partie des MWNTs avec du Fe. Ces nanotubes sont analogues à ceux imagés sur la figure 2.2 de la section 2.2.

Sur la figure 3.14.a, on peut voir une image AFM d'un MWNT connecté à deux électrodes métalliques source et drain. A partir de l'image AFM, on peut notamment extraire le diamètre du MWNT ( $d_{ext} \approx 22-23\text{nm}$ ) ainsi que sa longueur située entre les deux électrodes ( $L \approx 300\text{ nm}$ ). Le diamètre estimé par AFM est le diamètre extérieur du MWNT ; il est d'autant plus important que le MWNT est composé d'un grand nombre de parois.

Comme l'AFM ne permet pas d'imager la cavité interne du MWNT, on ne peut pas savoir si celui-ci est rempli ou pas et comme le diamètre interne des MWNTs varie d'un nanotube à l'autre, on ne peut pas connaître non plus le nombre de parois du MWNT. C'est pour cela que les images TEM présentées sur les figures 3.14.b,c sont nécessaires. A partir de ces clichés, on peut estimer le diamètre interne moyen de la cavité interne du MWNT qui vaut  $d_{int} \approx 5.6\text{ nm}$ . On observe également que ce MWNT n'est apparemment pas rempli de Fe qui se manifesterait par une différence de contraste dans la cavité interne du nanotube. A partir des images TEM, on peut également mesurer le diamètre extérieur du nanotube à  $d_{ext} \approx 22.5\text{ nm}$ . Ce diamètre est en excellent accord avec celui mesuré à l'AFM. Les images TEM sont réalisées à une faible tension d'accélération (120 kV) et sur une membrane relativement épaisse pour l'observation en microscopie, ce qui ne permet pas d'observer les plans de graphènes qui composent la paroi du MWNT. Cependant, sachant que les nanotubes sont de type concentrique et que deux plans successifs de graphène sont séparés de  $3.4\text{ \AA}$ , on peut estimer que le nombre de parois du MWNT connecté est d'environ  $N_{parois} \approx 24$ . Nous avons connecté plusieurs dizaines de MWNTs par cette technique, ce qui nous a permis d'étudier des nanotubes de diamètres extérieurs et intérieurs variables. Nous avons également observé des nanotubes vides mais aussi remplis de différentes manières, par des longs fils continus ou plutôt par une succession de particules plus courtes alignées sous la forme d'une chaîne dans la cavité interne du MWNT connecté. La figure 3.15 représente quelques exemples typiques des observations réalisées. Ainsi, sur la figure 3.15.a, on peut voir un MWNT d'une longueur totale entre les contacts  $L \approx 330\text{ nm}$  et de diamètre

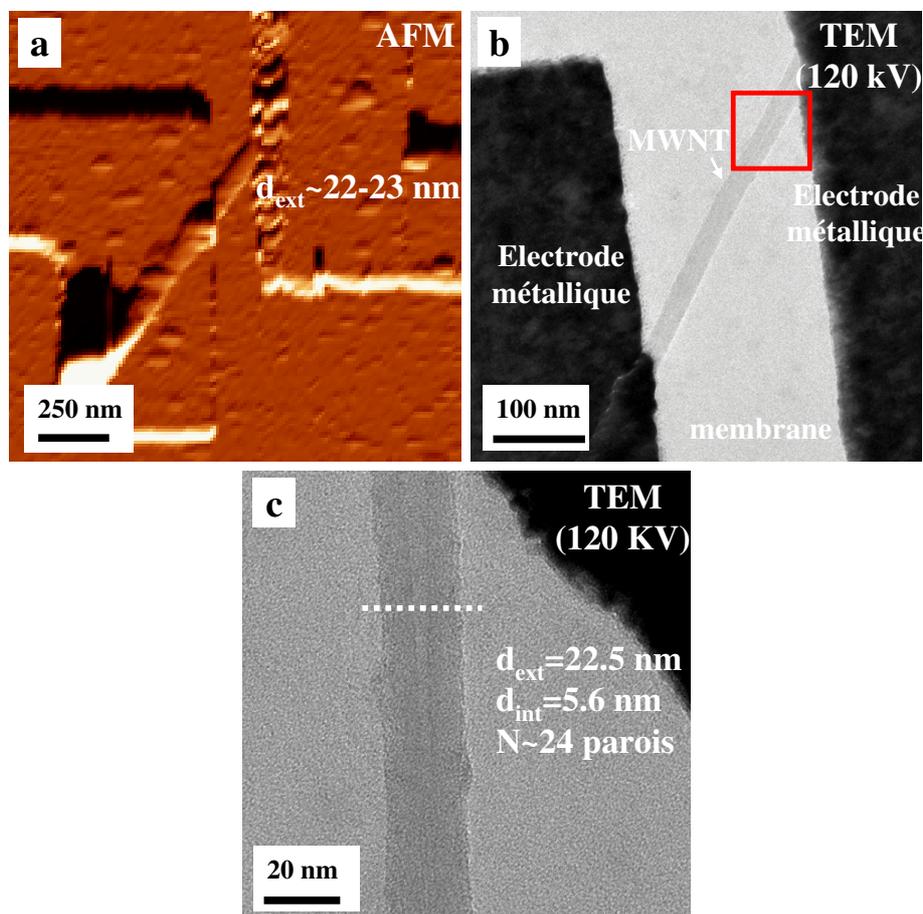


FIG. 3.14 – Images AFM (a) et TEM (b,c) d'un MWNT connecté à deux électrodes métalliques sur une membrane de SiO<sub>2</sub> de 300 nm d'épaisseur. L'AFM ne donne qu'une image topographique de la surface extérieure du MWNT. L'image (a) permet d'estimer le diamètre extérieur  $d_{ext}$  du nanotube. On trouve :  $d_{ext} \approx 22-23 \text{ nm}$ . Cependant, l'AFM ne donne aucune information sur la structure tubulaire du MWNT. Ceci est réalisé à partir de l'observation TEM (b,c) réalisée sur le même nanotube. La membrane est suffisamment transparente pour mettre en évidence la cavité interne du MWNT. A partir du diamètre externe ( $d_{ext} \approx 22.5 \text{ nm}$ ) et du diamètre interne ( $d_{int} \approx 5.6 \text{ nm}$ ), on peut estimer le nombre de parois du MWNT ( $N_{parois} \approx 24$ ). On remarque un excellent accord entre les diamètres extérieurs estimés à l'AFM et au TEM.

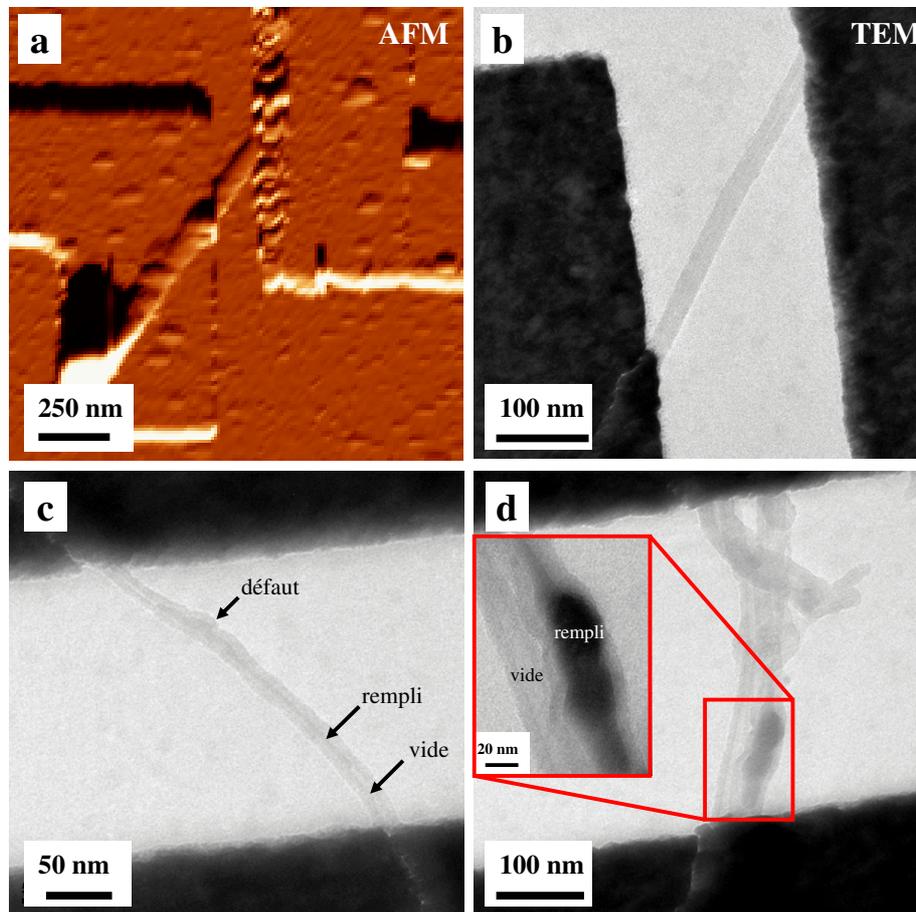


FIG. 3.15 – Images TEM réalisées à une tension d'accélération de 120 kV de MWNTs remplis de Fe. (a) La portion de MWNT entre les deux électrodes métalliques est remplie sur une longueur d'environ 200 nm par un fil continu de Fe de 6 nm de diamètre. (b) Image de deux MWNTs connectés en parallèle à deux électrodes. Un des deux nanotubes est vide tandis que l'autre est partiellement rempli (voir encadré). L'image TEM permet également d'identifier un troisième nanotube plus court qui n'est connecté qu'à une seule électrode (électrode du haut) et qui se superpose en certains endroits aux deux autres MWNTs. (c) MWNT rempli de manière partielle par une série de particules cylindriques allongées selon l'axe du MWNT. On observe également une cassure au milieu du tube, causée par un claquage électrostatique survenu après la mesure de transport électronique lorsque l'échantillon a été déconnecté du cryostat. On observe que ce claquage est survenu environ au milieu du MWNT à mi-distance entre les deux contacts.

extérieur  $d_{ext} \approx 22$  nm. Ce nanotube est rempli sur la majeure partie de sa longueur totale d'un fil de Fe de diamètre moyen  $d_{int} \approx 6$  nm et de longueur  $L_{rempli} \approx 200$  nm. On observe également que l'image TEM permet de mettre en évidence un défaut où le diamètre du fil métallique s'élargit localement et déforme les parois du MWNT. Ce type de défaut n'est pas clairement identifiable à l'AFM. La figure 3.15.b présente un autre exemple où on peut distinguer essentiellement deux MWNTs de diamètres comparables connectés en parallèle. Les deux MWNTs sont collés l'un à l'autre. Un des nanotubes est vide tandis que l'autre est partiellement rempli par un fil de Fe présentant une forte distorsion. On peut également deviner la présence d'un autre MWNT plus court, connecté uniquement à l'électrode supérieure ainsi que d'autres résidus carbonés situés sur la surface des deux MWNTs connectés. La figure 3.15.c présente un autre exemple de MWNT rempli d'une série de particules de formes cylindriques et allongées dans la cavité interne qui les enferment. On observe également une cassure au milieu du MWNT située globalement à mi-distance entre les deux électrodes. Cette cassure est probablement survenue lorsque l'échantillon a été sorti et déconnecté du cryostat à cause d'une décharge électrostatique. Ces claquages électrostatiques sont très difficiles à éviter et surviennent parfois, en particulier pour des MWNTs très peu résistifs et bien connectés aux électrodes en Pd. La décharge chauffe localement le nanotube et entraîne une rupture du MWNT au milieu, là où la dissipation de chaleur vers les contacts se fait moins bien.

### SWNTs

Après avoir discuté le cas des MWNTs, intéressons-nous maintenant aux observations réalisées sur des SWNTs connectés. Du fait de leur très petit diamètre, ces nanotubes sont beaucoup plus difficiles à observer que les MWNTs en microscopie électronique. Pour la réalisation des dispositifs fabriqués à partir de SWNTs, les membranes de 300 nm d'épaisseur sont trop épaisses pour imager correctement en transmission les SWNTs connectés sur la membrane. Au lieu d'utiliser des membranes plus fines qui sont généralement plus contraintes et plus difficiles à fabriquer, nous avons choisi d'utiliser des membranes épaisses (300 nm) et de les affiner ensuite après contactage des nanotubes. La membrane est gravée localement seulement à proximité du nanotube où l'on a besoin d'avoir une membrane plus transparente pour l'observation. La procédure de fabrication est détaillée dans la section 3.4.2 et illustrée par les figures 3.12.d,e,f. La gravure locale est une gravure chimique au BHF qui attaque le  $SiO_2$  sans abimer le nanotube connecté sur la membrane. Après la gravure « locale » au BHF, le nanotube se retrouve suspendu au-dessus d'une membrane amincie. La membrane est plus transparente en particulier à proximité du nanotube et facilite son observation. La figure 3.16 présente des images TEM d'un fagot de SWNTs connecté de cette manière. Sur cet exemple, la membrane est suffisamment fine pour mettre en évidence les parois des SWNTs au sein du fagot. Son épaisseur n'est pas connue avec précision mais est estimée comme étant, d'après le temps de gravure utilisé, d'environ 50 nm.

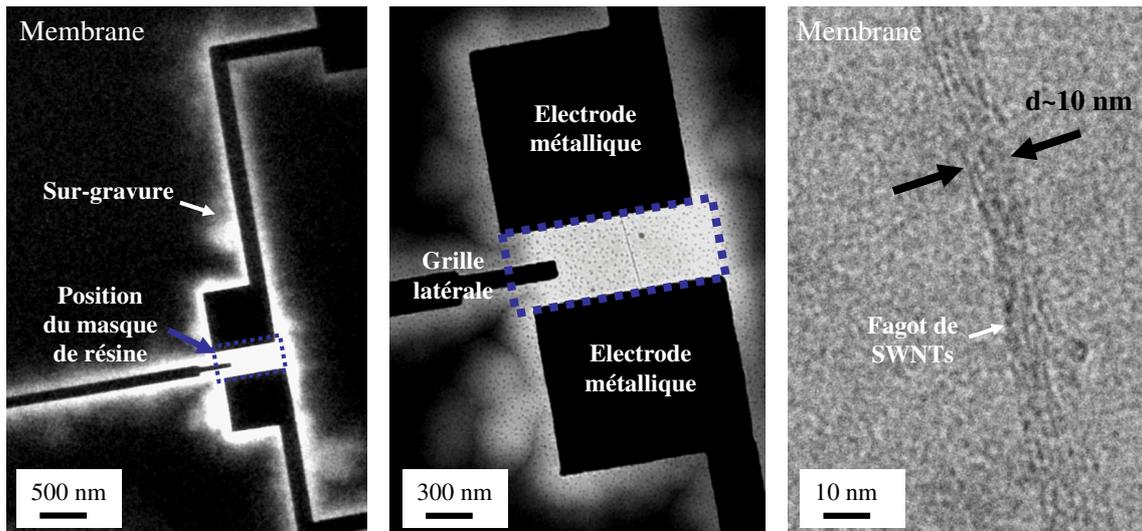


FIG. 3.16 – (a,b,c) Images TEM réalisées à une faible tension d'accélération (120 kV) d'un fagot de SWNTs connecté à deux électrodes métalliques. Le dispositif est muni d'une grille électrostatique latérale constituée d'une piste métallique située à proximité du nanotube entre les deux électrodes de contact. La membrane est gravée localement entre les contacts électriques pour permettre l'observation du nanotube connecté. La zone de gravure définie par un masque de résine est indiquée par un rectangle en pointillés. La technique de gravure est analogue à celle détaillée sur les figures 3.12.d,e,f. La gravure se fait essentiellement au niveau de la zone souhaitée mais aussi sur une zone d'environ 500 nm de large autour des électrodes par diffusion du BHF sous le masque de résine le long des pistes métalliques (a,b). Après la gravure, le nanotube connecté se trouve suspendu au-dessus de la membrane, localement amincie jusqu'à quelques dizaines de nm. La membrane est alors suffisamment fine pour observer au TEM le nanotube connecté. Le nanotube en (c) est un fagot de SWNTs de 10 nm de diamètre, composé d'environ  $N \approx 40$  SWNTs en parallèle. On peut deviner les parois des SWNTs individuels au sein du fagot.

On peut ainsi connaître le diamètre du fagot et estimer le nombre de SWNTs. Des observations comparables ont été réalisées sur d'autres fagots de plus petits diamètres et également sur des nanotubes individuels. Cependant, en réalisant l'observation à une tension d'accélération de 120 kV et à faible grandissement comme sur les figures 3.16.a,b,c, il est difficile d'imager clairement la cavité interne des SWNTs. L'observation pourrait être améliorée en travaillant à une tension d'accélération plus importante et en utilisant d'autres modes d'observation (champ sombre, STEM, ...) qui mettent mieux en évidence la présence éventuelle d'un remplissage, en particulier métallique, à l'intérieur des SWNTs. L'observation pourrait également être améliorée en amincissant encore plus la membrane ou en l'enlevant complètement. Cependant, nous n'avons pas réussi à dégager complètement la membrane sous le nanotube à cause de la sur-gravure du BHF le long des électrodes métalliques. En effet, on remarque sur les figures 3.16.a,b que le BHF grave également tout autour de la zone définie par le masque de résine sur une largeur pouvant aller jus-

qu'à 500 nm. Le BHF étant très mobile, il peut diffuser aisément le long des électrodes et graver la membrane située tout au bord des pistes métalliques. Cette sur-gravure est particulièrement gênante lorsque l'on veut affiner encore plus la membrane voire l'enlever complètement. Lorsque la sur-gravure est trop importante, elle grave de part et d'autre des pistes métalliques et pour des pistes de largeur typiques comprises entre 200 et 400 nm, la sur-gravure peut décoller les électrodes et arracher par la même occasion le nanotube connecté. D'autre part, la sur-gravure change localement les contraintes de la membrane amincie par rapport à la membrane épaisse, ce qui peut parfois déplacer et décoller des électrodes métalliques. Notre motivation initiale était de graver totalement la membrane de telle sorte que le nanotube se trouve suspendu sans membrane en-dessous, mais ceci n'a pas pu être réalisé du fait de ces problèmes. Cette technique peut être utilisée pour amincir la membrane jusqu'à un certain point mais elle n'est pas suffisamment bien contrôlée pour réussir à dégager totalement la membrane sous le nanotube sans abimer la structure du dispositif. Pour améliorer la technique, différentes voies peuvent être envisagées. Tout d'abord, les pistes métalliques que nous avons fabriquées sur la membrane ont la même épaisseur que pour les substrats classiques (sans membrane). On pense pouvoir limiter ce problème en élargissant les pistes ( $> 1 \mu m$ ) afin de rigidifier l'échantillon et de pouvoir graver totalement la membrane sans que la sur-gravure n'arrache ou ne déplace les électrodes métalliques.

Cette technique de fabrication est une approche intéressante pour corréler les mesures de transport électronique et l'observation TEM des nanotubes de carbone connectés. Cependant, des développements ultérieurs sont néanmoins nécessaires pour faciliter et optimiser l'observation, en particulier pour les petits fagots ou les SWNTs individuels.

### 3.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les techniques de fabrication utilisées au cours de ce travail de thèse pour connecter des nanotubes de carbone à des électrodes métalliques. A la manière d'un transistor, les dispositifs fabriqués sont munis d'une grille électrostatique permettant de changer le potentiel électrostatique au niveau du nanotube. La grille utilisée est en général constituée du substrat sur lequel repose le nanotube mais un autre type de grille agissant de manière locale sur le nanotube a également été fabriqué. L'utilisation de ces électrodes de grilles est d'une importance fondamentale pour l'étude des propriétés de transport électronique des nanotubes de carbone à basses températures. Par ailleurs, la fabrication d'électrodes métalliques en Pd a permis d'obtenir de manière reproductible de bons contacts électriques sur des nanotubes isolés, y compris jusqu'à très basses températures (30-40 mK). D'autre part, nous avons également mis au point des contacts supraconducteurs constitués d'une bicouche métallique composée d'une faible épaisseur de Pd en contact direct avec le nanotube et recouverte d'une épaisseur plus importante d'Al ( $T_c \approx 1.2$  K). Les expériences de connexion ont été réalisées sur différents types de nanotubes (MWNTs, Fe@MWNTs, SWNTs, Ti@SWNTs, Ho@SWNTs, Co@SWNTs) et sur un nombre total compris entre 700 et 800 nanotubes. Afin de mieux caractériser les nanotubes de carbone hybrides, dont la cavité interne peut être remplie par un autre composé, nous avons travaillé sur une technique de fabrication permettant de corréler la mesure des propriétés électroniques à basses températures avec une observation dans un microscope électronique en transmission (TEM). Cette technique a donné des résultats préliminaires intéressants mais nécessite néanmoins d'être optimisée pour favoriser l'observation TEM des nanotubes hybrides mesurés, notamment pour les SWNTs.

Dans les chapitres suivants, nous nous intéresserons aux résultats des mesures de transport à très basses températures des nanotubes connectés. Parmi l'ensemble des nanotubes connectés et mesurés, nous focaliserons notre attention sur l'étude des SWNTs remplis de Co (chapitre 4) et sur l'étude des SWNTs vides (Rice) couplés à des électrodes supraconductrices (chapitre 5). D'autres mesures sont présentées dans l'annexe D.



# Propriétés de transport de nanotubes de carbone remplis de cobalt

## 4.1 Introduction

Ce chapitre est dédié à l'étude des propriétés de transport électronique de nanotubes de carbone remplis de cobalt (Co@SWNTs). Du fait des propriétés électroniques remarquables des nanotubes de carbone à l'échelle nanométrique, ce système hybride semble intéressant pour réaliser des dispositifs électroniques tirant avantage des propriétés magnétiques du métal encapsulé. Plusieurs études théoriques [131, 308, 290] prédisent pour ce type de nanotube hybride une forte interaction entre le métal ferromagnétique et le nanotube hôte, conduisant à des polarisations en spin élevées ainsi qu'à des moments magnétiques importants [308, 290]. Ces propriétés font en particulier du nanotube hybride ferromagnétique un système prometteur pour construire des dispositifs à valve de spin permettant d'obtenir de forts taux de polarisation en spin [308]. Par ailleurs, les nanotubes de carbone remplis d'un matériau ferromagnétique semblent également intéressants pour mettre en évidence l'effet Magnéto-Coulomb. Cet effet a été découvert par Ono et al en 1997 [201] dans des transistors à un électron (SET) dont au moins une partie était constituée de matériaux magnétiques. Dans leur étude, l'îlot métallique et les électrodes de contacts du SET pouvaient être ferromagnétiques. Les deux configurations dans lesquelles l'îlot du SET ou les électrodes de contacts peuvent être ferromagnétiques, sont schématisées sur la figure 4.1. L'application d'un champ magnétique sur un îlot ferromagnétique faiblement couplé aux électrodes de contacts source et drain (Fig. 4.1.a) entraîne un décalage des bandes d'énergie des spins majoritaires et minoritaires au niveau de Fermi du métal ferromagnétique, du fait de l'effet Zeeman. Cet effet, dont l'intensité est proportionnelle au champ magnétique appliqué, modifie le potentiel électro-chimique de l'îlot et affecte également ses niveaux de Coulomb. Lorsque le terme d'énergie résultant de l'effet Zeeman dans l'îlot ferromagnétique est supérieur à l'énergie de charge du SET, il est possible de changer le nombre d'électrons en excès du SET, par l'application d'un champ magnétique [201]. L'application d'un champ magnétique joue alors un rôle analogue à celui d'une grille électrostatique.

Des oscillations Magnéto-Coulomb [243, 244] où la conductance du SET est modulée en fonction du champ magnétique ont ainsi été observées [235].

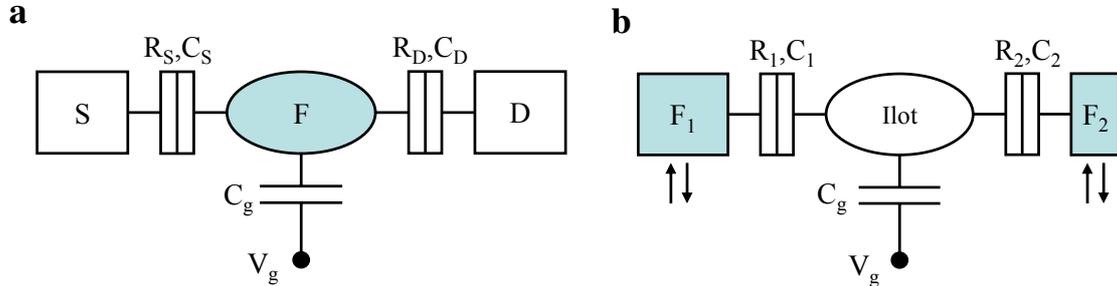


FIG. 4.1 – Représentations schématiques de deux configurations possibles de SET permettant de mettre en évidence l'effet Magnéto-Coulomb. (a) L'îlot du SET est ferromagnétique [241, 244]. (b) L'îlot est connecté à deux électrodes ferromagnétiques dans la configuration du type valve de spin [241, 282]. La configuration où l'ensemble du dispositif est ferromagnétique (îlot+contacts électriques) a également permis d'étudier l'effet Magnéto-Coulomb [201, 243].

Un effet Magnéto-Coulomb peut également se manifester dans des SET constitués d'un îlot métallique normal relié à des électrodes de contacts ferromagnétiques [282] (Fig. 4.1.b). Lorsqu'une électrode ferromagnétique est couplée à l'îlot du SET, l'effet Zeeman dans le métal ferromagnétique engendre une différence de potentiel de contact entre l'électrode et l'îlot. Cet effet occasionne une charge induite au niveau de l'îlot, à la manière d'un couplage capacitif de grille. Lorsque l'aimantation de l'électrode se retourne, la charge induite au niveau de l'îlot varie de manière discontinue et peut ainsi conduire à une brusque variation de la conductance du dispositif au champ de retournement de l'électrode [282]. L'intensité de cet effet Magnéto-Coulomb dépend alors du blocage de Coulomb dans le dispositif et de l'état de charge de l'îlot. Dans une configuration de type valve de spin (Fig. 4.1.b), où l'îlot est connecté à deux électrodes ferromagnétiques de champs coercitifs différents, les effets Magnéto-Coulomb apparaissant entre l'îlot et chacune des deux électrodes s'additionnent [282]. Cette géométrie a été explorée récemment par de nombreux groupes, en connectant des boîtes quantiques à nanotube de carbone à des électrodes ferromagnétiques [51, 182, 122, 222]. Dans ces expériences, le comportement de la jonction était le plus souvent décrit en terme de transport polarisé en spin (accumulation de spin) à travers le nanotube [222]. Des signaux de magnéto-résistance parfois très élevés ont ainsi été observés [275, 273, 108]. Néanmoins, la plupart des expériences étaient réalisées dans une géométrie à deux pointes dans laquelle il est parfois difficile d'identifier la contribution éventuelle de l'effet Magnéto-Coulomb dans le signal de magnéto-résistance [273]. Ainsi, dans certaines expériences reportées dans la littérature, l'effet Magnéto-Coulomb est supposé jouer un rôle non négligeable [282, 122, 273], mais encore peu exploré à ce jour.

Dans ce travail, nous avons choisi d'étudier une autre configuration où des nanotubes de carbone, partiellement remplis de particules ou de courts nanofils de cobalt, sont connectés

à des électrodes non ferromagnétiques. Cette configuration se rapproche plus de celle de la figure 4.1.a. Nous présentons dans ce chapitre des mesures préliminaires effectuées sur ce système. Nous avons observé, pour certains échantillons, une forte dépendance des propriétés électroniques avec le champ magnétique, avec en particulier des variations brutales de conductance à des champs magnétiques bien définis. Nous interprétons une partie des effets observés par un effet Magnéto-Coulomb lié à la présence du métal ferromagnétique dans les nanotubes.

Les résultats de mesures de transport électronique réalisées à très basses températures sont présentés dans la partie 4.2. Dans le paragraphe 4.2.1, nous présentons tout d'abord des mesures réalisées sur les nanotubes non remplis. Nous nous intéressons ensuite aux mesures réalisées sur les nanotubes remplis (paragraphe 4.2.2). Les échantillons ont ainsi été caractérisés par des mesures de conductance en fonction de la tension de grille, du champ magnétique et de la température. Nous discutons ensuite dans la section 4.3.1 les mesures présentées sur les nanotubes remplis en faisant appel à l'effet Magnéto-Coulomb.

## 4.2 Présentation des résultats expérimentaux

Cette section présente des mesures préliminaires de transport électronique réalisées sur des SWNTs avant et après remplissage avec du cobalt. Les nanotubes ont été connectés par lithographie électronique à des électrodes métalliques en Pd (chapitre 3) et caractérisés ensuite à très basses températures par des mesures de conductance en fonction de la tension de grille  $V_G$  et du champ magnétique appliqué  $H$ .

### 4.2.1 Nanotubes de carbone avant remplissage (SWNTs)

Avant d'étudier les propriétés de transport électronique des nanotubes remplis, nous avons caractérisé les SWNTs (Nanocarblab) n'ayant pas subi d'étape de remplissage. Ces nanotubes, identiques à ceux présentés sur la figure 2.9 du chapitre 2, sont synthétisés par arc électrique et après la synthèse, ils ont subi des traitements de purification à l'acide nitrique et par recuit thermique à l'air. Nous présentons ici quelques résultats caractéristiques des mesures de transport réalisées.

#### Mesures de la conductance en fonction de $V_G$

La figure 4.2 présente des mesures typiques effectuées sur un fagot de SWNTs d'un diamètre, estimé par AFM, d'environ 3-4 nm. La conductance du dispositif est représentée en fonction du courant de polarisation  $I_{sd}$  et de la tension de grille  $V_G$ . La conductance est représentée en échelle de couleurs allant de 0 à  $4 e^2/h$ , sur une plage de variations de  $V_G$  comprise entre -1V à +1V.

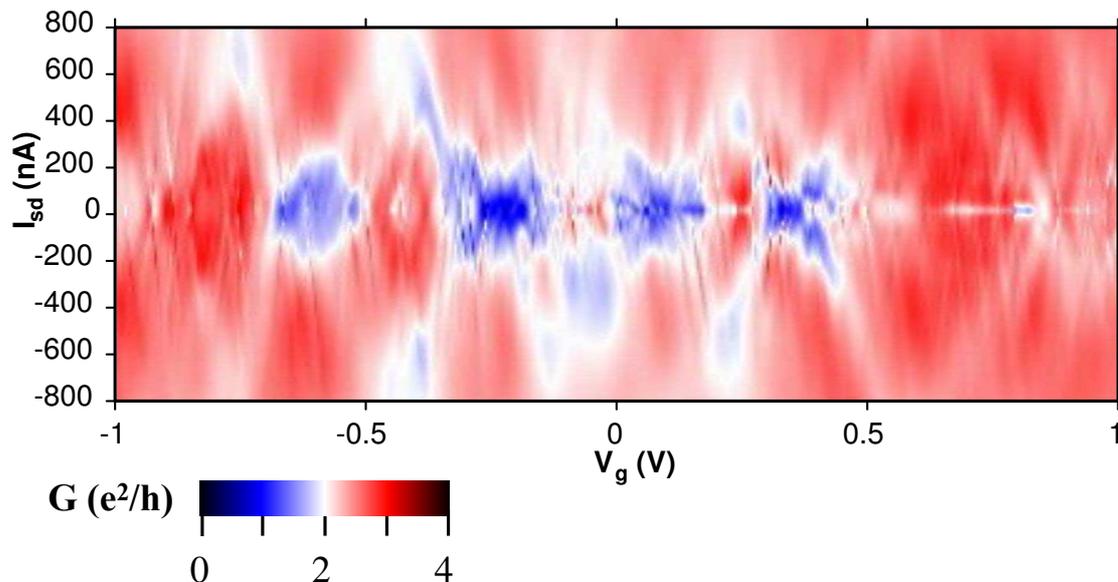


FIG. 4.2 – Mesures de la conductance en fonction du courant de polarisation  $I_{sd}$  et de la tension de grille  $V_G$  à la température  $T=40$  mK. La conductance varie de manière désordonnée entre des régions de faibles conductances (en bleu) et des régions de conductances élevées (en rouge).

On observe que la conductance évolue de manière très désordonnée entre des états de conductance faible (en bleu) et des valeurs plus élevées de conductance (en rouge). On peut également distinguer des lignes de conductance qui évoluent en fonction de  $V_G$  et de  $I_{sd}$ . Ces lignes ressemblent à des diamants de Coulomb très irréguliers, avec néanmoins une absence de zones de blocage bien définies. Le transport électronique dans le fagot de SWNTs ne se fait a priori pas à travers une boîte quantique unique, mais plutôt par plusieurs boîtes en série [184] et en parallèle, probablement induites par les défauts intrinsèques au nanotube et par les traitements de purification effectués après la synthèse des nanotubes bruts par arc électrique. Du fait de l'importance du « désordre » dans le nanotube, l'étude approfondie de ces mesures est rendue très délicate et n'a pas été poursuivie en détails.

### Mesures de la conductance en fonction de $H$

Nous avons également caractérisé ces échantillons sous champ magnétique. La figure 4.3 présente des mesures typiques réalisées. La conductance est représentée en fonction du champ magnétique appliqué, pour deux valeurs de la tension de grille  $V_G = -0.2$  V et  $V_G = -1.1$  V. Le champ magnétique varie entre -4 T et +4T à une vitesse de 70 mT/s, dans le plan de l'échantillon, à 30° par rapport à l'axe du nanotube. Les sens de balayage vers les champs positifs (en rouge) et vers les champs négatifs (en bleu) sont représentés. On observe que la conductance subit des variations continues sous champ magnétique et que ces variations dépendent fortement de la tension de grille  $V_g$ . On s'attend à ce que les variations de conductance induites par le champ magnétique proviennent de la dépendance des niveaux d'énergie du nanotube sous champ magnétique (décalage des orbitales, effet Zeeman) []. Cependant, de par l'influence des défauts structuraux des nanotubes sur le transport électronique ainsi que la nature en faisceaux des nanotubes étudiés, l'étude approfondie de la dépendance de la conductance sous champ magnétique semble difficile et n'a donc pas été poursuivie. Par contre, nous nous sommes plus particulièrement intéressés à des mesures de cycles d'hystérésis

L'étude approfondie de l'évolution de la conductance en fonction de  $H$  n'a pas été poursuivie dans ce travail et que les chemins aller et retour du champ se confondent (pas d'hystérésis).

On s'attend à ce que les variations de conductance induites par le champ magnétique proviennent de la dépendance des niveaux d'énergie du nanotube sous champ magnétique []. L'étude approfondie de la variation de la conductance de l'échantillon étudié sous champ magnétique n'a pas été poursuivie dans ce travail.

En conclusion, les fagots de SWNTs utilisés pour le remplissage ont beaucoup de défauts intrinsèques et induits par les traitements de purification. Néanmoins, leur qualité est suffisante pour étudier le retournement de l'aimantation de particules ferromagnétiques obtenues par remplissage de la cavité interne des SWNTs avec du cobalt. Cette étude était la motivation initiale de ce travail et est présentée maintenant dans la suite de ce chapitre.

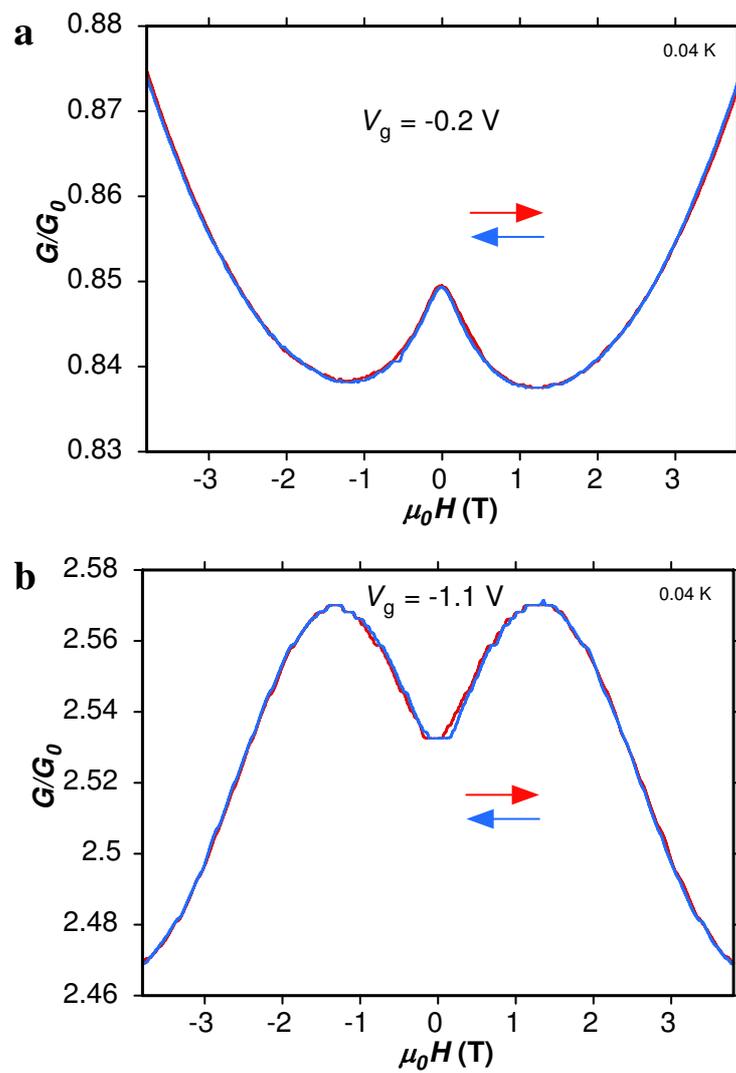


FIG. 4.3 – Mesures de la conductance à  $T=40$  mK en fonction du champ magnétique à deux valeurs de tension de grille  $V_G = -0.2$  V (a) et  $V_G = -1.1$  V (b).

### 4.2.2 Nanotubes de carbone remplis de cobalt (Co@SWNTs)

#### Caractéristiques des échantillons mesurés

Après avoir présenté quelques résultats de mesures typiques obtenus sur les SWNTs avant remplissage, intéressons-nous dans cette section aux propriétés de ces mêmes nanotubes remplis ultérieurement avec du Co. Nous avons étudié à la fois des SWNTs individuels mais surtout des fagots dont les diamètres étaient généralement compris entre 2 et 5 nm. Le remplissage était toujours partiel et composé de particules encapsulées dans les SWNTs d'un diamètre typique de 1 nm et d'une longueur maximale pouvant aller jusqu'à une centaine de nanomètres. Les mesures présentées dans cette section étaient effectuées en connectant les nanotubes sur des substrats non compatibles avec l'observation TEM. Il n'était donc pas possible d'observer la présence éventuelle d'un remplissage dans les SWNTs mesurés. La distance entre les électrodes métalliques de contact était généralement comprise entre 300 et 400 nm et donc toujours supérieure à la longueur du remplissage. Les mesures présentées dans cette section ne sont donc pas attribuables au transport électronique à travers un seul fil de cobalt mais plutôt au comportement d'un fil ou d'une particule de cobalt plus petite couplée avec le transport électronique à travers un ou plusieurs SWNTs vides connectés au sein d'un fagot. Parmi l'ensemble des nanotubes connectés, nous n'avons mesuré à basses températures que les SWNTs les mieux connectés, dont la résistance à deux pointes était inférieure à 50 k $\Omega$  à température ambiante. Nous ne présentons ici que des résultats obtenus sur des petits fagots de SWNTs. En effet, nous n'avons pas observé de signature magnétique du remplissage sur SWNTs individuels, probablement à cause des taux de remplissage assez faibles.

#### Mesures de la conductance en fonction de $H$ et de $V_g$

La plupart des mesures présentées dans ce paragraphe ont été obtenues sur un fagot de SWNTs de 4 nm de diamètre connecté à des électrodes métalliques distantes d'environ 300 nm. Cet échantillon a donné les meilleurs résultats mais nous avons également observé des résultats comparables sur cinq autres fagots. Afin de caractériser les propriétés de transport électronique de l'échantillon connecté, nous avons effectué des mesures courant-tension à très basses températures en fonction du champ magnétique appliqué à différentes valeurs de la tension de grille en face arrière  $V_g$ . L'échantillon est resté pendant environ 3 mois à la température la plus basse du cryostat ( $T=40$  mK) et un grand nombre de mesures a ainsi été effectué. Nous ne présentons ici que quelques résultats parmi les plus caractéristiques. La figure 4.4 représente une carte de la conductance différentielle  $G = dI/dV$  mesurée sur une plage de tensions de grille  $V_g$  variant de -3.5 V à -0.5 V. On remarque que l'allure de la carte est très complexe, à la manière de la carte de conductance obtenue pour des nanotubes n'ayant pas subi l'étape de remplissage (Fig. 4.2). La conductance varie de manière désordonnée entre des valeurs de faibles conductances (en bleu) et des valeurs de conductance plus élevées. On remarque également que la valeur de la conductance peut, pour certaines tensions de grille  $V_g$ , dépasser la valeur maximale théorique  $G = 4G_0$  de

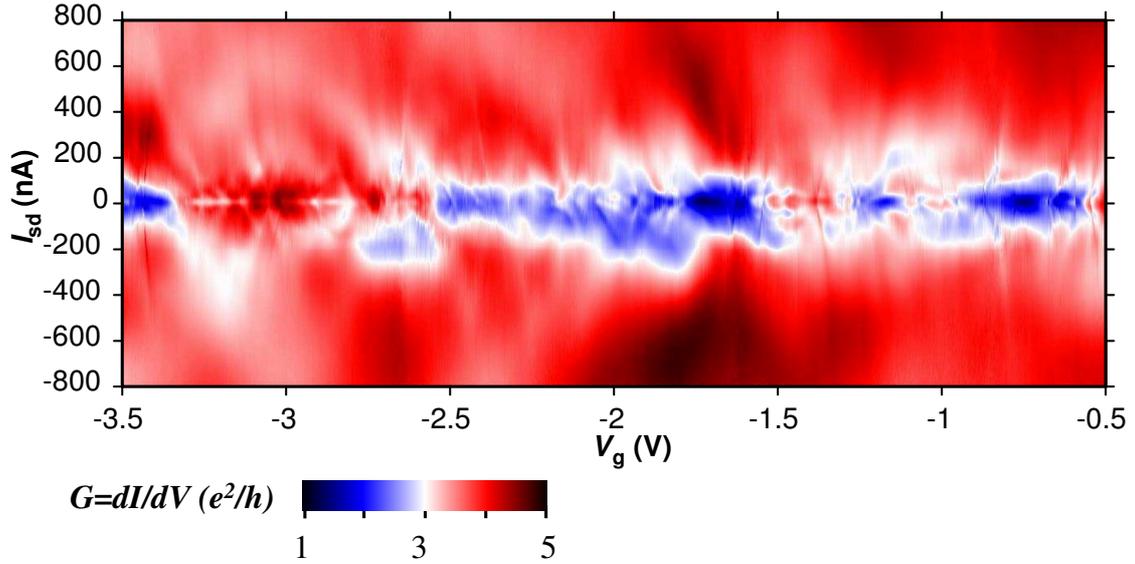


FIG. 4.4 – Mesures de la conductance d'un fagot de SWNTs remplis partiellement avec du cobalt, en fonction du courant de polarisation  $I_{sd}$  et de la tension de grille  $V_g$ , variant entre  $-3.5$  V et  $-0.5$  V. La conductance varie de manière désordonnée entre des régions de faibles conductances (en bleu) et des régions de conductances élevées (en rouge).

la conductance d'un SWNT individuel (régions en rouge foncé). Le transport électronique dans le fagot de SWNT mesuré ici se fait donc probablement à travers plusieurs nanotubes en parallèle. Une contribution éventuelle d'un remplissage métallique au transport électronique pourrait, peut-être, être partiellement responsable de la valeur élevée de la conductance maximale ( $G_{max} \approx 6 G_0$ ).

Malgré la complexité des caractéristiques  $G(I_{sd}, V_g)$  de la figure 4.4, nous avons poursuivi les mesures afin d'étudier les variations de conductance sous champ magnétique. Notre objectif était de révéler d'éventuelles variations hystérétiques de la conductance sous champ magnétique, permettant de mettre en évidence et d'étudier l'influence d'une particule de cobalt, encapsulée dans les SWNTs, sur les propriétés de transport électronique du dispositif.

La figure 4.5 présente des résultats de mesures de la conductance en fonction du champ magnétique appliqué à différentes tensions de grille  $V_g$ . Dans ces mesures, le champ magnétique est balayé dans le plan de l'échantillon, à  $25^\circ$  par rapport à l'axe du fagot de nanotubes et à une vitesse constante de 70 mT/s. La conductance varie en fonction du champ magnétique et en particulier pour certaines tensions de grille, elle subit des variations brutales pour un champ magnétique bien défini. En partant de la situation en champ positif où  $\mu_0 H = 2.5$  T sur la figure 4.5.a ( $V_g = -4.295$  V), la diminution de l'intensité du champ magnétique engendre vers les champs négatifs une augmentation de la conductance suivie d'un saut à  $-\mu_0 H_{sw} \approx -1.28$  T. Un comportement analogue est observé dans l'autre sens de balayage du champ pour la même valeur de champ magnétique  $H_{sw}$ . Cette variation hystérétique brutale de la conductance en fonction du champ magnétique appliqué n'était pas observée pour les nanotubes vides (Fig. 4.3) et est attribuée au retournement de l'ai-

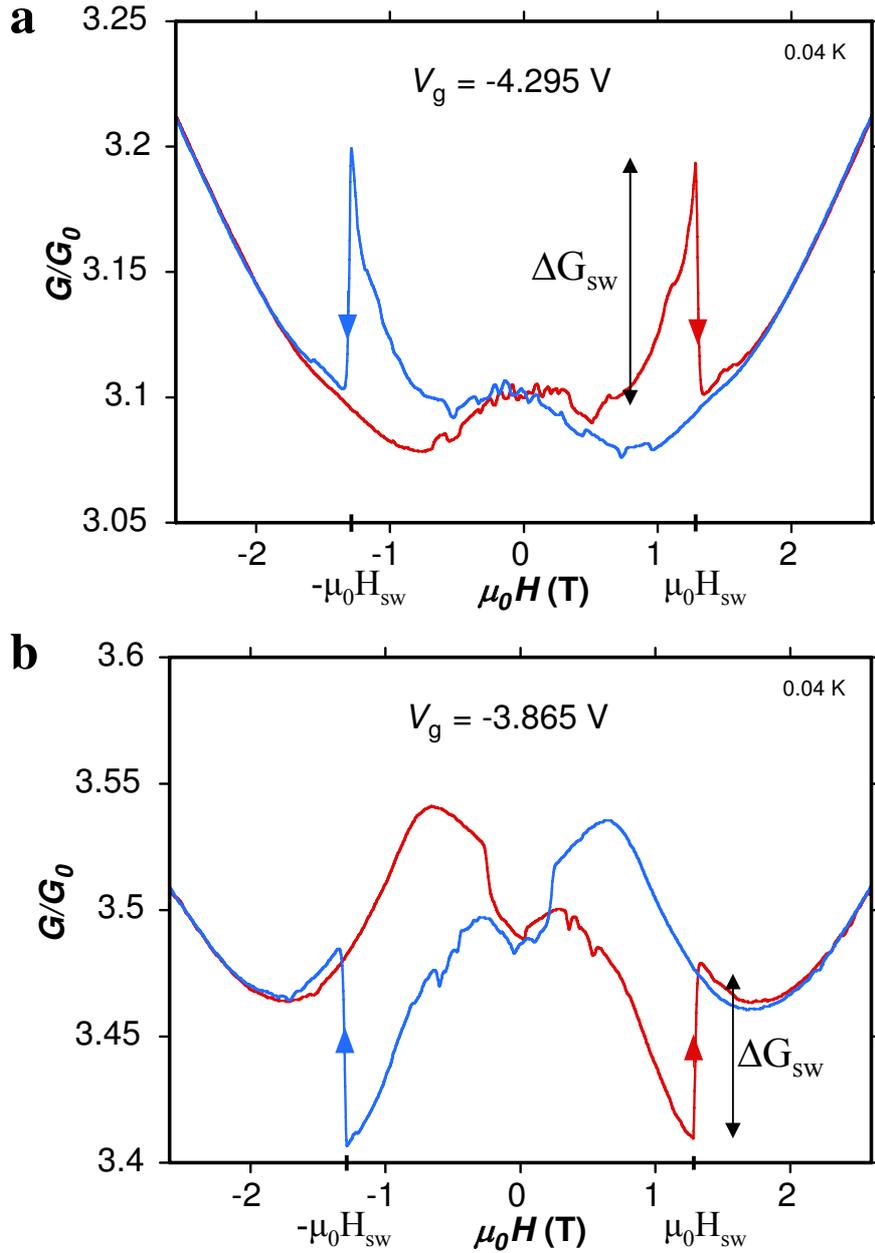


FIG. 4.5 – Mesures de la conductance  $G$  en fonction du champ magnétique appliqué  $\mu_0 H$  balayé en sens positif (courbes rouges) et en sens négatif (courbes bleues) pour deux valeurs différentes fixes de la tension de grille  $V_g$ . a. La conductance varie de façon hystérétique en fonction du champ magnétique appliqué et subit une variation brutale lorsque l'aimantation de la particule de cobalt encapsulée se retourne à une valeur de champ magnétique bien définie égale à  $\mu_0 H = \pm \mu_0 H_{sw} \approx \pm 1.2$  T. A cette valeur particulière du champ magnétique, la conductance diminue brutalement d'environ  $\Delta G_{sw} = 0.1 G_0$ . b. La conductance subit une augmentation brutale d'une amplitude comparable ( $\Delta G_{sw} = 0.07 G_0$ ) à la diminution observée en a pour le même champ de retournement  $H_{sw}$ . La variation de conductance engendrée par le retournement de l'aimantation de la particule est relativement faible et représente respectivement 3% en a et 2% en b de la valeur de la conductance au même champ magnétique pour l'autre sens de balayage.

mantation d'une particule de cobalt encapsulée. L'aimantation de la particule s'oriente suivant le champ magnétique en champ fort ( $\mu_0 H > 2$  T) et lorsque le champ appliqué s'annule puis s'inverse, l'aimantation a tendance à s'orienter selon le champ et se retourne brutalement à une valeur de champ magnétique bien définie  $H_{sw}$  dans le sens d'application du champ. Ce champ magnétique où la conductance passe brutalement de  $3.2 G_0$  à  $3.1 G_0$  sur la figure 4.5.a est attribué au champ de retournement de la particule de cobalt. On note ici la valeur importante de  $H_{sw}$  qui est de l'ordre du Tesla. Un comportement analogue est observé sur la figure 4.5.b, sauf qu'à la tension de grille considérée ( $V_g = -3.865$  V), la variation brutale de conductance entraîne une augmentation de la conductance à  $\pm \mu_0 H_{sw}$  dans les deux sens de balayage du champ. La variation de conductance est ici opposée à celle observée à  $V_g = -4.295$  V sur la figure 4.5.a qui conduisait à une diminution de la conductance au niveau du saut. Sur les figures 4.5.a et 4.5.b, les sauts de conductance au champ de retournement  $H_{sw}$  correspondent respectivement à des variations de conductance  $\Delta G/G$  au niveau du saut d'environ 3% ( $\Delta G \approx 0.1 G_0$ ) et 2% ( $\Delta G \approx 0.07 G_0$ ). Pour les tensions de grille considérées ( $V_g = -4.295$  V et  $V_g = -3.865$  V), ces sauts de conductance ne représentent donc que des variations relativement faibles de la conductance, de l'ordre de quelques %.

Par ailleurs, nous avons également observé que pour certaines tensions de grille, l'amplitude des sauts de conductance varie et peut être beaucoup plus importante. Un exemple de mesure présentant des sauts plus importants est présenté sur la figure 4.6. L'amplitude du saut est ici environ au moins cinq fois plus important ( $\Delta G \approx 0.6 G_0$ ) que sur les figures 4.5.a,b et représente une variation de conductance  $\Delta G/G \approx 10\%$ . Une inversion du signe de ces sauts est également visible pour d'autres tensions de grille. On note que le champ de retournement  $H_{sw}$  est identique à celui observé sur les mesures des figures 4.5.a et 4.5.b. Sur d'autres mesures, on peut observer un ou plusieurs sauts apparaissant avant le retournement de l'aimantation de la particule. La figure 4.7 montre des exemples de mesures présentant de tels sauts qui sont attribués à une rotation de l'aimantation de la particule avant qu'elle ne se retourne ensuite complètement à  $H = H_{sw}$ . D'autres observations de ces sauts sont reportées dans l'annexe D.3.

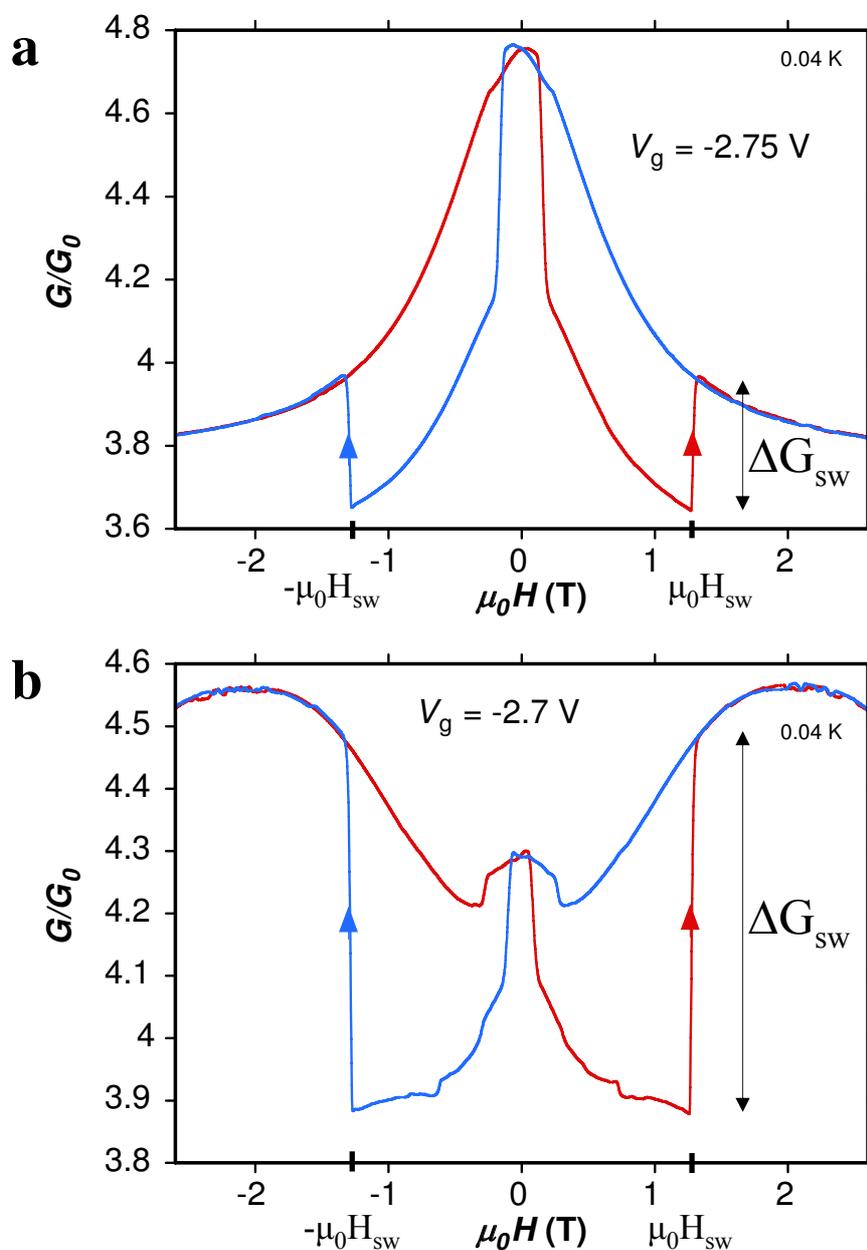


FIG. 4.6 – Mesures de conductance en fonction du champ magnétique appliqué pour deux valeurs de la tension de grille  $V_g$ . Ces caractéristiques sont analogues à celles de la figure 4.5 sauf qu'ici la valeur du saut brutal de conductance est plus important. Il atteint une amplitude  $\Delta G_{sw}$  d'environ  $0.3 G_0$  en a et  $0.6 G_0$  en b. Le champ magnétique  $H_{sw}$  auquel se produit la variation importante de conductance est identique à celui de la figure 4.5. Ces variations de conductance au niveau du saut représentent respectivement 7% en a et 10% en b de la conductance au même champ magnétique pour le sens de balayage opposé.

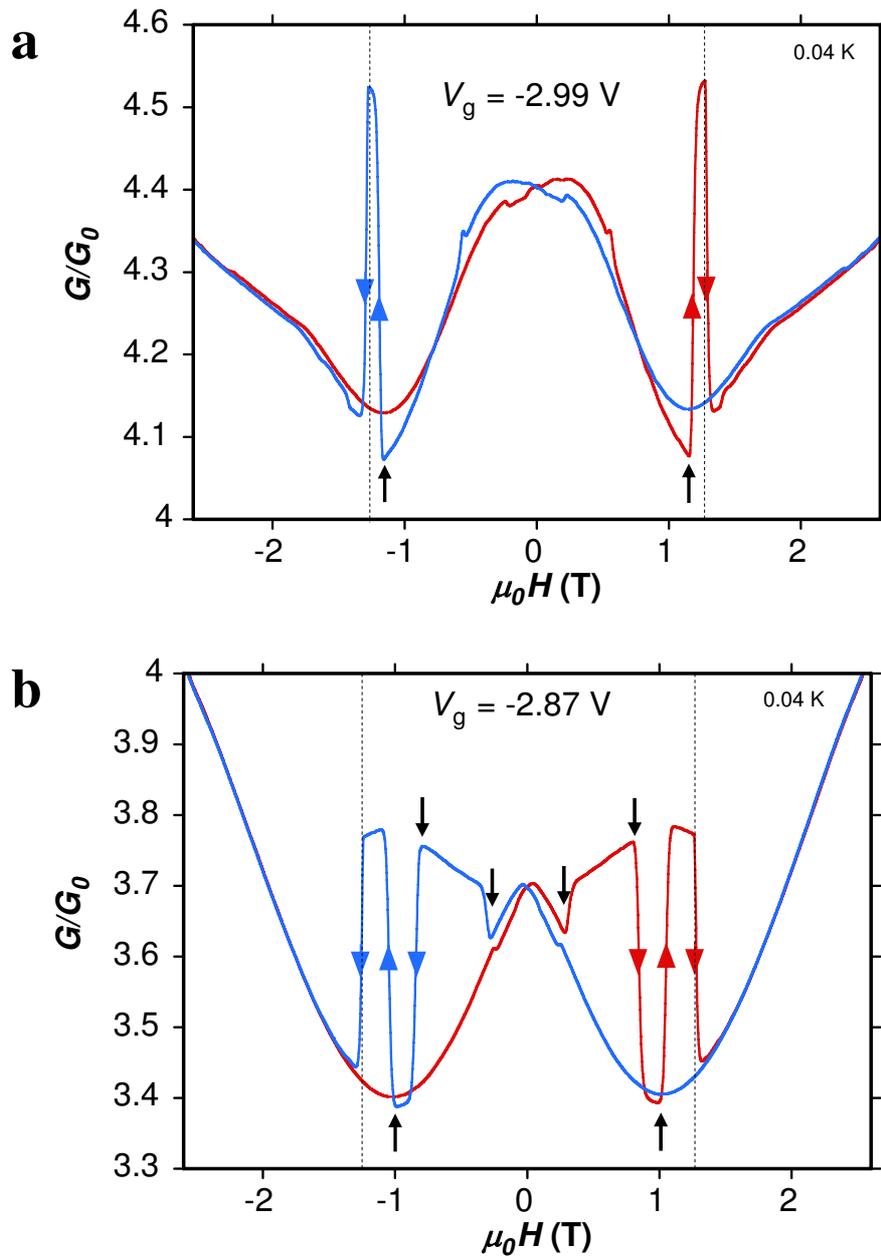


FIG. 4.7 – Evolution de la conductance en fonction du champ magnétique appliqué pour deux tensions de grille  $V_g$  différentes. Suivant la valeur de  $V_g$ , on observe un ou deux sauts importants de conductance à des valeurs de champ magnétique  $|H| < H_{sw}$  pour un sens de balayage du champ donné. Les positions de ces sauts importants sont indiquées par des flèches noires. On note également en b un troisième saut mais d'intensité plus faible. Ces changements de conductance sont attribués à une rotation de l'aimantation à un champ magnétique inférieur au champ de retournement. La rotation de l'aimantation engendre un saut de conductance en a tandis qu'il occasionne deux sauts en b pour un sens de balayage du champ donné. Ces variations brutales de conductance sont suivies d'un autre saut attribué au retournement de l'aimantation de la particule au champ magnétique  $H = H_{sw}$  que sur les figures 4.5 et 4.6. Au-delà du champ de retournement, aucun autre saut de conductance n'est observé.

L'amplitude des sauts de conductance observés sur les figures 4.5, 4.6 et 4.7 dépendent donc fortement de la tension de grille  $V_g$ . Il a notamment été observé que pour d'autres tensions de grille, comme à  $V_g = -0.35$  V (Fig. 4.8), les sauts de conductance au champ de retournement de la particule disparaissent. Les mesures de conductance en fonction du champ magnétique appliqué ne présentent que de faibles différences dans les deux sens de balayage. Ces variations très faibles étaient également initialement visibles sur les figures 4.5.a et b.

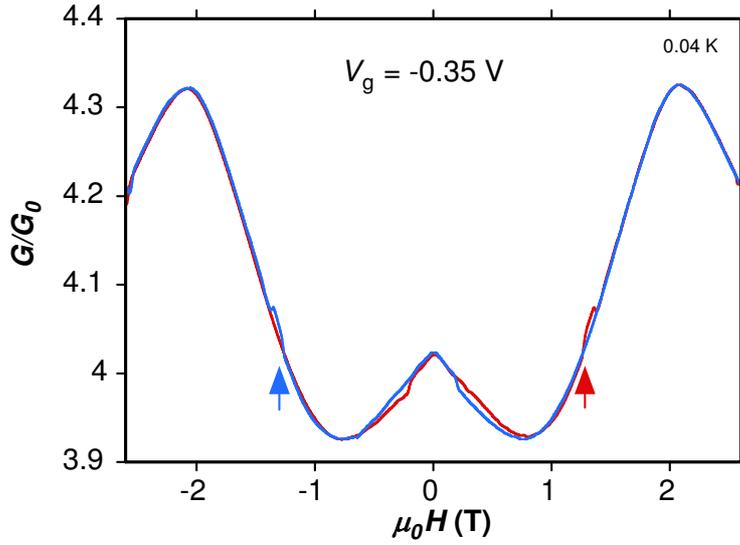


FIG. 4.8 – Les sauts de conductance observés précédemment sur les figures 4.6 et 4.7 sont absents pour cette valeur particulière de la tension de grille. Les flèches indiquent les positions où devraient se trouver les sauts observés au champ de retournement  $H_{sw} \approx 1.2$  T sur les figures 4.5, 4.6 et 4.7. Les différences de conductance observées pour les deux sens de balayage de  $H$  étaient également visibles sur les figures 4.5.a,b.

L'ensemble des comportements observés sur les figures précédentes est visible sur la figure 4.9.a qui montre des mesures analogues mais effectuées sur une plage de variation de tensions de grille  $V_g$  plus large allant de  $-3.5$  V à  $-0.5$  V. La conductance est représentée en échelle de couleur en fonction du champ magnétique (axe des ordonnées) et de la tension de grille  $V_g$  (axe des abscisses). La figure 4.9.b correspond à la différence de conductance entre les deux sens de balayage du champ. Sur ces mesures, on peut observer à la fois les sauts de conductance de faible amplitude comparables à ceux présentés sur la figure 4.5 ainsi que les variations plus importantes de conductance, analogues à celles observées sur les figures 4.6 et 4.7. On observe que l'intensité des sauts de conductance dépend fortement et très rapidement de la tension de grille  $V_g$ . On note également que le champ de retournement  $H_{sw}$  est le même pour toutes les valeurs de  $V_g$ . Les sauts de conductance au champ de retournement apparaissent sous la forme de deux lignes horizontales indépendantes de  $V_g$  à des valeurs de champ magnétique  $H = \pm H_{sw}$ . Ces lignes sont mieux visibles sur la figure 4.9.b, en particulier pour les sauts importants de conductance. On remarque sur la figure 4.9 que les sauts importants de conductance sont essentiellement présents dans une

plage de valeurs de  $V_g$  allant environ de -3.1 V et -0.7 V. A l'intérieur de cette plage de variation de tensions de grille, on observe que les sauts apparaissent de manière discontinue. On observe également des sauts de faibles amplitudes (Fig. 4.6) ou une absence de saut pour certaines valeurs de  $V_g$  (Fig. 4.8). Le contraste des variations de conductance dépend également de la grille et suivant la valeur de  $V_g$ , on observe une augmentation ou une diminution de la conductance au champ de retournement. Ce comportement est analogue à celui présenté sur la figure 4.5 et est observé à la fois pour les sauts de faible amplitude et les sauts d'amplitude plus importante. D'autres sauts importants de conductance à des champs magnétiques  $|H| < H_{sw}$  sont également visibles. On observe sur certaines plages de tension de grille que la position de ces sauts évolue de manière continue avec  $V_g$ . Ces sauts se rapprochent ou s'éloignent du saut de retournement de la particule situé à  $H = H_{sw}$  suivant la valeur de la tension de grille. Pour certaines tensions de grille allant de -3.1 V et -2.8 V, on observe un comportement analogue à celui présenté sur la figure 4.7.b et en annexe (Fig. D.11). En-dehors de la plage de variations de  $V_g$  présentée sur la figure 4.9, l'amplitude des variations de conductance au champ de retournement est beaucoup plus faible. Les sauts de forte amplitude sont absents et on retrouve essentiellement de faibles variations de conductance en fonction de  $H$ . D'autres mesures comparables réalisées sur le même échantillon pour des tensions de grille supérieures allant de -0.5V à 1.2 V sont présentées sur la figure D.12. On y observe également les variations importantes de conductance ainsi que les variations plus faibles. Pour toutes les mesures effectuées, on note que les différences de conductance en fonction du champ magnétique entre les chemins aller et retour de balayage de  $H$  disparaissent totalement en champ nul (Figs. 4.9 et Fig. D.12). Les mesures de conductance sous champ magnétique, présentées dans cette partie étaient effectuées en appliquant le champ magnétique, dans le plan de l'échantillon, à  $25^\circ$  par rapport à l'axe du fagot de SWNT connecté. Par ailleurs, d'autres mesures, effectuées en variant l'orientation du champ magnétique par rapport à l'axe du fagot de SWNTs connecté, ont également été réalisées. Ces mesures permettent d'accéder à des informations sur l'anisotropie magnétique de la particule encapsulée dans les nanotubes. Ces mesures ne sont pas présentées dans cette première version du manuscrit, mais seront exposées dans une seconde version améliorée et plus complète.

Les observations reportées dans cette section sont commentés et discutés plus en détails dans la partie 4.3.1 où nous verrons que l'on peut interpréter les principales caractéristiques des mesures présentées en faisant appel à l'effet Magnéto-Coulomb.

### Comportement en température

Les mesures présentées dans la section précédente étaient effectuées à la température la plus basse du cryostat ( $T=40$  mK). Nous présentons maintenant d'autres mesures à différentes températures. La figure 4.10 présente des mesures de conductance effectuées à des températures variant entre 100 mK et 4.4 K, à une tension de grille fixe ( $V_g = -3.84$

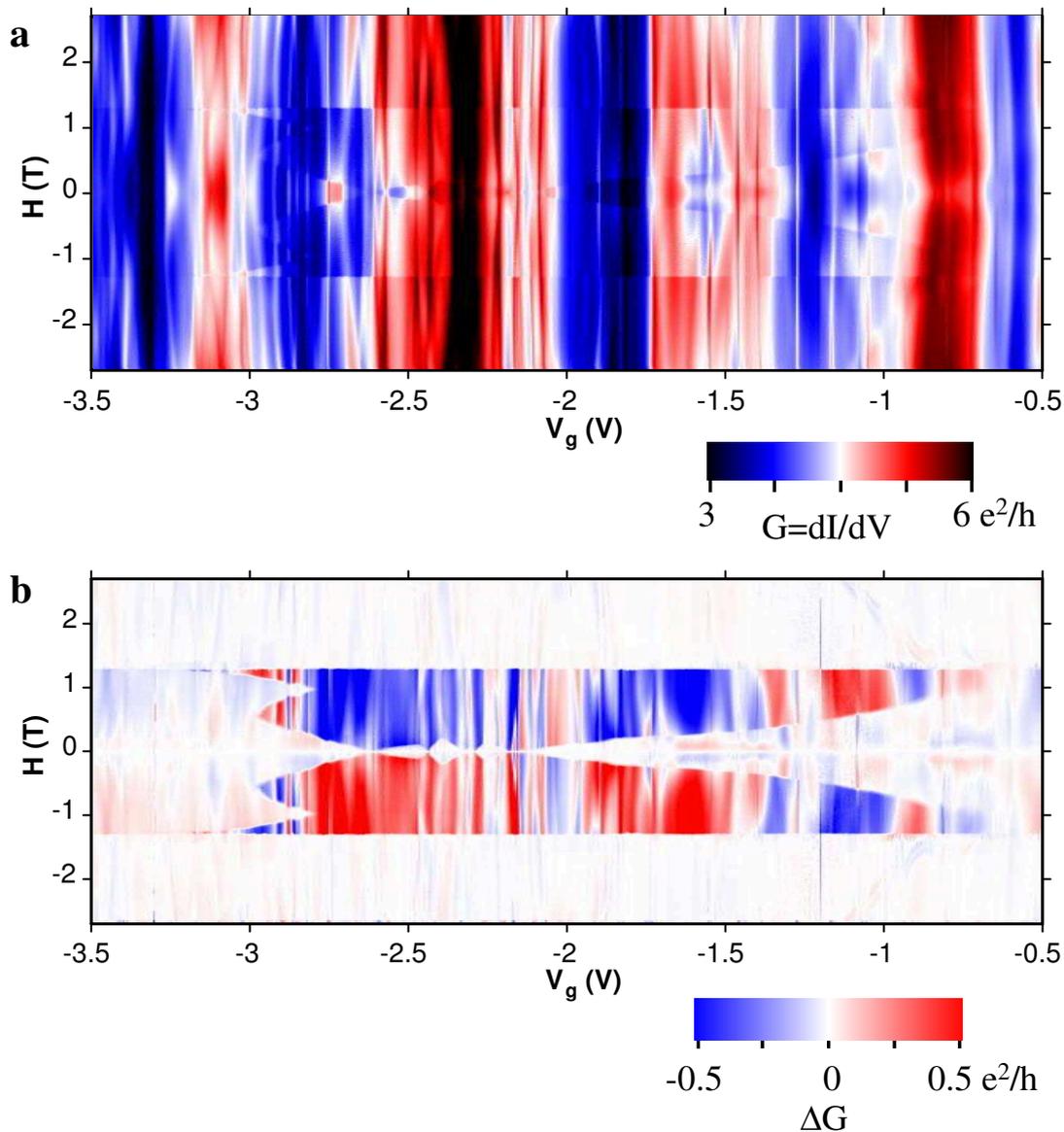


FIG. 4.9 – (a,b) Mesures de la conductance différentielle en fonction du champ magnétique appliqué et de la tension de grille  $V_g$ . La conductance est représentée en échelle de couleurs. Ces mesures sont analogues à celles représentées sur les figures 4.5, 4.6 et 4.7 mais elles sont effectuées sur une plage de tensions de grille plus large allant de -3.5 V à -0.5 V. Les mesures obtenues pour les deux sens de balayage du champ magnétique sont représentées. La caractéristique en b représente la différence de conductance entre les deux sens de balayage du champ magnétique. Cette représentation permet de mieux identifier les variations hystérétiques de conductance  $\Delta G$  sous champ magnétique.

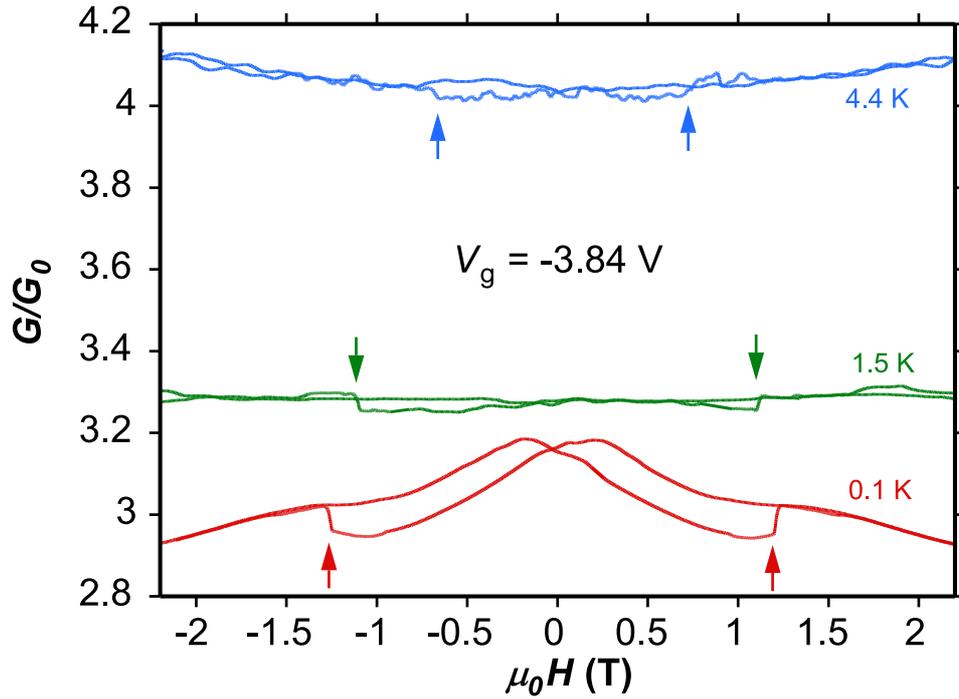


FIG. 4.10 – Mesures de la conductance du dispositif à trois températures différentes ( $T=0.1$  K, 1.5 K, 4.4 K) pour une valeur fixe de  $V_g = -3.84$  V. La position des sauts de conductance à  $H = \pm H_{sw}$  est indiquée par des flèches. On observe que l’amplitude des sauts ainsi que la valeur du champ de retournement  $H_{sw}$  diminuent rapidement avec la température.)

V). On observe en particulier que l’amplitude des sauts de conductance diminue très rapidement avec la température et qu’au dessus de 4.4 K, les sauts de conductance sont à peine visibles. On remarque également, sur la figure 4.10, que la valeur du champ de retournement diminue progressivement avec la température pour s’annuler à des températures plus élevées. L’évolution en température du champ de retournement est représentée sur la figure 4.11. Les valeurs des champs de retournement aux sauts positifs et négatifs de conductance, à des températures allant de 40 mK jusqu’à environ 10 K, y sont reportées. Lorsque la température augmente, la valeur du champ de retournement  $H_{sw}$  devient de plus en plus faible et s’annule lorsque la température est égale à la température de blocage  $T_B$ . Au-dessus de cette température, la particule est apparemment paramagnétique alors que tous les moments atomiques sont couplés ferromagnétiquement. On parle alors de superparamagnétisme. La température de blocage varie d’un échantillon à l’autre et elle est d’autant plus faible que le volume magnétique sensible aux variations de température est petit. Pour les mesures présentées sur la figure 4.11, on estime  $T_B \approx 12$  K. Nous verrons dans la section 4.3.2 que cette température de blocage permet d’estimer le volume d’activation magnétique de la particule, en utilisant un modèle simple de retournement d’aimantation par activation thermique [304]. Le nombre typique d’atomes correspondant peut ainsi être évalué.

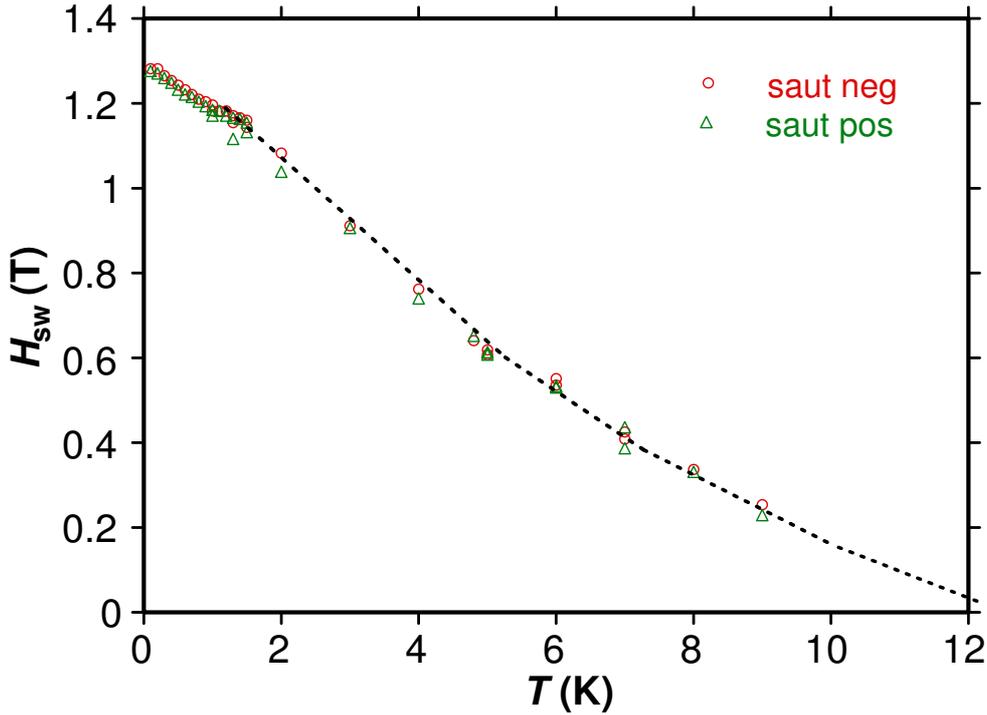


FIG. 4.11 – Evolution du champ de retournement  $H_{sw}$  en fonction de la température  $T$ . Ces mesures permettent d’estimer la température de blocage  $T_B \approx 12$  K pour cet échantillon.

## 4.3 Discussion des résultats expérimentaux

### 4.3.1 Effet Magnéto-Coulomb

#### Configurations expérimentales étudiées

Dans les mesures présentées dans la section 4.2.2, les nanotubes étudiés étaient essentiellement des fagots de SWNTs d’un diamètre compris entre 2 et 5 nm. L’étude des fagots se justifie en raison du remplissage partiel des nanotubes, afin d’augmenter la probabilité d’isoler un remplissage de cobalt entre les deux électrodes de contact. Dans ce cas, le transport électronique peut se faire à travers un ou quelques nanotubes connectés en parallèle au sein du fagot. Afin de mieux comprendre le comportement de ce système, on peut distinguer deux situations suivant que le transport se fait prioritairement à travers le nanotube rempli partiellement ou à travers un ou plusieurs nanotubes vides couplés localement en parallèle au remplissage magnétique. Ces deux configurations sont illustrées sur les figures 4.12 et 4.13.

Dans le cas où le transport électronique s’effectue à travers le nanotube rempli partiellement, on peut assimiler le système à une succession d’une partie de SWNT vide connectée en série avec la section de nanotube rempli, suivie d’une autre section de SWNT vide (Fig. 4.12.b). Dans le cas où ce SWNT est métallique, les trois sections peuvent être assimilées à trois îlots métalliques connectés en série dont celui du milieu est ferromagnétique (Fig. 4.12.c). Dans le cas d’une limite de transport balistique, on peut assimiler les sections de nanotube ainsi que la particule magnétique à des boîtes quantiques dont le spectre

d'énergie est discret. Dans le modèle d'un électron confiné dans une boîte, on peut estimer l'espacement en énergie  $\Delta E_{Co}$  entre deux niveaux discrets comme étant :

$$\Delta E_{Co} = \frac{2\pi^2\hbar^2}{m_e k_F Vol} \quad (4.1)$$

où  $Vol$  est le volume de la particule,  $m_e$  la masse de l'électron,  $k_F$  le vecteur d'onde au niveau de Fermi. En prenant  $k_F \approx 10 \text{ nm}^{-1}$  et  $Vol = \pi r^2 L$ , on estime :  $\Delta E_{Co} \approx 0.5 \text{ meV}$  pour un remplissage de diamètre  $d=1 \text{ nm}$  et de longueur  $L=100 \text{ nm}$ . On remarque que cette valeur est supérieure à l'énergie thermique disponible à très basses températures ( $k_B T \approx 3.5 \cdot 10^{-3} \text{ meV}$  à  $T=40 \text{ mK}$ ), de sorte que le spectre d'énergie de la particule, à très basses températures, est quantifié. On remarque également que  $\Delta E_{Co}$  est à priori inférieur à la séparation entre les niveaux discrets d'une boîte quantique à nanotube. Puisque la position du remplissage est à priori aléatoire au sein du fagot, les deux boîtes à nanotubes  $NT_1$  et  $NT_2$  ont des spectres d'énergie et des séparations entre niveaux d'énergie différentes. Dans cette configuration, la contribution des autres nanotubes vides en parallèle est négligée. D'autre part, la représentation schématisée de la figure 4.12.c suppose l'existence de barrières relativement épaisses entre la particule et les deux boîtes à nanotube  $NT_1$  et  $NT_2$ . Dans le cas où les barrières tunnel entre le nanotube et la particule est fine, le couplage entre la particule et le nanotube hôte va « mélanger » les niveaux dans la particule, en particulier si la distance entre les niveaux du nanotube est plus importante que l'espacement entre des niveaux de la particule de cobalt. Dans ce cas, les niveaux d'énergie de la particule s'hybrident avec les niveaux du nanotube [308].

Dans le cas où le nanotube rempli n'est pas directement couplé aux électrodes métalliques mais que le transport s'effectue majoritairement à travers un ou plusieurs nanotubes vides en parallèle dans le fagot, on peut assimiler le système à la configuration schématisée sur la figure 4.13. Si on suppose que le transport électronique se fait en priorité à travers un nanotube vide au sein du fagot, ce qui est souvent le cas pour des fagots de petits diamètres [100], on peut assimiler le système à un îlot métallique (le nanotube conducteur) connecté aux électrodes métalliques source et drain et couplé en parallèle à l'îlot ferromagnétique. On suppose ici que le transport électronique s'effectue majoritairement à travers un seul nanotube vide, influencé par la particule de cobalt située à proximité. De plus, si la particule est en étroite proximité avec le nanotube vide conducteur, on peut imaginer qu'un échange d'électrons entre la particule et le nanotube est possible. On décrit ainsi le couplage de la particule avec le nanotube conducteur par une jonction tunnel de capacité  $C_m$  et de résistance  $R_m$  telle que  $R_m \gg R_S, R_D$  (Fig. 4.13.b,c). D'autre part, du fait de la taille nanométrique de la particule, son spectre d'énergie doit être quantifié à très basses températures. La distance entre les niveaux discrets peut être évaluée, en première approximation, par la formule (4.1).

Dans les mesures réalisées, nous ne disposons que d'une seule grille électrostatique en face arrière, qui agit donc ici sur l'ensemble des boîtes métalliques en même temps. C'est pour cela que les dispositifs schématisés sur les figures 4.12 et 4.13 ne sont munis que d'une

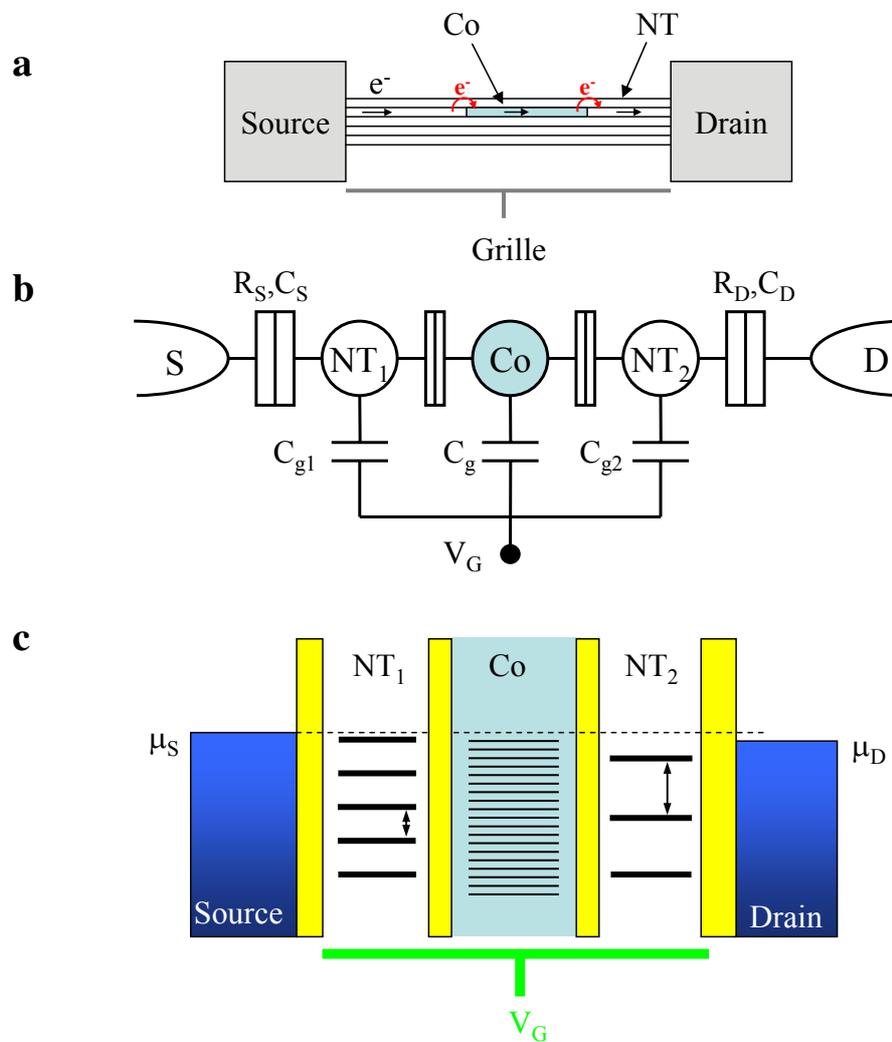


FIG. 4.12 – (a) Représentations schématiques d'un fagot de SWNTs faiblement rempli par une particule de cobalt et connecté à deux électrodes métalliques source et drain. Dans cette configuration, le transport électronique se fait en priorité à travers le nanotube rempli par la particule. La contribution des autres nanotubes vides en parallèle est négligée. (b) Représentation du schéma électrique correspondant. Le système est assimilé à trois îlots connectés en série : deux îlots  $NT_1$  et  $NT_2$  constitués par les deux portions de nanotube vide et connectés en série avec l'îlot  $Co$  formé par la particule de cobalt. (c) Représentation du diagramme d'énergie du schéma électrique représenté en b. A basses températures, les trois îlots se comportent idéalement comme des boîtes quantiques dont les spectres d'énergie sont discrets. Cette représentation n'est valable que dans le cas où les 3 boîtes sont dans un régime balistique.

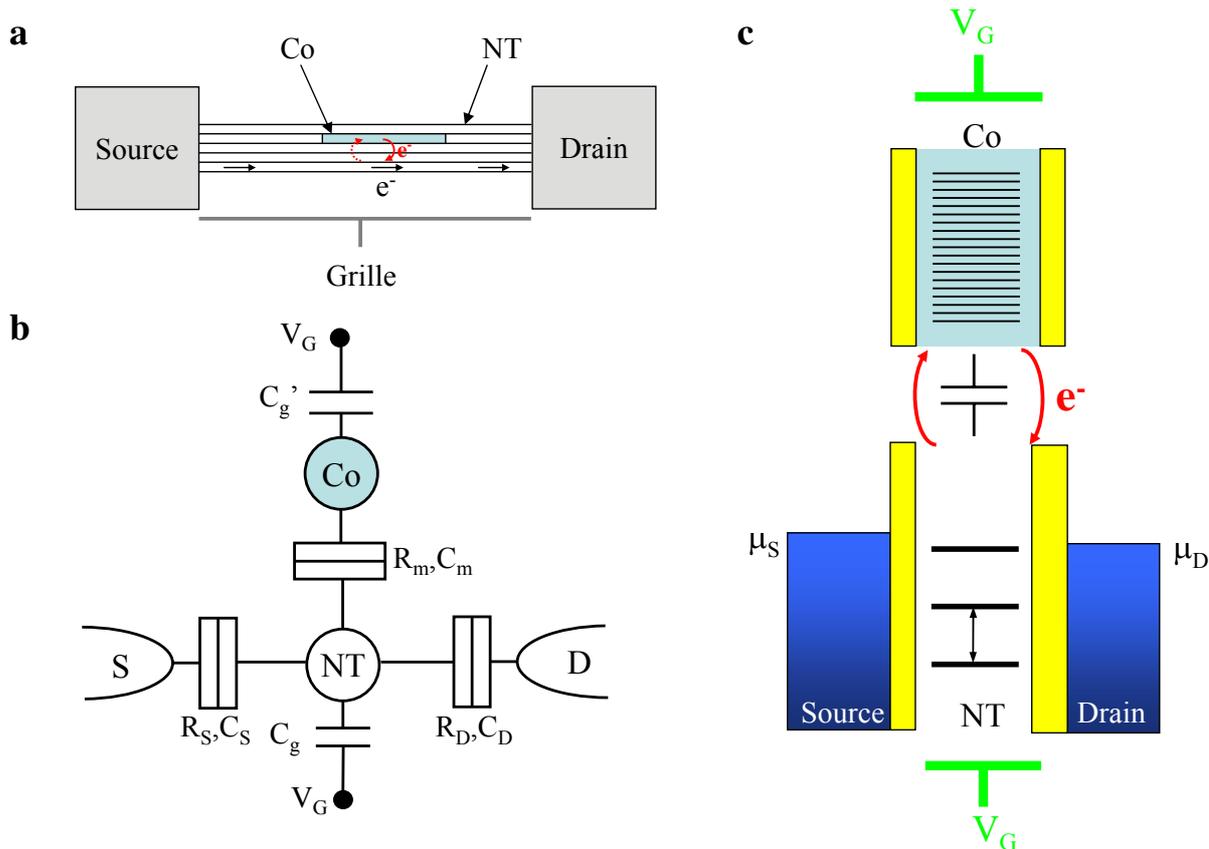


FIG. 4.13 – (a) Représentations schématiques d'un fagot de SWNTs faiblement rempli par une particule de cobalt et connecté à deux électrodes métalliques source et drain. Dans cette configuration, le transport électronique se fait en priorité à travers un SWNT vide situé à proximité de la particule. Le SWNT vide et la particule peuvent échanger des électrons. (b) Représentation du schéma électrique correspondant dans laquelle le système est assimilé à deux îlots en parallèle. Le nanotube, connecté aux électrodes métalliques, est couplé, au sein du fagot, à la particule ferromagnétique par une jonction tunnel de capacité  $C_m$ . Le couplage du nanotube avec l'électrode de grille est décrit par une capacité  $C_g$ . L'interaction de la particule avec son environnement est modélisée par une capacité  $C_g'$  (c) Représentation du diagramme d'énergie du schéma électrique représenté en b. La grille électrostatique en face arrière agit à la fois sur les niveaux d'énergie du nanotube et de la particule.

seule tension de grille  $V_g$  qui modifie le potentiel électrostatique de la particule et des nanotubes simultanément. Il ne semble donc pas possible dans cette configuration d'accéder expérimentalement à la capacité de couplage de la particule.

Par ailleurs, les représentations schématiques des figures 4.12.c et 4.13.c ne sont valables que dans l'hypothèse où les nanotubes sont dans une limite de transport balistique. Du fait de la présence probable de désordre dans les fagots de SWNTs étudiés, on peut s'attendre à ce que les boîtes quantiques à nanotubes soient elles-mêmes fractionnées en des boîtes plus petites, ayant chacune un spectre d'énergie discret. Le spectre d'énergie du système serait ainsi bien plus complexe.

Les deux configurations présentées sur les figures 4.12 et 4.13 semblent toutes les deux possibles pour modéliser notre système. Cependant, nous supposons que dans notre cas, la configuration la plus probable devrait être celle présentée sur la figure 4.13 où le transport s'effectue en priorité à travers un ou plusieurs nanotubes vides couplés en parallèle avec la particule de cobalt. Dépendant de la proximité de la particule avec le nanotube conducteur, on s'attend à ce que l'effet de la particule magnétique sur les propriétés de transport électronique du système soit plus ou moins important, en particulier lorsqu'un échange d'électrons entre le nanotube connecté et la particule, est possible.

## Discussion

Comme évoqué brièvement dans l'introduction de ce chapitre (section 4.1), l'effet Magnéto-Coulomb est un phénomène susceptible de se manifester lorsqu'un système sensible au blocage de Coulomb est couplé à un aimant magnétique. Cet effet a notamment été prédit lorsqu'un nanotube de carbone est connecté à une ou deux électrodes ferromagnétiques [282]. Nous pensons également que les propriétés de notre système, dans les deux configurations possibles présentées sur les figures 4.12 et 4.13, est favorable à l'observation de l'effet Magnéto-Coulomb.

Pour introduire l'effet Magnéto-Coulomb, considérons un nanotube de carbone connecté à des électrodes métalliques normales (non ferromagnétiques) et couplé à une particule de cobalt par une capacité  $C_m$ . Nous nous plaçons ici plutôt dans la configuration illustrée sur la figure 4.13 car elle nous semble la plus probable. Cependant, ces discussions pourraient également être prolongées à l'autre configuration. Lorsque le système est placé dans un champ magnétique  $H$  orienté suivant l'axe d'aimantation facile de la particule, supposée avoir une anisotropie uniaxiale, la variation d'énergie de l'effet Zeeman peut s'écrire :

$$\Delta E_z = -g\mu_B\mu_0SH \quad (4.2)$$

où  $S$  est la valeur du spin de la particule.

Cette variation d'énergie modifie le potentiel chimique de la particule par rapport à son environnement. Lorsque la particule est couplée capacitivement à un nanotube de carbone,

l'effet Zeeman dans la particule se répercute sur les niveaux d'énergie du nanotube. Cela se traduit par une charge induite sur le nanotube, proportionnelle au champ magnétique appliqué (Fig. 4.14) :

$$\Delta q = \alpha g \mu_B \mu_0 S H \quad (4.3)$$

Le facteur de proportionnalité  $\alpha$  dépend de la capacité  $C_m$  entre la particule et le nanotube mais aussi des autres capacités existant entre la particule et le reste de son environnement, modélisées sur la figure 4.13 par une capacité  $C'_g$ .

La charge induite  $\Delta q$  modifie le transport électronique dans le nanotube, en particulier dans le régime de blocage de Coulomb. La différence de conductance induite par l'effet Zeeman dans la particule magnétique peut s'écrire [282] :

$$\Delta G(q, H) = \frac{dG}{dq} \Delta q(H) \quad (4.4)$$

On remarque que le changement de conductance  $\Delta G$  dépend de  $\Delta q(H)$  et de  $dG/dq$ . En particulier, suivant le signe de  $dG/dq$ ,  $\Delta G$  peut être positif ou négatif. Par ailleurs, plus la pente de la conductance  $dG/dq$  est forte et plus le changement de conductance introduit par cet effet Magnéto-Coulomb est important. Par contre, lorsque  $dG/dq=0$ , c'est-à-dire aux extremums de la conductance avec  $q$ , le modèle prédit une disparition de l'effet. On observe également que cet effet ne se manifeste que sous un champ magnétique  $H$  fini et disparaît à priori en champ nul.

Intéressons-nous maintenant à l'effet du retournement d'aimantation de la particule. En supposant que la particule est aimantée selon la direction positive d'application du champ magnétique et que le sens d'application du champ magnétique est inversé, la conductance devrait évoluer linéairement avec le champ magnétique jusqu'à ce que  $H$  soit égal au champ de retournement de la particule, c'est-à-dire pour  $H = -H_{sw}$  où l'aimantation de la particule se retourne dans la direction négative.  $\Delta q$  change alors de manière discontinue d'une quantité  $\Delta q_{sw} = 2\alpha g \mu_B \mu_0 S H_{sw}$  (Fig. 4.14). Cette variation de charge est directement proportionnelle à  $H_{sw}$  et engendre un saut de conductance  $\Delta G_{sw} = (dG/dq)\Delta q_{sw}$ , avec  $dG/dq$  supposé constant. On obtient un comportement analogue pour l'autre sens de balayage du champ où un autre saut apparaît pour  $H = +H_{sw}$ . Suivant le signe de  $dG/dq$ , le saut de conductance  $\Delta G_{sw}$  au champ de retournement ( $H = \pm H_{sw}$ ) peut conduire à une augmentation ou à une diminution de conductance. L'inversion du signe de  $\Delta G_{sw}$  se produit, à priori, à proximité d'un pic de Coulomb.

On remarque par ailleurs que la dépendance linéaire de  $\Delta q$  avec le champ magnétique appliqué (Fig. 4.14) suppose que  $dG/dq$  est constant et que le champ magnétique  $H$  est appliqué suivant la direction de facile aimantation de la particule. Dans le cas où le champ magnétique est appliqué avec un certain angle par rapport à l'axe de facile aimantation, l'aimantation subit une rotation continue avant et après le saut d'aimantation.

Dans les mesures présentées dans le paragraphe 4.2.2, nous avons observé des comportements analogues à ceux prédits par le modèle simple, introduit précédemment. En parti-

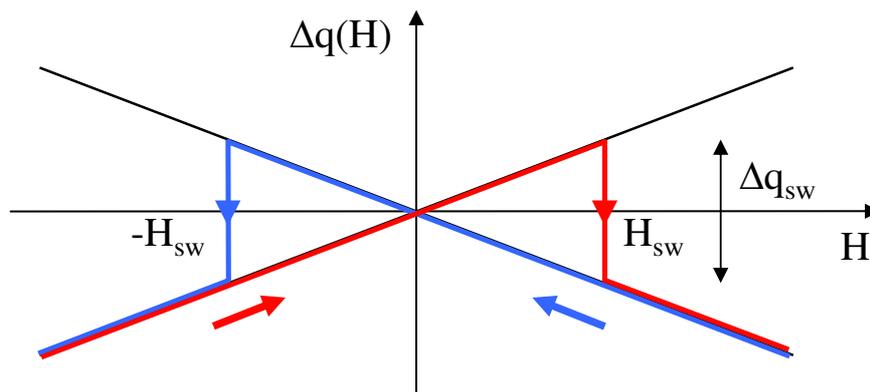


FIG. 4.14 – Représentation schématique de l'évolution de la charge induite  $\Delta q$  en fonction du champ magnétique appliqué  $H$ . L'effet Zeeman dans la particule impose une évolution linéaire de  $\Delta q$  avec  $H$ , sauf lorsque  $H = \pm H_{sw}$  où la charge subit un saut d'amplitude  $\Delta q_{sw}$ , à cause du retournement de l'aimantation de la particule. Ce saut de charge  $\Delta q_{sw}$  se répercute par un saut de conductance  $\Delta G_{sw}$  dans les caractéristiques courant-tension du dispositif.

culier, un comportement fortement hystérétique de la conductance, en fonction du champ magnétique appliqué, a été mis en évidence. Ce comportement hystérétique se manifeste notamment par des sauts de conductance, apparaissant à une valeur de champ magnétique bien définie. A cette valeur particulière du champ magnétique, l'aimantation de la particule se retourne et engendre une variation brutale de la charge induite au niveau du nanotube de carbone, couplé capacitivement à la particule. Cette variation importante de la charge modifie les propriétés de transport du nanotube et se traduit par l'apparition d'un saut de conductance au champ de retournement de la particule. L'amplitude du saut dépend de la tension de grille  $V_g$ , qui change l'état de charge du nanotube et de la particule. Pour la plupart des plages de variations de la tension de grille explorées, les sauts de conductance avaient des valeurs modérées (Fig. 4.5). L'amplitude de ces sauts ne représente alors que des variations de quelques % de la conductance. Pour certaines tensions de grille, nous avons même observé que l'amplitude des sauts peut disparaître (Fig. 4.8). Par contre, pour des valeurs bien définies de la tension de grille, nous avons mis en évidence une amplification des sauts de conductance, dont la valeur peut atteindre des valeurs importantes, se rapprochant parfois d'un demi quantum de conductance (Fig. 4.6). Les variations brutales de la conductance au champ de retournement de la particule, se superposent à d'autres variations continues de la conductance sous champ magnétique. Ces variations continues étaient également visibles dans les mesures réalisées sur les nanotubes vides (Fig. 4.3) et proviennent probablement de la dépendance des propriétés de transport du nanotube sous champ magnétique et, plus faiblement, de la variation continue de la charge induite par l'effet Zeeman dans la particule. Nous pensons que les sauts importants de conductance sont liés à une variation très importante de la charge induite par la particule. A des valeurs particulières de la tension de grille, l'effet Zeeman dans la particule devient suffisamment important pour que la particule puisse échanger un électron avec le ou les nanotubes avec

lesquels elle est couplée. Lorsque la particule gagne ou perd un électron, la charge induite au niveau du nanotube est amplifiée, ce qui se manifeste par un saut important de la conductance du dispositif au champ de retournement de la particule. Par contre, pour d'autres tensions de grille, l'énergie de charge de la particule empêche à celle-ci d'échanger un électron avec le nanotube et l'amplitude de l'effet Magnéto-Coulomb est réduite. A certaines tensions de grille, pour lesquelles le retournement de l'aimantation conduisait à un saut important de conductance, nous avons également observé d'autres sauts de forte amplitude à des champs inférieurs au champ de retournement (Figs. 4.7, D.10 et D.11). Ces sauts de conductance sont attribués à des changements de l'orientation de l'aimantation de la particule avant qu'elle ne se retourne complètement. Nous pensons, dans ce cas, qu'un changement de l'orientation de l'aimantation de la particule peut engendrer une variation de charge suffisante pour occasionner un saut de conductance important. L'amplification de ces sauts, qui devient comparable au saut de retournement de la particule, est supposé provenir d'un échange d'un ou de plusieurs électrons entre la particule et les nanotubes conducteurs. Néanmoins, une étude plus approfondie de ces sauts, en particulier en fonction de l'orientation du champ magnétique appliqué, semble nécessaire pour mieux caractériser et mieux comprendre ce comportement.

Pour certaines valeurs de  $V_g$ , nous avons également observé une inversion du signe des sauts de conductance au champ de retournement de la particule. Ces sauts pouvaient conduire à une augmentation ou à une diminution de la conductance au champ de retournement  $H_{sw}$ . Cet effet a été observé à la fois pour les sauts importants de conductance mais également pour les sauts de plus faible amplitude. Néanmoins, du fait de la complexité de la dépendance de la conductance avec la tension de grille  $V_g$ , il est difficile de corrélérer l'inversion du signe des sauts de conductance avec les variations de conductance du dispositif en champ nul. En particulier, les mesures présentées sur les figures 4.9 et D.12 ne présentent pas de structure en diamants de Coulomb bien définie et il n'est ainsi pas possible de relier clairement les changements de signes des sauts de conductance avec le blocage de Coulomb dans le système. La présence de désordre dans les nanotubes étudiés ainsi que la contribution éventuelle au transport électronique de plusieurs nanotubes en parallèle compliquent fortement l'interprétation des résultats. D'autre part, la grille électrostatique en face arrière agit sur l'ensemble des niveaux d'énergie du système à la fois et ne permet pas d'agir indépendamment sur les niveaux d'énergie du nanotube et de la particule. Cette configuration expérimentale ne permet pas également d'accéder à la capacité de couplage entre la particule et le ou les nanotubes avec laquelle elle est couplée. Il est ainsi difficile de distinguer clairement entre les deux configurations expérimentales possibles représentées sur les figures 4.12 et 4.13, même si la configuration, dans laquelle le nanotube et la particule sont couplés en parallèle (Fig. 4.13), nous semble la plus probable. Des mesures complémentaires réalisées sur d'autres échantillons sont nécessaires pour mieux comprendre le comportement de ce système. Par ailleurs, l'utilisation d'une seconde grille locale, située à proximité du nanotube et de la particule encapsulée permettrait peut-être, en complément de la grille en face arrière, d'accéder à des informations supplémentaires sur le couplage de la particule avec le nanotube et de mieux comprendre cet effet Magnéto-Coulomb.

### 4.3.2 Volume d'activation

Dans cette partie, nous nous intéressons à la description des résultats de mesures du champ de retournement  $H_{sw}$  en fonction de la température. Sous l'effet de l'excitation thermique, la barrière d'anisotropie séparant les deux orientations stables de l'aimantation peut être franchie et la particule peut retourner son aimantation par activation thermique [304]. En décrivant le passage de la barrière d'anisotropie par le modèle de Néel-Brown [291], la probabilité pour que la particule renverse son aimantation au bout d'un temps  $t$  peut s'écrire sous la forme :

$$P(t) = 1 - e^{-t/\tau} \quad (4.5)$$

où  $\tau$  est le temps moyen au bout duquel la particule retourne son aimantation. On suppose ici que  $\tau$  peut s'écrire par une loi d'Arrhénius :

$$\tau = \tau(T, H) = \tau_0 e^{\Delta E(H)/k_B T} \quad (4.6)$$

où  $\Delta E$  est la hauteur de la barrière d'anisotropie franchie,  $T$  la température et  $\tau_0$  un préfacteur supposé constant par rapport au terme exponentiel.

Lorsque la particule retourne son aimantation, ce renversement s'initie dans un volume d'activation, dont l'ordre de grandeur peut être estimé par :

$$V = \frac{E_0}{\mu_0 M_s H_a} \quad (4.7)$$

où  $E_0$  est la hauteur de la barrière d'anisotropie à température nulle,  $M_s$  l'aimantation à saturation et  $H_a$  le champ d'anisotropie.

Dans le cas où le renversement d'aimantation de la particule se fait par nucléation de domaine dans une partie de la particule suivie d'une propagation d'une paroi de Bloch dans le reste de la particule, le volume d'activation est inférieur au volume réel de la particule. Par contre, si le renversement d'aimantation se fait par rotation uniforme dans l'ensemble de la particule assimilée à un monodomaine magnétique, le volume d'activation est a priori comparable au volume total de la particule.

A partir des équations (4.6) et (4.7), on peut écrire :

$$\tau = \tau(T_B, H_a) = \tau_0 e^{\mu_0 M_s H_a V / k_B T_B} \quad (4.8)$$

En prenant  $\tau \sim 1$  s,  $\tau_0 \approx 10^{-9} - 10^{-11}$  s,  $M_s = 1.43 \cdot 10^6$  A/m (Co),  $H_a \approx 1$  T,  $T_B \approx 12$  K, on estime  $V \approx (1.4 \text{ nm})^3$ . En considérant que la distance entre deux atomes de Co est identique à celle du matériau massif ( $d_{Co-Co} = 2.5 \text{ \AA}$ ), on estime le nombre d'atomes approximatif de la particule  $N_{at} \sim V / (d_{Co-Co})^3 \approx 190$  atomes. La longueur correspondante dépend fortement du diamètre du nanotube hôte ainsi que de la structure de la particule qui ne sont pas connus. Néanmoins, en considérant que le diamètre de la particule est typiquement d'un nanomètre, on estime sa longueur comme étant de l'ordre de :  $l_{Co} \approx 15$  nm. Cette valeur est tout à fait compatible aux longueurs des remplissages

observés par TEM (chapitre 2). Cependant, l'impossibilité d'imager la particule mesurée ne permet pas de savoir si le volume d'activation estimé est inférieur ou identique à la taille réelle de la particule. C'est pour cela qu'il serait intéressant de rendre compatible la mesure de transport électronique avec une observation TEM sur le même nanotube (chapitre 3).

## 4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté des résultats de mesures réalisées sur des SWNTs faiblement remplis de particules de cobalt. Cette étude reste encore préliminaire mais montre, néanmoins, un comportement intéressant du transport électronique du dispositif sous l'effet du champ magnétique et de la tension de grille. En particulier, des sauts de conductance, apparaissant à une valeur bien définie du champ magnétique appliqué, dans les caractéristiques courant-tension de la jonction, ont été observés. Ces sauts n'étaient pas observés dans les caractéristiques des nanotubes n'ayant pas subi d'étape de remplissage et sont attribués au retournement d'aimantation d'une particule de cobalt encapsulée au sein du fagot de SWNTs mesuré. Ces sauts se superposent à des variations continues de la conductance sous champ magnétique, également visibles sur les échantillons de nanotubes non remplis. D'autre part, l'amplitude et le signe de ces sauts dépendent fortement de la tension de grille et ont été interprétés par un effet Magnéto-Coulomb se produisant entre la particule ferromagnétique et le ou les nanotubes conducteurs au sein du fagot de SWNTs. Cet effet permet de corrélérer les propriétés de transport électronique des nanotubes connectés avec les propriétés magnétiques de la particule de cobalt encapsulée. Pour expliquer la plupart des comportements observés, nous avons introduit de manière qualitative, un modèle simple de l'effet Magnéto-Coulomb dans notre système. Cette approche qualitative permet, en particulier, d'interpréter l'apparition des sauts de conductance au champ de retournement de la particule magnétique ainsi que l'inversion éventuelle du signe de ces sauts avec la tension de grille. Néanmoins, une étude plus approfondie de l'effet Magnéto-Coulomb est requise pour mieux comprendre les résultats de mesure. D'autres mesures sont également envisagées pour mieux caractériser cet effet.

Par ailleurs, l'étude de la dépendance du champ de retournement avec la température a permis d'estimer la température de blocage et d'estimer approximativement le nombre typiques d'atomes contenus dans la particule ferromagnétique. D'autre part, des mesures de conductance réalisées en variant l'angle du champ magnétique appliqué, dans les trois directions de l'espace, ont également été effectuées, afin d'étudier de manière attentive l'anisotropie magnétique de la particule encapsulée. Ces mesures n'ont pas été présentées dans cette première version du manuscrit mais seront exposées dans une seconde version. Des mesures complémentaires sont néanmoins nécessaires pour mieux caractériser les propriétés magnétiques de la particule de cobalt encapsulée dans les SWNTs.

En conclusion, les nanotubes remplis de matériaux magnétiques constituent un système attrayant pour révéler des comportements intéressants dans des dispositifs électroniques à base de nanotubes. L'étude de ce genre de système ouvre des perspectives prometteuses pour la réalisation de dispositifs tirant avantage des propriétés de transport électronique

des nanotubes et du comportement magnétique de l'objet encapsulé. Par ailleurs, ce système pourrait être mis à profit pour étudier d'autres phénomènes, comme l'injection d'un courant polarisé en spin entre deux particules encapsulées dans le même nanotube ou bien l'étude des effets de magnéto-résistance d'un fil ferromagnétique unique remplissant entièrement la cavité interne d'un SWNT. D'autre part, le nanotube de carbone semble également prometteur pour explorer les propriétés d'autres objets, comme des petites molécules magnétiques individuelles placées à l'intérieur de la cavité interne du nanotube.



# Etude du SQUID à nanotube

## 5.1 Introduction

Lorsqu'un nanotube de carbone est relié à des électrodes supraconductrices par des contacts électriques suffisamment transparents, un courant supraconducteur peut s'écouler d'une électrode supraconductrice à l'autre à travers le nanotube [133, 100] grâce à l'effet Josephson [129]. D'autre part, la jonction à nanotube se comporte à basses températures comme une *boîte quantique* (chapitre 1) dont le spectre d'énergie est quantifié. Le transport électronique à travers la jonction se fait alors par l'intermédiaire de niveaux quantiques discrets. Lorsque les électrodes sont supraconductrices, les paires de Cooper peuvent traverser la jonction par effet tunnel résonant à travers les niveaux discrets de la boîte quantique [100]. La jonction Josephson à nanotube se comporte alors comme un *transistor supraconducteur* [100] pour lequel la valeur du courant supraconducteur le traversant peut être contrôlée en changeant la position des niveaux discrets dans la boîte à l'aide d'une tension de grille. Le comportement des jonctions Josephson à nanotube est donc bien différent du comportement des jonctions Josephson plus classiques et fait depuis quelques années l'objet de nombreuses études [26, 88, 127, 27, 192, 178].

Dans ce chapitre, nous présentons l'étude d'un interféromètre supraconducteur *SQUID* (*Superconducting Quantum Interference Device*) constitué pour la première fois de jonctions à nanotube [45]. Le dispositif se compose d'une boucle supraconductrice interrompue en deux endroits par deux jonctions Josephson à nanotube. Cette géométrie particulière permet de tirer avantage de l'interférence quantique entre les courants supraconducteurs issus des deux jonctions à nanotube pour réaliser un détecteur de flux magnétique local très sensible. Ce dispositif semble en particulier idéal pour optimiser le couplage de flux magnétique du SQUID avec une molécule déposée directement au dessus d'une des deux jonctions à nanotube. Grâce à l'optimisation du couplage de flux, le SQUID à nanotube devrait être suffisamment sensible pour permettre l'étude du magnétisme d'une molécule unique.

Nous commençons ce chapitre par des rappels élémentaires sur les jonctions Josephson (section 5.2) permettant d'aborder les effets Josephson continu et alternatif (paragraphe 5.2.2) et d'introduire le modèle RCSJ (paragraphe 5.2.3). Dans le paragraphe 5.2.4, nous abordons la notion de lien faible et nous nous focalisons en particulier dans le paragraphe 5.2.6 aux liens faibles constitués d'une boîte quantique connectée à des électrodes supraconductrices. Des résultats de mesures de jonctions Josephson à nanotube sont présentés dans la section 5.3. L'importance du couplage de la boîte quantique avec les électrodes supraconductrices sur les propriétés de la jonction est illustrée par des mesures réalisées dans le régime de couplage intermédiaire (paragraphe 5.3.1) et ouvert (paragraphe 5.3.2). Le comportement d'une jonction Josephson sous l'effet d'une excitation radiofréquence (RF) est reporté dans la section 5.4 [46]. Ces mesures mettent en évidence l'effet Josephson alternatif qui se manifeste par l'apparition des pas de Shapiro. L'étude du SQUID constitué de deux boîtes quantiques à nanotube connectées en parallèle dans une boucle supraconductrice est reportée dans la section 5.5. Les principales caractéristiques du SQUID sont présentées dans la section 5.5.2. Ce dispositif a notamment permis de révéler le comportement de type jonction  $\pi$  (paragraphe 5.5.3), observé pour une jonction Josephson à boîte quantique peuplée d'un nombre impair d'électrons [45, 281, 128]. L'application du SQUID à la détection du magnétisme d'une molécule unique est discutée dans le paragraphe 5.5.4 où une estimation préliminaire de la sensibilité du dispositif est présentée.

## 5.2 Jonction Josephson

### 5.2.1 Théorie BCS

La théorie BCS [272], développée en 1957 par Bardeen, Cooper et Schrieffer, prédit que du fait d'une forte interaction électron-phonon dans un supraconducteur, il est énergétiquement favorable pour les électrons de vecteurs d'onde et de spins opposés de se condenser sous forme de paires à l'énergie de Fermi  $E_F$ . Comme ces paires de Cooper sont des bosons, elles occupent le même état quantique. Elles peuvent donc être décrites par une fonction d'onde complexe macroscopique  $\Psi = \Psi_0 \exp i\phi$ , où  $\Psi_0$  et  $\phi$  sont respectivement l'amplitude et la phase de  $\Psi$ . Le carré de l'amplitude de cette fonction d'onde  $|\Psi|^2$ , représente la fraction des électrons de conduction qui se sont condensés en paires de Cooper. Ainsi, dans l'état normal,  $|\Psi| \equiv 0$  et dans l'état supraconducteur,  $|\Psi|$  varie entre 0 et 1.

La figure 5.1 montre une représentation schématique de la densité d'états électronique  $N(E)$  d'un supraconducteur massif satisfaisant la théorie BCS. Lorsque le supraconducteur est refroidi en dessous de sa température critique  $T_c$ , un gap supraconducteur  $\Delta$  s'ouvre dans sa densité d'états au niveau de Fermi. Dans une gamme d'énergie  $2\Delta$  autour du niveau de Fermi, les électrons s'apparient et il ne peut y avoir aucune excitation de type quasiparticule (électron ou trou) à l'intérieur du gap.  $\Delta$  traduit l'énergie de liaison des paires de Cooper et varie fortement près de la température de transition supraconductrice  $T_c$ . A température non nulle, des paires de Cooper peuvent être excitées thermiquement et se briser en états de quasiparticules, du type électron ou trou.

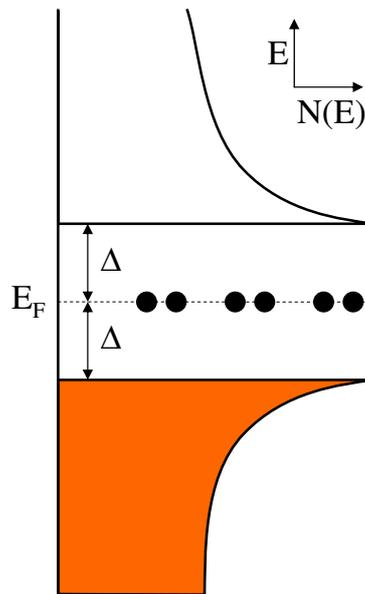


FIG. 5.1 – Représentation schématique de la densité d'états d'un supraconducteur à température nulle. Les régions en couleur représentent les états de quasiparticules du type électron tandis que les points regroupés deux à deux à  $E = E_F$  symbolisent les paires de Cooper.

### 5.2.2 Effets Josephson

En 1926, Albert Einstein posa une question remarquable [68] : « D'un intérêt particulier est la question de savoir si un lien séparant deux supraconducteurs peut-il devenir également supraconducteur ? ». La réponse à cette question est venue en 1962 par Brian Josephson [129]. Josephson prédit qu'un transfert non dissipatif de paires de Cooper entre deux supraconducteurs séparés d'une barrière isolante est possible à condition que le courant supraconducteur  $I_s$  ne dépasse pas une valeur critique  $I_c$ . De plus, l'établissement de ce courant induit un déphasage entre les condensats de paires dans les deux supraconducteurs de part et d'autre de la barrière, de sorte que [129] :

$$I_s = I_c \sin \Phi \quad (5.1)$$

où  $\Phi$  est la différence entre les phases macroscopiques des deux supraconducteurs dans le cadre de la théorie BCS. L'équation (5.1) est associée à l'*effet Josephson continu* ou encore appelé *effet Josephson DC*.

Que devient le courant de paires lorsque le courant total  $I$  traversant la barrière est supérieur à  $I_c$ ? Dans ce cas, une partie du courant à travers la barrière est transférée en électrons normaux (courant de quasiparticules) et le reste se propage sous la forme de paires de Cooper. La contribution du courant de quasiparticules entraîne de la dissipation à travers la jonction (jonction résistive) qui s'accompagne d'une chute de tension finie  $V$ . Du fait de cette tension, la différence de phase  $\Phi$  évolue de manière cohérente avec le temps et peut être décrite par une autre relation obtenue par Josephson :

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (5.2)$$

En combinant les deux équations (5.1) et (5.2), on déduit immédiatement que si une tension non nulle  $V$  se développe aux bornes de la jonction alors le courant de paires  $I_s$  change en fonction du temps. Si la tension  $V$  est indépendante du temps, on peut écrire :  $\Phi = 2eVt/\hbar$  et le courant Josephson oscille de part et d'autre de la jonction en fonction du temps à une fréquence  $f = 2eV/h$ , directement proportionnelle à  $V$ . L'équation (5.2) et les oscillations associées du courant supraconducteur traduisent l'*effet Josephson alternatif*. Cet effet se révèle en particulier lorsque la jonction est soumise à une tension alternative de fréquence  $f_a$ , appliquée aux bornes de la jonction par irradiation hyperfréquence. Le courant de paires a alors tendance à se synchroniser avec cette fréquence (et ses harmoniques), ce qui se révèle dans les caractéristiques courant-tension par l'apparition de marches de tension à des multiples entiers de  $V = hf_a/2e$ . Ces marches sont appelées les *pas (ou marches) de Shapiro* [238]. Cette propriété peut être utilisée pour établir un standard du Volt ( $1 \mu V \longleftrightarrow f = 483.59767 \text{ MHz}$ ).

A partir des deux équations de Josephson (5.1) et (5.2), on peut calculer l'énergie d'une jonction Josephson pour une différence de phase  $\Phi$ . En supposant que la jonction est initialement à une différence de phase  $\Phi = 0$ , le travail qu'il faut fournir à la jonction afin qu'elle acquière une phase finie  $\Phi$  pendant le temps  $T$  est :

$$E(\Phi) = \int_0^T IV dt = \int_0^T I_c \sin \Phi \frac{\hbar}{2e} \frac{d\Phi}{dt} dt = \frac{\hbar I_c}{2e} (1 - \cos \Phi) \quad (5.3)$$

en introduisant l'énergie de Josephson [129]  $E_J = \hbar I_c / 2e$  :

$$E(\Phi) = E_J (1 - \cos \Phi) \quad (5.4)$$

L'état d'énergie minimale de la jonction correspond à une différence de phase  $\Phi$  nulle à travers la jonction. C'est le comportement conventionnel d'une jonction Josephson.

### 5.2.3 Modèle RCSJ

Afin de décrire quantitativement la dynamique de la différence de phase à travers une jonction Josephson, en tenant compte des capacités et des résistances existant en parallèle avec la jonction, on peut introduire un modèle largement utilisé [263, 185] : le modèle « électrique » RCSJ (Resistively and Capacitively Shunted Junction). Dans ce modèle simple, la jonction est assimilée à un circuit électrique schématisé sur la figure 5.2. Il se compose d'un élément purement Josephson, d'une capacité  $C$  et d'une résistance en parallèle  $R$ . La croix symbolise la partie Josephson qui peut être décrite par les deux relations de Josephson (5.1) et (5.2). La résistance est associée au courant de quasiparticules. Cette résistance peut aussi tenir compte d'une résistance de shunt, pouvant être connectée en parallèle à une jonction Josephson pour changer ses propriétés. La capacité  $C$  dépend de l'épaisseur, de la constante diélectrique de la barrière isolante et aussi de l'aire de la jonction.

Le courant total circulant à travers la jonction est la somme des courants  $I_R$ ,  $I_C$  et  $I_J$  traversant respectivement la partie résistive, la capacité et l'élément Josephson (Fig. 5.2).

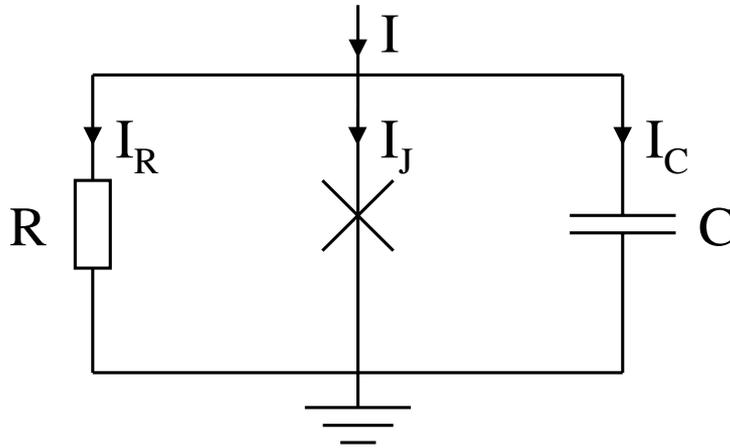


FIG. 5.2 – Représentation RCSJ d'une jonction Josephson. La croix symbolise l'élément Josephson, purement non dissipatif.

A l'aide des deux relations de Josephson (5.1) et (5.2), on obtient :

$$I = I_R + I_C + I_J = \frac{V}{R} + C \frac{\partial V}{\partial t} + I_c \sin \Phi \quad (5.5)$$

$$= \frac{1}{R} \cdot \frac{\hbar}{2e} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial t} + C \frac{\hbar}{2e} \cdot \frac{\partial^2 \Phi}{\partial t^2} + I_c \sin \Phi \quad (5.6)$$

En multipliant les termes de (5.6) par  $\hbar/2e$ , on peut écrire :

$$\left(\frac{\hbar}{2e}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{R} \cdot \frac{\partial\Phi}{\partial t} + C \frac{\partial^2\Phi}{\partial t^2}\right) = -\frac{\partial E}{\partial\Phi} \quad (5.7)$$

avec :

$$E = -E_J \left(\frac{I}{I_c}\Phi + \cos\Phi\right) \quad (5.8)$$

où  $E_J = \hbar I_c/2e$  est l'énergie Josephson de la jonction.

L'équation (5.7) est analogue à l'équation du mouvement d'une balle d'énergie potentielle  $E$  (Tab. 5.1). La balle évolue dans le potentiel et sa position est donnée par  $\Phi$ . La différence de tension  $V$  à travers la jonction est proportionnelle à la vitesse de la balle  $\partial\Phi/\partial t$ . Le terme dans lequel figure la capacité  $C$  correspond à la masse de la balle et le terme en  $1/R$  représente l'amortissement du mouvement dans le champ de potentiel.

<i>Mécanique classique</i>	<i>Paramètres équivalents pour la jonction Josephson</i>
Position	$\Phi$
Vitesse	$\partial\Phi/\partial t = \frac{2eV}{\hbar}$
Masse	$C \left(\frac{\hbar}{2e}\right)^2$
Frottement	$\frac{1}{R} \cdot \left(\frac{\hbar}{2e}\right)^2$
Potentiel	$E = -\frac{\hbar I_c}{2e} \left(\frac{I}{I_c}\Phi + \cos\Phi\right)$

TAB. 5.1 – *Analogie mécanique entre l'évolution de la différence de phase à travers la jonction Josephson dans le modèle RCSJ et la dynamique d'une balle d'une certaine masse, soumise à une force de frottement dans un champ de potentiel.*

Le potentiel  $E$ , connu sous l'appellation de « tôle ondulée », est tracé en fonction de la phase  $\Phi$  sur la figure 5.3. La forme et l'inclinaison du potentiel dépendent essentiellement du rapport  $I/I_c$ . Lorsque  $|I| < I_c$ , la balle est confinée à l'intérieur d'un minimum local de potentiel. Elle est alors piégée à l'intérieur d'un puits de potentiel dont elle ne peut s'échapper. Par contre, la balle peut osciller sous l'effet des fluctuations thermiques au fond du puits autour de sa position d'équilibre à sa fréquence caractéristique propre, appelée fréquence plasma  $w_p$ . On peut montrer que la fréquence des oscillations dans la limite où  $I \ll I_c$  est donnée par [76] :

$$w_p = w_{p0} \sqrt[4]{1 - \left(\frac{I}{I_c}\right)^2}, w_{p0} = \sqrt{\frac{I_c e}{\pi \hbar C}} \quad (5.9)$$

Durant les oscillations plasma, la vitesse moyenne de la balle est nulle. La tension  $V$  aux bornes de la jonction est nulle et la jonction est dans l'état supraconducteur. Le courant supraconducteur maximal est  $I_c$ . Si le courant traversant la jonction est supérieur au courant critique ( $I/I_c > 1$ ) alors les puits de potentiel disparaissent et la balle commence à dévaler la pente du potentiel à une vitesse constante. D'après l'équation (5.2),

l'augmentation constante de  $\Phi$  entraîne une différence de potentiel finie  $V$  à travers la jonction. Le système transite dans un état dissipatif. La différence de phase aux bornes de la jonction n'est plus fixe et subit des rotations successives de  $2\pi$ . La fréquence caractéristique de rotation de la phase lorsque la valeur du courant est proche de  $I_c$  est définie par  $\gamma = 2eRI_c/\hbar$ . Dans la limite où  $I \gg I_c$ , la vitesse de la balle est déterminée uniquement par le terme en  $1/R$  et la jonction est par conséquent dans un régime ohmique.

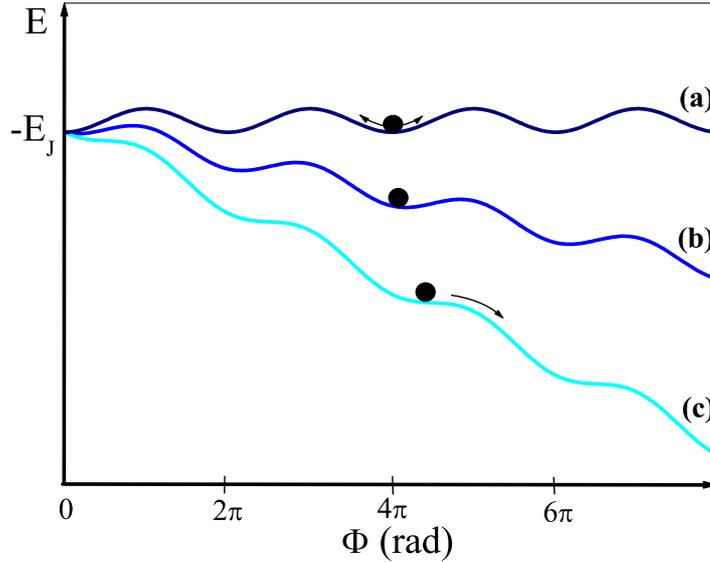


FIG. 5.3 – *Energie potentielle  $E$  de la tôle ondulée en fonction de la phase  $\Phi$  pour : (a)  $I/I_c = 0$ , (b)  $I/I_c = 0.5$  et (c)  $I/I_c = 1.1$ . L'état du système peut être décrit par une balle évoluant dans le potentiel  $E$  à la vitesse  $\partial\Phi/\partial t$ . L'inclinaison de la tôle ondulée et la profondeur des minimums de potentiel dépendent du rapport  $I/I_c$ . Si  $I < I_c$  alors la balle peut rester piégée à l'intérieur d'un puits de potentiel et la tension aux bornes de la jonction est nulle. Si  $I > I_c$ , la balle descend l'allure du potentiel à une vitesse constante et une tension finie se développe à travers la jonction.*

Quand la jonction est dans un état dissipatif et que le courant est redescendu à une valeur inférieure au courant critique, la balle peut se piéger à nouveau dans un minimum de potentiel. Si l'amortissement est suffisamment important (faible valeur de  $R$ ), le système peut revenir continûment dans un état non dissipatif. Par contre, si le système est faiblement amorti (valeur de  $R$  élevée) alors le mouvement de la balle peut persister à une valeur du courant inférieure au courant critique. Lorsque le courant diminue encore, le système redevient supraconducteur à une valeur de courant plus faible que le courant critique. Ceci se traduit par l'apparition d'une hystérésis dans les caractéristiques I-V de la jonction. Le caractère hystérétique de la jonction peut être estimé en introduisant le facteur de qualité défini par :

$$Q = \left( \frac{4\pi^2 RC}{w_{p0}} \right)^2 \quad (5.10)$$

Si  $Q \ll 1$  alors la jonction n'a pas d'hystérésis et si  $Q \gg 1$ , les caractéristiques I-V de la jonction sont fortement hystérétiques. Entre les deux extrêmes, la jonction peut présenter une hystérésis modérée.

Si l'on tient compte de la température alors l'énergie totale de la jonction Josephson est soumise à des fluctuations thermiques de l'ordre de  $k_B T$  où  $k_B = 1.38 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$  est la constante de Boltzmann. Afin que la dynamique de la jonction ne soit pas dominée par les fluctuations thermiques, celles-ci doivent être faibles devant l'énergie de Josephson  $E_J$ . Dans des jonctions hystérétiques, les fluctuations thermiques peuvent conduire à une transition prématurée (c'est-à-dire à  $I < I_c$ ) de l'état supraconducteur à l'état résistif. Dans des jonctions non hystérétiques, la jonction dans l'état non dissipatif peut être activée thermiquement. La balle peut sortir d'un puits de potentiel pour être piégée ensuite dans un autre si l'amortissement de la jonction est suffisamment fort. Elle diffuse d'un minimum de potentiel à un autre avec une vitesse moyenne faible mais non nulle. La différence de phase à travers la jonction tourne lentement dans le puits de potentiel et induit une tension aux bornes de la jonction. Cet effet, connu sous le nom de « diffusion de phase » [136], conduit à une résistance faible mais non nulle dans l'état non dissipatif.

#### 5.2.4 Autres types de jonctions Josephson

L'effet Josephson, bien qu'il ait été prédit initialement dans le cas d'une fine barrière isolante séparant deux supraconducteurs, est un phénomène plus général que l'effet tunnel. Il découle de la superposition des états quantiques macroscopiques de deux supraconducteurs situés de part et d'autre d'une zone non supraconductrice. Ainsi, peu après la découverte de Josephson, il a été montré qu'un courant non dissipatif de paires de Cooper peut s'effectuer dans des structures bien différentes des jonctions tunnel. La figure 5.4 présente quelques exemples de jonctions pouvant présenter un effet Josephson. Il est tout d'abord possible de réaliser une jonction Josephson en plaçant un morceau de métal normal (N), de semiconducteur ( $S_C$ ) ou d'un autre supraconducteur ( $S'$ ) entre deux supraconducteurs (S) (Fig. 5.4.b). Dans le cas où la partie centrale de la jonction n'est pas supraconductrice, la fonction d'onde supraconductrice  $\Psi$  des paires de Cooper peut pénétrer dans la partie normale grâce à l'effet de proximité. A des températures bien plus faibles que la température critique  $T_c$ , la longueur de pénétration du paramètre d'ordre supraconducteur est suffisamment grande pour permettre la superposition des deux états quantiques macroscopiques de part et d'autre de la zone non supraconductrice. La cohérence quantique macroscopique des deux états supraconducteurs est établie via la partie normale et un courant supraconducteur peut circuler à travers la jonction.

Mis à part les jonctions  $SNS$  et  $SS_cS$  et  $SS'S$ , il existe une autre catégorie de jonctions, appelée « liens faibles » [166] (Fig. 5.4.c,d,e,f). Ces jonctions consistent à séparer deux supraconducteurs à l'aide d'un affaiblissement local de la supraconductivité. On peut ainsi créer une jonction Josephson en reliant deux supraconducteurs par une connexion plus étroite [55, 96] (Fig. 5.4.c,d). La constriction peut être réalisée en amincissant le même ma-

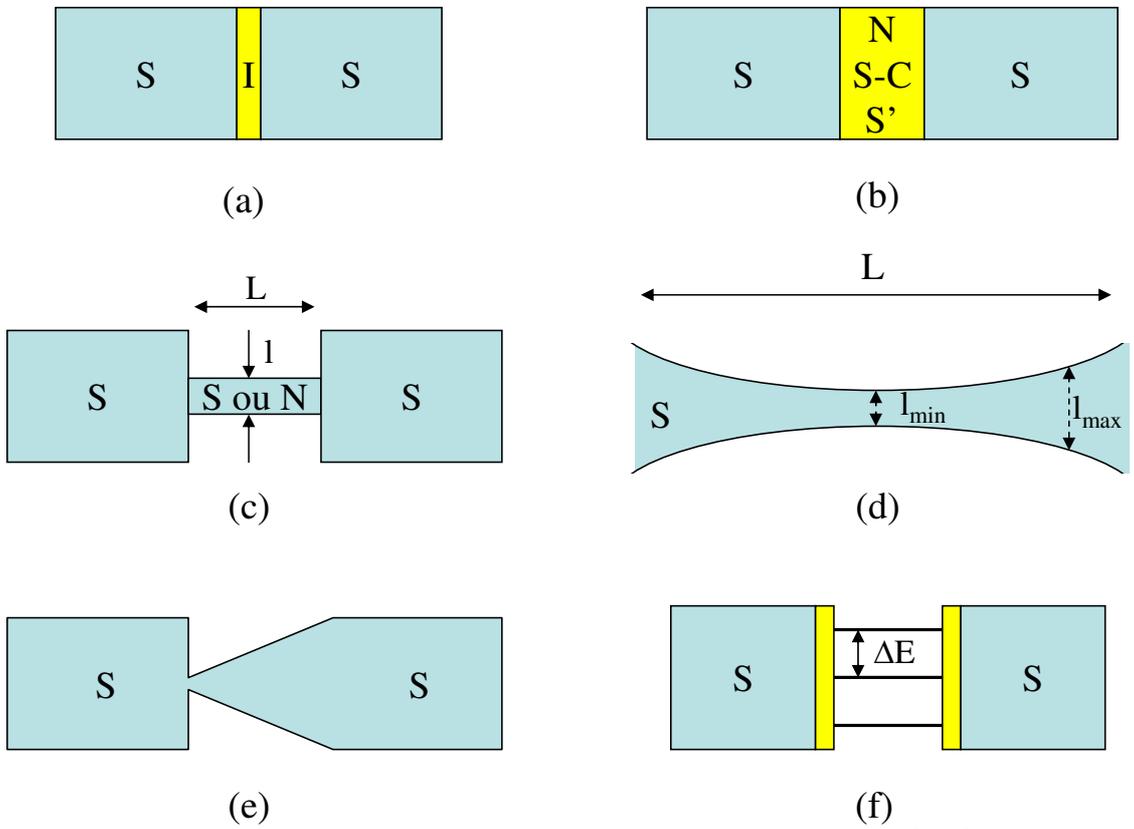


FIG. 5.4 – Différents types de joints faibles présentant un effet Josephson [167]. (a) Jonction tunnel mince considérée dans le calcul de Josephson. Un courant non dissipatif peut traverser la jonction à condition que la barrière isolante soit suffisamment mince. (b) Deux métaux supraconducteurs (S) séparés d'un métal normal (N), semi-conducteur (S-C) ou d'un autre métal supraconducteur (S') (c) Jonction Josephson réalisée à l'aide d'une constriction métallique fabriquée à l'aide du même matériau supraconducteur (pont de Dayem) ou d'un autre matériau non supraconducteur. Les dimensions de la constriction sont telles que  $l \ll L, \xi$  où  $\xi$  est la longueur de cohérence supraconductrice. (d) Exemple d'une constriction de géométrie différente de (c) telle que  $l_{\min} \ll l_{\max} < L, \xi$  [13]. (e) Jonction de pointe [72]. (f) Point quantique séparant deux supraconducteurs. Du fait de sa petite taille, le spectre d'énergie de la boîte quantique est quantifié. Les niveaux d'énergie sont discrets, distants en énergie de  $\Delta E$  et leurs positions peuvent être ajustées relativement aux niveaux de Fermi des électrodes supraconductrices en appliquant une tension de grille  $V_G$ .

tériau supraconducteur par des techniques de lithographie (lithographie électronique [97], lithographie par AFM [70], ...), définissant la taille de la constriction, suivie d'une gravure ou d'un lift-off. Pour observer l'effet Josephson dans ces jonctions, il faut que les dimensions de la constriction soient plus petites que la longueur de cohérence du matériau utilisé [305]. La constriction métallique peut aussi être réalisée à l'aide d'un autre matériau non supraconducteur (métal normal). Une jonction Josephson peut également être créée par un contact ponctuel [72] (Fig. 5.4.e) où la surface de contact entre les deux supraconducteurs est minimisée. Ces jonctions peuvent être fabriquées en poussant une pointe en contact avec une surface plane supraconductrice. En miniaturisant de manière contrôlée, à l'échelle nanométrique, la zone de contact entre les deux supraconducteurs, il est possible de réaliser un point atomique à travers duquel le transport s'effectue via un nombre limité de canaux de conduction [239]. Dans le cas particulier où le point faible est suffisamment petit pour que sa charge et son énergie soient quantifiées (point quantique), les deux supraconducteurs ne sont reliés que par des niveaux quantiques discrets (Fig. 5.4.f). Ce type de jonction est réalisé en séparant une boîte quantique de deux électrodes supraconductrices par deux jonctions tunnel. Comme nous le verrons dans la section 5.2.6, les propriétés de cette jonction dépendent fortement du confinement quantique dans la boîte et de la manière dont celle-ci est couplée aux électrodes supraconductrices. En particulier, en changeant la position des niveaux d'énergie dans la boîte par une grille électrostatique, il est possible de contrôler la valeur du courant critique de la jonction et de construire ainsi un transistor supraconducteur. De plus, en contrôlant l'hybridation des niveaux de la boîte quantique avec les électrodes supraconductrices, il est possible, dans certaines conditions, de contrôler le signe de la relation courant-phase à travers la jonction à l'aide d'une tension de grille. Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de jonctions Josephson réalisées en connectant des boîtes quantiques à nanotube de carbone. Les propriétés de ces jonctions Josephson combinent à la fois les propriétés quantiques du transport électronique du nanotube ainsi que la supraconductivité induite par les électrodes de contact.

### 5.2.5 Réflexion d'Andreev

La présence d'un gap supraconducteur de largeur  $2\Delta$  autour du niveau de Fermi rend impossible, dans une jonction S-N-S ou un point faible constitué d'une partie non supraconductrice, d'injecter individuellement un courant électronique de la partie normale dans le supraconducteur, à moins d'appliquer une tension suffisante pour peupler les états de quasiparticules disponibles en-dehors du gap. A l'intérieur du gap, aucun état à une particule n'est disponible et le transfert de (N) à (S) de quasiparticules d'énergies  $\epsilon < \Delta$  est impossible. Néanmoins, le transfert d'un courant électronique à une énergie inférieure au gap supraconducteur peut avoir lieu à condition que les processus d'ordre supérieur (impliquant au moins deux quasiparticules) soient autorisés. Un électron incident peut être transféré dans le gap supraconducteur à condition qu'un second électron soit également transféré à l'interface N-S pour former une paire de Cooper dans le supraconducteur. Ce processus est équivalent à la réflexion d'un trou se propageant dans la partie normale en sens inverse à

celui de l'électron et porte le nom de réflexion d'Andreev [5]. La figure 5.5 schématise une réflexion d'Andreev à l'interface entre un métal normal et un métal supraconducteur. Une excitation de type électronique avec une énergie légèrement supérieure au niveau de Fermi dans le métal normal est réfléchi de manière cohérente, à l'interface avec le supraconducteur, en une excitation de type trou d'énergie inférieure au niveau de Fermi. Le trou est réfléchi dans le métal normal avec une impulsion opposée à l'impulsion de l'électron incident et l'excès de charge est emporté en une paire de Cooper dans le supraconducteur [5].

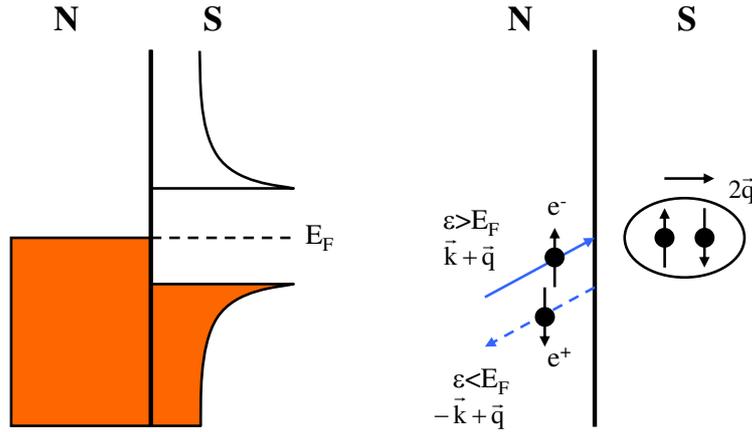


FIG. 5.5 – Schématisation de la réflexion d'Andreev permettant la conversion d'un courant électronique provenant d'un métal normal (N) en un courant non dissipatif dans le supraconducteur (S). Un électron d'énergie supérieure au niveau de Fermi et d'impulsion  $\hbar(\vec{k} + \vec{q})$  avec  $|\vec{k}| = k_F$  est converti à l'interface N-S en une paire de Cooper d'impulsion  $2\vec{q}$  et un trou correspondant à un état électronique d'impulsion  $\hbar(-\vec{k} + \vec{q})$ .

Considérons maintenant une jonction constituée d'une partie normale comprise entre deux supraconducteurs. Des quasiparticules d'énergie inférieure au gap supraconducteur peuvent alors subir des réflexions d'Andreev aux interfaces des deux supraconducteurs. Cette situation est schématisée sur la figure 5.6 dans le cas d'une barrière de transmission  $T$  soumise à une tension  $V$ . Lorsque  $eV > 2\Delta$ , la contribution du courant à travers la jonction provient essentiellement du courant de quasiparticules (Fig. 5.6.a). Les électrons des états occupés dans la bande d'énergie inférieure à  $E_F$  de l'électrode de potentiel le plus élevé peuvent passer directement à travers la jonction par effet tunnel et occuper des états vacants dans la bande d'énergie supérieure à  $E_F$  de l'autre électrode. En diminuant continûment la tension appliquée, on s'attend à ce que le courant électronique augmente brutalement à  $eV = 2\Delta$ , à l'approche du gap supraconducteur. Pour  $eV < 2\Delta$  (Fig. 5.6.b), un électron provenant de l'électrode de gauche ne peut pas trouver d'état disponible dans l'électrode de droite et est réfléchi sous la forme d'un trou de charge opposée se propageant en sens inverse (réflexion d'Andreev du premier ordre). Lorsque  $eV \leq \Delta$ , le trou réfléchi lors de la première réflexion d'Andreev ne trouve pas d'état disponible dans l'électrode de gauche (Fig. 5.6.c) et est à son tour réfléchi à l'autre interface en un électron. Ce processus implique deux réflexions d'Andreev (réflexion d'Andreev à l'ordre deux) et entraîne le

transfert de trois charges électroniques aux interfaces. En diminuant encore la différence de potentiel entre les deux supraconducteurs, des réflexions d'Andreev multiples peuvent avoir lieu aux deux interfaces.

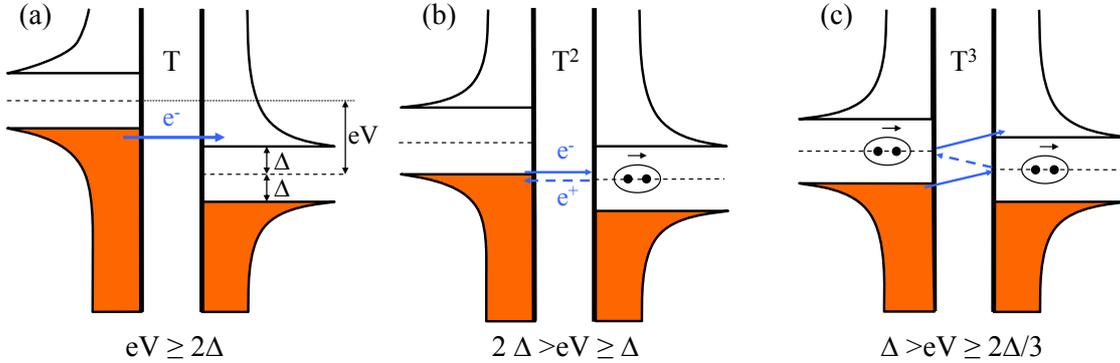


FIG. 5.6 – Représentation schématique de deux supraconducteurs séparés d'une barrière. Une source de tension  $V$  est appliquée aux bornes de la jonction. (a) Si  $eV \geq 2\Delta$  alors le courant à travers la jonction est dominé par la contribution du courant de quasiparticules qui passent à travers la jonction par effet tunnel avec une probabilité de transmission  $T$ . (b) Si  $2\Delta > eV \geq \Delta$  alors les électrons provenant de l'électrode de gauche subissent une réflexion d'Andreev à l'interface avec le supraconducteur de droite. La probabilité de ce processus est proportionnelle à  $T^2$  (c) Lorsque  $\Delta > eV \geq 2\Delta/3$  le passage d'une paire de Cooper de l'électrode de gauche à celle de droite implique deux réflexions d'Andreev (processus d'Andreev du second ordre).

En général, le courant entre les deux supraconducteurs est dominé par un processus d'Andreev à l'ordre  $n$  déterminé par la tension appliquée  $V$  telle que :

$$2\Delta/en \leq V_{sd} \leq 2\Delta/e(n-1) \quad (5.11)$$

La probabilité des processus d'Andreev d'ordre supérieur est proportionnelle à  $T^n$  où  $T$  est la transmittance de la barrière. Plus l'ordre du processus d'Andreev multiple est élevé et moins celui-ci est probable. La signature de ces processus d'Andreev multiples se manifeste par des caractéristiques I-V fortement non linéaires, présentant le plus souvent, une série de pics de courant à chaque processus d'Andreev successif.

L'observation des réflexions multiples d'Andreev ne se limite pas seulement à des jonctions tunnel (Fig. 5.6) mais peut également être observés dans des liens faibles (jonctions de pointe, à point atomique, à boîte quantique, ...). Ces processus font notamment l'objet de nombreuses études dans le cas des jonctions Josephson à boîte quantique où il est prédit que la quantification des niveaux d'énergie limite les processus d'Andreev autorisés [27, 295].

### 5.2.6 Jonction Josephson à boîte quantique

Après avoir introduit précédemment les jonctions Josephson de manière générale, intéressons-nous plus particulièrement dans cette section aux jonctions Josephson à boîte quantique. A la différence des autres joints faibles, connus et maîtrisés depuis plus de 30 ans, ces jonctions font actuellement l'objet de nombreuses études car elles permettent de mettre en évidence et d'explorer de nouveaux comportements des jonctions Josephson. Une telle jonction, schématisée sur la figure 5.7, est réalisée en séparant deux supraconducteurs par un point quantique. A ce jour, la plupart des exemples de liens faibles à boîte quantique reportés dans la littérature ont été réalisés en connectant des nanotubes de carbone (SWNTs ou MWNTs) à des électrodes supraconductrices. Différents métaux supraconducteurs ont été utilisés pour la fabrication des contacts, le plus souvent Al [100, 88, 127, 276, 26, 27, 67] avec une sous couche de Pd [178, 89] ou Ti [100, 88, 127, 276, 67] pour établir un bon contact électrique avec le nanotube, mais d'autres supraconducteurs présentant un gap plus élevé ont également été employés (Nb [192, 89], Pb [178], Ta [133], Re [133, 152], ...). Il existe néanmoins d'autres exemples de réalisations de liens faibles à boîte quantique. On peut en particulier citer le cas des boîtes quantiques réalisées récemment à partir de fils semi-conducteurs (InAs [62, 281, 123], Ge/Si [295]), connectés jusqu'à présent avec des électrodes Ti/Al.

Considérons un lien faible constitué d'un point quantique. Le confinement quantique et la quantification de la charge dans le lien faible séparant les deux supraconducteurs ne peuvent pas être négligés et ont un effet majeur sur les propriétés de transport de la jonction. Contrairement aux liens faibles plus conventionnels, le confinement quantique dans la région normale entraîne une densité d'états discrète composée de niveaux quantiques de largeur  $\Gamma$  distants d'une énergie  $\Delta E$  (Fig. 5.7).  $\Gamma$  traduit l'hybridation des niveaux quantiques avec les électrodes et est associé à la transparence des contacts. La position des niveaux d'énergie discrets dans la boîte peut être changée, relativement aux niveaux de Fermi des électrodes supraconductrices, par l'application d'une tension de grille  $V_G$ . La boîte quantique de la figure 5.7 est également caractérisée par son énergie de charge  $U_c$  qui caractérise l'énergie coulombienne qu'il faut fournir à la boîte pour y ajouter ou enlever un électron. Les propriétés de transport électronique d'une boîte quantique connectée à des électrodes supraconductrices vont dépendre de la relation mutuelle entre les trois énergies caractéristiques de la boîte  $\Delta E$ ,  $\Gamma$ ,  $U_c$  entre elles et avec le gap supraconducteur  $\Delta$  des électrodes de contact.

Dans le cas d'une boîte quantique à nanotube de longueur suffisamment courte (100-300 nm par exemple), on a en général :  $\Delta E > h\Gamma$ . De plus, en utilisant des électrodes en Al, le gap  $\Delta$  est en général tel que  $\Delta E > h\Gamma \gtrsim \Delta$ , ce qui implique que le transfert des paires de Cooper d'une électrode à l'autre ne peut s'effectuer que par un seul niveau quantique discret à travers le nanotube. Ensuite, suivant le rapport entre le couplage de la boîte avec les électrodes supraconductrices, associé à  $\Gamma$ , et l'énergie de charge  $U_c$ , on peut distinguer trois régimes de transport électronique qui déterminent fortement les propriétés supracon-

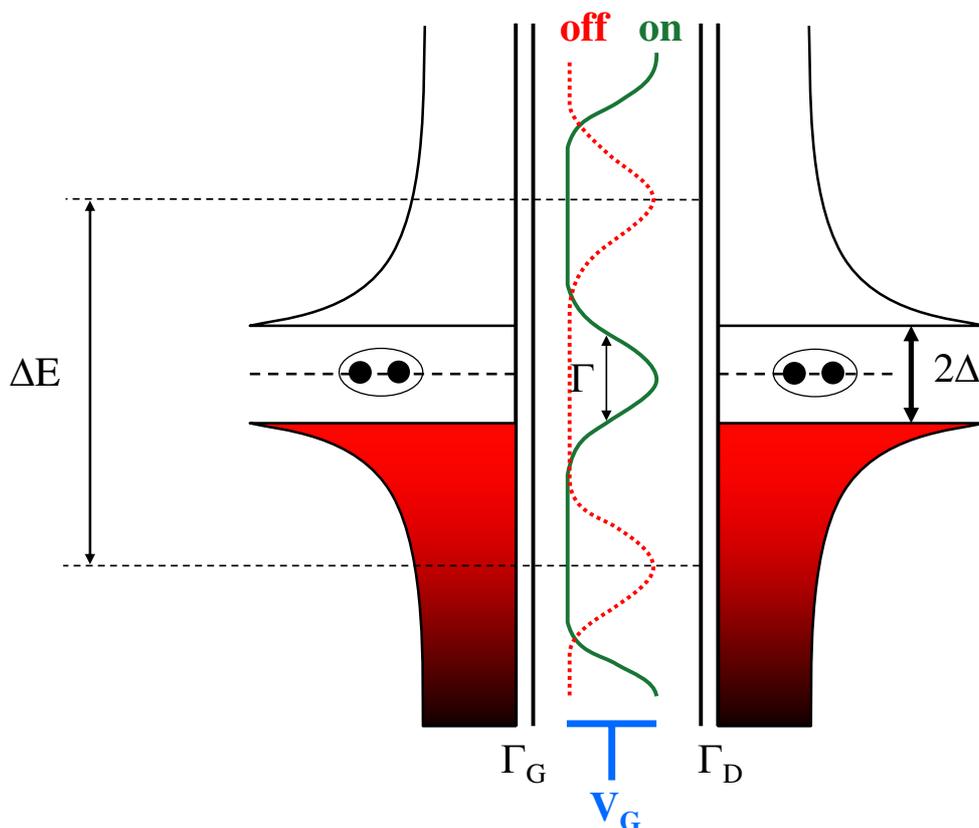


FIG. 5.7 – Schéma du diagramme d'énergie d'une boîte quantique connectée à deux électrodes source et drain supraconductrices.  $\Delta$  est le gap supraconducteur et  $\Delta E$  est la distance entre les niveaux d'énergie discrets de la boîte. La position des niveaux d'énergie est changée par la tension de grille  $V_G$ . Le couplage de la boîte avec les électrodes supraconductrices induit un élargissement par hybridation des niveaux discrets  $\Gamma = \Gamma_D + \Gamma_G$ . Dans le cas d'un couplage suffisamment fort, tel que  $h\Gamma \gtrsim U_c$ , un courant supraconducteur peut s'écouler à travers la boîte quantique. Ce courant est maximum dans l'état passant (état « on »), lorsqu'un niveau d'énergie discret est aligné par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes (courbe verte). Il est minimum dans l'état bloqué (état « off ») (courbe rouge). Ce diagramme d'énergie est tel que  $\Delta E > h\Gamma \gtrsim 2\Delta$  et correspond à la situation d'une jonction courte à nanotube connectée à un supraconducteur de faible gap comme Al. Dans cette situation, le courant critique se propage dans la boîte quantique à travers un seul niveau discret individuel dans la fenêtre d'énergie  $2\Delta$  autour du niveau de Fermi des électrodes supraconductrices.

ductrices de la jonction.

Tout d'abord, si  $h\Gamma \ll U_c$ , alors les effets de charge dominent les propriétés de transport. La boîte quantique est dans un régime « fermé ». La conductance présente en fonction de  $V_G$  des pics de Coulomb étroits de conductance maximale telle que  $G_{max} \ll e^2/h$ . Ce régime a été étudié précédemment dans le cas de deux supraconducteurs très faiblement couplés à une particule d'aluminium [215] et dans le cas de boîtes quantiques à nanotube [152, 89]. Le blocage de Coulomb impose un transport séquentiel électron par électron à travers la jonction, ce qui entraîne, lorsque l'énergie de charge est trop importante, une suppression des processus d'Andreev et du courant critique pouvant circuler à travers la jonction.

Lorsque le couplage de la boîte avec les électrodes supraconductrices augmente, la probabilité des processus tunnel d'ordre supérieur est plus importante. Dans ce régime de transparence « intermédiaire », la boîte quantique est telle que  $h\Gamma \sim U_c$ . Les effets de charge restent importants mais contrairement au régime fermé, les effets de cotunneling ou d'effet Kondo peuvent modifier profondément les propriétés du transport électronique de la boîte. En particulier, pour un nombre impair d'électrons dans la boîte, une résonance Kondo peut se développer du fait de l'interaction d'échange entre le spin global  $S=1/2$  de la boîte et les spins des électrons de conduction des électrodes de contact. La résonance Kondo se développe au milieu des diamants de Coulomb associés à un nombre impair d'électrons dans la boîte. La taille de ces diamants diminue et les pics de Coulomb se rapprochent. Lorsque la tension appliquée aux bornes de la jonction est nulle, l'effet Kondo se manifeste par un pic de conductance dans les mesures de transport électronique dont la valeur maximale peut atteindre  $G_{max} \approx 2e^2/h$ . Les deux électrodes de contact sont alors fortement couplées du fait de l'effet Kondo dans la boîte quantique. Lorsque le nombre d'électrons dans la boîte est pair, la résonance Kondo disparaît. La conductance de la jonction diminue fortement et le comportement du système est dominé par le blocage de Coulomb.

L'étude d'une boîte quantique dans le régime Kondo connectée à des électrodes supraconductrices a fait l'objet de nombreux travaux théoriques [79, 245, 38, 234]. Les premières mesures expérimentales, sur des boîtes quantiques réalisées à partir de MWNTs [26], ont révélées une interaction étroite entre l'effet Kondo et la supraconductivité des électrodes de contact. Il a notamment été montré que cette interaction dépend du rapport entre la température Kondo  $T_K$ , qui caractérise l'énergie de liaison de la résonance Kondo, et le gap supraconducteur  $\Delta$ . Lorsque  $T_K > \Delta$ , la résonance Kondo persiste en présence des électrodes supraconductrices. L'effet Kondo couple fortement les deux électrodes supraconductrices et favorise le passage des paires de Cooper par effet tunnel résonant à travers la résonance Kondo. Un courant critique peut circuler à travers la boîte et sa valeur est d'autant plus grande que le couplage introduit par l'effet Kondo entre les deux électrodes est fort ( $T_K \gg \Delta$ ) [38]. En-dehors de la résonance Kondo, la valeur du courant critique est fortement diminuée à cause de la forte répulsion coulombienne caractérisée par l'énergie de charge  $U_c$ . Il est alors possible de contrôler la valeur du courant critique en changeant

la position des niveaux d'énergie dans la boîte quantique à l'aide d'une tension de grille (Fig. 5.7). La jonction agit ainsi comme un *transistor supraconducteur* tel que ses états passants, où la valeur du courant critique est maximale, correspondent à l'apparition d'une résonance Kondo au niveau de Fermi pour un nombre impair d'électrons dans la boîte. Les états bloqués sont obtenus pour un nombre pair d'électrons dans la boîte où le comportement de la jonction est dominé par le blocage de Coulomb. Dans ce cas, il n'y a pas de canal de conduction disponible pour le transport des paires de Cooper à proximité du niveau de Fermi des électrodes et le courant critique est fortement diminué. Une situation particulièrement intéressante se produit lorsque l'intensité du couplage Kondo diminue [38]. Dans ce cas, l'écrantage du spin localisé dans la boîte par les électrons de conduction des électrodes diminue. La répulsion coulombienne à l'intérieur de la boîte est suffisamment forte pour imposer aux électrons, au sein d'une paire de Cooper, de passer séquentiellement à travers la boîte par des processus tunnel d'ordre supérieur. Les électrons traversent la boîte en subissant une inversion de leur spin par un ensemble de processus virtuels. Ces processus engendrent une inversion de l'ordre des spins dans les paires de Cooper passant à travers la résonance Kondo. Ceci se traduit par un décalage d'un facteur  $\pi$  dans la phase de la fonction d'onde supraconductrice et l'état d'énergie minimale de la jonction correspond à une différence de phase  $\Phi = \pi$ . C'est pour cette raison qu'une telle jonction est appelée jonction  $\pi$ . Le décalage d'un facteur  $\pi$  dans la phase des paires de Cooper se répercute dans la relation courant-phase de la jonction. En supposant que la relation sinusoïdale de Josephson s'applique toujours, le courant supraconducteur  $I_s$  traversant la jonction s'exprime en fonction de la différence de phase  $\Phi$  entre les deux supraconducteurs par :

$$I_s = I_c \sin(\Phi + \pi) = -I_c \sin \Phi \quad (5.12)$$

Le courant Josephson à travers la jonction  $\pi$  est négatif, ce qui se traduit par une inversion du sens du courant Josephson. Ce comportement de jonction  $\pi$  ne peut se produire que dans une limite d'effet Kondo faible dans laquelle l'énergie de charge est suffisamment importante. En effet, pour un couplage Kondo fort tel que  $T_K \gg \Delta$ , l'écrantage important du spin localisé dans la boîte impose un couplage Josephson positif (jonction 0). Ce type de jonction a été observé précédemment sur des systèmes différents des points quantiques, en utilisant des supraconducteurs à haute température critique [285] ou en séparant deux supraconducteurs par une barrière ferromagnétique (jonction *SFS*) [221, 146, 93]. En général, une fois fabriquées, ces jonctions restent dans l'état  $\pi$  ou transitent dans l'état conventionnel 0 en faisant varier la température, dans le cas des jonctions ferromagnétiques. Un contrôle de la relation courant-phase a également été obtenu en faisant varier localement la densité d'états d'une jonction SNS par l'application d'une tension de contrôle extérieure [11], [12].

Dans le cas d'une boîte quantique très fortement couplée aux électrodes (régime « ouvert »), caractérisée par  $\hbar\Gamma \gg U_c$ , les effets de charges sont négligeables. Le transport s'effectue par effet tunnel résonant à travers les niveaux discrets de la boîte. La conduc-

tance présente, en fonction de la tension de grille  $V_G$ , une série de maxima de conductance pouvant atteindre  $G_{max} \leq 4e^2/h$ , qui reflètent les deux modes de conduction dans la structure de bande du nanotube. La conductance à tension source-drain nulle oscille en fonction de  $V_G$  entre  $G_{max}$  et une valeur plus faible de la conductance. L'espacement entre deux maxima ou minima de conductance est directement proportionnel à la distance entre les niveaux discrets. Ce régime de couplage est propice à l'observation de phénomènes d'interférences entre les modes de conduction du nanotube, en particulier les interférences Fabry-Perot. Lorsque les électrodes sont supraconductrices, les paires de Cooper peuvent passer d'une électrode à l'autre par effet tunnel résonant à travers un niveau quantique discret. On peut d'ailleurs montrer que dans ce régime de couplage, le courant critique maximal  $I_c$  causé par le passage des paires de Cooper d'une électrode supraconductrice à l'autre par effet tunnel résonant à travers un niveau discret de la boîte peut s'écrire [14] :

$$I_c = \frac{e}{\hbar} \frac{\Delta \hbar \Gamma}{\Delta + \hbar \Gamma} \quad (5.13)$$

La formule (5.13) considère la valeur maximale de  $I_c$  par effet tunnel résonant à travers un niveau discret dans la boîte aligné par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes supraconductrices. Cette formule suppose également que les taux de transfert tunnel des deux électrodes sont identiques et tels que  $\Gamma_S = \Gamma_D \equiv \Gamma$ . En faisant l'approximation de la jonction courte telle que  $\hbar \Gamma \gg \Delta$ , le courant critique se réduit simplement à :  $I_c \approx e\Delta/\hbar$  qui représente le courant critique d'un seul canal de conduction [13].

Tout comme dans le régime Kondo, la jonction se comporte comme un transistor supraconducteur [100] (Fig. 5.7) tel que la valeur du courant critique peut être contrôlée en changeant la position des niveaux d'énergie dans la boîte quantique à l'aide d'une tension de grille. Le courant critique est maximum lorsqu'un niveau quantique discret est aligné relativement aux niveaux de Fermi des électrodes (état « on ») tandis qu'il est minimum lorsque les niveaux sont trop éloignés du niveau de Fermi (état « off ») [14]. Il est remarquable que les états passants et bloqués de ce transistor sont de nature purement quantique et proviennent exclusivement de la nature discrète des niveaux d'énergie de la boîte quantique. Une autre propriété importante d'une boîte quantique suffisamment bien couplée à des électrodes supraconductrices est l'apparition des réflexions multiples d'Andreev.

### 5.3 Jonction Josephson à nanotube

Après avoir introduit les jonctions Josephson à boîte quantique, intéressons-nous maintenant à des mesures réalisées sur des boîtes quantiques à nanotube couplées à des électrodes supraconductrices. Nous avons réalisé des mesures sur des MWNTs et des SWNTs mais nous ne présentons ici que les mesures effectuées sur des SWNTs. Les SWNTs sont fabriqués par ablation laser à l'université de Rice. Après dispersion, les nanotubes sont déposés puis connectés par des électrodes composées d'une fine couche de Pd déposée directement

au dessus du nanotube et recouverte d'une couche plus épaisse de Al (chapitre 3). Al est le métal supraconducteur utilisé tandis que Pd permet d'obtenir de manière reproductible un bon contact électrique, nécessaire pour induire un courant supraconducteur à travers le nanotube. En réalisant des jonctions avec différentes épaisseurs de Pd, en maintenant constante l'épaisseur de Al, les trois régimes de couplage du nanotube avec les électrodes supraconductrices ont été explorés. Nous avons observé que lorsque l'épaisseur de Pd est inférieure à 3 nm, le nanotube est en général faiblement couplé avec les électrodes supraconductrices ( $h\Gamma \ll U_c$ ) et les propriétés de la jonction sont essentiellement dominées par le blocage de Coulomb. En augmentant l'épaisseur de Pd, des régimes de couplage plus forts ont été observés. Lorsque l'épaisseur de Pd est comprise entre 4 et 7 nm, nous avons observé que les jonctions sont le plus souvent dans un régime de couplage intermédiaire ( $h\Gamma \approx U_c$ ), notamment propice à l'observation de l'effet Kondo (section 5.3.1). Pour une couche de Pd encore plus épaisse, supérieure à 7-8 nm, le nanotube est en général encore mieux couplé avec les électrodes (section 5.3.2), permettant d'explorer le régime ouvert ( $h\Gamma \gg U_c$ ). Dans ce travail de thèse, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux régimes de couplage intermédiaire et ouvert dans lesquels un courant supraconducteur non négligeable peut circuler à travers la jonction. Nous ne présentons donc pas les résultats de mesures obtenus dans le régime fermé. Ce régime est en effet bien moins intéressant que les régimes où le nanotube est plus fortement couplé aux électrodes supraconductrices. Dans ce régime, la valeur du courant supraconducteur pouvant circuler dans la jonction est très fortement réduite à cause du blocage de Coulomb [89, 67].

### 5.3.1 Régime intermédiaire

Les mesures présentées dans cette partie ont été réalisées sur un SWNT individuel (Rice) connecté à des électrodes supraconductrices composées d'une bicouche métallique Pd (4 nm) / Al (60 nm), muni d'une grille latérale et d'une grille en face arrière contrôlées respectivement par les tensions  $V_{G1}$  et  $V_{BG}$ . La distance entre les contacts, mesurée à l'AFM est de 200 nm.

#### Conductance dans l'état normal

Avant d'étudier l'effet des contacts supraconducteurs, l'échantillon est tout d'abord mesuré en appliquant un champ magnétique  $H_z=50$  mT. Ce champ est supérieur au champ critique des électrodes supraconductrices, estimé à environ 27 mT mais bien inférieur au champ nécessaire d'appliquer pour observer un dédoublement de certains niveaux par effet Zeeman. L'application de ce champ magnétique permet de caractériser le transport électronique dans le nanotube dans l'état normal, en l'absence de la supraconductivité des contacts. La figure 5.8 représente la conductance différentielle dans l'état normal en fonction de la tension source-drain  $V_{sd}$  et de la tension de grille  $V_{G1}$ . La conductance différentielle est tracée sous la forme d'une carte de couleurs allant de 0 (bleu) à  $4e^2/h$  (rouge). La tension source-drain  $V_{sd}$  change la position du niveau de Fermi d'une électrode par rapport à l'autre tandis que la tension de grille  $V_{G1}$  modifie la position des niveaux discrets

du nanotube par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes. La carte de conductance  $dI/dV$  en fonction de  $V_{sd}$  et  $V_{G1}$  présente une série de diamants de Coulomb de faibles conductances reliés entre eux par des lignes étroites de conductances plus élevées. Ces mesures sont caractéristiques d'une boîte quantique dans un régime Kondo se manifestant pour un nombre impair d'électrons dans la boîte [197]. L'étude de la taille et de la forme des diamants de Coulomb (Fig. 5.8) permet d'estimer certaines énergies caractéristiques de la boîte quantique comme l'énergie de charge  $U_c$ , la distance entre niveaux  $\Delta E$  et le taux de transfert tunnel  $\Gamma$ . Lorsqu'un niveau d'énergie discret n'est occupé que par un seul électron, l'énergie nécessaire pour y ajouter un autre électron est l'énergie de charge  $U_c$ . Par contre, si ce niveau est déjà occupé par deux électrons, l'électron supplémentaire doit être ajouté dans le niveau discret supérieur et l'énergie d'addition est  $U_c + \Delta E$ . Sur la figure 5.8.b, l'énergie de charge est estimée à partir de la taille des petits diamants de Coulomb, à peine visibles et obtenus en prolongeant les diamants de grande taille. On obtient :  $U_c \approx 6$  meV. A partir de la taille des plus grands diamants, on estime  $U_c + \Delta E$  et au final on déduit :  $\Delta E \approx 9$  meV. Le taux de transfert tunnel est obtenu à partir de la largeur des pics de conductance à une tension source-drain non nulle et on estime  $\Gamma \approx 1$  meV/h. On remarque que la distance entre deux niveaux discrets est supérieure à la largeur intrinsèque des niveaux individuels ( $\Delta E \gtrsim h\Gamma$ ), de sorte que le transport se fait bien via des niveaux quantiques discrets bien séparés. D'autre part,  $U_c$  et  $h\Gamma$  sont du même ordre de grandeur, ce qui correspond bien à une boîte quantique dans un régime de couplage intermédiaire. A partir de  $\Delta E$ , on peut estimer la longueur  $L$  de la boîte quantique puisque  $\Delta E$  est inversement proportionnelle à  $L$  et que  $\Delta E = \hbar v_f / 2kL$  où  $k = 1$  lorsque les dégénérescences orbitales et de spin sont prises en compte et  $k = 2$  pour une boîte quantique où seule la dégénérescence de spin apparaît dans la structure des diamants. Pour  $k = 1$ , on obtient  $L = 186$  nm. Cette valeur est en très bon accord avec la longueur du nanotube estimée à environ 200 nm par microscopie à force atomique (AFM). Ceci suggère que ces nanotubes présentent à la fois les dégénérescences orbitale et de spin. Cependant, les diamants de Coulomb ne présentent pas la symétrie évidente d'ordre quatre comme on pourrait attendre pour ce type de boîte quantique [163] mais plutôt une symétrie d'ordre deux associée uniquement à la dégénérescence de spin [49]. L'effet Kondo observé est caractéristique d'un spin  $S=1/2$  et l'on n'observe pas l'effet Kondo de symétrie  $SU(4)$  comme on pourrait attendre pour un nanotube présentant une dégénérescence orbitale [119]. Différentes hypothèses pourraient expliquer cette perte de symétrie comme la présence de défauts intrinsèques au nanotube [180], un mélange entre les modes de conduction du nanotube lorsque les porteurs de charge provenant des contacts métalliques sont injectés dans le nanotube [180], l'interaction du nanotube avec le substrat [137] ... Les lignes de conductances plus élevées observées apparaissant à une tension source-drain nulle sont caractéristiques d'un effet Kondo se manifestant lorsque le nombre d'électrons dans la boîte est impair [197], [81]. Le nanotube possède ainsi un spin total  $S=1/2$  et se comporte comme une impureté magnétique interagissant avec les électrons de conduction des électrodes [147]. Les corrélations Kondo proviennent d'une interaction magnétique d'échange entre le spin localisé dans le nanotube et les électrons libres du continuum. Afin de mini-

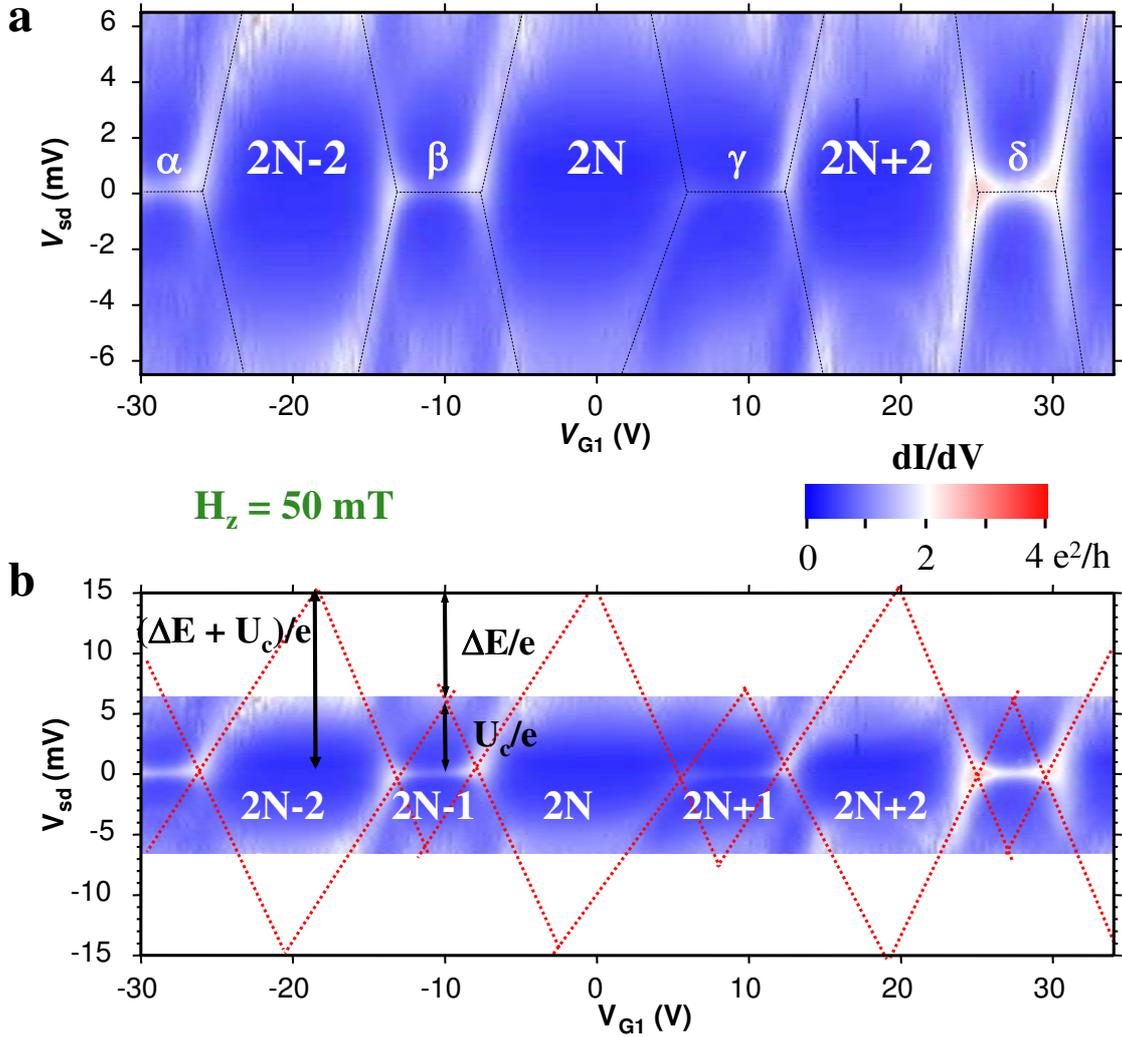


FIG. 5.8 – Mesure de la conductance différentielle  $dI/dV_{sd}$  en fonction de la tension de grille  $V_{G1}$  et de la tension de polarisation  $V_{sd}$  appliquée entre source et drain. La conductance est représentée en échelle de couleur. (a) Les maximums de conductance à une tension de polarisation nulle apparaissent par des lignes Kondo dénommées  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$ . Ces lignes sont reliées entre elles par des diamants de Coulomb. La conductance au milieu de ces diamants est minimale, ce qui correspond au cas où la boîte est peuplée d'un nombre pair d'électrons ( $2N-2$ ,  $2N$ ,  $2N+2$ , ... où  $N$  est un entier). L'effet Kondo se manifeste lorsque le nombre d'électrons dans la boîte est impair et que la boîte a ainsi un spin  $S=1/2$ . (b) Extraction des paramètres de la boîte à partir de la structure et de la taille des diamants. En prolongeant les lignes délimitant la structure en diamants, il est possible d'estimer les énergies d'addition associées à ces diamants et d'en déduire l'énergie de charge  $U_c \approx 6$  meV et la distance entre niveaux  $\Delta E \approx 9$  meV. La carte de conductance permet aussi d'estimer  $\Gamma \approx 1$  meV/h.

miser l'énergie d'échange, les électrons de conduction ont tendance à écranter le moment magnétique de la boîte et former un état singulet de spin. Le maximum de conductance engendré par la résonance Kondo dans la boîte quantique de spin  $S=1/2$  apparaît à une tension de polarisation entre source et drain nulle ( $V_{sd} = 0$  V). Cette résonance Kondo apparaît au milieu de deux pics de Coulomb associés à deux diamants de Coulomb correspondant à un nombre pair d'électrons de telle sorte que le pic de conductance Kondo se manifeste pour un nombre impair d'électrons dans la boîte. Lorsqu'on applique une tension de polarisation entre les deux réservoirs d'électrons, la résonance Kondo se sépare en deux pics, chaque pic étant localisé au niveau de Fermi de chaque électrode métallique. Dans cette situation, les électrons au niveau de Fermi de l'électrode de potentiel chimique le plus élevé ne peuvent pas passer par effet tunnel résonant à travers le pic de densité d'état au niveau de Fermi de l'électrode de potentiel chimique plus bas, ce qui engendre une diminution importante de la conductance.

L'intensité de l'effet Kondo qui se manifeste pour chaque ligne Kondo est caractérisée par la température Kondo  $T_K$ . C'est la température en-dessous de laquelle il est préférable aux électrons de la boîte et des électrodes métalliques de former un état singulet de spin. Dans le cas d'une boîte quantique, l'intensité de cet état singulet dépend de la configuration particulière des niveaux discrets dans la boîte quantique. L'énergie de liaison de l'état singulet est totalement caractérisée par une température Kondo  $T_K$ . Celle-ci peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de conductance Kondo mesurée en fonction de la tension source-drain  $V_{sd}$ .  $T_K$  peut aussi être obtenue à partir de la dépendance en température de la conductance à  $V_{sd} = 0$ . Au milieu de la ligne Kondo,  $T_K$  est donnée par la fonction empirique [80] :

$$G(T) = \frac{G_0}{[1 + (2^{1/s} - 1)(T/T_K)^2]^s} \quad (5.14)$$

où  $s = 0.22$  pour un système de spin  $S=1/2$ ,  $G(T)$  est la conductance différentielle à  $V_{sd} = 0$  en fonction de la température et  $G_0$  est la valeur maximale de la conductance [82]. Nous avons observé en général une bonne correspondance entre ces deux méthodes pour des températures Kondo supérieures à quelques Kelvin ( $T_K \approx 1-2$  K). Ces observations sont en accord avec d'autres travaux reportés dans la littérature [26]. Pour ces résonances Kondo, la conductance au milieu de la ligne Kondo peut saturer à très basses températures pour atteindre la valeur maximale théorique  $G_0 \approx 2e^2/h$ , appelée limite unitaire. Cependant, pour les résonances associées à des températures Kondo plus faibles, l'accord entre ces deux approches est en général moins bon. Considérons ainsi les résonances Kondo  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  de la figure 5.8. D'après la figure 5.8, on observe que les lignes Kondo associées aux résonances  $\alpha$  et  $\delta$  sont mieux visibles que les deux autres résonances  $\beta$  et  $\gamma$ . La conductance maximale au milieu des lignes Kondo  $\alpha$  et  $\delta$  étant plus importante que celle des deux autres résonances, ces deux résonances Kondo doivent être associées à des températures Kondo plus importantes. Cependant, si l'on regarde la largeur à mi-hauteur de ces pics de conductance Kondo en fonction de  $V_{sd}$ , on observe sur la figure 5.9 que ces largeurs sont tout à fait comparables, ce qui suggèreraient d'après cette méthode qu'ils sont associés à

des températures Kondo identiques. On voit que la valeur maximale de la conductance au milieu des lignes Kondo pour les quatre résonances de la figure 5.9.a sont inférieures à  $2e^2/h$ , ce qui montre bien que les températures Kondo associées sont faibles et typiquement inférieures au Kelvin. Cependant, les résonances  $\alpha$  et  $\delta$  ont des conductances maximales supérieures à  $e^2/h$ , en particulier  $\delta$  pour laquelle  $G_0 \approx 1.45e^2/h$ , ce qui implique que ces deux résonances doivent avoir des températures Kondo plus élevées que  $\beta$  et  $\gamma$  pour lesquelles l'augmentation de conductance due à l'effet Kondo est très faible. Deux autres pics Kondo sont également représentés sur les figures 5.9.b,c et la température Kondo de chaque pic est déterminée grâce à la dépendance en température de la conductance maximale à une tension source-drain nulle. L'ajustement avec la formule (5.14) est représenté sur la figure 5.9.d et donne des températures Kondo  $T_K$  respectivement de 0.1 K et 0.24 K pour les résonances Kondo des figures 5.9.b et 5.9.c. On remarque que l'ajustement avec la formule empirique (5.14) est très approximatif surtout pour le pic de température Kondo  $T_K$  plus faible. On observe également que bien que ces deux pics de conductance Kondo aient des conductances maximales  $G_0$  bien différentes, l'ajustement donne des températures Kondo assez proches, seulement différentes d'un facteur 2. Ces exemples montrent bien la difficulté d'estimer correctement la valeur de la température Kondo, en particulier pour les faibles valeurs de  $T_K$ . Une étude plus approfondie et plus détaillée de l'effet Kondo est nécessaire pour mieux comprendre ce problème.

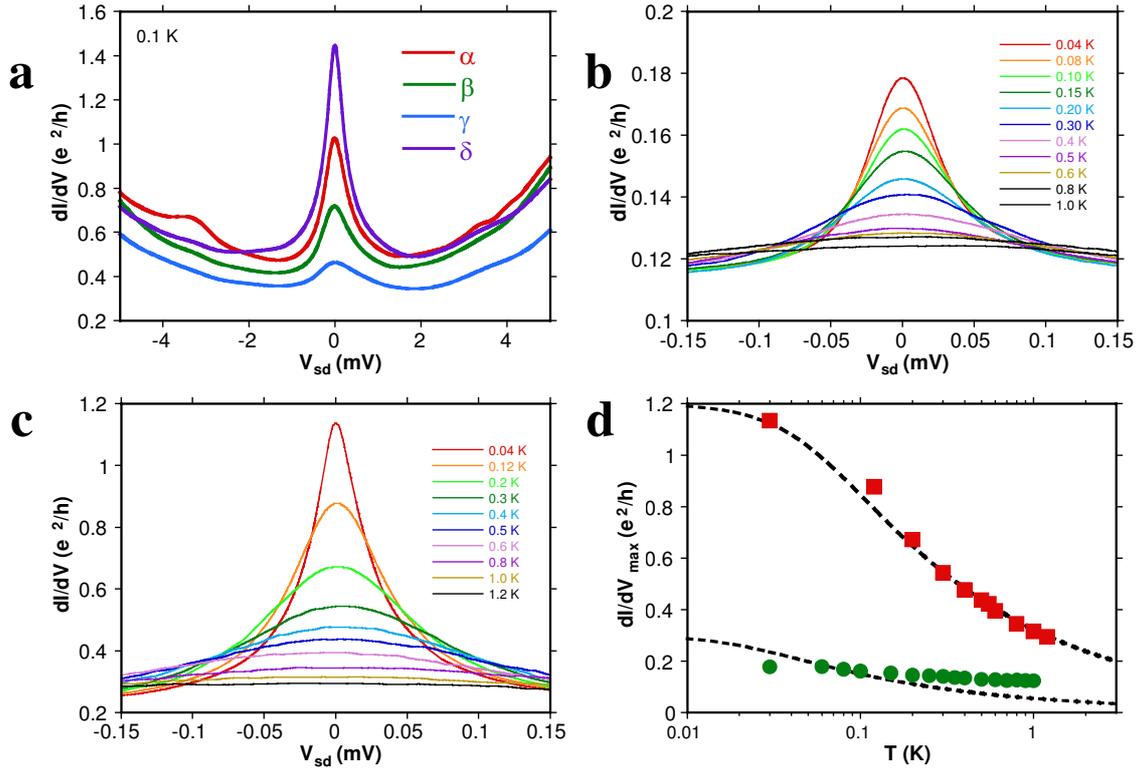


FIG. 5.9 – *Evaluation de la température Kondo  $T_K$  à partir de la dépendance des résonances Kondo en fonction de la tension source-drain  $V_{sd}$  et de la dépendance en température. (a) Conductance différentielle  $dI/dV$  mesurée en fonction de la tension source-drain  $V_{sd}$  au milieu des lignes Kondo  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  de la figure 5.8.a. (b, c) Mesure de la conductance différentielle  $dI/dV$  en fonction de  $V_{sd}$  au milieu de deux autres lignes Kondo qui seront étudiées plus loin dans la section 5.5.3. Les mesures sont présentées pour des températures variant de 40 mK jusqu'à 1-1.2 K. (d) Conductance maximale à  $V_{sd} = 0$  en fonction de la température au milieu des lignes Kondo en (b) (disques verts) et en (c) (carrés rouges). Les lignes en pointillés sont calculées en utilisant la formule (5.14) avec  $G_0 = 0.3$  et  $1.2 e^2/h$  et  $T_K = 0.1$  et  $0.24$  K respectivement pour les données en (b) et (c).*

### Etat supraconducteur

Lorsque le champ magnétique  $H_z$  est nul, les contacts deviennent supraconducteurs à très basses températures. La figure 5.10.b présente la résistance différentielle  $dV/dI$  mesurée à  $H_z = 0$  en fonction du courant  $I$  et de la tension de grille  $V_{G1}$ . La plage des variations de  $V_{G1}$  est la même que pour la mesure de la conductance dans l'état normal qui est reportée ici par comparaison (Fig. 5.10.a). On choisit ici de représenter la résistance de l'état supraconducteur plutôt que la conductance puisque celle-ci diverge lorsque la jonction est traversée d'un courant non dissipatif. On observe que le courant à travers la jonction dépend fortement de la tension de grille. En particulier, pour certaines valeurs de  $V_{G1}$ , la résistance de la jonction chute brutalement à zéro (zones noires). Ces zones correspondent à l'appari-

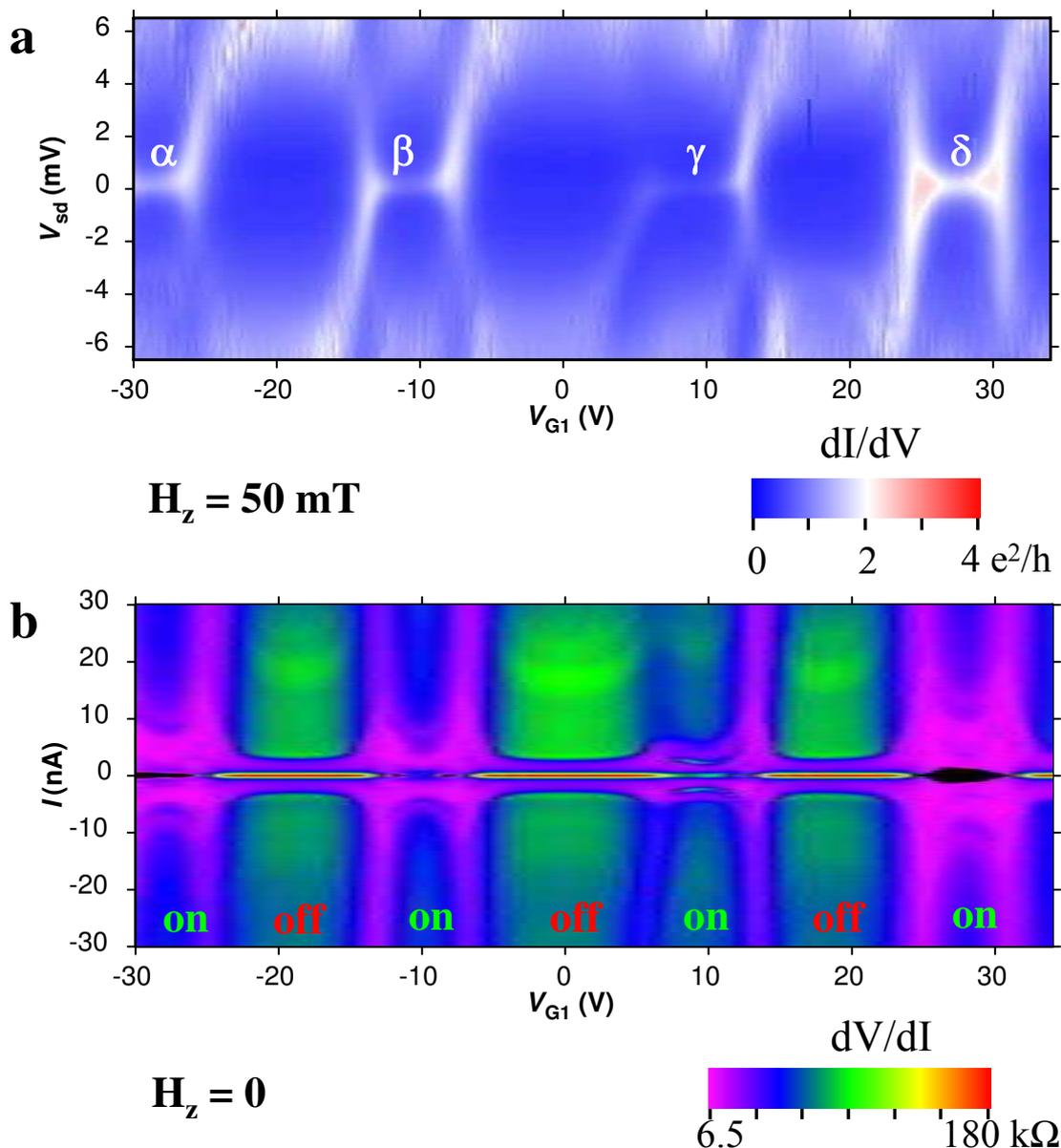


FIG. 5.10 – Corrélation entre l'effet Kondo et la supraconductivité. (a) Conductivité différentielle  $dI/dV$  tracée en fonction de la tension de grille latérale  $V_{G1}$  et de la tension source-drain  $V_{sd}$  à  $T=34$  mK. La tension de grille en face arrière  $V_{BG}$  est maintenue constante pendant la mesure ( $V_{BG}=0$  V). Les contacts Pd/Al sont rendus normaux par l'application d'un champ magnétique  $H_z=50$  mT. (b) Résistivité différentielle dans l'état supraconducteur ( $H_z=0$ ) pour la même plage de variation de  $V_{G1}$  qu'en a. Les zones de résistance nulle (en noir) correspondent à l'apparition d'un courant supraconducteur aux mêmes tensions de grille que les lignes Kondo  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  dans l'état normal.

tion d'un courant non dissipatif à une différence de tension nulle à travers la jonction et par conséquent  $dV/dI = 0$ . La valeur maximale du courant supraconducteur est de quelques nA. C'est la valeur maximale du courant avant que la résistance de la jonction ne retrouve une valeur finie, c'est-à-dire que c'est le courant qui délimite les régions en noir. De plus, on remarque que ces régions supraconductrices apparaissent aux mêmes tensions de grille que les lignes Kondo dans l'état normal. Les pics de conductance Kondo  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  et  $\delta$  dans l'état normal sont associés dans l'état supraconducteur à un courant critique de l'ordre du nA. Ces zones sont les états passants du transistor supraconducteur. En particulier, le courant critique maximum sur la figure 5.10.b correspond à la ligne Kondo de conductance la plus élevée dans l'état normal (pic  $\delta$ ). Ceci tend à confirmer que la présence des corrélations Kondo favorise l'établissement de l'état supraconducteur [79]. Plus la conductance au milieu d'une ligne Kondo est forte dans l'état normal et plus le courant non dissipatif s'écoulant à travers la jonction dans l'état supraconducteur est important [38]. En dehors des lignes Kondo, au milieu des diamants de Coulomb, la conductance dans l'état normal est beaucoup plus faible (zones en bleu). La résistance dans l'état supraconducteur augmente (états bloqués) mais on peut observer tout de même un courant supraconducteur. Ce courant n'apparaît pas clairement sur la figure 5.10.b car il est réduit d'un facteur 10 à  $10^3$  par rapport aux états « on ». Les valeurs typiques du courant critique sont de l'ordre de quelques dizaines de pA. Ce courant supraconducteur très faible dans l'état bloqué serait causé par des processus tunnels d'ordre supérieur. Ces processus sont analogues à ceux qui conduisent à un comportement de type jonction  $\pi$ . Ils sont discutés plus loin dans la section 5.5.3.

Considérons maintenant les mesures de courant critique dans l'état supraconducteur ( $H_z = 0$ ) représentées sur la figure 5.11 à des valeurs fixes de  $V_{G1}$ . Les mesures correspondent à des valeurs de  $V_{G1}$  fixes comprises entre -9V et -11 V sur la carte de la résistance différentielle de la figure 5.10.b. Ces caractéristiques I-V traduisent le comportement non dissipatif de la jonction, c'est-à-dire que le passage du courant ne s'accompagne d'aucune chute de potentiel aux bornes de celle-ci. La plage de courant sur laquelle la tension aux bornes de la jonction est nulle détermine le courant supraconducteur maximal  $I_{sw}$  que peut transmettre la jonction avant de transiter brutalement dans un état dissipatif. La chute de potentiel aux bornes de la jonction est nulle tant que le courant est inférieur à une valeur de  $I_{sw}$  bien définie pour chaque tension de grille. Le plateau apparaissant à une tension nulle correspond aux zones en noir sur la figure 5.10.b où la résistance de la jonction est nulle. Au-delà du courant supraconducteur maximal, le système transite dans un état dissipatif. La valeur maximale du courant supraconducteur dépend fortement de  $V_{G1}$ . On passe ainsi sur la figure 5.11 d'un courant supraconducteur maximal de 0.75 nA pour  $V_{G1} = -9$  V à un courant d'une dizaine de pA pour  $V_{G1} = -11$  V. On remarque également que la transition entre l'état supraconducteur et l'état normal est hystérétique. L'étude approfondie de cette hystérésis n'était pas la motivation principale de ce travail de thèse et n'a pas été poursuivie en détails.

Parmi l'ensemble des échantillons mesurés, le courant supraconducteur maximal n'excédait pas  $I_{sw} \approx 5$  nA. Ce courant supraconducteur est le courant maximal à partir duquel la jonc-

tion transite dans l'état résistif. C'est le courant non dissipatif mesuré expérimentalement qui est en réalité inférieur au courant critique  $I_c$  de la jonction introduit dans la première relation de Josephson (formule (5.1)). En estimant la valeur théorique maximale de  $I_c$  par la formule (5.13), on obtient :  $I_c \approx 12$  nA, avec  $h\Gamma \approx 1$  meV. Dans cette estimation, le gap supraconducteur est le gap effectif  $\Delta_{eff}$  qui se développe à l'interface entre le Pd et le nanotube.  $\Delta_{eff}$  est obtenu à partir de la dépendance en température de la résistance différentielle (annexe D.2.1) où on évalue :  $2\Delta_{eff} \approx 0.12$  meV pour une épaisseur de 4 nm de Pd. On observe que la valeur de  $\Delta_{eff}$  est inférieure à celle du gap de Al massif ( $\Delta = 0.38$  meV) du fait de la couche de Pd séparant le nanotube de l'aluminium. Ce gap effectif est d'autant plus réduit que l'épaisseur de Pd est importante (annexe D.2.1). On peut aussi évaluer la valeur du courant critique dans la limite de la jonction courte ( $h\Gamma \gg \Delta$ ) où la formule (5.13) se réduit à :  $I_c = e\Delta_{eff}/\hbar$  et donne  $I_c \approx 15$  nA pour un seul mode de conduction. Si l'on tient compte des deux modes de conduction du nanotube,  $I_c \approx 30$  nA. Ces estimations ne tiennent pas compte de l'énergie de charge dans le régime Kondo qui a tendance à diminuer la valeur du courant critique par rapport au régime où le nanotube est fortement couplé aux électrodes. Ces estimations ne sont que des approximations grossières donnant l'ordre de grandeur du courant critique maximal pouvant circuler dans la jonction. On remarque que le courant non dissipatif  $I_{sw}$  mesuré expérimentalement est donc inférieur au courant critique réel  $I_c$ . Ceci provient du fait que la jonction est sensible aux fluctuations thermiques, quantiques et liées au bruit électrostatique de l'environnement de mesure qui limitent la valeur du courant non dissipatif mesuré. Expérimentalement, il serait éventuellement possible d'augmenter la valeur de  $I_{sw}$  à une valeur proche de celle du courant critique  $I_c$  en introduisant de la dissipation dans le circuit de mesure afin de limiter les fluctuations de phase pouvant entraîner, au voisinage immédiat de la jonction, une diminution importante du courant non dissipatif [52]. Une autre origine de la diminution de  $I_{sw}$  par rapport au courant critique  $I_c$  peut provenir d'une différence entre les taux de transfert tunnel aux deux interfaces séparant la boîte quantique à nanotube des électrodes supraconductrices [14].

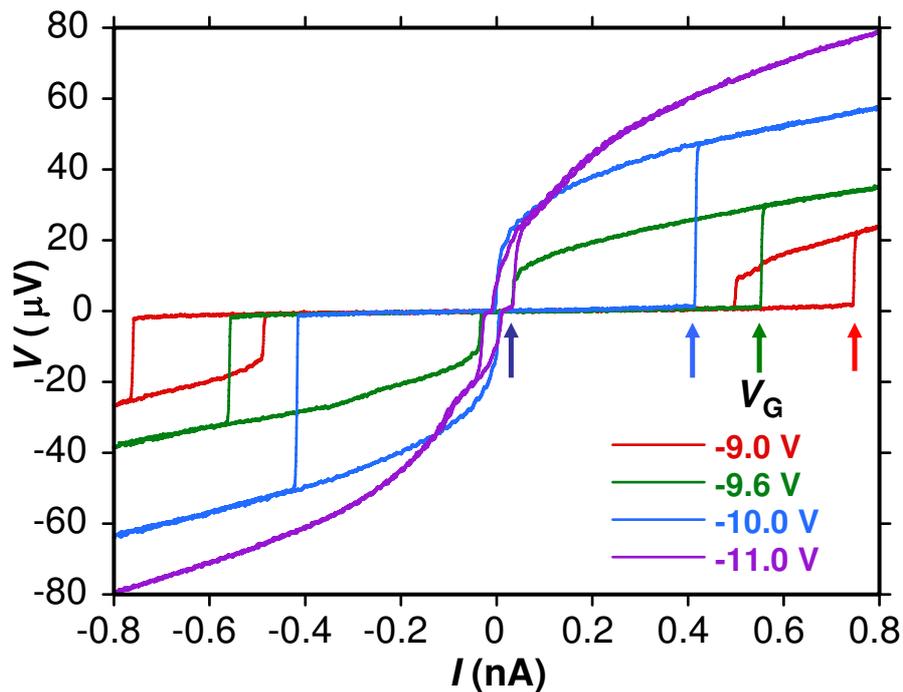


FIG. 5.11 – Mesures du courant supraconducteur maximal circulant à travers la jonction à nanotube à différentes valeurs de  $V_{G1}$ . Les caractéristiques courant-tension présentent un plateau où la jonction transmet un courant en l'absence de chute de potentiel à ses bornes. Au dessus d'un courant maximal, la jonction transite brutalement dans un état résistif. La jonction agit comme un transistor supraconducteur où la valeur maximale du courant non dissipatif peut être contrôlée à l'aide de la tension de grille. On observe également que les caractéristiques  $I$ - $V$  sont hystérétiques et cette hystérésis dépend fortement de la tension de grille. Ces mesures sont obtenues en augmentant le courant de polarisation à une vitesse variant entre  $0.5 \text{ nA/s}$  et  $5 \text{ pA/s}$ , suivant la valeur du courant non dissipatif, jusqu'à ce qu'une tension non nulle se développe aux bornes de la jonction.

### 5.3.2 Régime ouvert

Dans cette section, nous présentons des résultats de mesures effectuées sur un SWNT très fortement couplé aux électrodes supraconductrices. Ce régime a été observé sur des SWNTs connectés avec des épaisseurs de Pd supérieures ou égales à  $7 \text{ nm}$ , recouvertes de la même épaisseur de Al ( $60 \text{ nm}$ ) que dans pour les régimes fermés et intermédiaires (section 5.3.1).

#### Conductance dans l'état normal

Tout comme dans les mesures présentées dans la section 5.3.1, la jonction est tout d'abord caractérisée sous un champ magnétique  $H_z = 50 \text{ mT}$  afin d'étudier ses propriétés de transport électronique, en l'absence de la supraconductivité des contacts. La figure 5.12.a représente l'évolution de la conductance différentielle  $dI/dV$  en fonction de la tension de grille  $V_G$  à tension de polarisation nulle. On observe que la conductance dans l'état normal

oscille en fonction de  $V_G$  entre des valeurs typiquement comprises entre  $1.8$  et  $3.5 e^2/h$ . On observe également sur la figure 5.12.b que la conductance est indépendante du courant de polarisation  $I_{sd}$  dans la gamme de courants de polarisation considérée. Aucune signature évidente de blocage de Coulomb n'est observée et ces mesures correspondent bien à une boîte quantique à nanotube fortement couplée à des électrodes métalliques ( $\Gamma \gg E_c$ ). La distance entre deux niveaux discrets est estimée à partir de la longueur du nanotube connecté ( $L \approx 200$  nm). En tenant compte des dégénérescences orbitales et de spin, on estime :  $\Delta E = \hbar v_f / 2L \approx 8$  meV. Les maxima de conductance sur les figures 5.12.a,b sont obtenus lorsqu'un niveau quantique du nanotube est aligné par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes. Dans ce cas, les électrons normaux peuvent passer d'une électrode à l'autre par effet tunnel résonant via un niveau quantique discret du nanotube et la conductance est ainsi maximale (états « on »). La conductance maximale est de  $3.5 e^2/h$ , ce qui suggère que seuls deux modes orbitaux (doublement dégénérés en spin) contribuent au transport et que la transparence des contacts Pd/Al est proche de  $T=1$ . Par contre, s'il n'y a pas de niveau d'énergie du nanotube à résonance, alors la conductance est minimale (états « off »). Dans la gamme de tensions de grille considérées sur les figures 5.12.a,b, la conductance la plus faible est de  $1.8 e^2/h$ , ce qui confirme que le nanotube est fortement hybridé avec les contacts électriques. La boîte quantique à nanotube dont les mesures de conductance sont représentées sur les figures 5.12.a,b est bien dans un régime « ouvert » tel que :  $\Delta E \gtrsim \Gamma \gg U_c$ . C'est dans ce type de régime que l'on devrait pouvoir observer, à des courants de polarisation plus élevés, des interférences du type Fabry-Perot. La réflexion partielle des ondes électroniques appartenant aux deux modes de conduction d'un SWNT entraîne que celui-ci se comporte de manière analogue à une cavité résonante de type Fabry-Perot en optique dans laquelle ces ondes peuvent interférer. Ces interférences ont été largement reportées sur des SWNTs fortement couplés à des électrodes métalliques et se traduisent par une série de résonances évoluant en fonction de la tension de grille et du courant de polarisation (ou de la tension de polarisation  $V_{sd}$ ) [164, 209, 127, 100]. Dans les mesures reportées dans cette section, le courant (ou la tension) de polarisation étaient trop faibles pour observer de telles interférences.

### Etat supraconducteur

Lorsque le champ magnétique appliqué est nul ( $H_z = 0$ ), les électrodes deviennent supraconductrices. Dans ce régime où le nanotube est fortement couplé aux électrodes, un courant non dissipatif peut circuler dans la jonction. Ce courant apparaît sur la mesure de la résistance différentielle en fonction de la tension de grille (Fig. 5.12.c). On observe que la résistance chute à 0 (bleu) pour toutes les tensions de grille. La boîte quantique à nanotube est suffisamment bien couplée aux électrodes supraconductrices pour qu'un courant non dissipatif circule à travers le nanotube à toutes les valeurs de  $V_G$ . Les maxima du courant supraconducteur correspondent aux états de conductance maximale dans l'état normal (états « on »). Dans ce cas, un niveau d'énergie du nanotube est aligné par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes supraconductrices et les paires de Cooper peuvent traverser

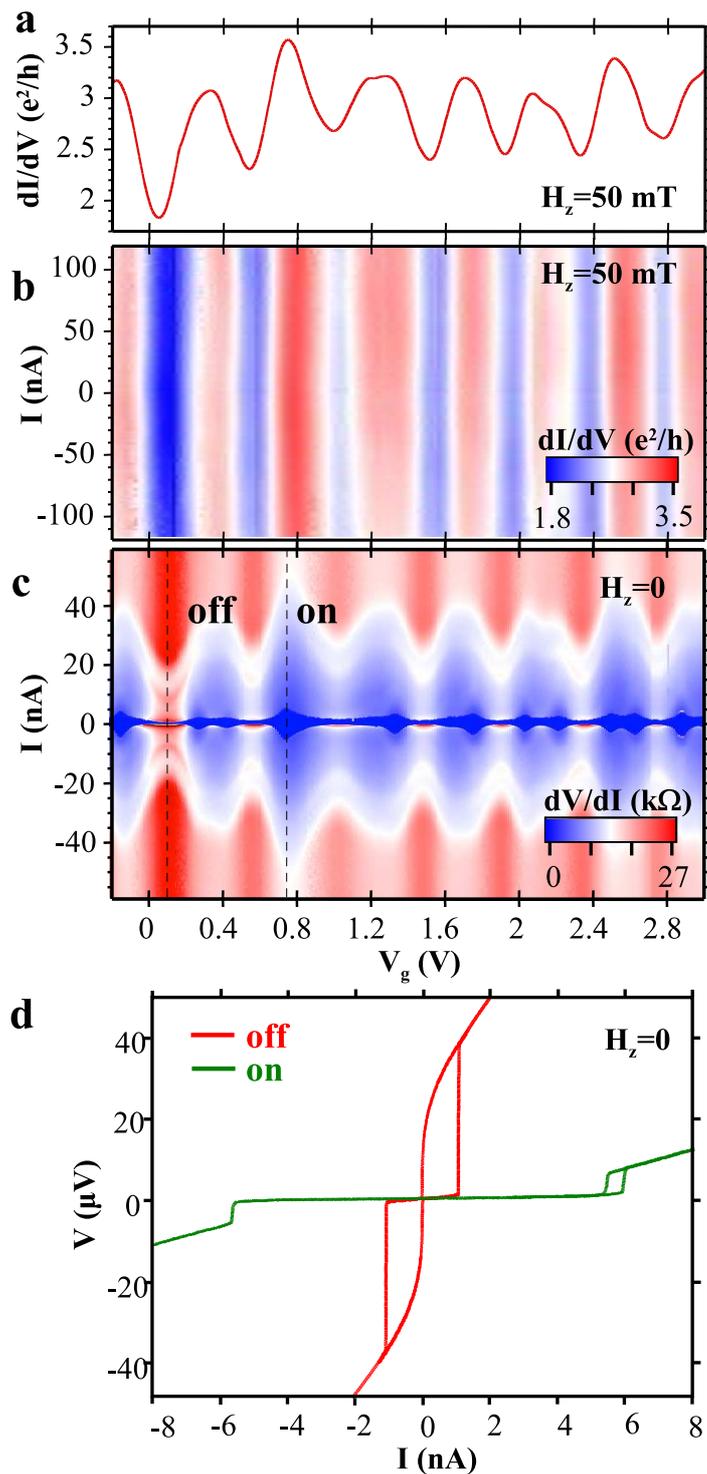


FIG. 5.12 – Caractéristiques  $I$ - $V$  d'une jonction à nanotube en fonction de la tension de grille  $V_G$  dans l'état normal et l'état supraconducteur. (a) Conductivité différentielle  $dI/dV$  en fonction de  $V_G$  à tension source-drain nulle ( $V_{sd} = 0$ ). (b) Carte de la conductivité différentielle  $dI/dV$  tracée en fonction du courant de polarisation  $I_{sd}$  et de  $V_G$ . Les mesures présentées en a et b correspondent à l'état normal de la jonction ( $H_z = 50$  mT). (c) Carte de la résistivité différentielle  $dV/dI$  tracée en fonction de  $I_{sd}$  et  $V_G$  lorsque les électrodes sont supraconductrices ( $H_z = 0$ ). (d) Mesures de la tension  $V$  en fonction du courant  $I_{sd}$  aux deux états on et off indiqués en (b). Ce sont ces deux états qui sont étudiés à haute fréquence dans la section 5.4.

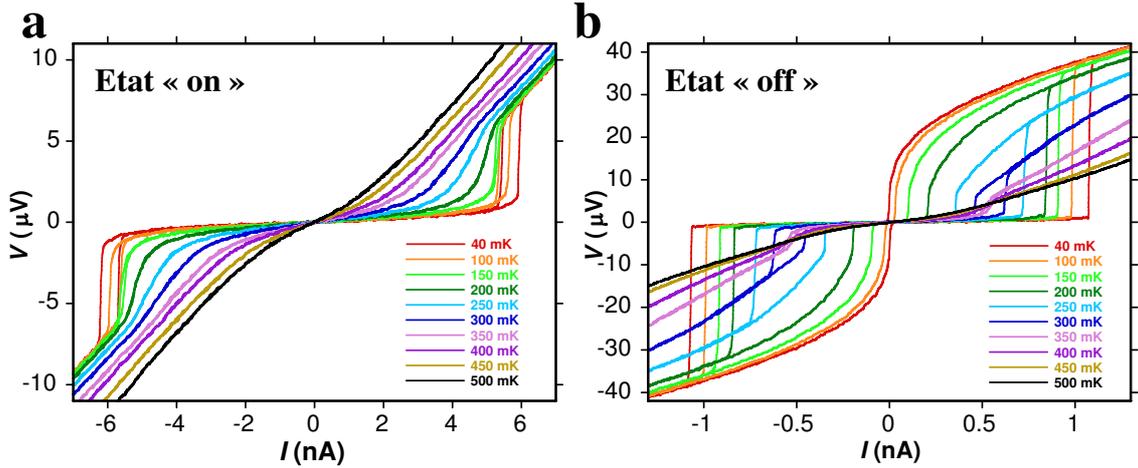


FIG. 5.13 – Caractéristiques courant-tension dans les états « on » (a) et « off » (b) mesurées à des températures variant de 40 à 500 mK. Les deux états « on » et « off » sont associés aux courants supraconducteurs maximal et minimal de la figure 5.12. Les mesures sont réalisées en polarisant la jonction en courant à des vitesses de 0.5 nA/s (a) et de 0.2 nA/s (b). Chaque courbe est associée à une mesure unique, sans moyennage des données.

la boîte quantique par effet tunnel résonant à travers ce niveau. La valeur maximale du courant supraconducteur varie suivant les niveaux discrets mais est du même ordre de grandeur que pour le régime Kondo. Sa valeur est de quelques nA et comme dans le régime intermédiaire, elle est bien plus faible que la valeur du courant critique réel de la jonction. Le courant supraconducteur est minimal lorsque la conductance dans l'état normal est minimale (états « off »). Les mesures de courant critique à deux valeurs de  $V_G$ , correspondant à deux états « on » et « off » particuliers, sont représentées sur la figure 5.12.d. Contrairement au régime intermédiaire, la conductance dans l'état normal de l'état « off » est assez importante ( $1.8 e^2/h$ ), ce qui se traduit par un courant  $I_{sw}$  d'environ 2 nA, du même ordre de grandeur que dans l'état « on » ( $I_{sw} \approx 6$  nA). On observe également que la caractéristique I-V dans l'état « off » est bien plus hystérétique que dans l'état « on ». A partir des mesures I-V en fonction de la température, présentées sur la figure 5.13, on observe que cette hystérésis diminue globalement en augmentant la température et disparaît même complètement à des températures supérieures à 350-400 mK. On observe aussi que l'allure des courbes I-V pour des courants supérieurs au courant critique sont bien différentes dans l'état « on » et l'état « off ». A partir de la dépendance en température de la jonction, on peut aussi estimer une température de transition approximative  $T_c = 0.7$  K. En considérant la théorie BCS, on évalue le gap supraconducteur effectif comme étant :  $\Delta_{eff} = 1.76k_B T_c = 0.1$  meV. La valeur de  $\Delta_{eff}$  est identique à celle estimée dans le régime intermédiaire (annexe D.2.1) pour une épaisseur identique de Pd égale à 7 nm. La valeur du taux de transition tunnel  $\Gamma$  n'est pas connue avec précision mais dans ce régime de couplage fort,  $\Gamma$  est a priori de l'ordre de l'eV et donc tel que  $h\Gamma \gg \Delta_{eff}$ . Comme le transport électronique se fait via des niveaux discrets bien définis, on a aussi :  $\Delta E \gtrsim h\Gamma$  et on a donc l'inégalité :  $\Delta E (\approx 8$  meV)  $\gtrsim h\Gamma \gg \Delta_{eff} (\approx 0.1$  meV)  $\gg U_c$ , qui caractérise bien un régime ouvert dans lequel le transport des paires de Cooper se fait par effet tunnel

résonant à travers un niveau quantique discret individuel [100]. On observe également, sur la figure 5.12.c, l'absence des oscillations multiples d'Andreev qui devraient se traduire par des pics de résistance différentielle à des courants de polarisation supérieurs au courant supraconducteur maximal. L'absence des réflexions multiples d'Andreev dans ce régime ouvert pourrait éventuellement être causée par la forte hybridation du nanotube avec les contacts supraconducteurs.

## 5.4 Effet Josephson alternatif

Après avoir étudié les propriétés des jonctions Josephson à nanotube dans le régime continu (DC), nous nous intéressons maintenant à leur comportement à haute fréquence pour révéler l'effet Josephson alternatif. Cette section présente des mesures d'une jonction à nanotube soumise à une excitation radiofréquence (RF) de fréquence  $f$  variant de 1 à 15 GHz, mettant en évidence l'apparition des marches de Shapiro dans les caractéristiques de la jonction.

Les résultats présentés dans cette partie ont été obtenus sur un SWNT fortement couplé aux électrodes supraconductrices, analogue au nanotube étudié dans la section 5.3.2 (régime ouvert). Les mesures courant-tension à haute fréquence ont été réalisées aux tensions de grilles correspondant à l'état « on » et à l'état « off », indiquées par des lignes en pointillés sur la figure 5.12.c.

Dans les mesures courant-tension à haute fréquence, le courant de polarisation  $I$  est la somme d'une composante continue  $I_{sd}$  superposée à une source oscillante d'amplitude  $I_{RF}$  et de fréquence  $f$ . Le courant total à travers la jonction s'exprime par :

$$I(t) = I_{sd} + I_{RF} \sin(\omega t) \quad (5.15)$$

avec  $\omega = 2\pi f$ .

Les mesures RF sont présentées sur les figures 5.14 et 5.15. Lorsque la jonction est soumise à une excitation RF à la fréquence  $f$ , le courant de paires oscillant à la fréquence Josephson  $\omega_J = 2eV/h$  a tendance à se synchroniser avec la fréquence d'excitation. En augmentant progressivement l'amplitude  $I_{RF}$  du courant d'excitation, des marches de Shapiro apparaissent dans la caractéristique  $V(I)$  de la jonction. La tension  $V$  aux bornes de la jonction présente des plateaux en fonction du courant  $I$  à des tensions  $V_n = nfh/2e$  où  $n=1, 2, \dots$ . Lorsque l'amplitude du champ radiofréquence augmente, le courant dans l'état non dissipatif (à  $V=0$ ) diminue et le nombre de marches augmente. Les marches de tension sont distantes d'une hauteur  $\Delta V$  constante, indépendante de  $I_{RF}$  et fixée par la fréquence d'excitation (Figs. 5.14.a et 5.15.a). La dépendance linéaire de  $V_n$  en fonction de  $f$  à été vérifiée dans l'état « on » et l'état « off », pour des fréquences allant de 1 à 15 GHz (voir annexe D.2.2). La largeur  $\Delta I_n$  d'une marche de Shapiro à l'ordre  $n$  subit des oscillations quasi-périodiques en fonction de  $I_{RF}$ . Ces oscillations apparaissent sur les mesures de la

résistance différentielle en fonction de  $I$  et de  $I_{RF}$  (Figs. 5.14.b et 5.15.b). Les positions des marches de Shapiro correspondent aux régions de résistance différentielle nulle ou faible. Ces zones sont délimitées par des lignes ( $dV/dI$  élevée) apparaissant entre deux marches consécutives. L'ensemble des marches de Shapiro se présente sous la forme de lobes non dissipatifs séparés par des lignes résistives dont les positions sont fortement dépendantes de  $I$  et de  $I_{RF}$ .

Les mesures expérimentales RF ont été analysées par un modèle « électrique » RCSJ (section 5.2.3). L'objectif de cette étude est de rendre compte des principales caractéristiques des mesures expérimentales par une première approche très simple.

Les paramètres du modèle RCSJ sont ajustés aux données expérimentales en négligeant l'effet des fluctuations thermiques sur la dynamique du système, notamment la diffusion de phase [287]. Dans le modèle, on peut introduire la pulsation réduite  $\tilde{w} = w/\gamma$  ( $\gamma = 2eRI_0/\hbar$ ) qui décrit la forme des marches de Shapiro [166, 220]. Dans la limite où  $\tilde{w} \gg 1$ , le modèle prédit que le courant s'exprime par des fonctions de Bessel.

Nous avons décrit le comportement de l'état « on » (Fig. 5.14) en utilisant le modèle RSJ où la capacité de la jonction à nanotube est négligée. Ce comportement peut être expliqué en considérant que dans l'état « on », le nanotube métallique est connecté par des contacts suffisamment transparents pour que la capacité entre le nanotube et les électrodes déposées sur le nanotube, est fortement renormalisée par l'effet tunnel [71] et la capacité de la jonction se réduit alors essentiellement à la capacité géométrique propre du nanotube, estimée comme étant très faible ( $\approx 30aF$  [113, 218]) et pouvant être négligée en première approximation. Dans cette hypothèse, le facteur de qualité  $Q$ , défini par la formule (5.10), est tel que :  $Q \leq 1$ . La jonction est donc fortement amortie, ce qui est confirmé expérimentalement par une hystérésis très faible ou nulle dans les mesures I-V. La forme des marches de Shapiro est mieux décrite en utilisant une pulsation réduite  $\tilde{w} \approx 0.35$ . Un meilleur accord avec les données expérimentales considère le caractère non ohmique du courant de quasi-particules en tenant compte de la résistance  $R$  non linéaire extraite à partir des courbes I-V de l'état résistif. Le modèle est représenté sur la figure 5.14.c et décrit convenablement les principales caractéristiques du comportement RF de la jonction. En particulier, le modèle prédit un courant critique à  $I_{RF} = 0$  très proche de la valeur mesurée expérimentalement ( $\approx 6$  nA). Cependant, il reste quelques différences, en particulier entre la position des premières marches observées et leur position prédite par le modèle. On observe aussi que les lignes séparant les marches successives sont plus larges expérimentalement que sur la simulation. On observe également que les marches disparaissent progressivement à des amplitudes de courant  $I_{RF}$  importantes.

L'état « off » a un comportement très différent de l'état « on » et ne peut pas être décrit par le même modèle. En effet, les caractéristiques I-V de l'état off sont fortement hystériques, ce qui suggère que la jonction est dans un régime sous amorti ( $Q > 1$ ). Par ailleurs, la forme des marches ainsi que l'allure générale des marches en fonction de  $I_{RF}$  sont bien différentes de l'état « on ». Le meilleur accord avec le modèle est obtenu en introduisant, de manière qualitative, une valeur de capacité élevée  $C \approx 1fF$ . Comme pour l'état « on »,

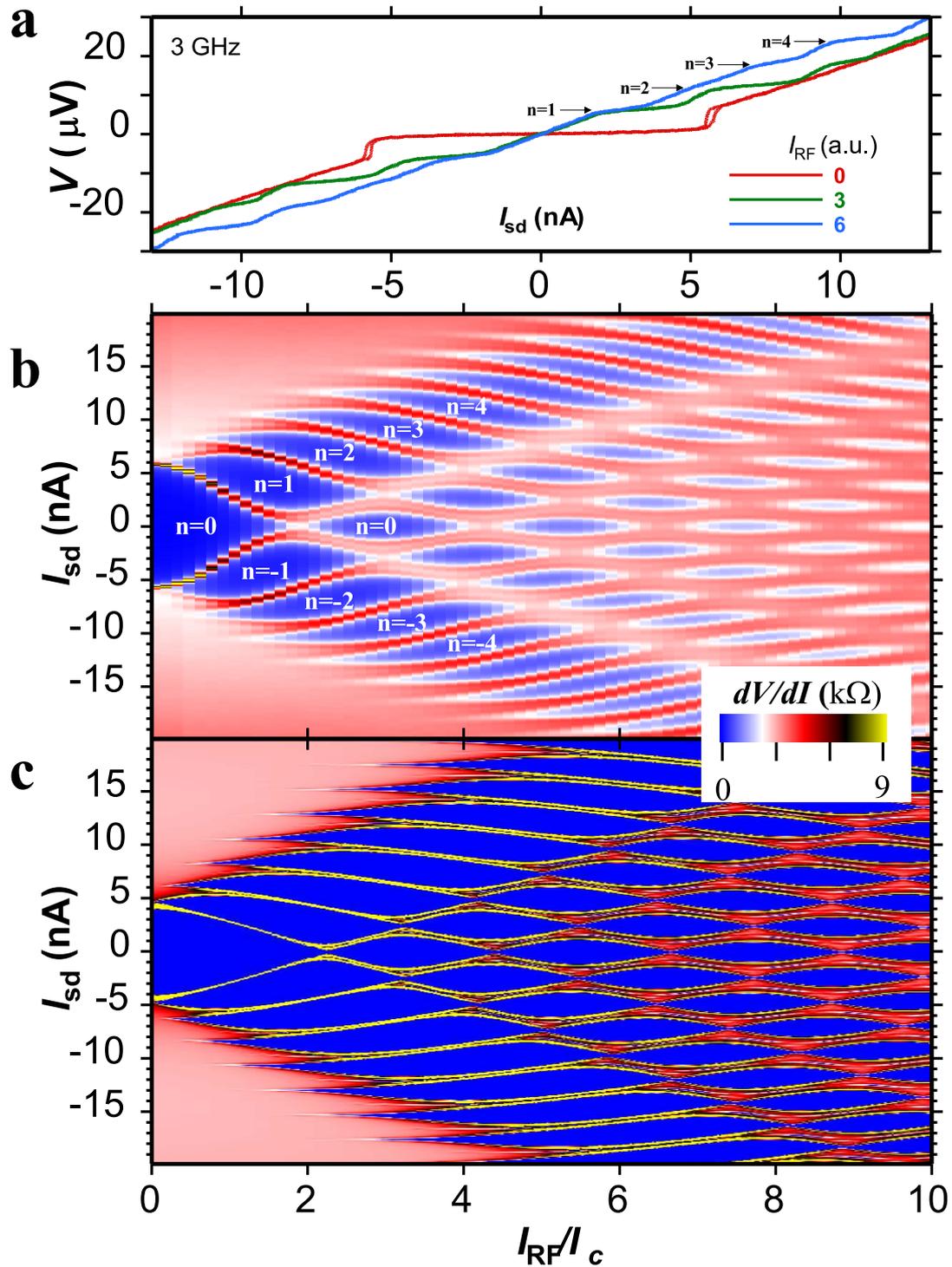


FIG. 5.14 – Réponse RF de la jonction dans l'état « on » à la fréquence d'excitation  $f=3$  GHz. (a) Mesures de la tension  $V$  en fonction du courant  $I_{sd}$  à différentes amplitudes du courant d'excitation  $I_{RF}$ . Lorsque  $I_{RF}$  augmente, des marches de tension séparées de  $\Delta V = fh/2e$  apparaissent. Les entiers  $n=0,1,2,3,4$  sont associés aux marches de Shapiro d'ordre  $n$ . (b) Carte de la résistivité différentielle  $dI/dV$  tracée en fonction de  $I_{sd}$  et  $I_{RF}$ . Les zones en bleu ( $dV/dI=0$ ) correspondent à la position des marches de Shapiro. (c) Simulation des données en b à l'aide du modèle RSJ non linéaire.

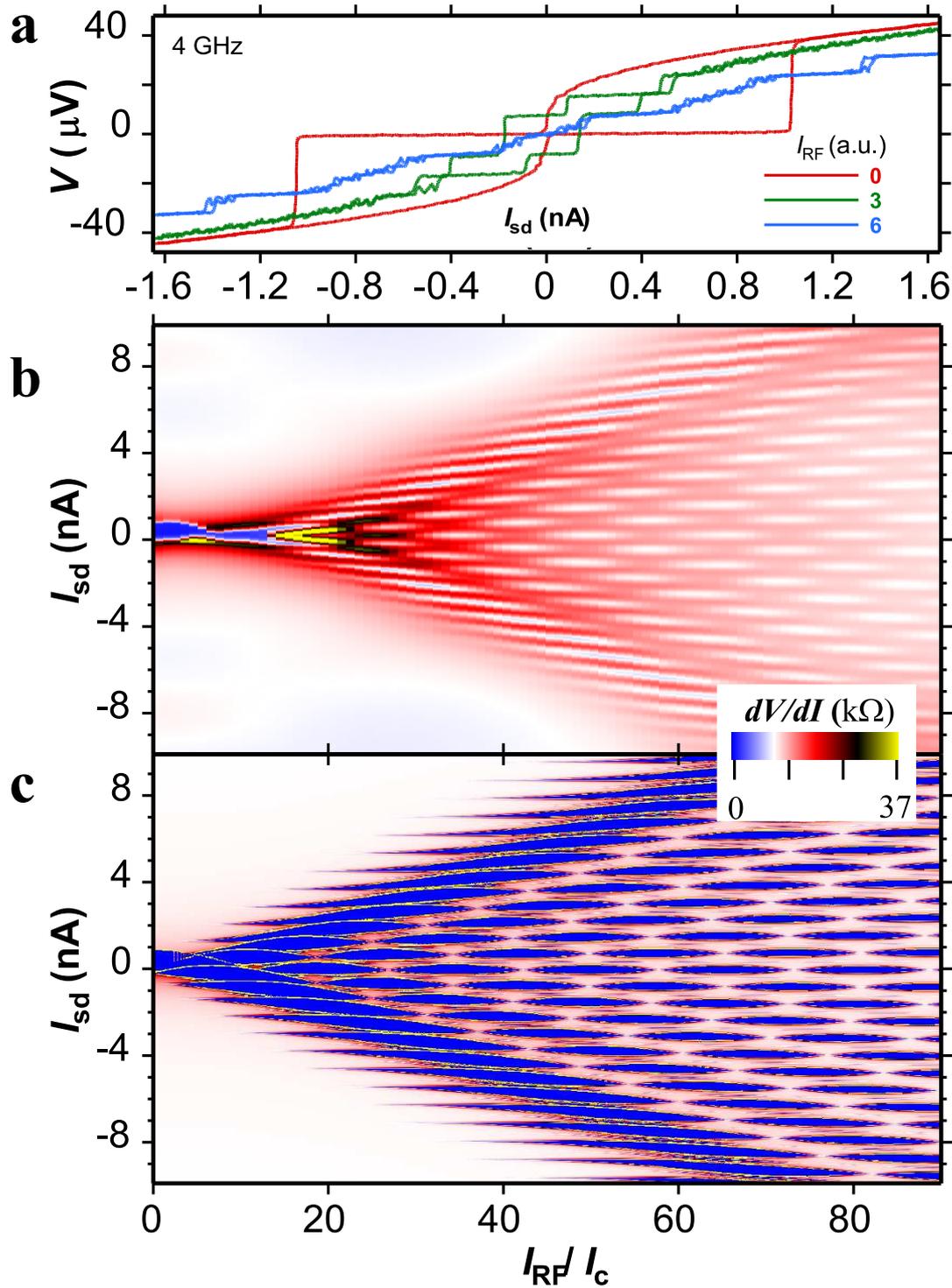


FIG. 5.15 – Réponse RF de la jonction dans l'état « off » à la fréquence d'excitation  $f=4$  GHz. (a) Mesures de la tension  $V$  en fonction du courant  $I_{sd}$  à différentes amplitudes du courant d'excitation  $I_{RF}$ . (b) Carte de la résistivité différentielle  $dI/dV$  tracée en fonction de  $I_{sd}$  et  $I_{RF}$ . (c) Simulation des données en (b) à l'aide du modèle RCSJ non linéaire.

la dépendance linéaire du courant de quasiparticules a été prise en compte. L'accord avec le modèle (Fig. 5.15.c) est globalement moins bon que pour l'état « on ». En particulier, la jonction dans l'état « off » est très sensible à l'effet de la diffusion de phase qui entraîne une forte atténuation des marches de Shapiro. Du fait de la diffusion de phase, les marches de Shapiro ont systématiquement une résistance différentielle non nulle et la résistance de la jonction est systématiquement plus élevée que sur le modèle.

La valeur de capacité élevée dans l'état « off » ( $C \approx 1fF$ ) se justifie par la nature diffusive du contact entre le Pd et le nanotube. Le contact électrique est supposé comme étant distribué sur une grande partie de la surface de recouvrement avec le nanotube [194] et des capacités additionnelles provenant des différents points de contacts contribuent à la capacité totale de la jonction dans l'état « off ». Par contre, dans l'état « on », la capacité des contacts peut être fortement renormalisée par l'effet tunnel à travers la jonction [71] et la capacité de la jonction provient principalement de la capacité propre du nanotube, estimée à  $C \approx 30aF$  pour une portion de nanotube entre les contacts de 200 nm de long [113, 218] et que l'on néglige en première approximation. Une meilleure modélisation des données pourrait être obtenue en tenant compte de l'effet des fluctuations quantiques et thermiques [66, 114].

## 5.5 SQUID

Après avoir étudié des jonctions Josephson à nanotube de carbone, intéressons nous dans cette partie à la réalisation d'un interféromètre quantique SQUID DC (Superconducting Quantum Interference Device). Ce dispositif est constitué de deux jonctions Josephson reliées en parallèle dans une boucle supraconductrice. Cette géométrie permet aux courants supraconducteurs issus des deux jonctions d'interférer à travers la boucle. L'interférence quantique se traduit par une modulation du courant critique du SQUID en fonction du flux magnétique appliqué, avec une période égale à un quantum de flux  $\Phi_0 = h/2e$ . Le SQUID à nanotube, composé de deux jonctions Josephson à nanotube de carbone, est présenté dans la section 5.5.2. Nous verrons en particulier, qu'à l'aide de deux grilles électrostatiques localisées sur chaque section de nanotube, il est possible d'ajuster indépendamment la position des niveaux d'énergie dans chaque jonction et de régler la valeur des courants supraconducteurs issus des deux jonctions (section 5.5.2). Ce dispositif permet ainsi de contrôler totalement l'interférence quantique des deux jonctions et d'étudier notamment le comportement de jonction  $\pi$  (section 5.5.3). Cet effet, dans lequel le courant critique à travers une des deux jonctions s'inverse, se traduit par un décalage de la phase des modulations du courant du SQUID. D'autre part, le SQUID qui est un détecteur de flux très sensible, est très attractif pour son utilisation en magnétométrie. L'exceptionnel rapport d'aspect géométrique du nanotube entraîne que celui-ci est très bien adapté pour optimiser le couplage magnétique d'un objet placé à son voisinage immédiat. Des mesures de bruit et de sensibilité, présentées dans la section 5.5.4, montrent que le seuil de sensibilité du SQUID est compatible avec la mesure du retournement d'aimantation d'une molécule unique déposée sur une des deux jonctions.

### 5.5.1 Principe du SQUID

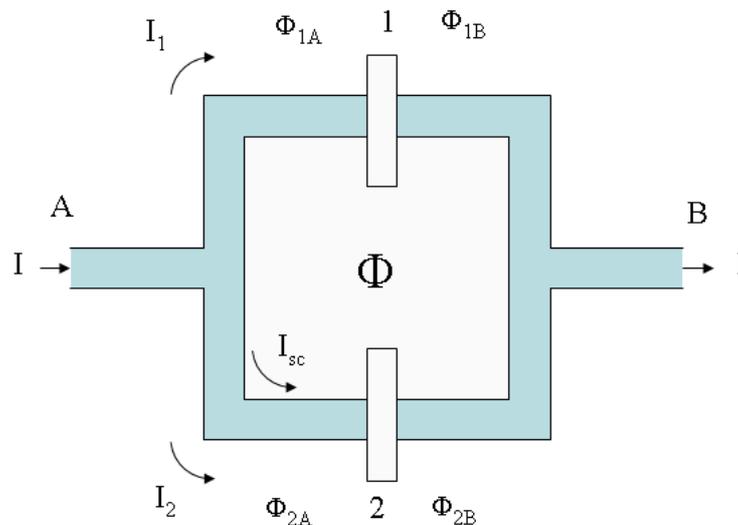


FIG. 5.16 – Schéma représentant un SQUID DC composé de deux jonctions Josephson 1 et 2 en parallèle dans une boucle supraconductrice.

La figure 5.16 montre une vue schématique d'un SQUID DC. Il se compose de deux jonctions Josephson connectées en parallèle dans une boucle supraconductrice. Le courant total  $I$  traversant le SQUID se répartit dans les deux jonctions 1 et 2. Il est la somme du courant circulant dans les deux jonctions et s'exprime par :

$$I = I_1 + I_2 = I_{c1} \sin \phi_1 + I_{c2} \sin \phi_2 \quad (5.16)$$

$\phi_1 = \phi_{1B} - \phi_{1A}$  et  $\phi_2 = \phi_{2B} - \phi_{2A}$  sont les différences de phase à travers les deux jonctions 1 et 2 de courants critiques  $I_{c1}$  et  $I_{c2}$ . La phase, sur un tour de l'anneau, se conserve et doit être un multiple entier  $n$  de  $2\pi$  :

$$(\phi_{1B} - \phi_{1A}) + (\phi_{1A} - \phi_{2A}) + (\phi_{2B} - \phi_{2A}) + (\phi_{2B} - \phi_{1B}) = 2\pi n \quad (5.17)$$

$(\phi_{1A} - \phi_{2A}) + (\phi_{2B} - \phi_{1B})$  représente la variation de phase sur les chemins A et B. Ce terme peut s'écrire comme étant l'intégrale du potentiel vecteur sur le tour de l'anneau, qui n'est autre que le flux pénétrant le SQUID :

$$(\phi_{1A} - \phi_{2A}) + (\phi_{2B} - \phi_{1B}) = \frac{2e}{\hbar} \oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = \frac{2e}{\hbar} \oint \oint \vec{B} \cdot d\vec{S} = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (5.18)$$

où  $\Phi_0 = h/2e$  est le quantum de flux.  $\Phi$  est le flux total compris dans la boucle. Il comprend à la fois le flux du champ magnétique appliqué  $\Phi_{ext}$  mais aussi le flux lié au courant d'écrantage  $I_{sc}$  qui s'oppose au champ magnétique appliqué.  $\Phi = \Phi_{ext} + LI_{sc}$  où  $L$  est l'inductance du SQUID. A partir des équations (5.16), (5.17) et (5.18), on montre que :

$$I = (I_{c1} + I_{c2}) \sin \phi \cdot \cos \left[ \pi \left( n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right] + (I_{c1} - I_{c2}) \cos \phi \cdot \sin \left[ \pi \left( n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right] \quad (5.19)$$

où  $\phi = (\phi_1 + \phi_2)/2$

En maximisant le courant total par rapport à  $\phi_1$  et  $\phi_2$ , on déduit le courant critique  $I_c$  pouvant traverser le SQUID sans différence de potentiel à ses bornes :

$$I_c = \sqrt{(I_{c1} - I_{c2})^2 + 4I_{c1}I_{c2} \cos^2 \left( \pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)} \quad (5.20)$$

Si les courants critiques des deux jonctions sont identiques :  $I_{c1} = I_{c2} = I_0$ , la formule (5.20) se réduit à :

$$I_c = 2I_0 \left| \cos \left( \pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right| \quad (5.21)$$

La figure 5.17.a représente l'évolution du courant critique en fonction du flux magnétique appliqué, en négligeant l'inductance du SQUID ( $\Phi = \Phi_{ext}$ ) et avec  $I_{c1} = I_{c2} = I_0$ . Ce courant est périodique en flux avec une période  $\Phi_0$ . L'oscillation du courant critique avec le flux  $\Phi_{ext}$  traduit l'interférence quantique des courants Josephson traversant les deux jonctions. Cette figure d'interférence est analogue, en optique, à la diffraction d'une lumière cohérente par deux fentes d'Young.

Lorsque  $\Phi_{ext}$  est un multiple entier du quantum de flux  $\Phi_0$ , le courant d'écrantage dans la boucle du SQUID est nul. Le courant se divise symétriquement dans les deux jonctions :  $I_1 = I_2 = I/2$ . Le courant critique du SQUID  $I_c$  est maximal et est la somme des courants critiques des deux jonctions :  $I_c(\Phi_{ext} = n\Phi_0) = 2I_0$ . L'interférence quantique entre les deux jonctions est constructive. Pour les autres valeurs de flux ( $\Phi_{ext} \neq n\Phi_0$ ), le courant d'écrantage  $I_{sc}$  n'est pas nul et provoque un déséquilibre entre les courants traversant les deux jonctions ( $I_{sc} = (I_2 - I_1)/2$ ). Le déphasage entre les deux jonctions limite l'interférence quantique et le courant critique  $I_c(\Phi_{ext} \neq n\Phi_0)$  est réduit par rapport à la valeur maximale  $2I_0$ . En particulier, lorsque  $\Phi_{ext} = (n + 1/2)\Phi_0$ , le courant critique du SQUID est minimal (Fig. 5.17.a). Dans ce cas,  $I_{sc}$  est maximal et l'interférence entre les deux jonctions est destructive.

La mesure du courant critique  $I_c$  du SQUID permet de connaître le flux traversant l'anneau avec une résolution bien meilleure que  $\Phi_0$ . La très faible valeur de  $\Phi_0$  ( $\Phi_0 = 2.10^{-15}$  Wb) fait du SQUID un détecteur de flux extrêmement sensible.

Par ailleurs, de part la quantification du flux à travers la boucle, le SQUID est également intéressant pour étudier la relation courant-phase d'une jonction Josephson. Dans le cas particulier où seule une des deux jonctions est une jonction  $\pi$  (section 5.2.6), les signes des courants critiques à travers les deux jonctions sont opposés. Dans l'hypothèse où les amplitudes des courants sont égales,  $I_{c1} = -I_{c2} = I_0$  et l'équation (5.20) exprimant le courant critique du SQUID devient :

$$I_c = 2I_0 \left| \sin \left( \pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \right| \quad (5.22)$$

Les modulations de ce SQUID  $\pi$  dans le cas où  $\Phi = \Phi_{ext}$  sont représentées sur la figure 5.17.b. L'allure des modulations du courant critique du SQUID en fonction du flux magnétique appliqué est analogue au cas où les deux jonctions sont des jonctions 0, mais par contre, elles sont décalées d'un demi quantum de flux  $\Phi_0/2$ . En l'absence de champ magnétique, le courant critique du SQUID est nul. Les courants critiques des deux jonctions sont égaux en amplitude mais de signes opposés et interfèrent destructivement en champ nul. Cette propriété du SQUID peut être utilisée comme une preuve expérimentale de l'état de jonction  $\pi$  et a notamment été employée pour démontrer le caractère  $\pi$  de jonctions SNS [11], SFS [75], ... . En tenant compte de l'inductance géométrique du SQUID ( $L \neq 0$ ), on peut montrer que l'énergie du SQUID, composé d'une jonction  $\pi$ , est minimale lorsque les phases des deux jonctions sont différentes et qu'un courant non nul circule dans la boucle du SQUID en l'absence de champ magnétique du fait du courant négatif à travers la jonction  $\pi$  [75].

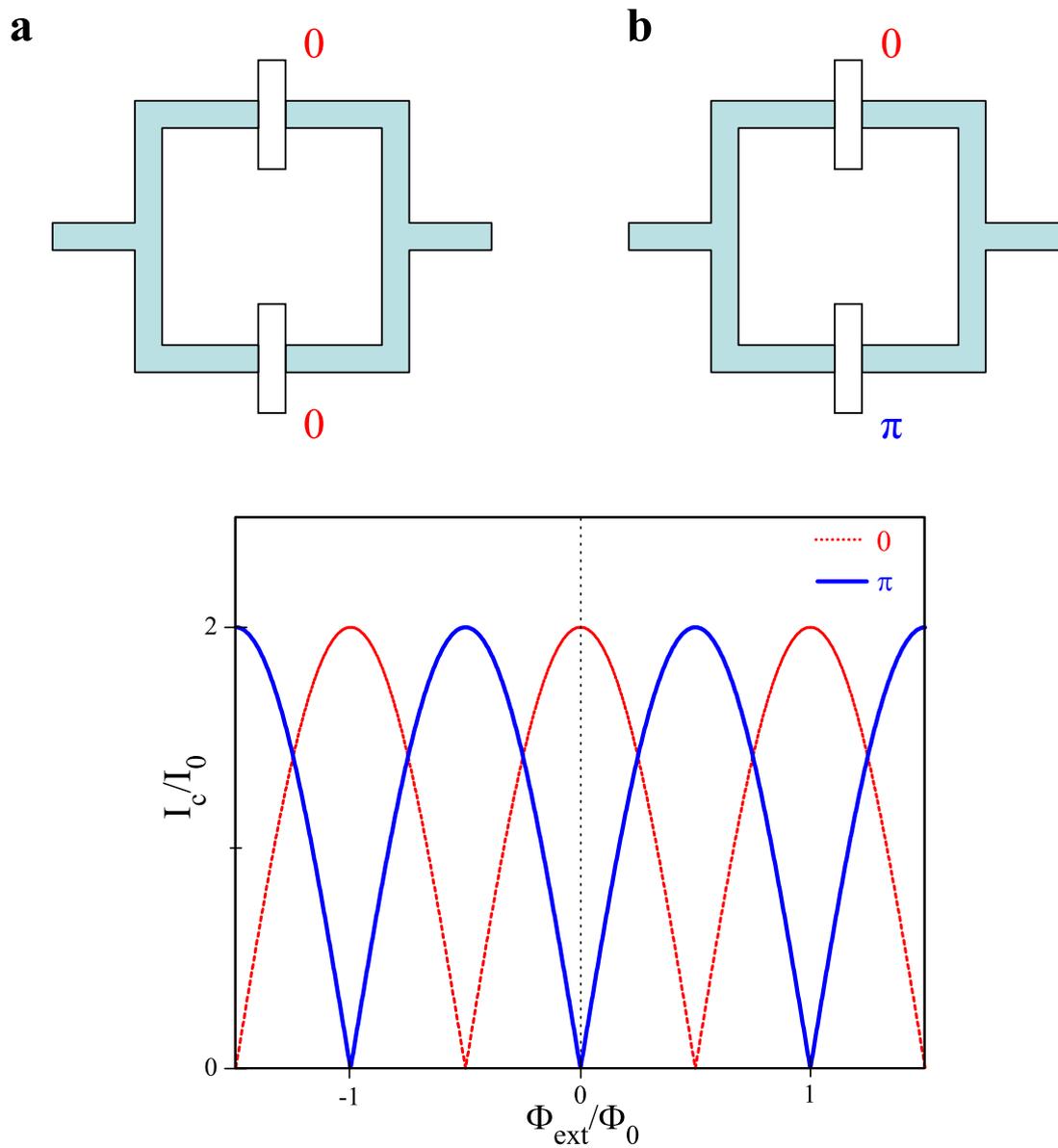


FIG. 5.17 – Courant critique en fonction du champ magnétique appliqué perpendiculairement à la boucle d'un SQUID d'inductance géométrique nulle ( $L=0$ ) dans le cas où l'état d'énergie minimale des deux jonctions correspond à une différence de phase  $\Phi = 0$  (jonctions 0) (a) et dans le cas où une des deux jonctions est une jonction  $\pi$  (b). Les modulations du SQUID en champ nul sont respectivement maximales en (a) et minimales en (b) (équations (5.21) et (5.22)).

### 5.5.2 SQUID à nanotube

#### Géométrie

Une image typique du SQUID à nanotube est présentée sur la micrographie AFM de la figure 5.18. Le SQUID est réalisé en connectant un SWNT individuel à trois électrodes supraconductrices fabriquées en Pd/Al. Les contacts électriques recouvrent le nanotube sur une distance minimale de 300 nm. Ils le découvrent partiellement en deux endroits pour délimiter sur le nanotube deux sections de longueurs typiques comprises entre 200 et 300 nm. Ce sont les deux jonctions Josephson du SQUID, analogues à celles étudiées dans la section 5.3. Le contact du milieu est la première électrode du SQUID tandis que les deux contacts extérieurs se rejoignent pour délimiter la boucle supraconductrice et former une seconde électrode. On obtient ainsi une boucle supraconductrice interrompue en deux endroits par les deux jonctions Josephson 1 et 2. Un courant électrique injecté à une extrémité du SQUID se sépare dans chacune des deux branches, traverse les deux sections du nanotube et se recombine à l'autre extrémité du SQUID. On remarque ici que les deux jonctions Josephson du SQUID sont fabriquées à partir du même nanotube. De cette façon, les deux portions de nanotube ont des chiralités identiques et donc à priori des propriétés de transport électronique analogues. Cette géométrie semble donc bien adaptée pour construire un SQUID bien mieux équilibré que dans le cas où les deux jonctions seraient fabriquées à partir de deux nanotubes différents.

Le substrat  $SiO_2/Si(n++)$ , sur lequel est fabriqué le SQUID, est utilisé comme une grille électrostatique. Etant placée en dessous de l'ensemble du dispositif, cette grille change la position des niveaux d'énergie des deux jonctions simultanément. Elle permet également de changer la transparence des contacts et ainsi l'hybridation du nanotube avec les électrodes métalliques (voir annexe D.1.2). Afin d'agir sur chaque jonction individuellement, chacune des jonctions est munie d'une grille électrostatique latérale. Ces grilles sont les électrodes métalliques G1 et G2 localisées à proximité du nanotube dans le même plan que les contacts. Elles sont fabriquées pendant la même étape de lithographie que les contacts supraconducteurs. La position des niveaux d'énergie peut être ajustée individuellement dans chaque jonction à l'aide des deux tensions de grille  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$ . On distingue trois principaux régimes de fonctionnement suivant les valeurs de  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  (Fig. 5.19). Les deux transistors supraconducteurs peuvent être simultanément dans un état passant (cas I) et le courant critique du SQUID est maximum. On peut aussi ajuster un des deux transistors supraconducteurs dans un état bloqué tandis que l'autre jonction reste dans l'état passant (cas II) ou bien mettre les deux jonctions dans un état bloqué (cas III). La configuration II est utilisée pour caractériser chaque jonction séparément. Dans le cas III, le courant circulant dans le dispositif est minimal.

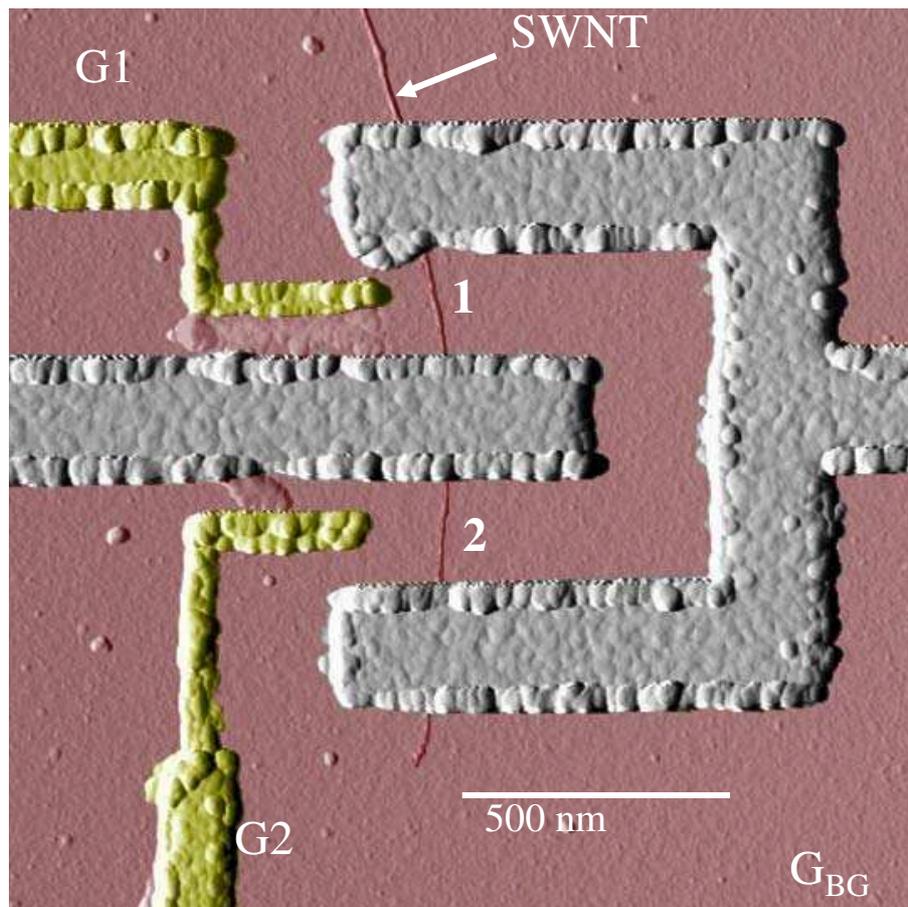


FIG. 5.18 – Image AFM colorisée présentant la géométrie du SQUID à nanotube composé de deux jonctions Josephson 1 et 2 fabriquées à partir du même SWNT. Chaque jonction est analogue à celles décrites dans la section 5.3.  $G1$  et  $G2$  sont les électrodes de grilles latérales localisées sur les deux jonctions Josephson.

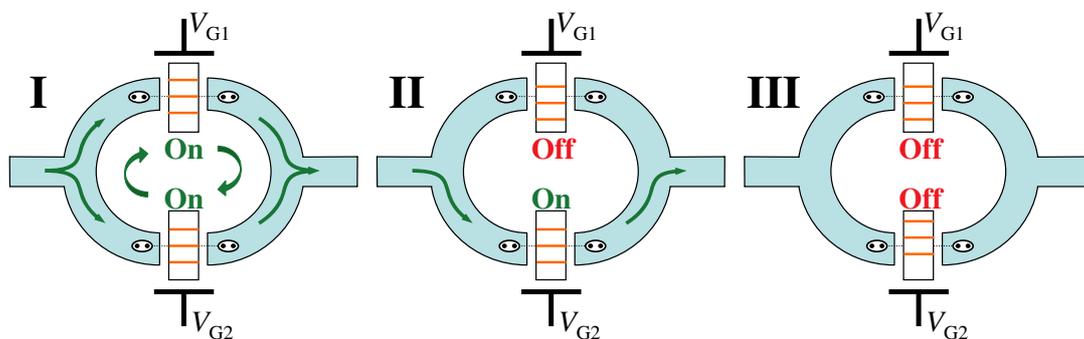


FIG. 5.19 – Schémas montrant trois cas de figures caractéristiques du fonctionnement du SQUID à nanotube. Les deux jonctions sont contrôlées par les tensions de grille  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  et peuvent être mises indépendamment dans les états passants (états « on ») ou bloqués (états « off ».)

### Conductance dans l'état normal

Par analogie à l'étude de la jonction simple, le SQUID est tout d'abord caractérisé en présence d'un champ magnétique  $H_z=50$  mT perpendiculaire au plan du SQUID. Ce champ est supérieur au champ critique  $H_c$  des électrodes de contacts et permet d'étudier le transport à travers les deux jonctions dans le cas où les électrodes sont placées dans l'état normal. La conductance différentielle  $dI/dV$ , pour une tension source-drain nulle dans l'état normal, est mesurée en fonction des tensions de grilles latérales  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  et de la tension de grille en face arrière  $V_{BG}$ . La figure 5.20 représente l'évolution de la conductance mesurée en fonction de  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  pour  $V_{BG}=0$  V. Une mesure analogue, avec  $V_{BG}=-4$  V, est présentée dans l'annexe D.1.2. Sur ces mesures, l'effet de la capacité de couplage entre les deux grilles latérales a été soustrait in situ lors de l'expérience. Cet effet provient de la géométrie particulière du dispositif et traduit le fait qu'une grille latérale située à proximité d'une des deux jonctions agit également sur l'autre jonction mais beaucoup plus faiblement. L'effet est d'autant plus fort que l'électrode centrale est étroite, c'est-à-dire que les deux jonctions sont proches l'une de l'autre. Cet effet de « crosstalk » engendre une inclinaison des diagrammes de fonctionnement.

On remarque que les cartes de conductance des figures 5.20 et D.5 sont caractéristiques du diagramme de stabilité de deux boîtes quantiques indépendantes en parallèle. L'électrode centrale semble suffisamment large et bien couplée au nanotube pour écranter les deux parties du nanotube. Les états de conductance maximale (rouge) sont centrés sur les points où les deux boîtes quantiques sont simultanément dans un état passant (cas I de la figure 5.19). Le maximum de conductance des deux jonctions est engendré par un effet Kondo pour un nombre impair d'électrons dans chaque boîte quantique. Les lignes de conductance moyenne d'environ deux quantum de conductance qui relient deux états où les jonctions sont simultanément dans un état passant, représentent les cas où seule une des deux jonctions est bloquée et où le transport s'effectue en priorité par une seule jonction. La conductance maximale du SQUID est globalement divisée par 2 (cas II de la figure 5.19). Les états de plus faible conductance, apparaissant en bleu sur la figure 5.20, correspondent aux deux jonctions dans un état bloqué.

Il est également important de remarquer que la valeur de la conductance des états passants dépend de l'intensité du couplage Kondo dans chaque jonction. En particulier, on remarque que pour  $V_{BG}=0$  V, la valeur de la conductance peut atteindre pour certains pics une valeur maximale de  $4 G_0$  où  $G_0 = e^2/h$  est le quantum de conductance d'un seul canal non dégénéré en spin. Une autre mesure de l'état normal du SQUID est représentée sur la figure D.5 pour une autre valeur de la tension de grille en face arrière ( $V_{BG}=-4$  V). On note que ces mesures sont très comparables à celles présentées sur la figure 5.20 pour  $V_{BG}=0$  V. On remarque néanmoins que la valeur maximale de la conductance peut atteindre une valeur typique d'environ  $5.5 G_0$  pour certaines valeurs de  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  et que les pics de conductance correspondant à ces maxima ont tendance à s'élargir par rapport aux pics de conductance plus faibles. Ces observations traduisent une plus forte hybridation des boîtes quantiques à nanotube lorsque  $V_{BG}=-4$  V que dans le cas où  $V_{BG}=0$  V. Tandis

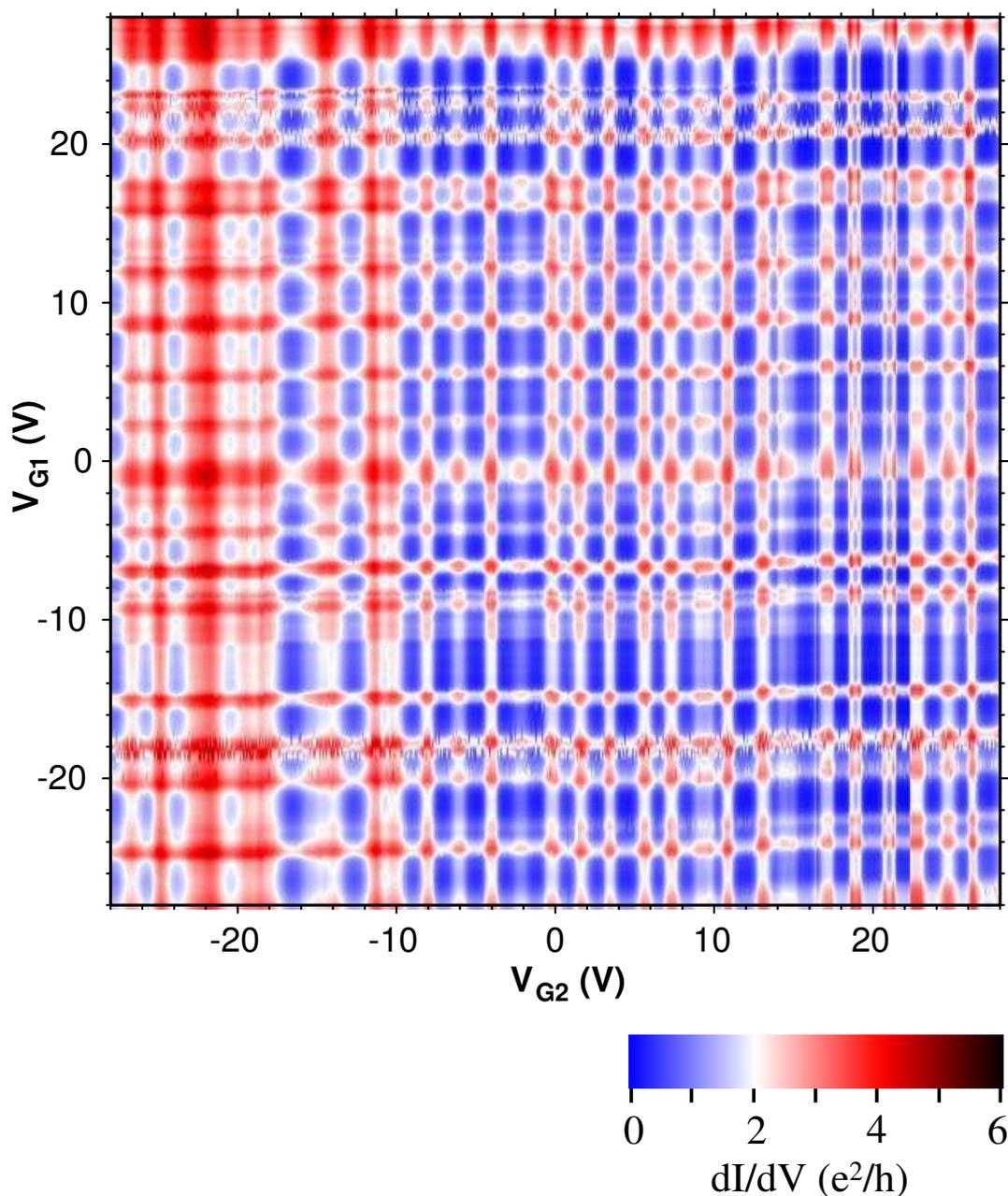


FIG. 5.20 – Conductivité différentielle  $dI/dV$  mesurée en fonction des tensions de grille  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  à une température  $T=34$  mK lorsque le dispositif est dans l'état normal ( $H_z=50$  mT). Les deux boîtes quantiques sont connectées en parallèle et la position des niveaux d'énergie dans les deux boîtes est changée par les tensions de grilles  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$ . Chaque jonction est analogue à celle étudiée dans la section 5.3. Les maximums de conductance sont liés à des lignes Kondo dans les deux boîtes quantiques. Le diagramme de stabilité a l'allure d'un échiquier et est bien caractéristique de deux boîtes quantiques connectées en parallèle. Dans toutes ces mesures, la tension de grille en face arrière est maintenue constante ( $V_{BG}=0$  V). Il faut également remarquer que l'effet capacitif entre les deux grilles latérales (« crosstalk ») a été soustrait des mesures.

que la grille localisée à proximité du nanotube semble agir uniquement sur la position des niveaux d'énergie discrets de la boîte quantique; la grille en face arrière agit également sur le couplage des niveaux discrets avec les électrodes de contact. L'utilisation combinée de ces deux grilles permet donc d'étudier l'influence du couplage d'un niveau quantique discret avec les électrodes de contacts. Un exemple de ce type de mesure est représenté sur la figure D.3 où on peut voir une résonance Kondo dont la position évolue en fonction des deux tensions de grille  $V_{BG}$  (grille en face arrière) et  $V_{SG}$  (grille latérale). On remarque par ailleurs que la valeur maximale des deux principaux pics de conductance augmente avec  $V_{BG}$ . Ces deux points de fonctionnement se rapprochent et s'hybrident au fur et à mesure que  $V_{BG}$  augmente, de sorte que la valeur maximale de la conductance au milieu des deux pics est plus importante lorsque  $V_{BG}$  augmente (Figs. D.3 et D.4).

### Etat supraconducteur

Lorsque le champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan du SQUID est nul ou bien plus faible que  $H_z=50$  mT, le SQUID transmet un courant non dissipatif à très basse température. Le courant supraconducteur est mesuré expérimentalement en variant le courant du SQUID de zéro jusqu'à une valeur maximale  $I_{sw}$  où le SQUID transite dans l'état résistif. La figure 5.21.b représente l'évolution de  $I_{sw}$  en fonction de  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$ , en l'absence de champ magnétique. Chaque pixel de couleur, sur la carte de  $I_{sw}$ , correspond à une mesure individuelle du courant critique pour des valeurs de  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  maintenues constantes. L'ensemble de la carte est obtenu en répétant la mesure pour toutes les valeurs de  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$ . La carte de conductance  $dI/dV$  de l'état normal correspondant est représentée sur la figure 5.21.a. L'efficacité des grilles latérales est bien plus faible que sur la figure 5.20, du fait de l'éloignement des électrodes de grille à environ 600 nm du nanotube pour cet échantillon. La valeur maximale de  $I_{sw}$  est obtenue aux endroits où la conductance des deux nanotubes est maximale dans l'état normal. Les deux transistors supraconducteurs sont dans un état passant. Ces états apparaissent aux points de couleur rouge sur la figure 5.21.b. Le courant supraconducteur du SQUID est maximal en ces points et d'environ 6 nA. Il est la somme des courants critiques des deux jonctions. Lorsqu'un des nanotubes est dans un état bloqué,  $I_{sw}$  est réduit de moitié par rapport à sa valeur maximale et prend une valeur d'environ 3 nA. Ces états sont représentés par des lignes vertes sur la figure 5.21.b et sont associés au courant non dissipatif maximum porté par une seule jonction. Enfin,  $I_{sw}$  est minimal lorsque les deux jonctions sont en même temps dans un état bloqué. Les indications I, II et III de la figure 5.21.b correspondent aux régimes de fonctionnement du schéma de la figure 5.19. La figure 5.21.c montre l'évolution de  $I_{sw}$ , dans la même région de grilles, en présence d'un champ magnétique  $H_z=1.3$  mT. Ce champ est perpendiculaire au plan du SQUID et correspond à un demi quantum de flux.  $I_{sw}$  est globalement réduit, pour toutes les tensions de grille, par rapport à la situation en champ nul. La diminution de  $I_{sw}$  est d'autant plus grande aux tensions de grilles pour lesquelles les deux jonctions sont dans un état passant. Par contre, lorsqu'une des deux jonctions est dans un état bloqué,

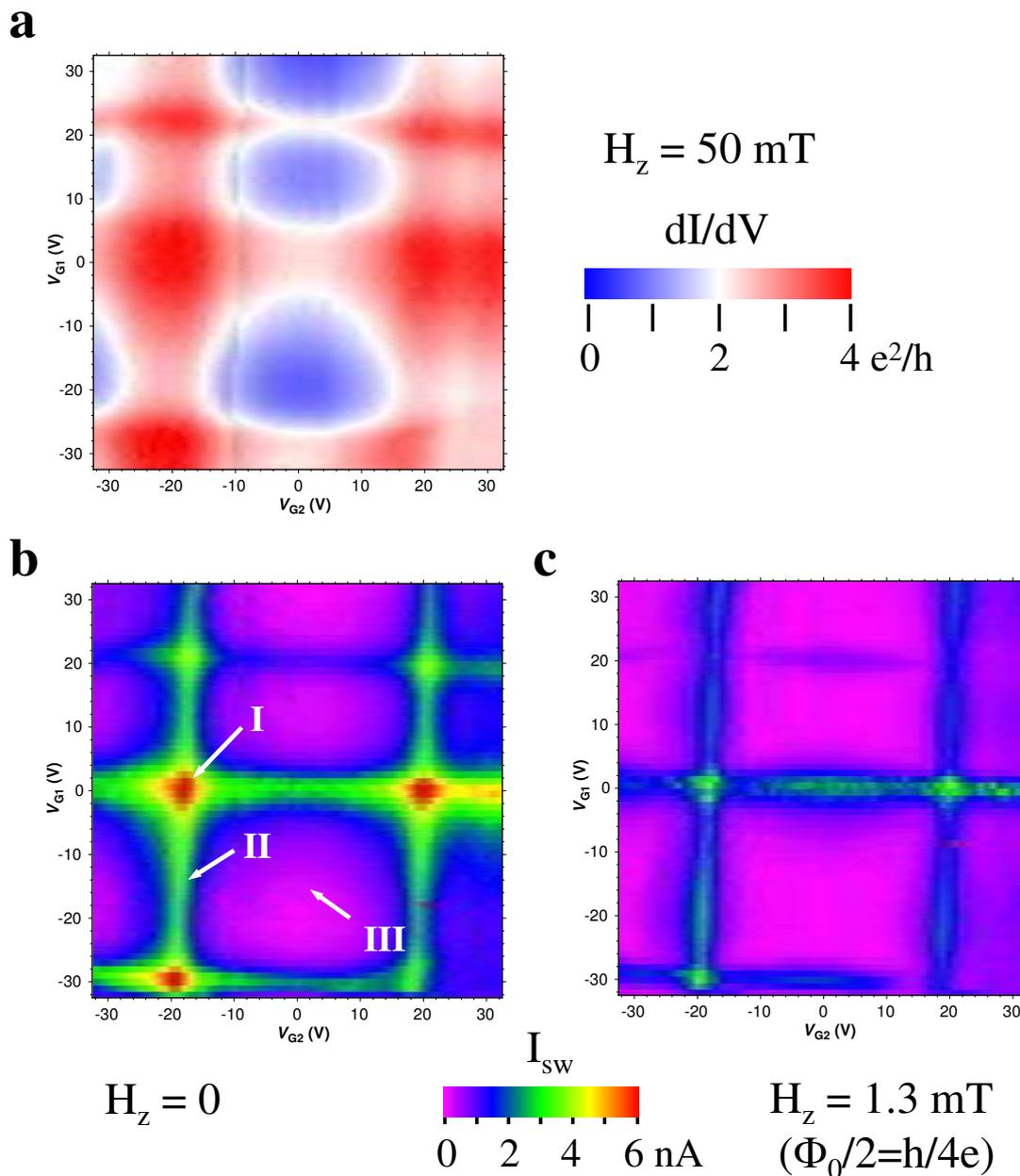


FIG. 5.21 – Corrélation entre la conductance dans l'état normal et le courant non dissipatif maximal  $I_{sw}$  mesuré dans l'état supraconducteur. (a) Conductivité différentielle  $dI/dV$  mesurée en fonction des tensions de grille  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  à  $V_{BG} = -6 \text{ V}$  et  $T = 34 \text{ mK}$ . (b, c) Courant  $I_{sw}$  mesuré dans la même région de tensions de grille  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  à  $T = 30 \text{ mK}$  en champ nul (b) et sous un champ  $H_z = 1.3 \text{ mT}$  (c) correspondant à un demi quantum de flux ( $h/4e$ ). Chaque point des figures (b) et (c) correspond à une seule mesure de  $I_{sw}$  (pas de moyennage).

la valeur maximale de  $I_{sw}$  change peu par rapport à sa valeur en champ nul ( $\approx 3$  nA). Les courants critiques des deux jonctions étant très différents, la contribution du terme d'interférence dans le courant critique total de la formule (5.20) est très limitée. En accord avec la formule (5.20), la modulation du courant sous champ magnétique est minimale. La figure 5.22 montre l'évolution de  $I_{sw}$  sous champ magnétique quand les deux jonctions sont simultanément dans des états passants ou dans des états bloqués. Lorsque les courants supraconducteurs circulant dans les deux jonctions sont comparables, ces courants peuvent interférer et le courant supraconducteur du SQUID oscille sous champ magnétique. Le courant du SQUID est maximal lorsque l'interférence est constructive, par contre il est minimal dans le cas d'une interférence destructive. Dans le cas d'une interférence destructive, on remarque que le courant ne s'annule pas complètement. Cela provient d'un déséquilibre entre les courants circulant à travers les deux bras de l'interféromètre. Cependant, ce courant circulant dans le SQUID lorsque  $\Phi = n(\Phi_0 + 1/2)$  peut être presque totalement amené à zéro en ajustant plus finement la valeur des courants supraconducteurs circulant dans chaque jonction à l'aide des deux tensions de grille  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$ . D'autre part, on observe que la période des modulations en champ magnétique est de 2.6 mT et correspond bien à un quantum de flux  $\Phi_0$ .

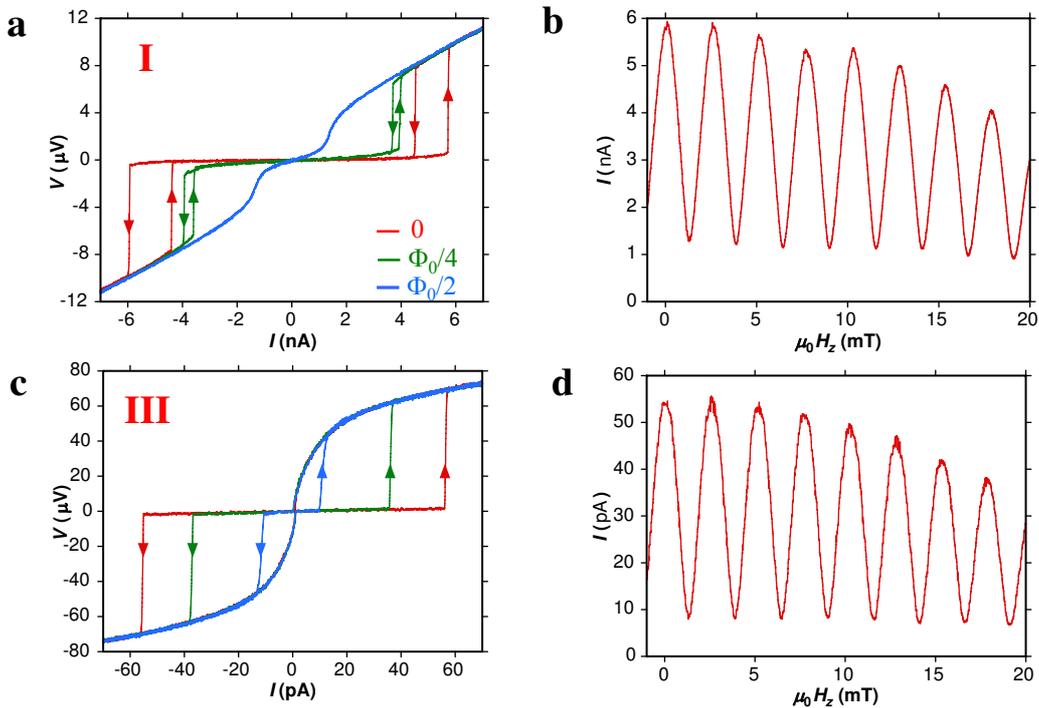


FIG. 5.22 – *Caractéristiques courant-tension du SQUID sous champ magnétique lorsque les deux jonctions sont simultanément dans des états passants (a, b) et dans des états bloqués (c, d). L'amplitude des modulations est optimale dans ces deux situations. Les mesures en (a) et (c) sont effectuées en augmentant le courant respectivement à des vitesses de 0.5 nA/s et 5 pA/s. Chaque point des modulations en (b) et (d) correspond à une seule mesure de  $I_{sw}$  effectuée respectivement à des fréquences de 1 et de 0.1 Hz pour (b) et (d).*

Lorsque les deux jonctions sont dans un état bloqué, le courant est réduit d'un facteur 100 par rapport au courant circulant dans le SQUID dans un état passant et oscille également en  $\Phi_0$  sous champ magnétique (Fig. 5.22.c,d).

Les modulations du courant supraconducteur sont également visibles sur la figure 5.23 où on observe que l'état de résistance nulle (représenté en violet) oscille sous champ magnétique avec une période correspondant à un quantum de flux  $\Phi_0$ , à la fois lorsque le SQUID est dans un état passant (Fig. 5.23.a) et dans un état bloqué (Fig. 5.23.b). L'amplitude des modulations diminue progressivement avec le champ magnétique et s'annule au-delà du champ critique des électrodes  $H_c=27$  mT (Fig. 5.23).

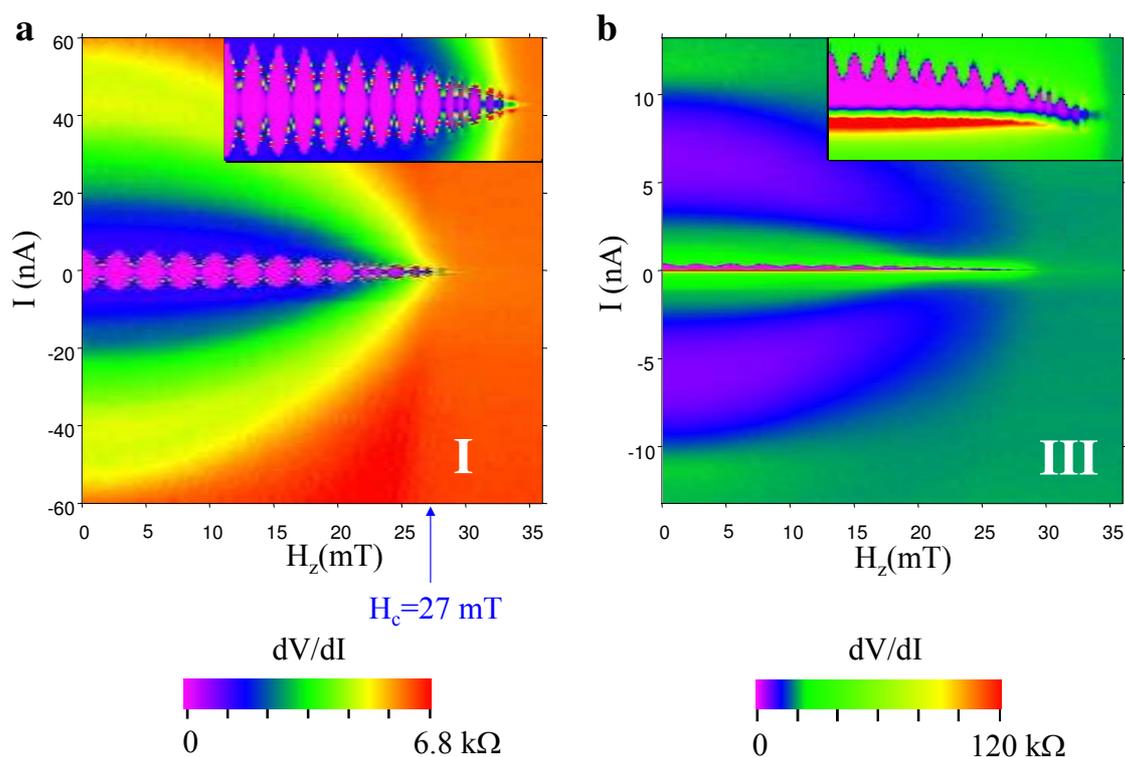


FIG. 5.23 – Evolution de la résistance différentielle  $dV/dI$  tracée en échelle de couleurs, en fonction du courant  $I$  et du champ magnétique  $H_z$  perpendiculaire au plan du SQUID, dans les cas où les deux jonctions Josephson sont simultanément dans un état passant (a) et dans un état bloqué (b).

### 5.5.3 Jonction $\pi$

L'étude plus approfondie des modulations du SQUID sous champ magnétique révèle, pour certaines tensions de grille, un comportement très différent de celui décrit par la formule (5.20). La figure 5.24.a montre les modulations du courant  $I_{sw}$  en fonction du champ magnétique pour différentes valeurs de  $V_{G1}$  tandis que les tensions de grille  $V_{G2}=12.5$  V et  $V_{BG}=0$  V sont maintenues constantes. Les courbes de la figure 5.24 sont obtenues lorsque la jonction 1 est dans un couplage Kondo faible. On observe qu'en diminuant  $V_{G1}$  de -8.0 V à -10.9 V, l'amplitude des modulations diminue jusqu'à être quasiment nulle, puis réaugmente avec un décalage correspondant à un demi quantum de flux (courbe bleue). On passe d'un état où le courant  $I_{sw}$  était initialement maximum en champ nul (en noir) à un état où  $I_{sw}$  est minimum en champ nul (en bleu). La phase des modulations du SQUID est ainsi décalée d'un facteur  $\pi$  (Fig. 5.24.d). A la transition entre les deux courbes, la modulation du SQUID est très différente de la modulation sinusoïdale habituelle, ce qui suggère dans ce cas une relation courant-phase bien plus complexe que celle prédite par Josephson. La courbe noire correspond au régime conventionnel où l'état d'énergie minimale est obtenu pour une différence de phase nulle aux bornes de la jonction (jonction 0). Par contre, l'état fondamental associé à la courbe bleue correspond à une différence de phase  $\Phi = \pi$ . Cet état est favorable énergétiquement tandis que l'état conventionnel pour lequel  $\Phi = 0$  devient instable. On parle alors de jonction  $\pi$ . En supposant que la première relation de Josephson (formule (5.1)) est toujours valable dans ce cas, le courant Josephson traversant la jonction s'exprime en fonction de la différence de phase  $\Phi$  des deux supraconducteurs par :

$$I_s = I_0 \sin(\Phi + \pi) = -I_0 \sin \Phi \quad (5.23)$$

Le courant de paires de la jonction  $\pi$  change de signe. La direction du courant supraconducteur est inversée par rapport à la différence de phase  $\Phi$ . Pour mieux comprendre l'origine de la jonction  $\pi$  dans notre cas, il est nécessaire de corrélérer les modulations du SQUID avec la conductance de l'état normal sur une plage de tensions de grille suffisamment large. La conductance dans l'état normal, le courant critique  $I_{sw}$  et les modulations du SQUID dans l'état supraconducteur sont représentés respectivement sur les figures 5.24.b,c,d. Ces mesures sont réalisées dans la même région de tensions de grilles que pour les modulations de la figure 5.24.a. La jonction  $\pi$  apparaît lorsque la jonction 1 subit une transition Kondo dans l'état normal (Fig. 5.24.d). Les modulations du SQUID présentent un décalage d'un facteur de phase  $\pi$  (en bleu sur la figure 5.24.d), exactement au milieu du pic de conductance Kondo, dont la largeur dans l'état normal est représentée par une ligne en pointillés. La conductance maximale au milieu du pic Kondo dans l'état normal est faible. En dehors de la ligne Kondo, les modulations suivent le comportement conventionnel (en rouge sur la figure 5.24.d). Le décalage des modulations du SQUID de la figure 5.24.a se produit lorsque la jonction 1 passe d'un état « on » où le courant  $I_{sw}$  est maximum ( $I_{sw} \approx 1$  nA sur la figure 5.24.c) à un état « off » où  $I_{sw}$  est réduit. Ces mesures ont été réalisées pour différents états Kondo. Seuls les états pour lesquels la conductance dans l'état normal au milieu de la ligne Kondo est suffisamment faible peuvent se comporter comme une jonction  $\pi$ . Ces

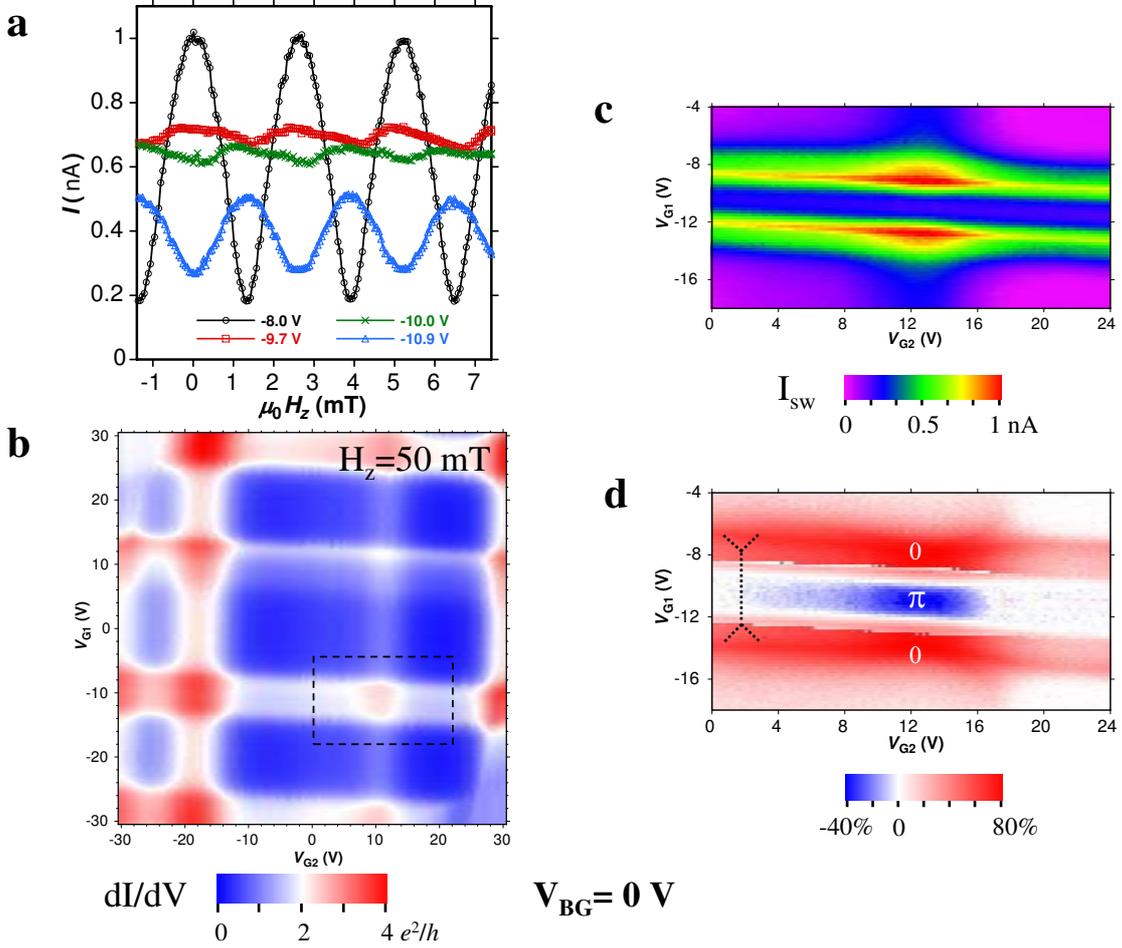


FIG. 5.24 – Caractéristiques d'une jonction  $\pi$  contrôlée par une tension de grille. (a) Modulations du courant  $I_{sw}$  en fonction du champ magnétique  $H_z$  à différentes valeurs de  $V_{G1}$ , avec  $V_{G2}=12.5$  V et  $V_{BG}=0$  V. (b) Carte de la conductance dans l'état normal ( $H_z=50$  mT) en fonction de  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  pour la même valeur  $V_{BG}=0$  V que pour (a). Le rectangle noir en pointillés représente la région étudiée en (c) et (d). (c, d) Evolution du courant supraconducteur  $I_{sw}$  en fonction de  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  dans la région indiquée en (b). Chaque point est associé à une mesure différente de  $I_{sw}$ . L'échelle de couleur utilisée sur la figure (d) représente l'amplitude des modulations du courant du SQUID, exprimée en % de la valeur maximale. Les régions en rouge et en bleu sur la figure (d) correspondent respectivement aux modulations conventionnelles du SQUID (jonction 0) et aux modulations décalées d'un facteur de phase  $\pi$  (jonction  $\pi$ ). La ligne en pointillés de la figure (d) représente la position de l'état Kondo dans l'état normal.

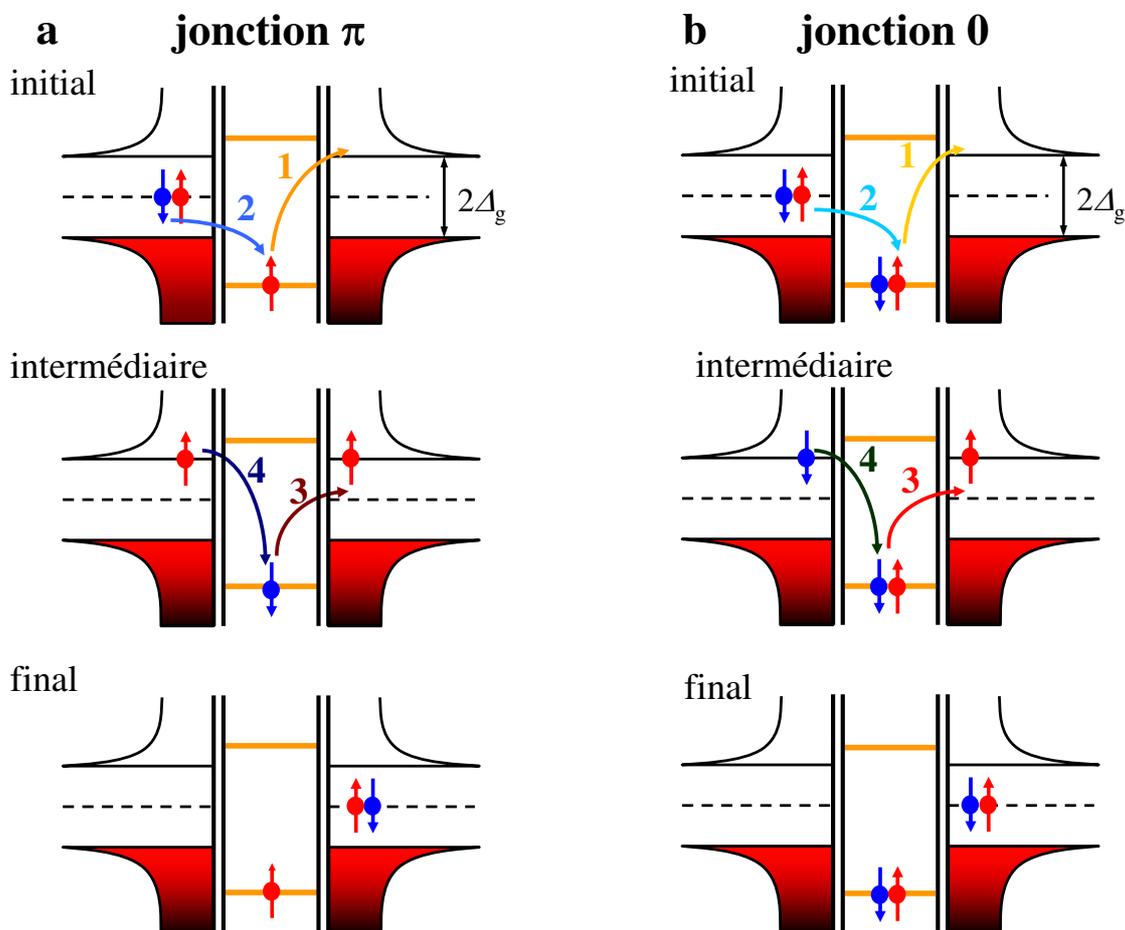


FIG. 5.25 – Diagrammes d'énergie représentant le transport d'une paire de Cooper à travers une boîte quantique par des processus de co-tunneling successifs. La paire de Cooper provenant de l'électrode de gauche dans l'état initial est transportée par un niveau quantique discret jusqu'à l'électrode de droite (état final). La figure intermédiaire représente un état virtuel intermédiaire possible. (a) Le nombre d'électrons dans la boîte est impair et l'ensemble des événements tunnels conduit à une inversion de l'ordre des spins de la paire de Cooper. La phase de la paire est changée d'un facteur  $\pi$ . Ce cas correspond à une boîte quantique dans un état Kondo faible. (b) Le nombre d'électrons dans la boîte quantique est impair. La phase des paires de Cooper traversant la jonction est toujours inchangée (jonction 0).

observations sont en accord avec plusieurs travaux théoriques prédisant une inversion du courant Josephson pour deux supraconducteurs couplés par une impureté magnétique ou par une boîte quantique peuplée d'un nombre impair d'électrons [79], [234], [38]. Le passage des paires de Cooper par effet tunnel résonant d'un supraconducteur à l'autre, à travers un niveau d'énergie discret de la boîte est interdit à cause du blocage de Coulomb. Le transport des paires de Cooper s'effectue, dans le régime Kondo, grâce à des processus tunnel d'ordre supérieur (cotunneling). Pour un effet Kondo fort, le couplage Josephson est positif (jonction 0) du fait de l'écrantage du spin localisé dans la boîte par l'effet Kondo. Par contre, dans la limite d'un effet Kondo faible, les électrons de la paire de Cooper peuvent passer un à un par des processus virtuels dans lesquels l'ordre des spins dans la paire de Cooper est inversé. La figure 5.25 représente deux exemples de tels processus dans le cas où le nombre d'électrons initialement dans la boîte est impair (Fig. 5.25.a) ou pair (Fig. 5.25.b). Ces diagrammes montrent différents processus possibles où une paire de Cooper venant de l'électrode de gauche (état initial) est transportée jusqu'à l'autre électrode (état final) en passant par un état intermédiaire virtuel. En principe, il existe  $4! = 24$  séquences possibles de 4 événements tunnels mais dans le cas où un seul niveau est disponible dans la boîte, le nombre de processus autorisés se réduit à 6 [281]. La figure 5.25.a illustre le transfert d'une paire de Cooper lorsque le niveau discret de la boîte est initialement occupé par un électron de spin « up ». Une séquence possible des quatre processus tunnel est représentée. Dans les processus 1 et 2 de la figure 5.25.a, le spin « up » de la boîte sort vers l'électrode de droite et est immédiatement remplacé par un spin opposé venant de l'électrode de gauche. Ce type de processus où le spin de la boîte s'inverse est caractéristique de l'effet Kondo (section 1.3.3). Les processus 3 et 4 conduisent à un état final où l'ordre des spins de la paire de Cooper est inversé par rapport à l'état initial. L'inversion de l'ordre des spins conduit à une différence de phase  $\pi$  entre les deux supraconducteurs. On peut montrer que toutes les autres séquences possibles, avec la boîte initialement peuplée d'un nombre impair d'électrons, conduisent toujours à un couplage Josephson négatif. Lorsque la boîte est initialement occupée d'un nombre pair d'électrons, les séquences de la figure 5.25.a sont interdites par le principe d'exclusion de Pauli. Les séquences de la figure 5.25.b n'entraînent jamais de déphasage des paires de Cooper traversant la jonction. Du fait que le nombre d'électrons est impair au niveau du pic de conductance de l'état Kondo et pair en dehors, il est possible de contrôler le signe du couplage Josephson de la boîte quantique par l'application d'une tension de grille. La transition  $\pi$  est observée pour des tensions de grille associées à un effet Kondo faible dans l'état normal. La position de la jonction  $\pi$  sur la figure 5.24.d correspond à la taille et à la position de la ligne Kondo de l'état normal indiquée par la ligne en pointillés.

Les mesures de la figure 5.24.c,d étaient obtenues lorsque seule la jonction 1 pouvait être mise dans un état  $\pi$ . La figure 5.26 montre le cas où les deux jonctions peuvent subir indépendamment une transition  $\pi$  suivant les tensions de grille  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  avec  $V_{BG} = 1$  V. Les deux résonances Kondo de la figure 5.26 sont également représentées sur la figure 5.9 de la section 5.3.1. D'après la dépendance en température des pics de conductance au milieu des deux lignes Kondo, on estime des températures Kondo  $T_{K1} = 0.1K$  et  $T_{K2} = 0.24K$

pour les deux jonctions (Fig. 5.9.d). Les températures Kondo associées aux effets Kondo se produisant pour les deux jonctions sont suffisamment faibles par rapport à la valeur du gap supraconducteur ( $\Delta_{eff} \approx 0.12$  meV) pour que les deux jonctions subissent une transition dans un état  $\pi$ . La position et la taille des lignes Kondo dans l'état normal sont représentées en lignes pointillées pour chacune des deux jonctions sur la figure 5.26 et correspondent à l'apparition des transitions dans un état  $\pi$ . Lorsqu'une seule jonction est dans un couplage Josephson négatif, on retrouve le résultat de la figure 5.24.a où les modulations du SQUID sont décalées dans l'ensemble d'un facteur de phase  $\pi$ . Par contre, lorsque les deux jonctions sont simultanément dans un couplage positif ou négatif, on retrouve le comportement conventionnel où  $I_{sw}$  est maximum en champ nul. Ces zones apparaissent en rouge sur la figure 5.26.b. En particulier, au milieu de la figure 5.26.b, les deux jonctions sont dans un état  $\pi$  et on retrouve les modulations conventionnelles du SQUID. L'amplitude des modulations lorsque les deux jonctions sont dans l'état  $\pi$  est plus faible que lorsqu'elles sont toutes les deux dans l'état 0 car le courant critique dans l'état  $\pi$  est beaucoup plus faible que dans l'état 0.

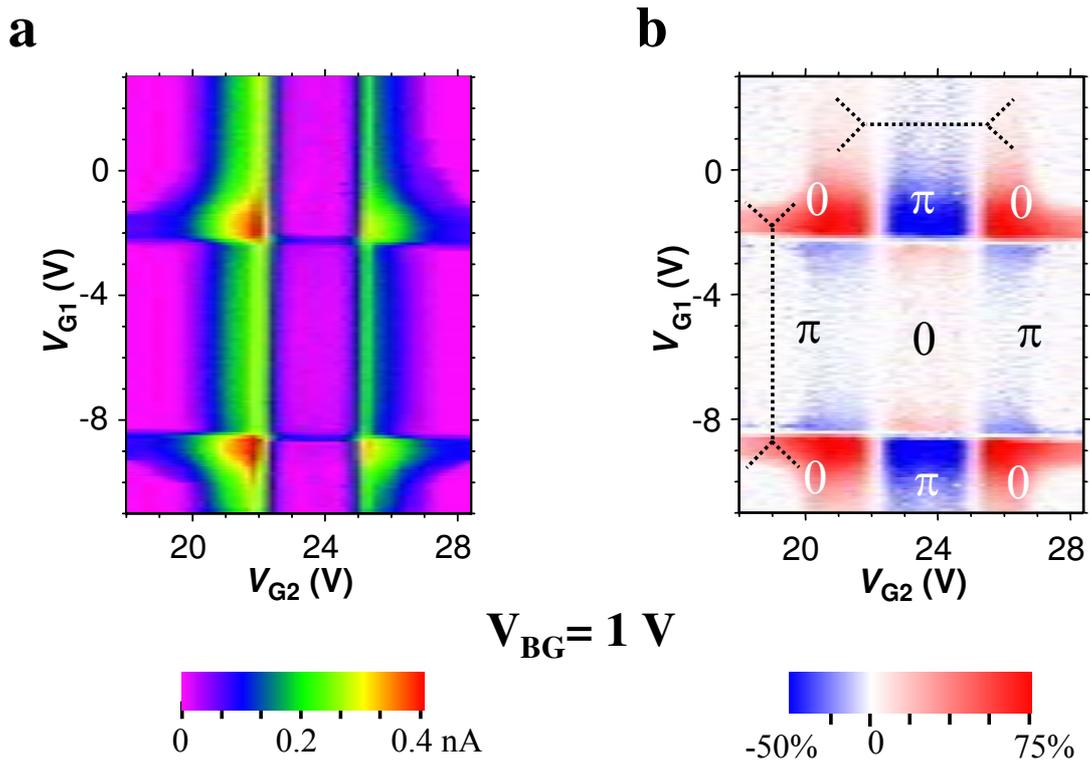


FIG. 5.26 – (a, b) Evolution de  $I_{sw}$  en fonction de  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$ . Ces mesures sont analogues à celles des figures 5.24.c,d mais avec  $V_{BG}=1$  V. Chacune des deux jonctions peut être mise indépendamment dans un état 0 ou  $\pi$  suivant les valeurs de  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$ .

### 5.5.4 Application à la mesure d'une molécule unique

#### Motivations

Après avoir caractérisé les principales propriétés du SQUID à nanotube, nous voudrions désormais l'utiliser pour détecter le retournement de l'aimantation d'objets magnétiques individuels de taille nanométrique. En particulier, nous souhaiterions appliquer le SQUID à nanotube pour la détection du retournement des moments magnétiques d'un aimant moléculaire individuel.

Les SQUIDS sont les détecteurs de flux magnétique les plus sensibles [44, 138] et sont de ce fait attractifs pour étudier le magnétisme de différents objets et matériaux. Afin d'appliquer la technique des SQUIDS à la détection du retournement d'aimantation de nanoparticules ou de molécules individuelles, le couplage de flux entre l'objet magnétique et la boucle du SQUID est déterminant. On introduit ainsi le facteur de couplage comme étant le facteur de proportionnalité entre le moment magnétique de l'objet et le flux mesuré par le SQUID. Plus le facteur de couplage est important et plus le SQUID est sensible à l'objet magnétique. Ce facteur est essentiellement déterminé par la manière dont l'objet est couplé géométriquement à la boucle du SQUID [306].

La limite théorique de la sensibilité de la technique des SQUIDS est déterminée par la limite quantique. Cette limite a été atteinte expérimentalement par plusieurs groupes [44, 193]. Cependant, la grande sensibilité de ces SQUIDS ne peut pas être utilisée pour détecter le retournement d'aimantation d'objets nanométriques individuels à cause d'un facteur de couplage très faible. Une amélioration importante a été réalisée grâce à des micro-SQUIDS planaires utilisant des jonctions Josephson fabriquées par des constriction supraconductives définies par lithographie électronique [97] (Fig. 5.27.a). L'objet magnétique est déposé directement sur la boucle du SQUID [306] de façon à maximiser le flux magnétique traversant dans la boucle (Fig. 5.27.a). La pénétration des lignes de flux est optimale lorsque l'objet est déposé sur une des deux constriction (Fig. 5.27.b). Par contre, si l'objet est déposé au milieu de la boucle, la plupart des lignes de flux se referment dans la boucle et se compensent mutuellement. De même, plus l'objet est placé loin à l'extérieur de la boucle, plus le couplage de flux est faible.

Cette technique a notamment permis d'étudier les propriétés magnétiques de nanoparticules isolées de Co de 3 nm de diamètre [116]. En déposant les particules sur une constriction métallique, le couplage de flux était suffisant pour détecter des moments magnétiques estimés à environ  $1000 \mu_B$  [116, 307], où  $\mu_B$  est le magnéton de Bohr. Cependant, du fait de la grande différence entre la taille de la particule et la section de la constriction ( $50 \times 20 \text{ nm}^2$ ), le facteur de couplage est très faible. Ainsi, la technique ne peut pas s'appliquer à la mesure d'objets magnétiques plus petits comme des molécules magnétiques individuelles. Par contre, en remplaçant les constriction métalliques par un SWNT, la section de la jonction devient comparable à la taille d'une molécule individuelle (Fig. 5.27.c). Les lignes de flux de l'objet magnétique, déposé sur le SWNT, pénètrent mieux dans la boucle du SQUID (Fig. 5.27.d). Le facteur de couplage est optimisé et le SQUID à nanotube devrait ainsi être bien plus sensible à la détection d'une molécule individuelle.

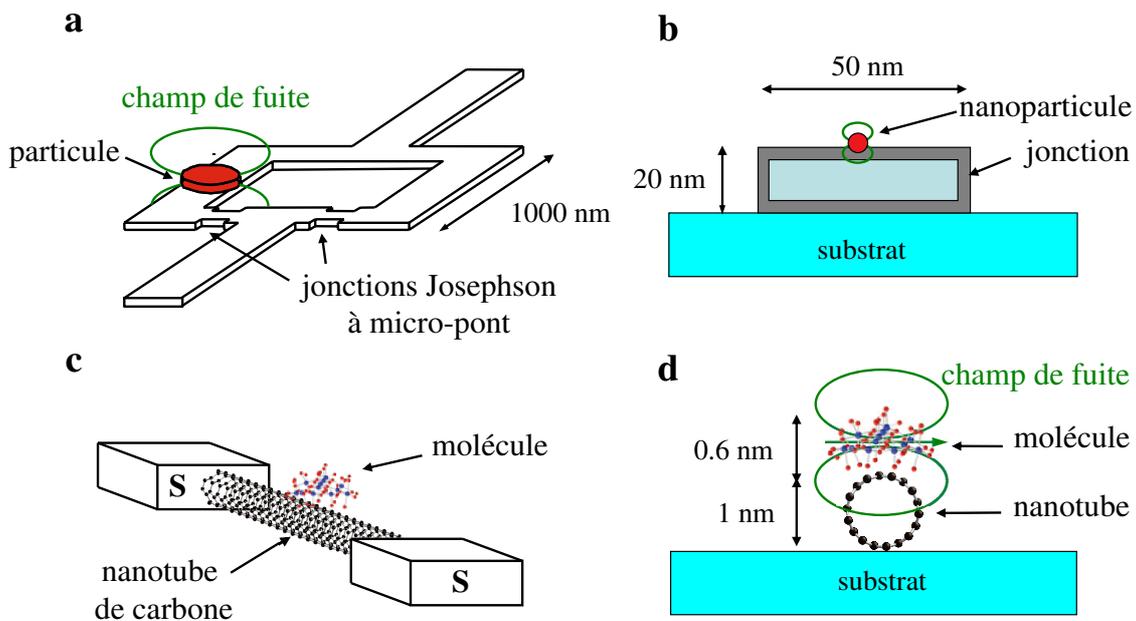


FIG. 5.27 – Utilisation du SQUID à nanotube pour la détection d'une molécule unique. (a) Représentation schématique d'un micro-SQUID dont les jonctions Josephson sont des constriction métalliques fabriquées par lithographie électronique. Une particule ferromagnétique est placée directement au-dessus de la boucle supraconductrice. Le SQUID peut détecter le flux magnétique pénétrant la boucle du SQUID (lignes vertes), causé par la particule magnétique. (b) Section transversale d'une jonction Josephson de 50 nm de large et de 20 nm d'épaisseur sur laquelle est déposée une particule ferromagnétique individuelle. Lorsque la particule est petite devant la section de la jonction, le couplage de flux entre l'objet magnétique et le SQUID est faible. (c) Représentation d'une jonction Josephson d'un SQUID à nanotube sur laquelle est déposée une molécule magnétique individuelle. (d) La taille de la molécule est comparable à la section transversale du nanotube, ce qui permet d'optimiser le couplage de flux entre la molécule et le SQUID.

### Sensibilité

Afin d'utiliser le SQUID à nanotube comme un détecteur de flux pour l'étude du retournement de l'aimantation de molécules magnétiques individuelles, il est nécessaire d'estimer sa sensibilité et de la comparer au signal magnétique que l'on veut mesurer.

Le couplage en flux d'un objet magnétique avec un SQUID peut être estimé de différentes manières [306]. Nous ne présentons ici que le calcul le plus simple. Comme exemple, considérons la molécule  $Mn_{12}O_{12}(O_2C - R)_{16}(H_2O)_4$  que l'on dénomme plus simplement «  $Mn_{12}$  », déposée au dessus d'une des deux jonctions du SQUID à nanotube (Fig. 5.27.d). Cette molécule possède un spin géant  $S=10$ , correspondant à un moment magnétique  $m=20 \mu_B$ . Si on approxime la molécule par une sphère uniformément aimantée de rayon  $R = 0.5$  nm, le flux magnétique total s'exprime par [306] :

$$\Phi = \frac{1}{2} \mu_0 \frac{m}{R} \quad (5.24)$$

On trouve  $\Phi = 1.1 \times 10^{-4} \Phi_0$ . Un retournement d'aimantation conduit à une variation de flux égale à  $2 \times \Phi$ . Comme le SQUID à nanotube ne peut détecter que la moitié de  $\Phi$  (Fig. 5.27), le signal magnétique induit dans le SQUID pour un couplage de flux optimal est de l'ordre de  $10^{-4} \Phi_0$ . Connaissant le signal magnétique induit par  $Mn_{12}$ , il nous faut maintenant comparer ce signal à la sensibilité en flux du SQUID.

Le courant critique dans le SQUID étant fonction du flux magnétique à travers la boucle, il suffit de mesurer le courant traversant le SQUID pour remonter à la valeur du flux. La figure 5.28.a présente une mesure du courant critique en fonction du champ magnétique perpendiculaire au plan d'un SQUID. Pour estimer la sensibilité du SQUID, il faut se placer en un point de fonctionnement où la dépendance du courant avec le flux est maximale. Pour des petites variations de flux magnétique, le courant en ce point varie linéairement avec le flux (Fig. 5.28.a). La valeur maximale de la pente indiquée sur la figure 5.28.a est  $3 \text{ nA}/\Phi_0$ . Pour la mesure du flux, on fait la moyenne de  $N$  mesures du courant supraconducteur maximal. Le courant est porté à une valeur inférieure mais proche du courant critique et augmente suivant une rampe linéaire jusqu'à ce que la tension aux bornes du SQUID hystérétique ne passe brutalement de zéro à une valeur finie. Le courant critique est déduit de la pente de la rampe et du point de départ. Dès qu'une tension est détectée, le courant est redescendu à zéro pour minimiser la dissipation de l'énergie. La mesure est ensuite répétée  $N$  fois. La précision de chaque mesure augmente avec  $\sqrt{N}$  [306]. D'autre part, plus  $N$  est grand et plus le temps d'acquisition est long. Ainsi, la sensibilité est d'autant meilleure que la mesure du courant est rapide. Un histogramme des mesures du courant supraconducteur maximal à une fréquence de 10 kHz est présenté sur la figure 5.28.b. Sachant que l'écart du courant à la valeur moyenne est de 3.5 pA, on trouve que l'incertitude en flux correspondante est de l'ordre de  $10^{-3} \Phi_0$ . En moyennant le courant critique pendant 1 s à la vitesse de 10 kHz, on déduit que la résolution de la mesure est de l'ordre de  $10^{-5} \Phi_0/\sqrt{Hz}$ . Cette sensibilité traduit le bruit dans la mesure du flux du SQUID et a en réalité une valeur équivalente à celle mesurée de la même manière pour les micros SQUIDS fabriqués par lithographie électronique. Par contre, le couplage de flux entre une molécule

individuelle et le SQUID à nanotube est augmentée de trois ordres de grandeur par rapport au micro-squid. Du fait de ce couplage de flux optimisé, la sensibilité du SQUID devrait être suffisante pour détecter le flux magnétique causé par le retournement d'une molécule  $Mn_{12}$  couplée de manière optimale avec le SQUID.

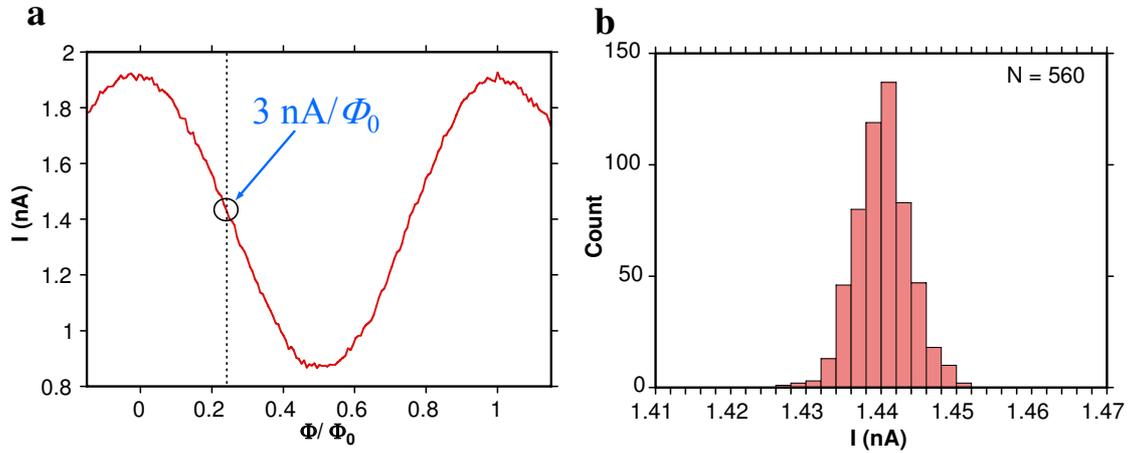


FIG. 5.28 – *Estimation préliminaire de la sensibilité en flux du SQUID à nanotube. (a) Courant supraconducteur maximal d'un SQUID en fonction du flux magnétique causé par un champ magnétique perpendiculaire au plan du SQUID. La température du cryostat était d'environ 34 mK. Le courant oscille sinusoïdalement avec le flux magnétique extérieur. Le cercle et la ligne en pointillés indiquent la valeur du flux pour laquelle la sensibilité en flux est maximale. La dépendance du courant avec le flux magnétique appliqué est maximale et la pente de la courbe en ce point est  $3 \text{ nA}/\Phi_0$ . (b) Histogramme des courants supraconducteurs maximums mesurés au point de fonctionnement indiqué en (a). En moyennant  $I$  à une vitesse de 10 kHz pendant 1 s, on peut estimer une sensibilité en flux de  $10^{-5}\Phi_0/\sqrt{\text{Hz}}$ .*

Afin d'améliorer la détection du SQUID pour la mesure de très petits objets magnétiques, nous souhaiterions améliorer l'électronique de mesure pour permettre la mesure du courant critique à des vitesses plus élevées. L'électronique initialement développée pour la technique micro-SQUID et qui a été utilisée pour les mesures de la figure 5.28 ne peut pas fonctionner à une fréquence supérieure à 10 kHz. La vitesse est ici essentiellement limitée par la durée de la rampe de courant. En utilisant une électronique plus moderne, nous pensons augmenter sensiblement la fréquence de mesure.

Afin de détecter rapidement un renversement d'aimantation, le SQUID peut être utilisé en mode « froid » [306]. Le SQUID est polarisé par un courant légèrement en-dessous du courant critique dans un point de fonctionnement tel que le retournement de l'objet magnétique provoque un changement de flux qui fait transiter le SQUID de l'état supraconducteur à l'état normal [116, 307]. La sensibilité du mode froid varie globalement comme l'inverse du courant critique du SQUID [306]. La valeur du courant critique mesuré peut varier de quelques nA à quelques dizaines de pA, grâce aux grilles électrostatiques locales. On s'attend ainsi à une amélioration importante de la sensibilité du SQUID à nanotube par rapport au précédent micro-SQUID dont les courants critiques sont de l'ordre du  $\mu\text{A}$ . En

utilisant ce mode froid, la sensibilité du SQUID à nanotube dans les états bloqués devrait être meilleure que dans les états passants.

Une autre voie très prometteuse pour améliorer le niveau de détection du dispositif, consisterait à développer un système de lecture haute fréquence de l'état du SQUID permettant d'évaluer l'inductance non linéaire du dispositif, plutôt que sa variation de résistance [246]. Dans ce régime de fonctionnement, le SQUID est soumis à une irradiation RF sur une résonance non linéaire, conduisant à un point de bifurcation [246, 247] pour lequel deux états métastables peuvent co-exister. Ces états dynamiques non-dissipatifs diffèrent en amplitude et en phase et peuvent être mesurés par un changement de l'amplitude ou de la phase de la tension alternative aux bornes du SQUID. Le changement d'un état dynamique à l'autre du SQUID indiquerait, dans ce cas, un changement de l'état de spin d'une molécule, couplée localement avec le dispositif.

L'obtention d'un couplage de flux optimal requiert de déposer une molécule individuelle directement au dessus du nanotube et suppose donc la mise au point d'une technique de dépôt adaptée des molécules sur les nanotubes. En effet, le dépôt de la molécule à côté du nanotube diminuerait considérablement le facteur de couplage avec le SQUID. Le dépôt pourrait se faire en mettant les molécules directement au dessus du dispositif une fois fabriqué et en espérant qu'une molécule ne tombe sur une des deux jonctions à nanotube. On pourrait également utiliser des procédés d'assemblage permettant d'accrocher en solution des molécules munies de groupes fonctionnels adaptés à la surface des nanotubes. Le dispositif serait ainsi fabriqué après la fonctionnalisation des nanotubes par les molécules le dispositif. Le dépôt des molécules est d'une importance fondamentale pour cette étude et pose un certain nombre de difficultés et de problèmes. D'une part, l'adsorption de la molécule sur le nanotube ne doit pas perturber outre-mesure les propriétés de transport du nanotube, d'autre part, la technique de dépôt doit permettre d'isoler des molécules de manière individuelle sur le nanotube. L'éventuel changement de conformation de la molécule déposée sur le nanotube, qui modifierait ses propriétés magnétiques, est également une difficulté supplémentaire à prendre en compte. Dans ce travail de thèse, nous nous sommes essentiellement focalisés sur l'étude du dispositif et nous n'avons pas eu le temps de nous intéresser plus en détails au problème du dépôt des molécules.

D'autre part, la température de travail du dispositif est actuellement limitée à quelques centaines de mK et avec le supraconducteur utilisé (Al), il n'est pas possible d'effectuer des mesures à des températures plus élevées. Des améliorations supplémentaires pourraient être apportées en remplaçant le supraconducteur actuel par des supraconducteurs de plus haute  $T_c$  (Nb, Sn, Pb, ...).

## 5.6 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre la première étude d'un interféromètre supraconducteur SQUID utilisant des jonctions Josephson à nanotube de carbone. Dans un premier temps, les propriétés des jonctions supraconductrices à nanotube ont été caractérisées. Il a notamment été observé qu'un courant supraconducteur peut s'écouler à travers la jonction lorsque le nanotube est connecté par des contacts supraconducteurs suffisamment transparents. D'autre part, la valeur maximale du courant supraconducteur mesuré est contrôlée par l'application d'une tension de grille à la manière d'un transistor supraconducteur. Ce courant est de quelques nA dans les états passants et peut être réduit jusqu'à un facteur 1000 dans les états bloqués. Par ailleurs, différents régimes de fonctionnement ont été explorés suivant l'intensité du couplage de la boîte quantique à nanotube avec les électrodes supraconductrices. Des mesures RF de jonctions à nanotube dans un régime de couplage fort (régime ouvert) sont également présentées. L'apparition des marches de Shapiro est observée et analysée dans le cadre d'un modèle RCSJ non linéaire à la fois dans les états passants et les états bloqués. Nous avons ensuite construit un dispositif SQUID permettant de faire interférer les courants supraconducteurs issus de deux boîtes quantiques à nanotubes connectées en parallèle dans une boucle supraconductrice. Chaque jonction est individuellement munie d'une grille électrostatique permettant de contrôler la valeur du courant traversant les deux bras de l'interféromètre. Il est ainsi possible de moduler l'interférence quantique des paires de Cooper circulant dans la boucle à l'aide des deux tensions de grille. Cette géométrie s'est également avérée très utile pour mettre en évidence le caractère de type jonction  $\pi$  d'une jonction Josephson à boîte quantique peuplée d'un nombre impair d'électrons. D'autre part, ce dispositif semble très prometteur pour la détection d'une molécule magnétique unique déposée au dessus d'une des deux jonctions à nanotube. Une estimation préliminaire de la sensibilité du dispositif montre que la limite de détection du SQUID devrait être suffisante pour détecter le retournement d'aimantation d'une molécule magnétique isolée.

# Conclusion générale

L'électronique moléculaire et la spintronique moléculaire sont deux domaines émergents de la nanophysique, prometteurs pour réaliser de nouveaux types de dispositifs utiles tant pour le stockage d'information que pour l'information quantique. Dans ce travail de thèse, nous avons contribué au développement de ces deux domaines de recherche en réalisant des jonctions moléculaires à base de nanotubes de carbone, faisant intervenir des nanostructures magnétiques. Nous avons choisi deux approches : (i) le transport électronique à travers des nanotubes de carbone remplis de matériaux magnétiques et (ii) le développement du « nano-SQUID », composé de jonctions Josephson à nanotube de carbone.

Dans la première partie de la thèse, nous avons exploré différentes approches pour remplir des nanotubes de carbone (MWNTs et SWNTs) par d'autres matériaux (magnétiques et non magnétiques). Nous avons essentiellement utilisé des méthodes de remplissage, dites « ex situ », où la synthèse des nanotubes hôtes et le remplissage de leur cavité interne se font suivant deux étapes séparées. Dans cette approche, les nanotubes étaient préalablement ouverts et remplis ultérieurement par le matériau à encapsuler. Une des voies utilisées pour le remplissage consistait à mettre les nanotubes au contact du composé à encapsuler sous forme vapeur. Cette méthode a été utilisée avec succès pour le remplissage des nanotubes par des semi-métaux (*Se*, *I<sub>2</sub>*, *Te*), dont les points de vaporisation sont suffisamment faibles pour ne pas détériorer les nanotubes à la température de remplissage. L'autre voie utilisée pour le remplissage consistait à considérer les nanotubes de carbone comme des « pailles moléculaires », dont la cavité interne peut se remplir en voie liquide par capillarité. Les nanotubes ouverts étaient mis dans une solution du composé à encapsuler ou directement en contact avec le composé fondu. Cette approche a permis de remplir les nanotubes par des sels métalliques (nitrates et halogénures). La voie consistant à remplir les nanotubes avec le composé à encapsuler à l'état fondu a donné les résultats les plus probants et a permis de remplir les nanotubes avec un plus grand nombre de composés. Une fois le sel métallique encapsulé, celui-ci pouvait être réduit ultérieurement en métal pur, par recuit thermique sous vide ou sous atmosphère d'hydrogène. Nous avons ainsi rempli des MWNTs et des SWNTs avec un métal noble (*Ag*), des terres rares magnétiques (*Ho*, *Gd*) et un métal de transition ferromagnétique (*Co*).

Pour remplir les nanotubes de carbone à l'état liquide, il est nécessaire que la tension de surface du liquide soit suffisamment faible pour mouiller la surface des nanotubes et remplir leurs cavités internes par capillarité. Cet aspect a été largement étudié et reporté dans la littérature [191]. Cependant, d'autres paramètres du liquide pourraient également rentrer en jeu et expliquer des différences de remplissage entre des matériaux de faibles tensions de surface (viscosité, ...) [191]. L'ensemble des mécanismes qui rentrent en jeu dans le remplissage à l'état liquide restent, à l'heure actuelle, assez peu explorés et nécessiteraient une étude plus approfondie, tout comme l'étude des mécanismes de réduction sous hydrogène du sel métallique en métal pur dans les nanotubes.

Les nanotubes remplis par les différentes techniques de synthèse explorées ont été caractérisés en microscopie électronique en transmission (TEM). Nous avons observé que les nanotubes étaient toujours remplis partiellement sur des longueurs maximales de quelques microns pour les MWNTs et d'une centaine de nanomètres pour les SWNTs. Par ailleurs, la plupart des observations réalisées sur les SWNTs ne permettaient pas de caractériser, avec une résolution suffisante, la structure des composés encapsulés. Une étude de la structure des composés encapsulés dans les SWNTs devrait se poursuivre au laboratoire grâce à l'utilisation du microscope FEG Tecnai F20 muni d'un correcteur d'aberration sphérique et pouvant travailler, depuis très peu de temps, à une tension d'accélération suffisamment faible (100 kV) pour ne pas trop détériorer les nanotubes par le faisceau électronique, pendant l'observation. Ces observations à basse tension d'accélération n'ont pas été rendues possibles au cours de la thèse et l'étude plus approfondie de la structure des matériaux encapsulés n'a donc pas pu être effectuée. La résolution de la structure du composé inséré à l'intérieur des nanotubes de carbone permettrait en particulier d'étudier l'effet du confinement à l'intérieur du nanotube sur la structure du composé.

Dans la suite de la thèse, nous avons choisi d'explorer les propriétés des nanotubes hybrides par des mesures de transport électronique à basses températures. Ces expériences nécessitaient de connecter électriquement des nanotubes de carbone isolés ou en petits fagots à des électrodes métalliques de contact. La connexion des nanotubes de carbone par de bons contacts électriques a constitué une part importante de ce travail de thèse et a nécessité l'utilisation d'un ensemble de techniques de fabrication adaptées. La fabrication d'électrodes en *Pd* a notamment permis d'obtenir de bons contacts électriques sur des nanotubes isolés, avec des taux de réussite satisfaisants ( $>80\%$  pour les fagots de SWNTs et les MWNTs et  $\approx 30\%$  pour les SWNTs individuels). Par ailleurs, les dispositifs étaient également munis d'une grille électrostatique, indispensable pour caractériser correctement les propriétés de transport électronique des nanotubes à basses températures. Parmi les nanotubes hybrides connectés et étudiés ( $\text{Fe@MWNTs}$ ,  $\text{Ho@SWNTs}$ ,  $\text{Ti@SWNTs}$ ,  $\text{Co@SWNTs}$ ), nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux résultats de mesure des nanotubes remplis de *Co*. Sur plusieurs fagots de nanotubes, remplis partiellement par des particules de *Co*, nous avons observé un effet Magnéto-Coulomb, dont l'intensité et le signe dépendaient fortement de la tension de grille. Cet effet se manifestait notamment, dans les caractéristiques courant-tension du dispositif à basses températures, par l'apparition de sauts de conductance au champ de retournement de la particule. La valeur importante

du champ de retournement ( $\approx 1$  T) suggère que ce système possède une forte anisotropie magnétique. Néanmoins, d'autres mesures complémentaires sont envisagées pour mieux caractériser cet effet Magnéto-Coulomb ainsi que le mécanisme de retournement de l'aimantation de l'objet encapsulé dans les SWNTs. Des mesures, effectuées en variant de manière contrôlée l'orientation du champ magnétique dans les trois directions de l'espace, permettraient également de mieux explorer l'anisotropie magnétique de l'objet encapsulé. Par ailleurs, les mesures préliminaires présentées dans ce travail étaient réalisées sur des fagots de SWNTs, pour lesquels l'interprétation des résultats est souvent très délicate. Dans ce cas, le transport électronique peut, en effet, s'effectuer à travers plusieurs nanotubes en parallèle, plus ou moins bien couplés avec une ou plusieurs particules encapsulées. L'étude de SWNTs individuels remplirait grandement l'interprétation des résultats et permettrait d'explorer plus en profondeur la physique de ce système.

D'autre part, les substrats utilisés pour les mesures de transport n'étaient pas compatibles avec une observation TEM et il n'était donc pas possible de caractériser la particule encapsulée dans les nanotubes mesurés. C'est pour cela que nous avons contribué au développement d'une technique de fabrication ouvrant la possibilité de corrélérer la mesure de transport à basses températures avec une caractérisation en microscopie électronique en transmission, sur le même nanotube. Des expériences préliminaires ont été réalisées et présentées dans le chapitre 3. Elles doivent être poursuivies pour optimiser l'observation TEM des SWNTs.

La seconde partie de ce travail de thèse s'est intéressée à la réalisation et à l'étude d'un dispositif supraconducteur SQUID, construit à partir de jonctions Josephson à base de nanotubes de carbone. L'objectif de cette étude était de concevoir une nouvelle génération de magnétomètre SQUID, tirant avantage des propriétés géométriques uniques du nanotube de carbone, pour détecter le champ magnétique très local provenant d'un petit objet magnétique (petite nanoparticule, molécule individuelle). Du fait du caractère unidimensionnel du nanotube de carbone, celui-ci est particulièrement bien adapté pour être couplé localement à un objet de taille moléculaire, déposé directement au dessus du nanotube. En construisant le SQUID à nanotube, nous souhaitons ainsi tirer avantage de ce couplage local pour détecter le flux magnétique provenant d'une molécule individuelle et ouvrir ainsi de nouvelles études en magnétisme à l'échelle de la molécule unique.

Nous avons construit le premier SQUID à nanotube et étudié ses propriétés à très basses températures. Ce SQUID était constitué de deux sections de nanotube connectées en parallèle dans une boucle supraconductrice. Dans la géométrie étudiée, les deux jonctions à nanotube étaient définies à partir du même nanotube, permettant ainsi de fabriquer deux sections de nanotube ayant des propriétés électroniques comparables. La première difficulté que nous avons rencontrée était de connecter les nanotubes de carbone à des contacts supraconducteurs suffisamment transparents pour qu'un courant supraconducteur puisse y être injecté. Ceci a été réalisé à l'aide d'une bicouche métallique constituée d'une fine couche de Pd (3-7 nm), déposée directement au dessus du nanotube et recouverte d'une couche

plus épaisse d'Al ( $\approx 50-60$  nm). Le Pd permettait d'établir un bon contact électrique avec le nanotube, tandis que l'Al peut devenir supraconducteur à basses températures ( $T_c \approx 1.2$  K).

Avant de présenter l'étude du SQUID, nous avons tout d'abord étudié l'élément de base de la construction du SQUID : la jonction Josephson à nanotube. Lorsque deux électrodes supraconductrices sont déposées sur un nanotube de carbone, la jonction ainsi formée se comporte à très basses températures comme une boîte quantique, dans laquelle les électrons occupent des niveaux d'énergie discrets. Suivant l'épaisseur de Pd déposée sur le nanotube, différents régimes de couplage ont été observés allant du régime « fermé » (blocage de Coulomb) à des régimes de couplage plus forts (régimes « intermédiaire » et « ouvert »).

Pour des épaisseurs de Pd inférieures à 3 nm, nous n'avons pas réussi à obtenir de bons contacts électriques sur des SWNTs isolés. Dans ce cas, les propriétés de la boîte quantique étaient essentiellement dominées par le blocage de Coulomb (régime « fermé »). Dans ce cas, le courant critique de la jonction est fortement réduit par l'énergie de charge importante du système.

En déposant des épaisseurs de Pd plus importantes, supérieures à 4 nm, les contacts électriques étaient en général suffisamment transparents pour observer le régime de couplage « intermédiaire » dans lequel peut se manifester l'effet Kondo. Dans ce régime, des corrélations Kondo, observées pour un nombre impair d'électrons dans la boîte, peuvent engendrer un maximum de conductance, au milieu de deux pics de Coulomb successifs, à des températures inférieures à la température Kondo  $T_K$ . Lorsque les électrodes sont supraconductrices, nous avons observé que ces corrélations Kondo ont tendance à favoriser le passage d'un courant non dissipatif à travers la jonction. En particulier, ce courant semble d'autant plus important dans un couplage Kondo fort ( $k_B T_K > \Delta$ ). Néanmoins, une étude plus approfondie de l'interaction entre l'effet Kondo et l'état supraconducteur de la jonction est requise pour mieux comprendre le comportement du système et comparer les résultats de mesures aux théories existantes.

Pour des épaisseurs de Pd supérieures à 7 nm, nous avons observé que le nanotube était, le plus souvent, très fortement couplé aux électrodes supraconductrices (régime « ouvert »). Dans ce régime, les effets de charge deviennent négligeables et le passage des paires de Cooper, d'une électrode supraconductrice à l'autre, se fait par effet tunnel résonant à travers les niveaux discrets de la boîte. Le courant supraconducteur est maximal (état passant) lorsqu'un niveau est aligné par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes, tandis qu'il est minimal s'il n'y a pas de niveau à résonance avec les électrodes de contact (état « bloqué »). Par ailleurs, les états passants et bloqués de la jonction ont également été caractérisés en polarisant la jonction par une excitation RF de fréquence comprise entre 1 GHz à 15 GHz. Ces mesures nous ont permis de mettre en évidence l'apparition des pas de Shapiro dans les caractéristiques courant-tension de la jonction, avec un amortissement de la dynamique de phase dépendant de la tension de grille. Ces observations ont été analysées à l'aide d'un modèle RCSJ non linéaire dans les états passants et bloqués de la jonction. Ce modèle a permis de révéler une forte dépendance de la capacité dynamique effective de la jonction avec la tension grille, en supposant un contact diffusif avec le nanotube.

Cette première étude des propriétés RF des jonctions Josephson à nanotube est donc prometteuse pour la réalisation d'une électronique supraconductrice RF paramétrable par une tension de grille. Néanmoins, une étude plus approfondie de l'influence des fluctuations thermiques et quantiques sur les marches de Shapiro est requise pour mieux comprendre le comportement de la jonction. Ce type d'étude dépassait le cadre de ce travail et n'a ainsi pas été exploré.

Lorsque le nanotube est suffisamment bien couplé aux électrodes supraconductrices, nous avons également observé les réflexions multiples d'Andreev dans les caractéristiques courant-tension de la jonction. Néanmoins, cette étude n'a pas été poursuivie en détails et nécessiterait d'être approfondie pour mieux comprendre ces processus dans le cas d'une boîte quantique couplée à des électrodes supraconductrices.

Par ailleurs, dans les expériences réalisées, la valeur maximale du courant supraconducteur était environ d'un ordre de grandeur inférieure au courant critique réel de la jonction. L'optimisation de l'environnement électromagnétique aux abords immédiats du nanotube pourrait éventuellement réduire cet écart et rapprocher la valeur maximale du courant supraconducteur mesuré de la valeur du courant critique prévu. Cette étude nécessiterait d'introduire des résistances et des capacités locales, à proximité immédiate de la jonction, et serait intéressante en vue de mesurer le courant critique de la jonction.

Après avoir présenté des mesures effectuées sur des jonctions simples, nous avons ensuite exposé l'étude du SQUID, qui se compose de deux transistors supraconducteurs à nanotube connectés en parallèle dans une boucle supraconductrice. Cette géométrie particulière permet de faire interférer les courants supraconducteurs traversant les deux jonctions. De plus, la valeur des courants traversant chaque jonction pouvait être contrôlée à l'aide d'une grille électrostatique locale située à proximité de chaque jonction. Nous avons ainsi observé que l'interférence est optimale lorsque les courants traversant les deux bras de l'interféromètre ont des valeurs comparables. Cette situation correspond à deux jonctions à nanotube mises simultanément dans deux états passants ou dans deux états bloqués, permettant au courant supraconducteur maximal d'osciller en fonction du champ magnétique perpendiculaire à la boucle du SQUID. Nous avons observé que la période des oscillations, à la fois dans les états passants et bloqués, correspondait bien à un quantum de flux  $\Phi_0 = h/2e$ . Par contre, lorsque les deux courants sont très différents, le courant total du SQUID est essentiellement court-circuité par une des deux jonctions et le terme d'interférence disparaît. A l'inverse d'un SQUID standard, il est donc possible de régler l'intensité du courant critique du système ainsi que le contraste de la modulation en flux, en ajustant la position des niveaux d'énergie dans les deux sections de nanotube, assimilables à deux points quantiques par des tensions de grille. En étudiant plus finement les modulations du SQUID, nous avons observé, pour certaines tensions de grilles, un décalage des modulations du SQUID avec le champ magnétique appliqué. Cette situation se produit lorsqu'un des deux points quantiques présente un nombre impair d'électrons dans un régime Kondo faible ( $k_B T_K \ll \Delta$ ). L'énergie de charge est alors suffisante pour autoriser aux électrons d'une paire de Cooper de passer un à un à travers les niveaux d'énergie de la boîte par des processus virtuels dans

lesquels l'ordre des spins dans la paire est inversé. L'inversion de l'ordre des spins conduit alors à une différence de phase  $\pi$  entre les deux supraconducteurs de la jonction. Cet effet se manifeste par un décalage d'un facteur de phase  $\pi$  des modulations du SQUID. Lorsque les deux jonctions sont simultanément dans un état  $\pi$ , on retrouve la modulation habituelle de SQUID telle que le courant du SQUID en champ nul est maximal (chapitre 5). Néanmoins, d'autres études complémentaires seraient nécessaires pour mieux comprendre ce phénomène.

Après avoir étudié les propriétés de ce SQUID, nous nous sommes intéressés à la sensibilité du dispositif pour la mesure des propriétés magnétiques d'une molécule individuelle. Des mesures préliminaires de bruit et de sensibilité ont ainsi été effectuées et comparées à une estimation du flux magnétique causé par le retournement d'aimantation de la molécule  $Mn_{12}$ . Ces estimations préliminaires montrent que le seuil de sensibilité du SQUID à nanotube est compatible avec la mesure du retournement de l'aimantation de la molécule, à condition que celle-ci soit couplée de manière optimale avec le SQUID. Cette condition de couplage de flux optimal entre le SQUID et la molécule est essentielle pour atteindre une sensibilité suffisante pour détecter une molécule individuelle et impose que celle-ci soit déposée directement au dessus du nanotube. Il est donc désormais nécessaire de développer une technique adaptée pour déposer des molécules individuelles sur les jonctions à nanotube. Une voie envisagée pour le dépôt des molécules consiste à utiliser une technique d'électrospray dans laquelle les molécules sont vaporisées en direction du dispositif, à basses températures dans le cryostat. On espère ainsi détecter une différence de la conductivité du SQUID dès qu'une molécule atterrit sur une des deux jonctions à nanotube et poursuivre ensuite l'étude du dispositif à très basses températures. L'avantage de cette approche est que le dépôt des molécules se ferait au sein du cryostat, à l'abri de l'environnement extérieur. Une autre approche envisagée pour le dépôt serait d'attacher, de manière contrôlée, les molécules aux nanotubes fonctionnalisés par des ligands adaptés. Dans ce cas, la fabrication du SQUID serait, à priori, effectuée après la fonctionnalisation des nanotubes par les molécules.

Une amélioration de la sensibilité pourrait également être réalisée en améliorant le dispositif de mesure du SQUID, en particulier en développant un système de lecture haute fréquence non dissipatif [246, 247]. L'utilisation de ces techniques de mesure RF permettrait éventuellement de faire fonctionner le SQUID à une vitesse bien supérieure (10 MHz) que le système de mesure actuel (10 kHz) et rendre ainsi le SQUID à nanotube bien plus sensible.

Par ailleurs, les jonction Josephson à nanotube semblent également prometteuses pour réaliser d'autres dispositifs supraconducteurs, en remplaçant la jonction Josephson traditionnelle (jonction tunnel) par une jonction à nanotube de carbone. Un des axes de recherche nouveau qui s'offre alors, est d'explorer en quelle mesure les jonctions Josephson à nanotube peuvent être utiles pour implémenter un bit quantique et ouvrir ainsi la mesure expérimentale du temps de cohérence. La miniaturisation apportée par le nanotube ainsi

que le changement de physico-chimie de la jonction Josephson pourraient éventuellement apporter un progrès pour la maîtrise de la décohérence.

Une autre perspective particulièrement attrayante des jonctions à base de nanotube de carbone consisterait à utiliser ce type de jonctions pour construire un dispositif pour la génération de paires d'électrons intriqués [22]. Cette expérience permettrait de générer, à l'aide de jonctions supraconductrice à nanotube, des états électroniques intriqués basés sur le réflexion d'Andreev croisée [162] et d'autoriser des mesures d'effet de non localité capables de tester le paradoxe EPR à l'état solide [22].



## Nanotubes hybrides

Les clichés TEM présentés sur la figure A.1 ont été réalisées dans le microscope Tecnai F20 FEG (200 kV) muni d'un correcteur d'aberration sphérique qui permet d'imager les nanotubes remplis avec une résolution suffisante pour identifier la structure cristallographique du remplissage. Sur ces images, on observe que le composé encapsulé semble bien cristallisé sur toute sa longueur. La structure du remplissage est réellement unidimensionnelle et telle que la grande majorité des atomes qui compose le remplissage sont des atomes de surface en contact direct avec la paroi du SWNT hôte. Sur la figure A.1, chaque spot sombre est attribué à un ion lourd de  $Ho^{3+}$  au centre d'un ou de plusieurs polyèdres de  $HoCl_x$  vus en projection [296]. On remarque également que la structure de  $HoCl_3$ , de symétrie apparente d'ordre 5, vue en section transversale de la figure A.1.d, n'est pas compatible avec la vue longitudinale de la figure A.1.c. Cela tendrait à indiquer que la cristallisation se fait comme elle peut dans l'espace disponible, sans respect des règles cristallographiques macroscopiques, sans doute du fait des interactions avec le tube et/ou du rapport atomes de bord/atomes de coeur.

L'étude complète de la structure du composé encapsulé nécessiterait de comparer ces observations à des modélisations structurales afin, notamment, de mettre en évidence l'effet du confinement du SWNT sur la structure du composé encapsulé. Ces études plus approfondies n'ont pas été poursuivies dans cette thèse. D'autre part, du fait de la grande sensibilité des nanotubes vis-à-vis du faisceau électronique, l'échantillon n'était pas très stable et se détruisait rapidement pendant l'observation. C'est essentiellement à cause de ce problème que nous n'avons pas pu caractériser plus systématiquement la structure des remplissages réalisés. Des observations réalisées à des tensions d'accélération plus faibles ( $\lesssim 100$  kV) limiteraient les dommages occasionnés aux nanotubes et faciliteraient grandement leur étude.

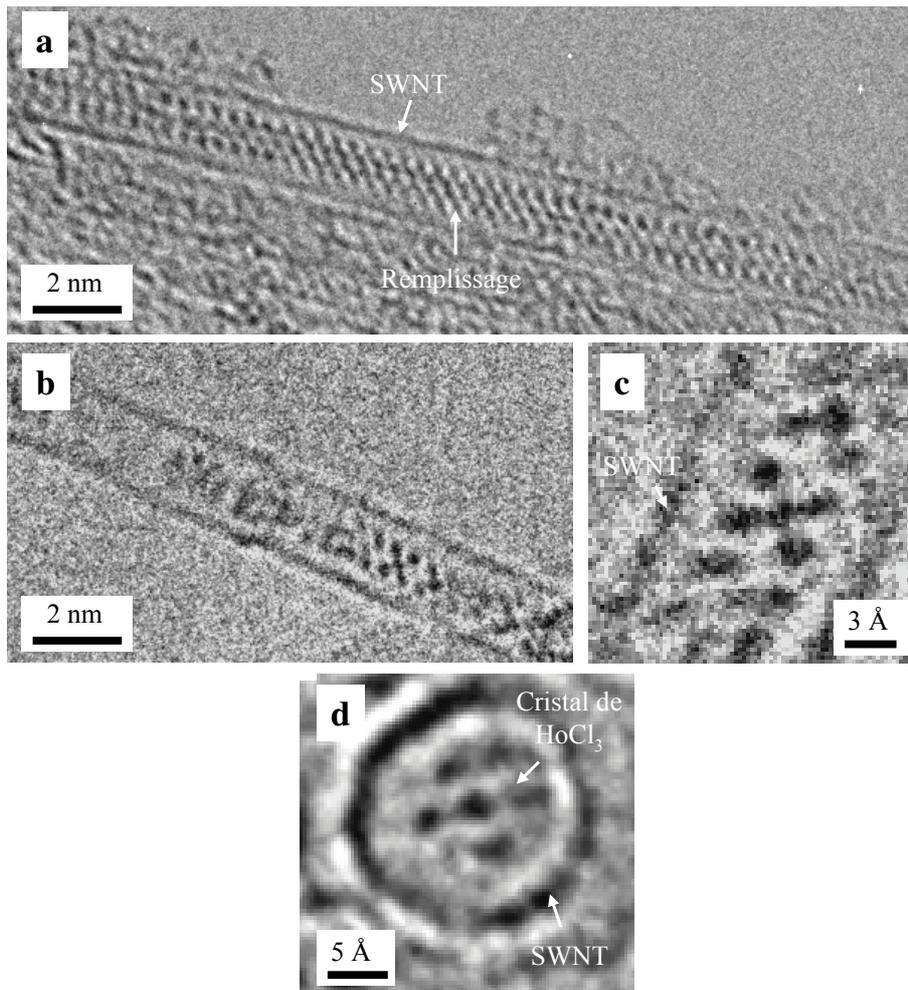


FIG. A.1 – Clichés TEM en champ clair de SWNTs remplis avec  $\text{HoCl}_3$ . L'échantillon est analogue à celui représenté sur les figures 2.15.a,b. sauf qu'il n'a pas subi de traitement de réduction ultérieur. L'imagerie haute résolution a été réalisée dans le microscope Tecnai F20 fonctionnant à une tension d'accélération de 200 kV et muni d'un correcteur d'aberration sphérique. Ce microscope permet d'atteindre une résolution bien meilleure que pour les clichés TEM présentés auparavant dans le chapitre 2 et donne accès à la structure cristallographique du composé encapsulé.

# Techniques de fabrication

## B.1 Grilles amincies

L'efficacité du couplage capacitif de la grille électrostatique en face arrière peut être augmentée en diminuant l'épaisseur de la couche d'oxyde. Si on modélise simplement la grille par un condensateur dont les deux armatures seraient le substrat de silicium et le nanotube, séparés d'une distance  $r$ , la capacité de ce condensateur est proportionnelle au premier ordre à  $1/r$ . Afin d'augmenter le couplage capacitif, nous avons diminué l'épaisseur d'oxyde jusqu'à quelques dizaines de nanomètres. Cependant, la diminution de l'épaisseur de grille peut conduire à des courants de fuites à travers l'oxyde, du fait des défauts et des impuretés présents dans l'oxyde. La grille est fragilisée et l'application d'une tension peut conduire plus facilement à une rupture de la couche d'isolant. La figure B.1 présente une image optique du dispositif réalisé. Au lieu de réduire l'épaisseur de la couche d'isolant sur l'ensemble du substrat, deux épaisseurs différentes d'oxyde sont utilisées. Une couche épaisse de  $SiO_2$  recouvre l'ensemble de l'échantillon, sauf aux endroits destinés à la connexion des nanotubes où l'épaisseur du diélectrique est réduite jusqu'à 30 nm. Le motif des électrodes métalliques et des plots de soudure reposent sur la couche plus épaisse d'oxyde (Fig. B.1.a). Seules les extrémités des électrodes aboutissent sur la grille amincie (Fig. B.1.b). Ceci a pour but de limiter la surface de contact des électrodes métalliques avec la couche plus fine et de réduire les zones possibles de claquage de grille.

La procédure de fabrication [207] est décrite dans la figure B.2. Dans une première étape, le substrat de silicium fortement dopé est recouvert d'une épaisseur de 600 nm de  $SiO_2$ . Cette couche épaisse d'oxyde sert de couche isolante entre le substrat de silicium et les électrodes métalliques définies ultérieurement. Ensuite, l'oxyde est creusé sur toute l'épaisseur par gravure humide au BHF sur une zone de 50  $\mu\text{m}$  de côté définie par lithographie optique (Fig. B.2.b). Une fine couche de  $SiO_2$  est obtenue par croissance thermique (Fig. B.2.c). Deux épaisseurs d'oxyde de 30 nm et 40 nm ont été utilisées. Cette fine couche d'oxyde est l'oxyde de grille qui détermine l'efficacité du couplage capacitif. Ensuite, l'oxyde de la face arrière est enlevé par gravure au BHF. La face arrière est ensuite métallisée par une couche métallique de Au (200 nm) avec une couche d'accroche de Cr (50 nm) pour établir

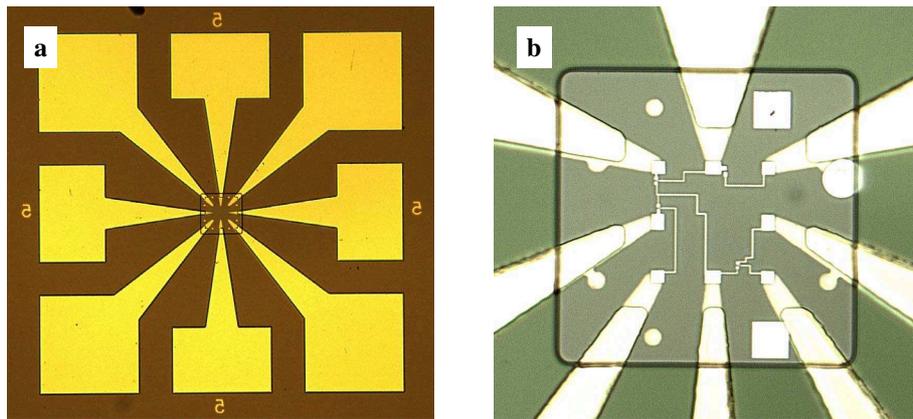


FIG. B.1 – Images optiques du motif d'électrodes munies d'une grille en face arrière de 40 nm d'épaisseur de  $\text{SiO}_2$ . L'oxyde est aminci localement au niveau où les électrodes convergent (a,b). Les nanotubes de carbone sont ensuite déposés et connectés par lithographie électronique (b).

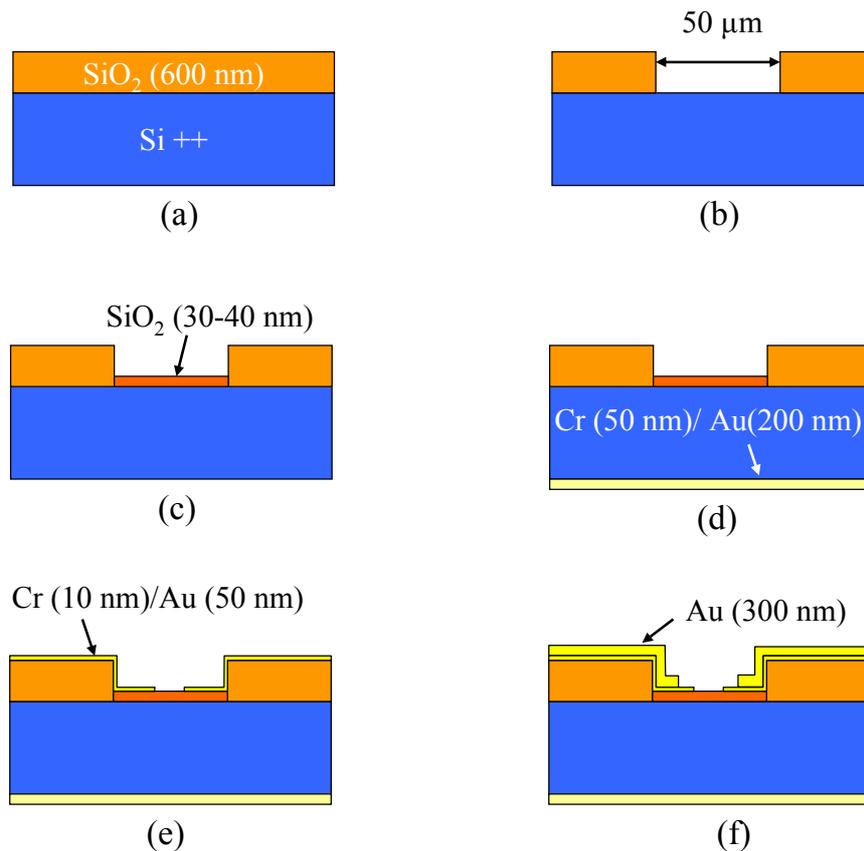


FIG. B.2 – Principales étapes de la fabrication des grilles électrostatiques amincies jusqu'à 30 nm d'épaisseur de  $\text{SiO}_2$ .

le contact électrique de la face arrière (Fig. B.2.d). Ces étapes (Fig. B.2.a,b,c,d) terminent la fabrication de l'oxyde de grille et de l'électrode de grille en face arrière. Les électrodes métalliques et les plots de soudure sont ensuite fabriqués par lithographie optique suivie d'un lift-off. Afin d'assurer la continuité des électrodes au passage de la couche épaisse d'oxyde à la couche plus fine, les électrodes sont surépaissies par une couche d'or de 300 nm. Cette étape est effectuée par lithographie optique suivie d'un lift-off et nécessite un alignement par rapport au premier niveau défini précédemment.

Une autre approche pour augmenter l'efficacité de la grille serait de remplacer le  $SiO_2$  par un autre isolant avec une constante diélectrique plus grande comme par exemple l'alumine  $Al_2O_3$  obtenue par oxydation de surface d'une couche de Al sur quelques nanomètres d'épaisseur [16], [302], [10].



# Mesures de transport à très basses températures

## C.1 Filtrage

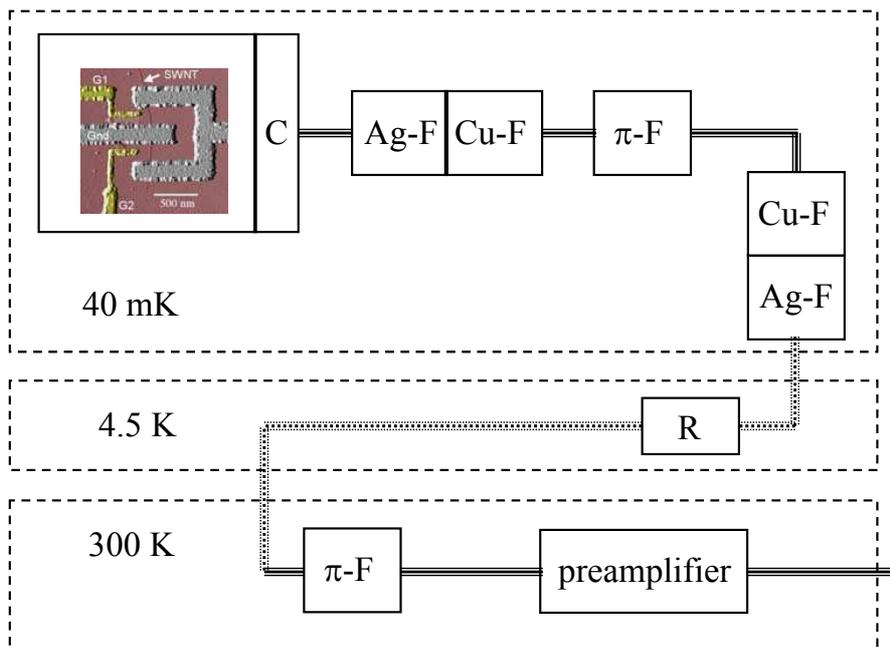


FIG. C.1 – Schéma de principe du filtrage utilisé pour la mesure des jonctions supraconductrices à nanotube.

La figure C.1 schématise le filtrage réalisé afin de limiter le bruit électronique au niveau de l'échantillon. Il est indispensable de filtrer suffisamment l'environnement de mesure car le bruit électronique peut réduire ou supprimer totalement le courant non dissipatif induit dans le nanotube par la proximité des électrodes supraconductrices Pd/Al. Le système de filtrage est largement inspiré des travaux de Clarke et al [43]. Nous avons utilisé une

série de filtres  $\pi$  ( $\pi$ -F), de filtres à poudre de cuivre (Cu-F), de filtres à poudre d'époxy d'argent (Ag-F), de filtres capacitifs (C) et de lignes adaptées afin de supprimer le bruit électronique sur une large gamme de fréquences allant de quelques kHz à des fréquences micro-ondes. Les filtres à poudre de cuivre suppriment les bruits de haute fréquence ( $f \geq 1$  GHz). Les filtres  $\pi$  couvrent une zone de fréquences comprises entre 10 MHz et 10 GHz. Les filtres capacitifs limitent les bruits basses fréquences ( $\approx 1$  kHz - 100 MHz). Les filtres à poudre d'époxy d'argent servent essentiellement à thermaliser les lignes.

# Mesures de transport supplémentaires

## D.1 Boîte Quantique

### D.1.1 Régimes de couplage

La figure D.1 expose les diagrammes de fonctionnement de boîtes quantiques à nanotube dans différents régimes de couplage. Sur ces mesures, la conductance est représentée en échelle de couleurs en fonction de la tension de grille  $V_G$  et de la tension  $V_{sd}$  ou du courant de polarisation  $I_{sd}$ . La figure D.1.a est associée à une boîte quantique dans le régime « fermé » ( $h\Gamma \ll U_c$ ), dont le comportement est dominé par le blocage de Coulomb. Sur la figure D.1.b, la boîte quantique est dans un régime de couplage « intermédiaire » ( $h\Gamma \lesssim U_c$ ). Dans ce régime ce couplage, une résonance Kondo peut apparaître pour un nombre impair d'électrons dans la boîte. Par contre, pour un nombre pair d'électrons, le comportement du système est dominé par le blocage de Coulomb. Lorsque la boîte quantique est très fortement couplée aux électrodes métalliques, la structure en diamants disparaît. La boîte quantique est dans un régime « ouvert » ( $h\Gamma \gg U_c$ ) dans lequel les effets de charge sont très faibles (Fig. D.1.c).

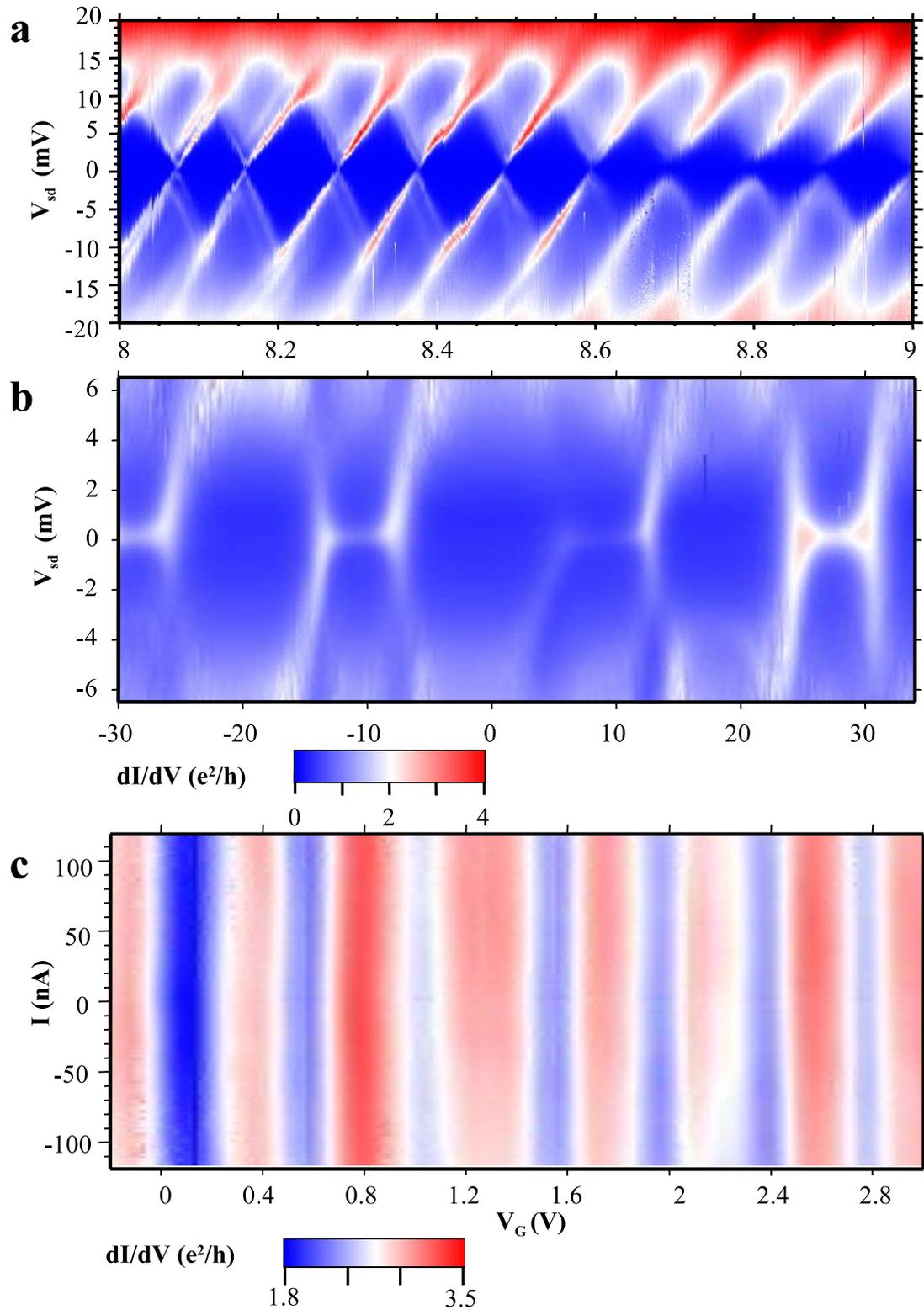


FIG. D.1 – Cartes de conductance de trois boîtes quantiques dans différents régimes de couplage. (a) Régime de couplage « fermé », dont le comportement est dominé par le blocage de Coulomb. La conductance une structure en diamants de Coulomb à l'intérieur desquels le nombre d'électrons dans la boîte est fixe. (b) Régime « intermédiaire » permettant d'observer l'effet Kondo. (c) Régime « ouvert » où la boîte quantique est très fortement couplée aux électrodes métalliques.

### D.1.2 Grille latérale/Grille en face arrière

La figure D.2 représente une jonction Josephson typique utilisant un SWNT connecté à deux électrodes supraconductrices. La jonction est munie d'une grille latérale et d'une grille en face arrière contrôlées respectivement par les tensions  $V_{SG}$  et  $V_{BG}$ . La grille latérale consiste en une électrode métallique localisée à proximité du nanotube tandis que la grille en face arrière s'étend sur l'ensemble du substrat. Ces deux électrodes de grille changent la position des niveaux d'énergie dans la boîte quantique par rapport aux niveaux de Fermi des électrodes. De plus, la grille en face arrière agit sur le couplage de la boîte quantique avec les contacts métalliques.

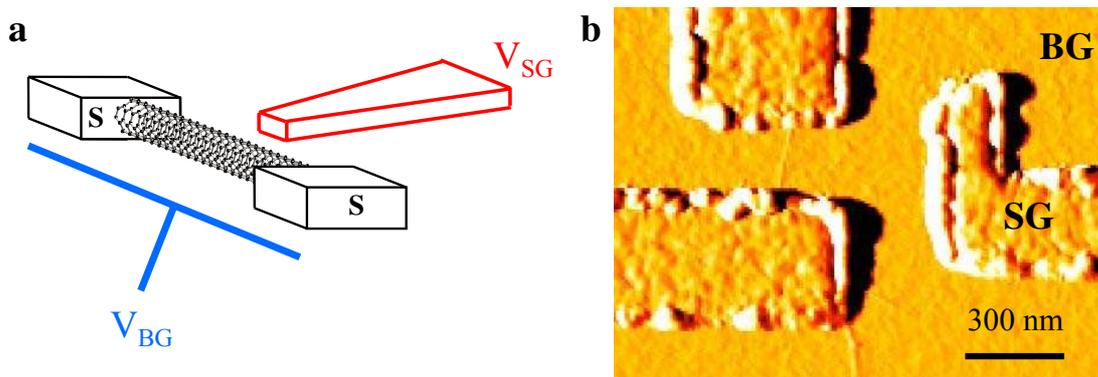


FIG. D.2 – (a) Schéma d'un nanotube connecté à deux électrodes supraconductrices. La jonction est munie d'une grille en face arrière et d'une grille latérale.  $V_{BG}$  et  $V_{SG}$  sont les tensions appliquées sur les deux grilles. (b) Image AFM d'une jonction typique réalisée.

La figure D.3 représente la mesure de la conductivité différentielle dans l'état normal ( $H_z=50$  mT) en fonction des deux électrodes de grilles, à une température de 35 mK. Les mesures de la figure D.3 sont caractéristiques d'une boîte quantique dans un régime Kondo. La conductance est maximale sur deux lignes qui évoluent en fonction de  $V_{BG}$  et  $V_{SG}$ . Au milieu des deux lignes, le nombre d'électrons dans la boîte est impair. Lorsque  $V_{BG}$  augmente, ces lignes de conductance se décalent pour des tensions  $V_{SG}$  plus négatives. Les deux lignes de conductance maximale se rapprochent et la conductance au milieu des deux lignes augmente. Ceci est plus visible sur les figures D.3.b,c,d. Tandis qu'une ligne Kondo apparaît clairement sur D.3.d, elle est à peine visible sur les figures D.3.b,c. La figure D.4 compare les trois résonances Kondo au milieu de la ligne Kondo pour les trois valeurs de  $V_{BG}$  des figures D.3.b,c,d. On voit très clairement que l'intensité du couplage Kondo augmente continûment avec  $V_{BG}$ . L'utilisation combinée de  $V_{SG}$ , qui n'agit que sur la position des niveaux d'énergie dans la boîte et de  $V_{BG}$  qui joue aussi sur la transparence des contacts, est intéressante pour étudier la jonction  $\pi$ .

L'action de  $V_{BG}$  sur la transparence des contacts apparaît également sur la figure D.5 qui présente une mesure de la conductance du SQUID dans l'état normal en fonction des grilles latérales  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  avec  $V_{BG}=-4$  V. Ces mesures sont analogues à celles de la figure 5.20 obtenues pour  $V_{BG}=0$  V. La conductance maximale du SQUID peut atteindre  $5.5 e^2/h$

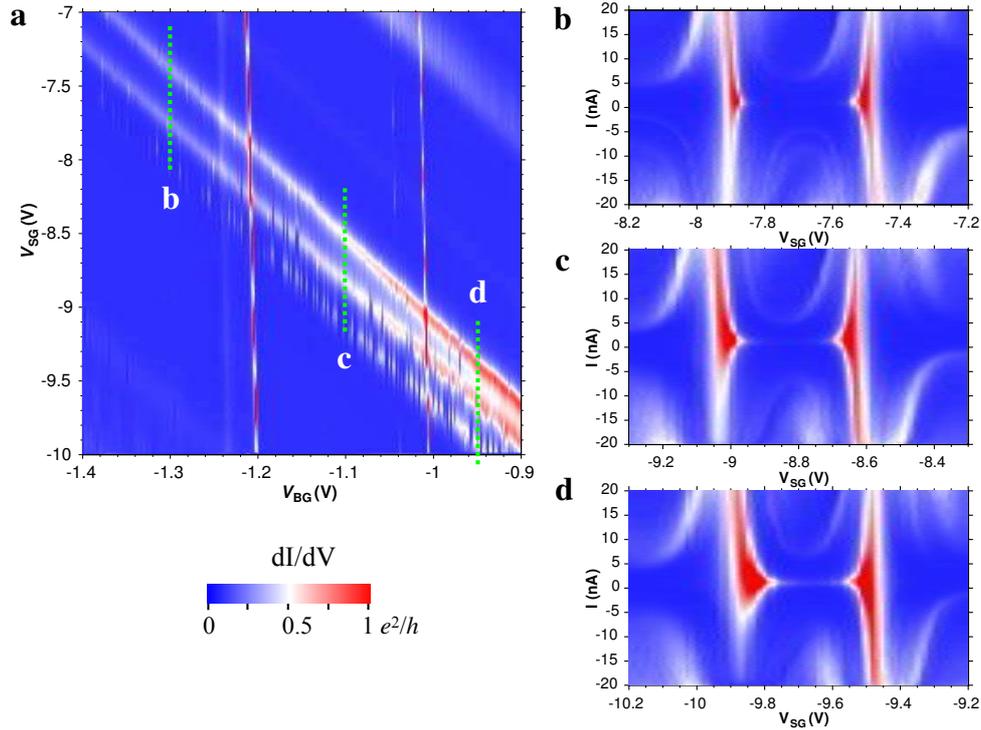


FIG. D.3 – (a) Evolution de la conductance  $dI/dV$  en fonction des deux tensions de grille  $V_{SG}$  et  $V_{BG}$ . Les contacts sont rendus normaux par l'application d'un champ magnétique  $H_z=50$  mT. Les lignes en pointillés indiquent les régions étudiées en (b), (c) et (d). (b,c,d) Conductance  $dI/dV$  mesurée en fonction de la tension de grille latérale  $V_{SG}$  et du courant  $I$  à trois valeurs de  $V_{BG}$  différentes.

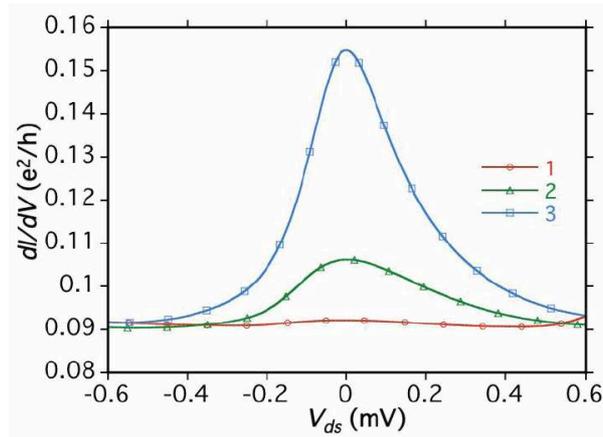


FIG. D.4 – Conductance différentielle mesurée en fonction de la tension source-drain au milieu des lignes Kondo des figures D.3.b,c,d. Chaque courbe correspond à une valeur différente de  $V_{BG}$ . La conductance maximale au milieu de la ligne Kondo augmente avec  $V_{BG}$ .  $V_{BG}$  change l'hybridation du nanotube dans le régime Kondo.

sur la figure D.5 alors qu'elle ne dépasse pas  $4 e^2/h$  pour  $V_{BG}=0$  V. Ceci suggère que les contacts sont plus transparents pour  $V_{BG}=-4$  V que lorsque  $V_{BG}=0$  V. L'augmentation du couplage Kondo dans ce cas est moins propice à l'observation de la jonction  $\pi$  dans l'état supraconducteur.

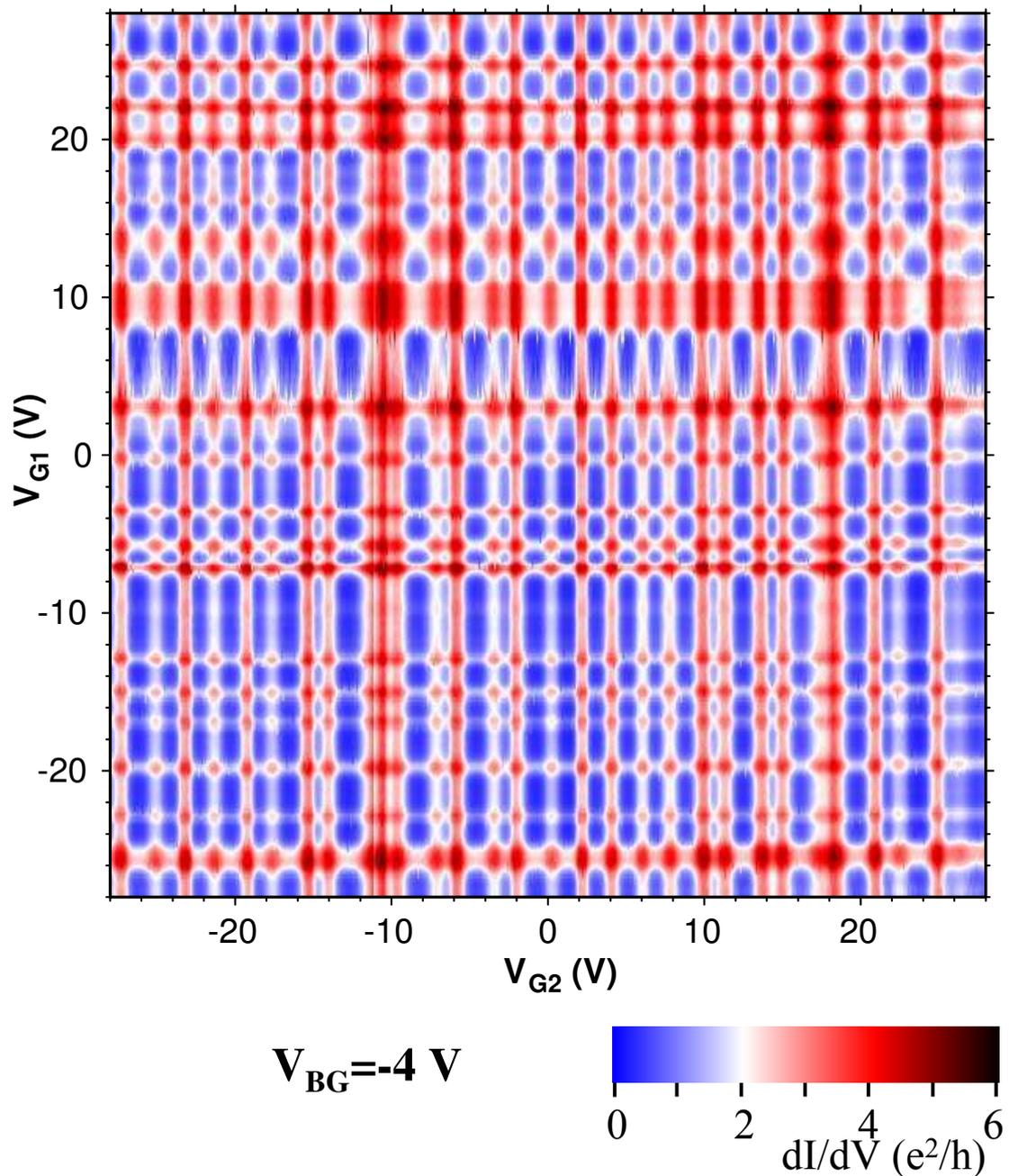


FIG. D.5 – Conductivité différentielle  $dI/dV$  du SQUID de la section 5.5.2. La conductance dans l'état normal ( $H_z=50$  mT) est mesurée en fonction des tensions de grille  $V_{G1}$  et  $V_{G2}$  avec  $V_{BG}=-4$  V à 34 mK. Les états de conductance maximale atteignent environ  $5.5 e^2/h$ .

## D.2 Supraconductivité

### D.2.1 Gap supraconducteur effectif

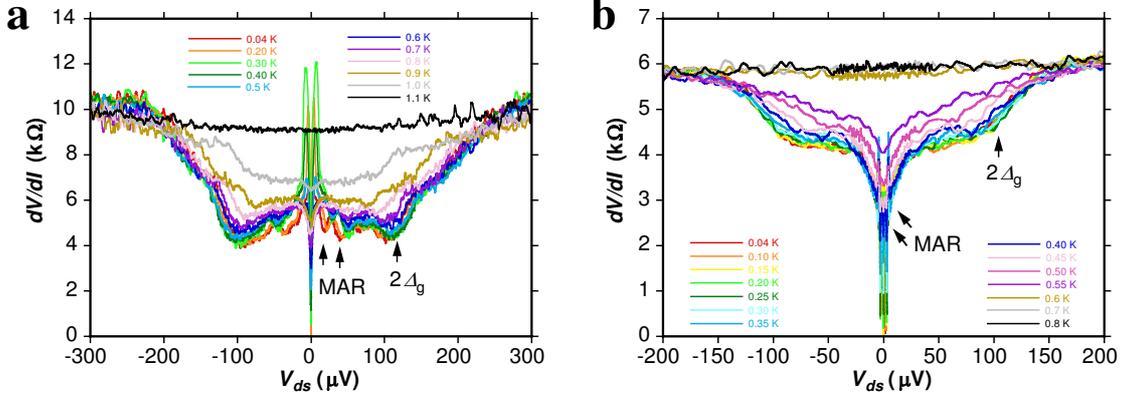


FIG. D.6 – Dépendance en température de la résistance différentielle mesurée en fonction de la tension source-drain. Le nanotube est connecté avec une épaisseur de Pd de 4 nm (a) et une épaisseur de 7 nm (b). L'épaisseur de Al est la même pour a et b. Ces mesures permettent d'estimer le gap supraconducteur effectif  $2\Delta$  et d'observer les réflexions d'Andreev multiples (MAR) [27, 100] avant que la résistance ne chute complètement à 0 à une tension  $V_{sd}$  nulle.

Les contacts supraconducteurs utilisés dans l'étude sont fabriqués en déposant sur le nanotube une bicouche métallique constituée d'une fine couche de Pd recouverte de Al. Pd est déposé directement sur le nanotube et est nécessaire pour obtenir un bon contact électrique entre le nanotube et les électrodes. Différentes épaisseurs de palladium allant de 3 nm à 7 nm ont été utilisées. Al est le matériau supraconducteur utilisé dans cette étude. Il devient supraconducteur en dessous de sa température critique d'environ 1.2 K. Par effet de proximité, celui-ci induit un gap supraconducteur dans Pd, à l'interface entre Pd et le SWNT. Ce gap est réduit par rapport au gap de Al. Pd n'étant pas supraconducteur, il réduit sensiblement la valeur du gap à l'interface Pd/SWNT. Cette réduction du gap est d'autant plus grande que l'épaisseur de Pd est importante. Ceci apparaît dans la dépendance en température de la résistivité différentielle mesurée en fonction de  $V_{sd}$  (Fig. D.6). Ces mesures ont été réalisées sur un nanotube dans un régime de couplage intermédiaire, analogue aux mesures présentées dans les sections 5.3.1 et 5.5.2. On remarque ainsi que les effets de la supraconductivité disparaissent complètement au dessus de 1 K pour 4 nm de Pd, tandis qu'ils disparaissent à partir de 0.6 K pour 7 nm de Pd, bien que l'on n'observe pas de température de transition  $T_c$  évidente. A partir des mesures de la figure D.6, nous pouvons également extraire la valeur du gap effectif induit par Al dans le Pd à l'interface avec le nanotube. Le gap supraconducteur effectif est estimé à partir de la chute brutale de la résistance apparaissant à une tension  $V_{sd} = 2\Delta_{eff}/e$ . A des tensions  $V_{sd} < 2\Delta_{eff}/e$ , on observe des pics successifs dans la résistivité différentielle en fonction de  $V_{sd}$  de la figure D.6 qui sont associés à des réflexions multiples d'Andreev (MAR). Pour une épaisseur de 7 nm de Pd, le gap effectif est  $2\Delta_{eff} = 0.10$  meV. Cette valeur est plus faible que le

gap de Al massif qui est de 0.38 meV. La diminution de l'épaisseur de Pd permet d'augmenter la valeur du gap. Ainsi, pour 4 nm de Pd, le gap estimé est légèrement augmenté et est  $2\Delta_{eff} = 0.12$  meV. Cependant, si on diminue l'épaisseur de Pd en dessous de 3-4 nm, il devient très difficile d'obtenir un bon contact électrique avec le nanotube. L'élargissement du gap effectif, en utilisant le même matériau supraconducteur, pourrait être réalisé en connectant le nanotube directement avec un matériau supraconducteur. Ainsi, d'après [100], l'utilisation de contacts Ti (10 nm)/Al (60 nm) donne un gap plus important  $2\Delta = 0.23$  meV. Cependant, l'obtention d'un bon contact électrique avec Ti semble plus difficile à obtenir qu'avec Pd.

## D.2.2 Pas de Shapiro

Cette annexe présente des mesures illustrant l'effet Josephson alternatif dans une jonction Josephson à nanotube dans un régime ouvert. Ces mesures sont complémentaires aux mesures RF présentées dans la section 5.4. Elles présentent des mesures RF réalisées dans l'état « on » à différentes températures (Fig. D.9) et en variant la fréquence d'excitation dans les états « on » et « off » (Figs. D.7 et D.8). Ces mesures mettent en évidence la dépendance linéaire de la largeur des pas avec la fréquence d'excitation (Figs. D.7 et D.8). L'atténuation des marches avec la température est mis en évidence sur la figure D.9.

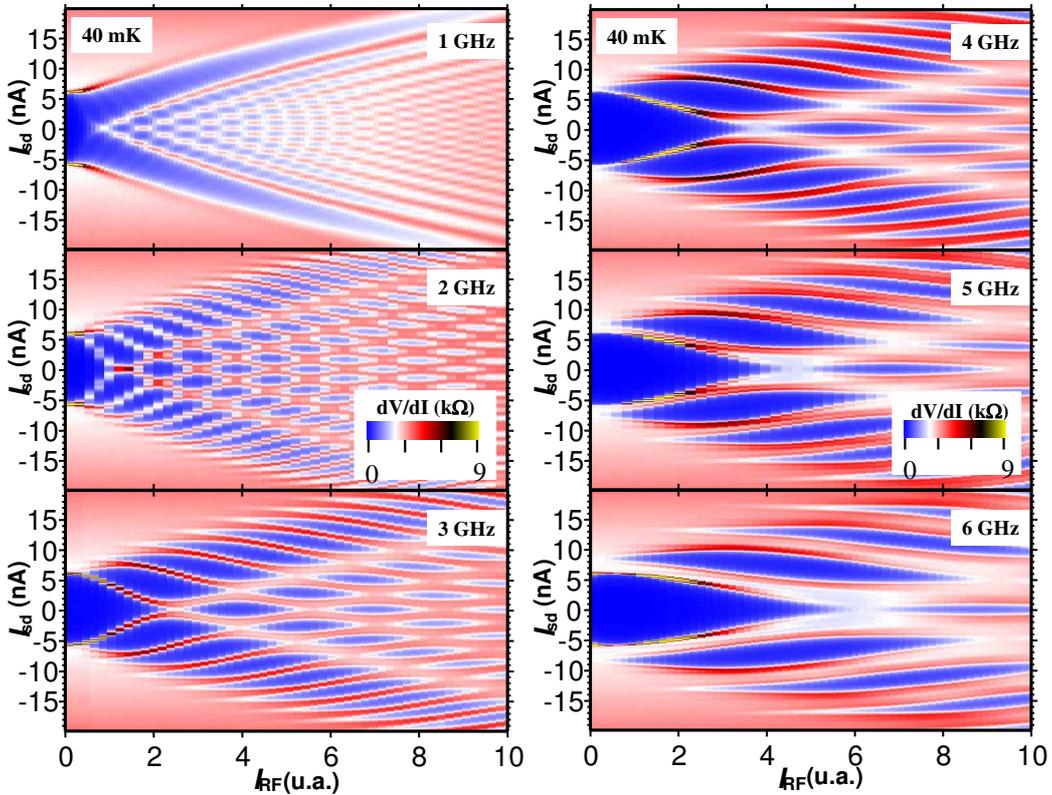


FIG. D.7 – Cartes de la conductance différentielle  $dI/dV$  mesurée dans l'état « on » en fonction de  $I_{sd}$  et  $I_{RF}$  à des fréquences d'excitation variant de 1 GHz à 6 GHz. La température est fixée dans toutes les mesures à 40 mK. On remarque que la largeur des marches de Shapiro (zones bleues) est proportionnelle à la fréquence d'excitation.

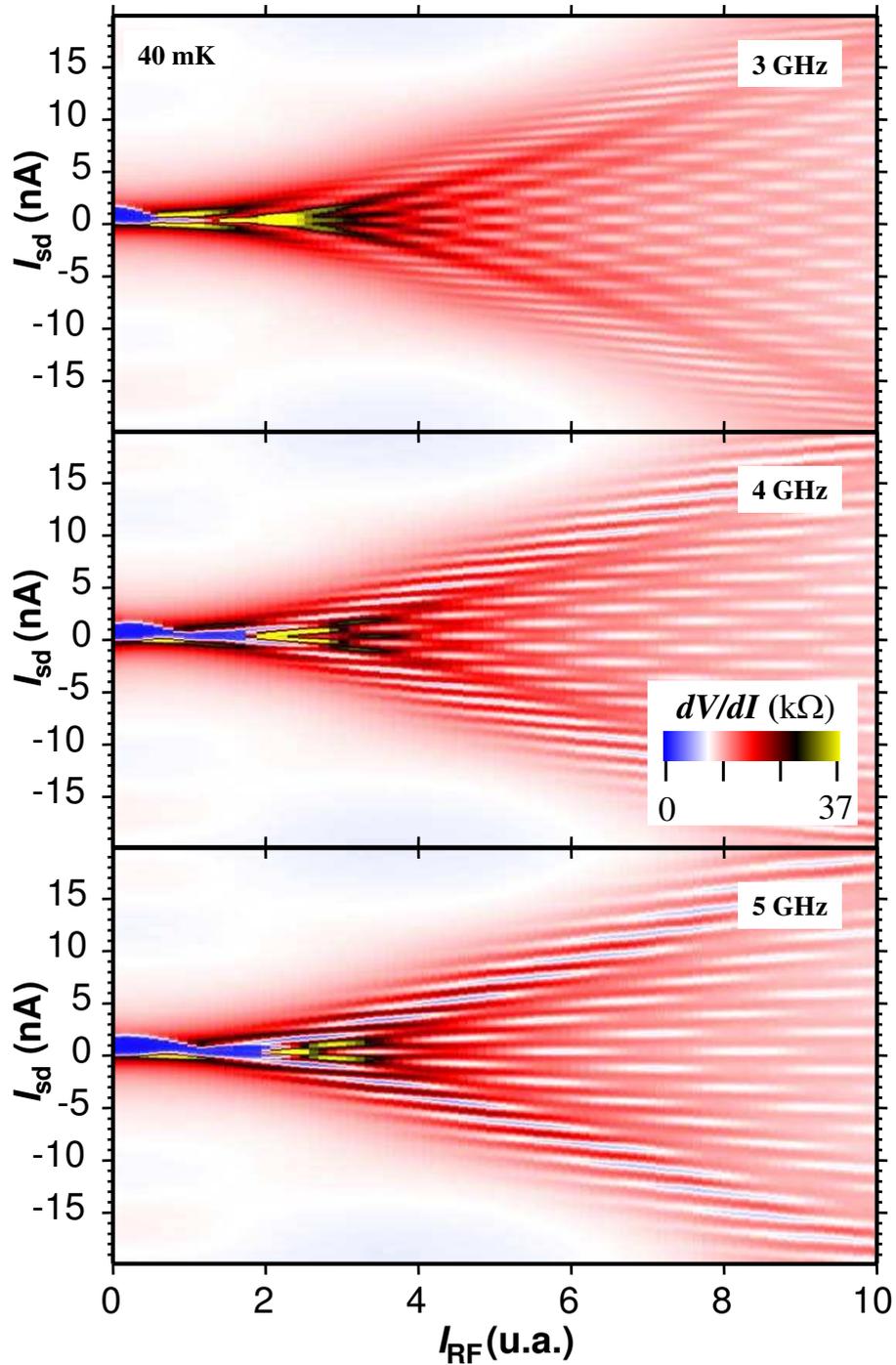


FIG. D.8 – Cartes de la conductance différentielle  $dI/dV$  mesurée dans l'état « off » en fonction de  $I_{sd}$  et  $I_{RF}$  à des fréquences d'excitation variant de 3 GHz à 5 GHz. On observe également dans ce cas une dépendance linéaire de la largeur des marches avec la fréquence d'excitation.

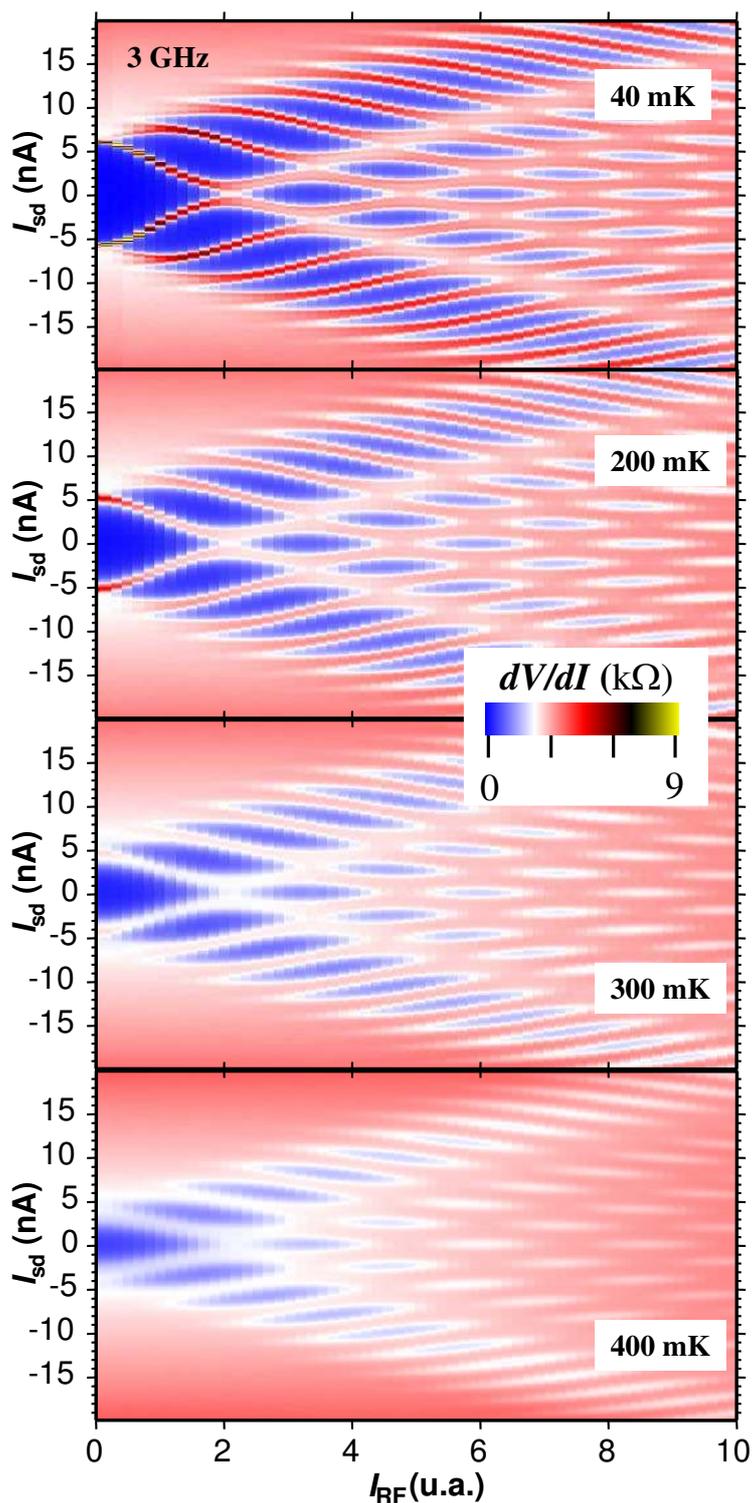


FIG. D.9 – Cartes de la conductance différentielle  $dI/dV$  mesurée dans l'état « on » en fonction de  $I_{sd}$  et  $I_{RF}$  à des températures variant de 40 mK à 400 mK. La fréquence d'excitation est fixée à 3 GHz. Les marches de Shapiro s'estompent progressivement en augmentant la température mais la position et la forme des marches ne semblent pas être modifiées. Ces mesures ont été effectuées sur le même échantillon que celui étudié dans la section 5.4.

### D.3 Mesures des SWNTs remplis de cobalt

Cette annexe expose des mesures complémentaires à celles présentées dans le chapitre 4. Ces mesures ont été réalisées sur un fagot de SWNTs rempli avec du cobalt (chapitre 2) et d'un diamètre estimé par AFM d'environ 4 nm. Les figures D.10, D.12 et D.11 présentent des mesures de conductance de l'échantillon en fonction du champ magnétique appliqué dans le plan, à  $25^\circ$  par rapport à l'axe du fagot de SWNTs. Les deux sens de balayage sont représentés. Pour  $V_g = -1.11$  V (Fig. D.10), la conductance subit un premier saut avant de présenter un autre saut au champ de retournement de la particule. On observe un comportement symétrique pour l'autre sens de balayage du champ. Pour d'autres valeurs de la tension de grille, la conductance peut subir trois sauts de conductance à des champs inférieurs au champ de retournement de la particule (Fig. D.11). Ces sauts de conductance sont attribués à un changement de l'orientation de l'aimantation de la particule, provoquant une variation de charge suffisamment importante pour engendrer des sauts de conductance. Une étude plus approfondie de ces sauts, apparaissant avant le retournement de l'aimantation de la particule, est nécessaire pour mieux comprendre ce comportement.

La figure D.12 présente une carte de la conductance différentielle, mesurée en fonction du champ magnétique sur une plage de tensions de grille  $V_g$  allant de  $-0.5$  V à  $+1.2$  V. Cette carte de conductance est la suite de celle présentée sur la figure 4.9, pour des valeurs supérieures de la tension de grille. Les sauts importants de conductance ainsi que les sauts de plus faible amplitude et l'inversion du signe de ces sauts, pour certaines valeurs de  $V_g$ , sont observés.

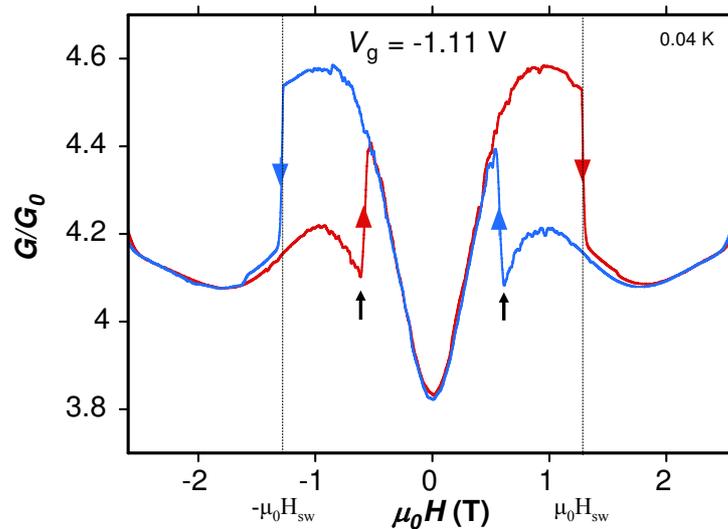


FIG. D.10 – Mesure de conductance en fonction du champ magnétique à une tension de grille  $V_g = -1.11$  V. Les deux sens de balayage du champ magnétique sont représentés. Les flèches noires indiquent la position des sauts de conductance apparaissant à des champs magnétiques  $|H| < H_{sw}$ .

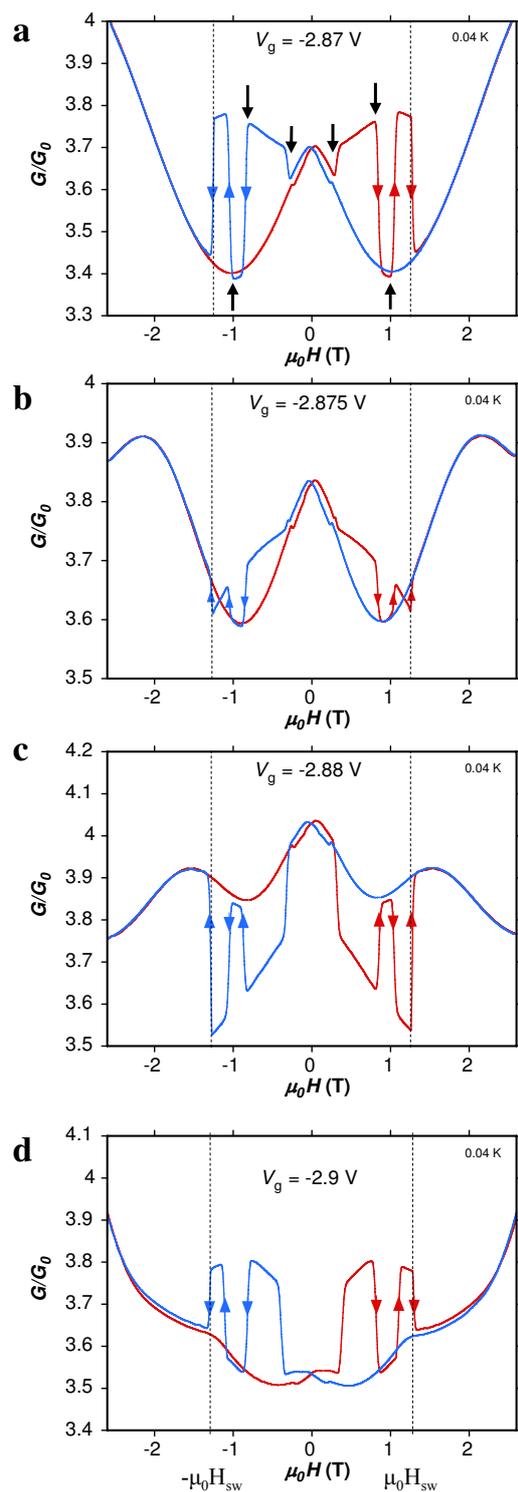


FIG. D.11 – (a-d) Mesures de conductance en fonction du champ magnétique, réalisées à quatre tensions de grille  $V_g$  différentes allant de  $-2.87$  V à  $-2.9$  V. L'amplitude et le signe des sauts varient fortement avec la grille. Pour les tensions de grille considérées et pour un sens de balayage du champ donné, la conductance subit trois sauts importants de conductance avant le saut de retournement, à des valeurs bien définies du champ magnétique. L'allure de la conductance en-dehors des sauts, en fonction du champ magnétique, change également suivant les différentes valeurs de  $V_g$ .

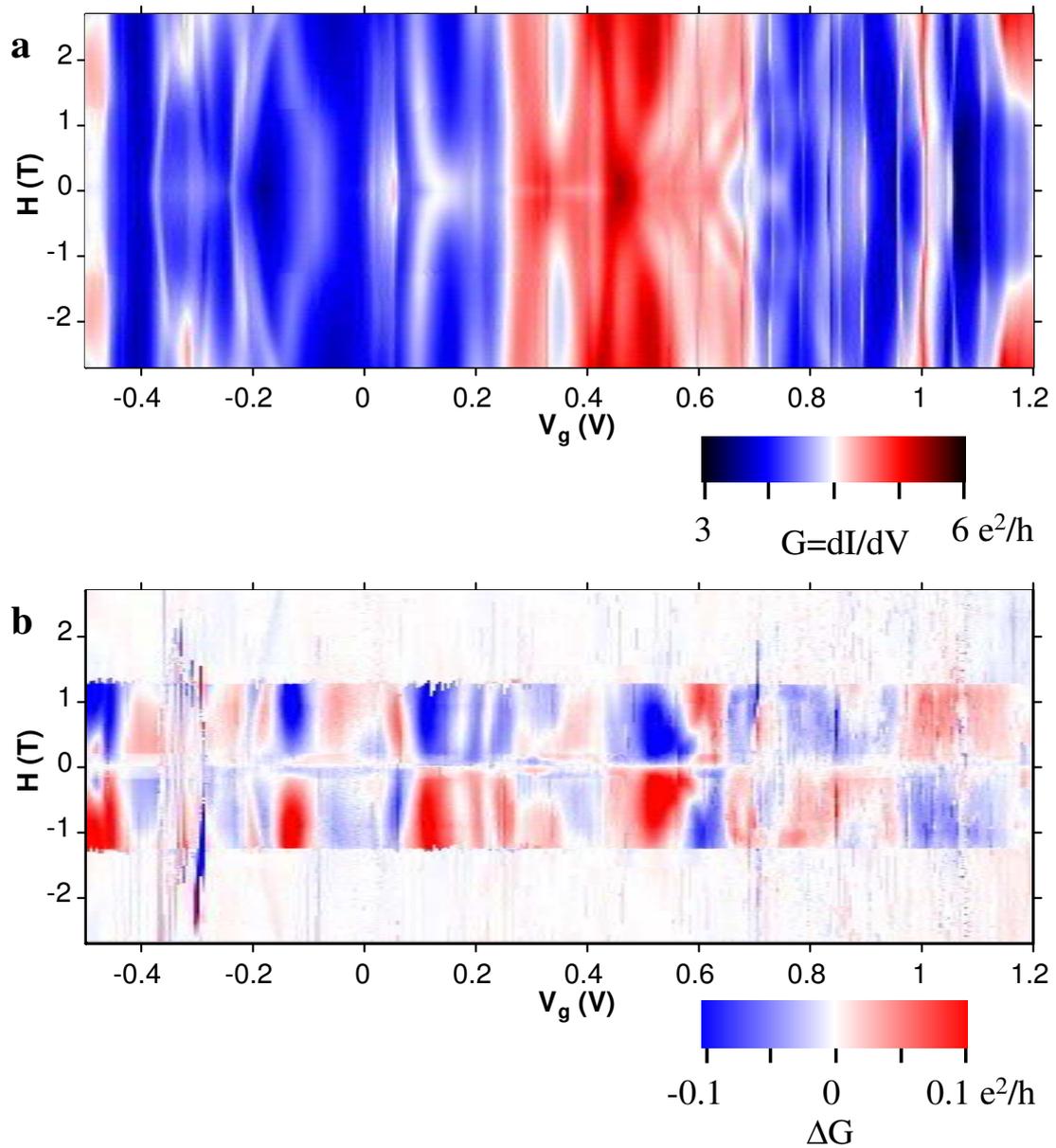


FIG. D.12 – Mesures de conductance réalisées en fonction de la tension de grille  $V_g$  et du champ magnétique  $H$  sur une plage de valeurs de  $V_g$  comprises entre -0.5 V et +1.2 V.

# Bibliographie

- [1] P. M. Ajayan, *et al.*, *Nature* **362**, 522 (1993).
- [2] P. M. Ajayan, S. Iijima, *Nature* **361**, 333 (1993).
- [3] P. M. Ajayan, O. Stephan, P. Redlich, C. Colliex, *Nature* **375**, 564 (1995).
- [4] T. Ando, T. Nakanishi, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1704 (1998).
- [5] A. F. Andreev, *Soc. Phys. JETP* **19**, 1228 (1964).
- [6] D. V. Averin, Y. V. Nazarov, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 2446 (1990).
- [7] B. Babic, T. Kontos, C. Schönenberger, *Phys. Rev. B.* **70**, 235419 (2004).
- [8] B. Babic, Electrical characterization of carbon nanotubes grown by the chemical vapor deposition method, Ph.D. thesis, Basel (2004).
- [9] A. Bachtold, *et al.*, *Nature* **397**, 673 (1999).
- [10] A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* **294**, 1317 (2001).
- [11] J. J. A. Baselmans, B. J. V. Wees, T. M. Klapwijk, *Appl. Phys. Lett.* **79**, 2940 (2001).
- [12] J. J. A. Baselmans, A. F. Morpugo, B. J. V. Wees, T. M. Klapwijk, *Nature* **397**, 43 (1999).
- [13] C. W. J. Beenakker, H. van Houten, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 3056 (1991).
- [14] C. W. J. Beenakker, H. van Houten, *cond-mat/0111505* (2001).
- [15] D. S. Bethune, *et al.*, *Nature* **363**, 605 (1993).
- [16] M. J. Biercuk, Local gate control in carbon nanotube quantum devices, Ph.D. thesis, Harvard (2005).
- [17] M. Bockrath, D. H. Cobden, P. L. McEuen, N. G. Chopra, A. Zettl, *Science* **397**, 598 (1999).
- [18] M. Bockrath, *et al.*, *Nature* **397**, 598 (1999).
- [19] W. Liang, M. Bockrath, H. Park, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 126801 (2002).
- [20] J. M. Bonnard, *et al.*, *Adv. Mater.* **9**, 827 (1997).
- [21] E. Borowiak-Palen, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **421**, 129 (2006).
- [22] V. Bouchiat, *et al.*, *Nanotechnology* **14**, 77 (2003).

- [23] G. Brown, *et al.*, *Chem. Comm.* **9**, 845 (2001).
- [24] G. Brown, *et al.*, *Appl. Phys. A* **76**, 457 (2003).
- [25] M. R. Buitelaar, A. Bachtold, T. Nussbaumer, M. Iqbal, C. Schönenberger, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 156801 (2002).
- [26] M. R. Buitelaar, T. Nussbaumer, C. Schönenberger, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 256801 (2002).
- [27] M. R. Buitelaar, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 057005 (2003).
- [28] M. R. Buitelaar, Electron transport in multiwall carbon nanotubes, Ph.D. thesis, Basel (2004).
- [29] L. A. Bumm, *et al.*, *Science* **271**, 1705 (1997).
- [30] J. Cao, Q. Wang, D. Wang, H. Dai, *Small* **1**, 138 (2005).
- [31] L. H. Chan, K. H. Hong, S. H. Lai, X. W. Liu, H. C. Shih, *Thin Solid Films* **423**, 27 (2003).
- [32] J. Chancelon, F. Archaimbault, A. Pineau, S. Bonnamy, *J. Nanosci. Nanotechnol* **6**, 1 (2006).
- [33] J. Chancelon, Remplissage des nanotubes de carbone - effet du confinement, Ph.D. thesis, Université d'Orléans (2005).
- [34] Y. K. Chen, *et al.*, *J. Mater. Chem.* **7**, 545 (1997).
- [35] Y. K. Chen, M. L. H. Green, S. C. Tsang, *Chem. Comm.* , 2489 (1996).
- [36] M. V. Chernysheva, *et al.*, *Physica E* **34**, 32 (2007).
- [37] C. C. Chi, C. Vanneste, *Phys. Rev. B.* **42**, 9875 (1990).
- [38] M. S. Choi, M. Lee, K. Kang, W. Belzig, *Phys. Rev. B* **70**, 020502 (2004).
- [39] Y. Cho, S. Han, G. Kim, H. Lee, J. Ihm, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 106402 (2003).
- [40] K. H. Choi, *et al.*, *Surf science* **462**, 195 (2000).
- [41] A. Chu, *et al.*, *Chem. Mater.* **8**, 2751 (1996).
- [42] A. Chu, *et al.*, *Chem. Mater.* **8**, 2751 (1996).
- [43] J. Clarke, A. N. Cleland, M. H. Devoret, D. Esteve, J. M. Martinis, *Science* **239**, 992 (1988).
- [44] J. Clarke, A. I. Braginski, *The SQUID Handbook* (Wiley-VCH, 2004).
- [45] J. P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux, *Nature Nanotech.* **1**, 53 (2006).
- [46] J. P. Cleuziou, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 117001 (2007).
- [47] D. H. Cobden, M. Bockrath, P. L. McEuen, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 681 (1998).
- [48] D. H. Cobden, J. Nygard, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 046803 (2002).
- [49] D. H. Cobden, J. Nygard, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 0406803 (2002).

- [50] P. M. F. J. Costa, J. Sloan, T. Rutherford, M. L. H. Green, *Chem. Mater.* **17**, 6579 (2005).
- [51] A. Cottet, *et al.*, *Sem. Sci. Technol* **21**, 78 (2006).
- [52] R. Cron, Les contacts atomiques : un banc d'essai pour la physique mésoscopique, Ph.D. thesis, Paris 6 (2001).
- [53] G. Cuniberti, G. Fagas, K. Richter, *Introducing molecular electronics : a brief overview* (Springer, 2005).
- [54] J. Y. Dai, J. M. Lauerhaas, A. A. Setlur, R. P. H. Chang, *Chem. Phys. Lett.* **258**, 547 (1996).
- [55] P. W. Anderson, A. H. Dayem, *Phys. Rev. Lett.* **13**, 195 (1964).
- [56] S. D. Franceschi, L. Kouwenhoven, *Nature* **417**, 701 (2002).
- [57] S. D. Franceschi, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 878 (2001).
- [58] S. D. Franceschi, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 344 (2003).
- [59] W. J. D. Haas, G. J. V. der Berg, *Physica* **1**, 1115 (1934).
- [60] H. Demoncey, *et al.*, *Eur. Phys. J. B.* **4**, 147 (1998).
- [61] V. V. Deshpande, M. Bockrath, *arXiv :cond-mat/0710.0683* (2007).
- [62] Y. J. Doh, *et al.*, *Science* **309**, 272 (2005).
- [63] G. S. Duesberg, A. P. Graham, M. Liebau, F. K. R. Seidel, E. Unger, W. Hoenlein, *Nano Lett.* **3**, 257 (2003).
- [64] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, H. Hiura, K. Taginaki, *Science* **265**, 1850 (1994).
- [65] E. Dujardin, T. W. Ebbesen, A. Krisnagan, M. M. J. Treacy, *Adv. Mater* **10**, 1472 (1998).
- [66] R. Duprat, A. L. Yeyati, *Phys. Rev. B.* **71**, 054510 (2005).
- [67] A. Eichler, *et al.*, *arXiv :cond-mat/0703082v1* (2007).
- [68] A. Einstein, *Kuratoriumssitzung der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt (Berlin Charlottenburg)*, « Von besonderem Interesse ist die Frage, ob die Verbindungsstelle zwischen zwei Supraleitern auch supraleitend wird » (March 1926).
- [69] X. Fan, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4621 (2000).
- [70] M. Faucher, Nano-circuits quantiques métalliques élaborés par microscopie à force atomique, Ph.D. thesis, Grenoble (2003).
- [71] K. Flensberg, *Phys. Rev. B.* **48**, 11156 (1993).
- [72] K. Flensberg, J. B. Hansen, *Phys. Rev. B.* **40**, 8693 (1989).
- [73] J. R. Friedman, M. P. Sarachik, J. Tejada, R. Ziolo, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 3830 (1996).
- [74] T. Fröhlich, *et al.*, *Carbon* **42**, 2759 (2004).
- [75] S. M. Frolov, Current-phase relations of josephson junctions with ferromagnetic barriers, Ph.D. thesis, Moscou (2000).

- [76] T. A. Fulton, L. N. Dunkleberger, *Phys. Rev. B.* **9**, 4760 (1974).
- [77] S. Gerdes, T. Ondarçuhu, S. Cholet, C. Joachim, *Europhys. Lett.* **48**, 292 (1999).
- [78] L. I. Glazman, M. E. Raikh, *JETP Lett.* **47**, 452 (1988).
- [79] L. I. Glazman, K. A. Matveev, *JETP Lett.* **49**, 659 (1989).
- [80] D. Goldhaber-Gordon, *et al.*, *Nature* **391**, 156 (1998).
- [81] D. Goldhaber-Gordon, *et al.*, *Nature* **391**, 156 (1998).
- [82] D. Goldhaber-Gordon, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 5225 (1998).
- [83] A. Govindaraj, B. C. Satishkumar, M. Nath, C. N. R. Rao, *Chem. Mater.* **12**, 202 (2000).
- [84] N. Grobert, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3363 (1999).
- [85] N. Grobert, *et al.*, *Chem. Comm.* **5**, 471 (2001).
- [86] M. Grobis, I. G. Rau, R. M. Potok, D. Goldhaber-Gordon, *arXiv :cond-mat/0611480* (2006).
- [87] S. Groudeva-Zotova, *et al.*, *J. Magn. Magn. Mat.* **306**, 40 (2006).
- [88] K. Grove-Rasmussen, H. I. Jorgensen, P. E. Lindelof, *New J. Phys.* **9**, 124 (2007).
- [89] K. Grove-Rasmussen, H. I. Jorgensen, P. E. Lindelof, *arXiv :cond-mat/0703338v1* (2007).
- [90] L. Grigorian, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 5560 (1998).
- [91] L. Guan, Z. Shi, M. Li, Z. Gu, *Carbon* **43**, 2780 (2005).
- [92] C. Guerret-Piécourt, Y. L. Bouar, A. Loiseau, H. Parcard, *Nature* **372**, 761 (1994).
- [93] W. Guichard, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 167001 (2003).
- [94] T. Guo, P. Nikolaev, A. Thess, D. T. Colbert, R. E. Smalley, *Chem. Phys. Lett.* **243**, 49 (1995).
- [95] N. Hamada, S. Sawada, A. Oshiyama, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1579 (1992).
- [96] P. K. Hansma, G. I. Rochelin, J. W. Sweet, *Phys. Rev. B.* **4**, 3003 (1971).
- [97] K. Hasselbach, D. Mailly, J. R. Kirtley, *J. Appl. Phys* **91**, 4432 (2002).
- [98] H. B. Heersche, Z. de Groot, J. A. Folk, H. S. J. van der Zant, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 206801 (2006).
- [99] S. Heinze, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 106801 (2002).
- [100] P. Jarillo-Herrero, J. A. V. Dam, L. P. Kouwenhoven, *Nature* **439**, 953 (2006).
- [101] R. Heyd, A. Charlier, E. McRae, *Phys. Rev. B.* **55**, 6820 (1997).
- [102] K. Hirahara, *et al.*, *Phys. Rev. B* **64**, 115420 (2001).
- [103] K. Hirahara, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 5384 (2000).
- [104] D. F. Holcomb, *Am. J. Phys.* **67**, 278 (1999).
- [105] H. Hongo, F. Nihey, M. Yudasaka, T. Ichihashi, S. Iijima, *Physica B* **323**, 244 (2002).

- [106] D. J. Hornbaker, *et al.*, *Science* **295**, 828 (2002).
- [107] W. K. Hsu, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 77 (2000).
- [108] L. Hueso, *et al.*, *Nature* **445**, 410 (2007).
- [109] M. Hulman, H. Kuzmany, P. M. F. J. Costa, S. Friedrichs, M. L. H. Green, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2068 (2004).
- [110] S. Iijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [111] S. Iijima, T. Ichihashi, *Nature* **363**, 603 (1993).
- [112] Y. Zhang, S. Iijima, Z. Shi, Z. Gu, *Philos. Mag. Lett.* **79**, 473 (1999).
- [113] S. Ilani, L. A. K. Donev, M. Kindermann, P. L. McEuen, *Nature Physics* **2**, 687 (2006).
- [114] Y. M. Ivanchenko, L. A. Zilberman, *Sov. Phys. JETP.* **28**, 1272 (1969).
- [115] T. C. Jaklevic, J. Lambe, A. H. Silver, J. E. Mercereau, *Phys. Rev. Lett.* **12**, 159 (1964).
- [116] M. Jamet, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 4676 (2001).
- [117] L. Jankovic, *et al.*, *Nano Lett.* **6**, 1131 (2006).
- [118] P. Jarillo-Herrero, S. Sapmaz, C. Dekker, L. P. Kouwenhoven, H. S. J. van der Zant, *Nature* **429**, 389 (2004).
- [119] P. Jarillo-Herrero, *et al.*, *Nature* **434**, 484 (2005).
- [120] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai, *Nature* **424**, 654 (2003).
- [121] A. Javey, J. Guo, Q. Wang, M. Lundstrom, H. Dai, *Nature* **424**, 654 (2003).
- [122] A. Jensen, J. R. Hauptmann, J. Nygard, P. E. Lindelof, *Phys. Rev. B.* **72**, 035419 (2005).
- [123] T. Sand-Jespersen, *et al.*, *arXiv :cond-mat/0703264v1* (2007).
- [124] T. S. Jespersen, M. Aagesen, C. Sorensen, P. E. Lindelof, J. Nygard, *cond-mat/0608478v1* (2006).
- [125] M. H. Jo, *et al.*, *Nano Lett.* **6**, 2014 (2006).
- [126] C. Joachim, J. F. Vinuesa, *Europhys. Lett.* **33**, 635 (1997).
- [127] H. I. Jorgensen, K. Grove-Rasmussen, T. Novotny, K. Flensberg, P. E. Lindelof, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 207003 (2006).
- [128] H. I. Jorgensen, T. Novotny, K. Grove-Rasmussen, K. Flensberg, P. E. Lindelof, *Nano Lett.* **7**, 2441 (2007).
- [129] B. D. Josephson, *Phys. Lett.* **1**, 251 (1962).
- [130] R. J. Kalenczuk, E. Borowiak-Palen, M. H. Ruemmeli, T. Gemming, T. Pichler, *Rev. Adv. Mater. Sci.* **12**, 78 (2006).
- [131] Y. J. Kang, C. Y. Moon, K. J. Chang, *Phys. Rev. B.* **71**, 115441 (2005).
- [132] A.-Y. Kasumov, *et al.*, *Europhys. Lett.* **43**, 89 (1998).

- [133] A.-Y. Kasumov, *et al.*, *Science* **284**, 1508 (1999).
- [134] A.-Y. Kasumov, *et al.*, *Phys. Rev. B.* **72**, 033414 (2005).
- [135] H. Kataura, *et al.*, *Synth. Met.* **121**, 1195 (2001).
- [136] R. L. Kautz, J. M. Martinis, *Phys. Rev. B.* **42**, 9903 (1990).
- [137] S. H. Ke, H. U. Baranger, W. Yang, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 116803 (2003).
- [138] M. B. Ketchen, J. R. Kirtley, *IEEE Appl. Supercond.* **5**, 2133 (1995).
- [139] C. H. Kiang, J. S. Choi, T. T. Tran, A. D. Bacher, *J. Phys. Chem. B* **103**, 7449 (1999).
- [140] B. M. Kim, S. Quian, H. H. Bau, *Nano Lett.* **5**, 873 (2005).
- [141] W. Kim, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 173101 (2005).
- [142] T. Kim, J. M. Zuo, E. A. Olson, I. Petrov, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 173108 (2005).
- [143] J. Kondo, *J. Prog. Theor. Phys.* **32**, 37 (1964).
- [144] J. Kong, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 106801 (2001).
- [145] J. Kong, *et al.*, *Science* **287**, 622 (2000).
- [146] T. Kontos, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 137007 (2002).
- [147] L. G. L. Kouwenhoven, *Phys. World.* **14**, 33 (2001).
- [148] L. P. Kouwenhoven, *et al.*, *Electron transport in quantum dots* (1997).
- [149] L. P. Kouwenhoven, L. I. Glazman, *Physics World* **14**, 33 (2001).
- [150] G. Korneva, *et al.*, *Nano Lett.* **5**, 879 (2005).
- [151] R. Krupke, F. Hennrich, H. von Lohneysen, M. M. Kappes, *Science* **301**, 344 (2003).
- [152] V. Krstic, S. Roth, M. Burghard, *Phys. Rev. B.* **62**, 16353 (2000).
- [153] P. Lafarge, *et al.*, *Z. Phys. B.* **85**, 327 (1991).
- [154] R. M. Lago, S. C. Tsang, K. L. Lu, Y. K. Chen, M. L. H. Green, *Chem. Comm.* , 1355 (1995).
- [155] B. Lassagne, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 176802 (2007).
- [156] B. Lassagne, *et al.*, *Phys. Rev. Lett* **98**, 176802 (2007).
- [157] B. Lassagne, *et al.*, *New Journal of Physics* **8**, 31 (2006).
- [158] B. Lassagne, B. Raquet, J. M. Broto, J. Gonzalez, *J. Phys. : Condens. Matter* **18**, 4581 (2006).
- [159] A. Leonhardt, *et al.*, *Diamond and Related Materials* **12**, 790 (2003).
- [160] R. Kozhuharova, *et al.*, *Appl. Surf. Sci.* **238**, 355 (2004).
- [161] T. Mühl, *et al.*, *J. Appl. Phys.* **93**, 7894 (2003).
- [162] A. Levy-Yeyati, F. S. Bergeret, A. Martin-Rodero, T. M. Klapwijk, *Nature Physics* **3**, 455 (2007).
- [163] C. H. Liang, G. W. Meng, L. D. Zhang, N. F. Shen, X. Y. Zhang, *J. Cryst. Growth* **218**, 136 (2000).

- [164] W. Liang, *et al.*, *Nature* **411**, 665 (2001).
- [165] W. Liang, M. P. Shores, M. Bockrath, J. R. Long, H. Park, *Nature* **417**, 725 (2002).
- [166] K. K. Likharev, V. K. Semenov, *Radiotech. Elektron.* **16**, 2167 (1971).
- [167] K. K. Likharev, *Rev. Mod. Phys.* **51**, 101 (1979).
- [168] M. Liu, J. M. Cowley, *Carbon* **33**, 225 (1995).
- [169] M. Liu, J. M. Cowley, *Carbon* **33**, 749 (1995).
- [170] J. Liu, *et al.*, *Chem Phys Lett* **303**, 125 (1999).
- [171] Z. Liu, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 088304 (2006).
- [172] L. L. Li, A. N. Khlobystov, J. G. Wiltshire, G. A. D. Briggs, R. J. Nicholas, *Nature Materials* **4**, 481 (2005).
- [173] Y. Li, T. Kaneko, T. Ogawa, M. Takahashi, R. Hatakeyama, *Chem. Comm.* **3**, 254 (2007).
- [174] Y. Li, R. Katakeyama, T. Kaneko, T. Okada, *Jpn. J. Appl. Phys.* **45**, 428 (2006).
- [175] Y. F. Li, *et al.*, *Nanotechnology* **17**, 4143 (2006).
- [176] A. Loiseau, F. Willaime, *Appl. Surf. Sci.* **164**, 227 (2000).
- [177] A. Loiseau, H. Pascard, *Chem. Phys. Lett.* **256**, 246 (1996).
- [178] A. Makarovski, J. Liu, G. Finkelstein, *preprint* (2006).
- [179] A. Makarovski, J. Liu, G. Finkelstein, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 066801 (2007).
- [180] A. Makarovski, L. An, J. Liu, G. Finkelstein, *Phys. Rev. B.* **74**, 155431 (2006).
- [181] D. Mann, A. Javey, J. Kong, Q. Wang, H. Dai, *Nano Lett.* **3**, 1541 (2003).
- [182] H. T. Man, I. J. W. Wever, A. F. Morpugo, *Phys. Rev. B.* **73**, 241401(R) (2006).
- [183] R. Martel, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256805 (2001).
- [184] P. L. McEuen, M. Bockrath, D. H. Cobden, Y. G. Yoon, S. G. Louie, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 5098 (1999).
- [185] D. E. McCumber, *J. Appl. Phys.* **39**, 3113 (1968).
- [186] J. C. Meyer, D. Obergfell, S. Roth, S. Yang, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 2911 (2004).
- [187] E. D. Minot, Tuning the band structure of carbon nanotubes, Ph.D. thesis, Cornell University.
- [188] E. D. Minot, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 156401 (2003).
- [189] J. W. Mintmire, B. I. Dunlap, C. T. White, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 631 (1992).
- [190] J. Mittal, M. Monthieux, H. Allouche, O. Stephan, *Chem. Phys. Lett.* **339**, 311 (2001).
- [191] M. Monthieux, E. Flahaut, J. P. Cleuziou, *J. Mat. Res.* **11**, 2774 (2006).
- [192] A. F. Morpugo, J. Kong, C. M. Marcus, H. Dai, *Science* **286**, 263 (1999).
- [193] M. Mück, C. Welzel, J. Clarke, *Appl. Phys. Lett.* **82**, 3266 (2003).

- [194] N. Nemeç, D. Tomanek, G. Cuniberti, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 076802 (2006).
- [195] T. K. Ng, P. A. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 1768 (1988).
- [196] L. Noé, M. Monthieux, G. Rapenne, *in press* (2006).
- [197] J. Nygard, D. H. Cobden, P. E. Lindelof, *Nature* **408**, 342 (2000).
- [198] J. Nygard, D. H. Cobden, P. E. Lindelof, *Nature* **408**, 342 (2000).
- [199] M. J. O'Connell, *et al.*, *Science* **26**, 593 (2002).
- [200] T. W. Odom, J. L. Huang, P. Kim, C. Lieber, *Nature* **391**, 62 (1998).
- [201] K. Ono, H. Shimada, Y. Ootuka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **66**, 1261 (1997).
- [202] T. Ondarçuhu, C. Joachim, S. Gerdes, *Europhys. Lett.* **52**, 178 (2000).
- [203] J. Paaske, *et al.*, *Nature Physics* **2**, 460 (2006).
- [204] J. J. Palacios, P. Tarakeshwar, D. M. Kim, *arXiv :cond-mat/0705.1328v1* (2007).
- [205] B. Pannetier, H. Courtois, *arXiv :cond-mat/9912024* (1999).
- [206] J. Park, *et al.*, *Nature* **417**, 722 (2002).
- [207] J. Park, Electron transport in single molecule transistors, Ph.D. thesis, Cornell (2003).
- [208] C. Pasquier, U. Meirav, F. I. B. Williams, D. C. Glattli, *Phys. Rev. Lett.* **70**, 69 (1993).
- [209] C. S. Peça, L. Balents, K. J. Wiese, *arXiv :cond-mat/0304496v1* (2003).
- [210] M. R. Pederson, J. Q. Broughton, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2689 (1992).
- [211] M. S. Purewal, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 186808 (2007).
- [212] M. Pustilnik, L. Glazman, *J. Phys :Condens. Matter* **16**, 513 (2004).
- [213] C. N. R. Rao, R. Sen, B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, *Chem. Comm.* **15**, 1525 (1998).
- [214] D. C. Ralph, C. T. Black, M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4087 (1997).
- [215] D. C. Ralph, C. T. Black, M. Tinkham, *Phys. Rev. Lett.* **74**, 3241 (1995).
- [216] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, J. M. Tour, *Science* **278**, 252 (1997).
- [217] A. Rocha, *et al.*, *Nature Materials* **4**, 335 (2005).
- [218] S. Rosenblatt, *Nano Lett.* **2**, 869 (2002).
- [219] T. Rueckes, *et al.*, *Science* **289**, 94 (2000).
- [220] P. Russer, *J. Appl. Phys* **43**, 2008 (1972).
- [221] V. V. Ryazanov, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2427 (2001).
- [222] S. Sahoo, *et al.*, *Nature Physics* **1**, 99 (2005).
- [223] M. Sagnes, *et al.*, *Microelec Eng* **67**, 683 (2003).
- [224] M. Sagnes, *et al.*, *Microelec Eng* **73**, 689 (2004).

- [225] M. Sagnes, Nanotechnologies associées à la caractérisation et à la mesure d'un nanotube de carbone, Ph.D. thesis, Toulouse (2004).
- [226] R. Saito, M. Fujita, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 4087 (1998).
- [227] R. Saito, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes* (1998).
- [228] C. Sangregorio, T. Ohm, C. Paulsen, R. Sessoli, D. Gatteschi, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4645 (1997).
- [229] S. Saplaz, *et al.*, *Phys. Rev. B.* **71**, 153402 (2005).
- [230] S. Saplaz, *et al.*, Carbon nanotube quantum dots, Ph.D. thesis, Delft University of Technology (2005).
- [231] M. P. Sarachik, E. Corenzwit, L. D. Longinotti, *Phys. Rev.* **135**, A1041 (1964).
- [232] B. C. Satishkumar, A. Govindaraj, J. Mofokeng, G. N. Subbanna, C. N. R. Rao, *J. Phys. B.* **29**, 4925 (1996).
- [233] B. C. Satishkumar, A. Taubert, D. E. Luzzi, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **3**, 159 (2003).
- [234] G. Sellier, T. Kopp, J. Kroha, Y. S. Barash, *arXiv :cond-mat/0504649* (2006).
- [235] P. Seneor, A. Bernand-Mantel, F. Petroff, *J. Phys. : Condens. Matter* **19**, 165222 (2007).
- [236] S. Seraphin, D. Zhou, J. Jiao, J. C. Withers, R. Loutfy, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 2073 (1993).
- [237] A. A. Setlur, J. Y. Dai, J. M. Lauerhaas, R. P. H. Chang, *Carbon* **36**, 721 (1998).
- [238] S. Shapiro, *Phys. Rev.* **11**, 80 (1963).
- [239] E. Scheer, P. Joyez, D. Esteve, C. Urbina, M. H. Devoret, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 3535 (1997).
- [240] T. Shimada, *et al.*, *Physica E* **21**, 1089 (2004).
- [241] H. Shimada, K. Ono, Y. Ootuka, *J. Appl. Phys.* **93**, 8259 (2003).
- [242] H. Shimada, Y. Ootuka, *Phys. Rev. B.* **64**, 235418 (2001).
- [243] H. Shimada, K. Ono, Y. Ootuka, *J. Phys. Soc. Jpn.* **67**, 1359 (1998).
- [244] H. Shimada, K. Ono, Y. Ootuka, *arXiv :cond-mat/9711075v2* (1998).
- [245] F. Siano, R. Egger, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 047002 (2004).
- [246] I. Siddiqi, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 207002 (2004).
- [247] I. Siddiqi, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 027005 (2005).
- [248] F. Simon, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **383**, 362 (2004).
- [249] J. Sloan, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **316**, 191 (2000).
- [250] J. Sloan, *et al.*, *In. Chim. Act.* **330**, 1 (2002).
- [251] J. Sloan, *et al.*, *Chem. Phys. Lett.* **329**, 61 (2000).

- [252] J. Sloan, A. I. Kirkland, J. L. Hutchison, M. L. H. Green, *Chem. Comm.* **13**, 1 (2002).
- [253] R. R. Meyer, *et al.*, *Science* **289**, 1324 (2000).
- [254] J. Sloan, *et al.*, *J. Solid. State. Chem.* **140**, 83 (1998).
- [255] J. Sloan, J. Cook, J. R. Heesom, M. L. H. Green, J. L. Hutchison, *J. Cryst. Growth* **173**, 81 (1997).
- [256] J. Sloan, J. Hammer, M. Zwiefka-Sibley, M. L. H. Green, *Chem. Comm.* , 347 (1998).
- [257] J. Sloan, *et al.*, *Chem. Comm.* , 699 (1999).
- [258] E. Philp, *et al.*, *Nature Mat.* **2**, 788 (2003).
- [259] B. W. Smith, M. Monthieux, D. E. Luzzi, *Nature* **296**, 323 (1998).
- [260] B. W. Smith, D. E. Luzzi, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **331**, 137 (2000).
- [261] H. T. Soh, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **75**, 627 (1999).
- [262] F. Stercel, N. M. Nemes, J. E. Fischer, D. E. Luzzi, *Mat. Res. Symp. Proc* **706**, Z7.8.1 (2002).
- [263] W. Stewart, *Appl. Phys. Lett.* **12**, 277 (1968).
- [264] S. Subramoney, *et al.*, *Carbon* **32**, 507 (1994).
- [265] K. Suenaga, *et al.*, *Science* **290**, 2280 (2000).
- [266] B. Y. Sun, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc* **127**, 17972 (2005).
- [267] S. J. Tans, *et al.*, *Nature* **386**, 474 (1997).
- [268] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* **393**, 49 (1998).
- [269] S. Tarucha, D. G. Austing, T. Honda, R. J. van der Hage, L. P. Kouwenhoven, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3613 (1996).
- [270] S. Tarucha, D. G. Austing, Y. Tokura, W. G. van der Wiel, L. P. Kouwenhoven, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2485 (2000).
- [271] L. Thomas, *et al.*, *Nature* **383**, 145 (1996).
- [272] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity* (MCGraw-Hill International Editons, New York etc., 2nd edition, 1996).
- [273] N. Tombros, S. van der Molen, B. van Wees, *Phys. Rev. B.* **73**, 233403 (2006).
- [274] S. C. Tsang, Y. K. Chen, P. L. F. Harris, M. L. H. Green, *Nature* **372**, 159 (1994).
- [275] K. Tsukagoshi, B. W. Alphenaar, H. Ago, *Nature* **401**, 572 (1999).
- [276] T. Tsuneta, L. Lechner, P. J. Hakonen, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 087003 (2007).
- [277] P. K. Tyagi, *et al.*, *Thin Solid Films* **469**, 127 (2004).
- [278] P. K. Tyagi, *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 253110 (2005).
- [279] D. Ugarte, A. Chatelain, W. A. de Heer, *Science* **274**, 1897 (1996).
- [280] D. Ugarte, T. Stöckli, J. M. Bonard, A. Châtelain, W. A. de Heer, *Appl. Phys. A* **67**, 101 (1998).

- [281] J. A. V. Dam, Y. V. Nazarov, E. P. A. M. Bakkers, S. D. Franceschi, L. P. Kouwenhoven, *Nature* **442**, 667 (2006).
- [282] S. J. van der Molen, N. Tombros, B. van Wees, *Phys. Rev. B* **73**, 220406 (2006).
- [283] W. G. van der Wiel, *et al.*, *Science* **289**, 2105 (2000).
- [284] M. J. van Duuren, Advanced relaxation oscillation squids, Ph.D. thesis, Twente (1997).
- [285] D. J. V. Harlingen, *et al.*, *Rev. Mod. Phys* **67**, 515 (1995).
- [286] J. Vavro, M. C. Llaguno, B. C. Satishkumar, D. E. Luzzi, J. E. Fisher, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 1450 (2002).
- [287] D. Vion, M. Gotz, P. Joyez, D. Esteve, M. H. Devoret, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3435 (1996).
- [288] P. R. Wallace, *Phys. Rev.* **71**, 622 (1947).
- [289] P. C. P. Watts, W. K. Hsu, V. Kotzeva, G. Z. Chen, *Chem. Phys. Lett.* **366**, 42 (2002).
- [290] M. Weissmann, G. Garcia, M. Kiwi, R. Ramirez, C. C. Fu, *Phys. Rev. B* **73**, 125435 (2004).
- [291] W. Wernsdorfer, *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1791 (1997).
- [292] W. Wernsdorfer, R. Sessoli, *Science* **284**, 133 (1999).
- [293] C. T. White, T. N. Todorov, *Nature* **393**, 240 (1998).
- [294] J. W. G. Wildöer, L. C. Venema, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, C. Dekker, *Nature* **391**, 59 (1998).
- [295] J. Xiang, A. Vidan, M. Tinkham, R. M. Westervelt, C. M. Lieber, *Nature Nanotech.* **1**, 208 (2006).
- [296] C. Xu, *et al.*, *Chem. Comm.* , 2427 (2000).
- [297] L. Yang, J. Han, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 154 (2000).
- [298] Z. Yao, H. W. C. Postma, L. Balents, C. Dekker, *Nature* **402**, 273 (1999).
- [299] A. D. Zaikin, *Low. Temp. Phys.* **30**, 568 (2004).
- [300] F. X. Zha, *et al.*, *Phys. Rev. B* **61**, 4884 (2000).
- [301] I. Zutic, J. Fabian, S. D. Sarma, *Rev. Mod. Phys.* **76**, 323 (2004).
- [302] B. Stojetz, Interplay of bandstructure and quantum interference in multiwall carbon nanotubes, Ph.D. thesis, Regensburg (2004).
- [303] E. Valentin, *et al.*, *Microelec Eng* **61**, 491 (2002).
- [304] W. Wernsdorfer, Magnétométrie à micro-squid pour l'étude de particules ferromagnétiques isolées aux échelles sub-microniques, Ph.D. thesis, Grenoble (1996).
- [305] H. Weissbord, R. P. Hubener, W. Clauss, *J. Low Temp. Phys.* **69** (1973).
- [306] W. Wernsdorfer, Magnétométrie à micro-squid pour l'étude de particules ferromagnétiques isolées aux échelles sub-microniques, Ph.D. thesis, Grenoble (1996).

- [307] W. Wernsdorfer, *Adv. Chem. Phys.* **188**, 99 (2001).
- [308] C. K. Yang, J. Zhao, J. P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 257203 (2003).
- [309] Z. B. Zhang, J. Cardenas, E. E. B. Campbell, S. L. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* **87**, 043110 (2005).

# Liste de publications

## Journaux internationaux

1. *Carbon nanotube based magnetic flux detector for molecular spintronics*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
XXI st international winterschool on electronic properties of novel materials, Kirchberg  
Phys. Stat. Sol. **244**, 4351 (2007)
2. *Gate-tuned high frequency of carbon nanotube Josephson junctions*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, S. Andergassen, S. Florens, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
Physical Review Letters **99**, 117001 (2007)
3. *Aharonov-Bohm modulation of Schottky barrier in ballistic carbon nanotube*  
B. Lassagne, J.P. Cleuziou, S. Nanot, W. Escoffier, R. Avriller, S. Roche, L. Forro, B. Raquet, J.M. Broto  
Physical Review Letters **98**, 176802 (2007)
4. *Carbon nanotube superconducting quantum interference device*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
Nature Nanotechnology **1**, 53 (2006)

### Couverture du Journal

5. *Hybrid carbon nanotubes : Strategy, progress and perspectives*  
M. Monthieux, E. Flahaut, J.P. Cleuziou.  
J. Mat. Res. **11**, 2774 (2006)
6. *Electronic fluctuations in multiwall carbon nanotubes*  
B. Lassagne, B. Raquet, J.M. Broto, J.P. Cleuziou, T. Ondarçuhu, M. Monthieux, A. Magrez.  
New Journal of Physics **8**, 31 (2006)

## Proceedings

1. *From a Single-Wall Carbon Nanotube to the Nano-SQUID : a Preliminary Step towards Measuring Magnetic Properties at Nano-Scale*

J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
International Conference on Carbon (Carbon 07), Seattle (TN, USA), 15-20 Juillet  
2007, Extend. Abstr. (CD-Rom), Oral-765.

2. *Synthesising and contacting hybrid carbon SWNTs for transport properties*  
J.P. Cleuziou, M. Monthieux, T. Ondarçuhu.  
International Conference on Carbon (Carbon 06), Aberdeen, Scotland (UK), 16-20  
Juillet 2006, Extend. Abstr. (CD-Rom), Poster/2P82.

### **Oraux invités dans des conférences**

1. *Interférométrie Quantique Supraconductrice dans des Nanotubes de Carbone*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
Journées SUPRA, Ecole Polytechnique, Palaiseau (France), 12 Juin 2007  
**Oral invité**
2. *Carbon nanotube superconducting quantum interference device*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
XXI st international winterschool on electronic properties of novel materials, Kirch-  
berg (Autriche), 10-17 Mars 2007  
**Oral invité**
3. *UV photolysis : an alternative for the synthesis of hybrid carbon nanotubes*  
J. Mittal, M. Monthieux, V. Serin, J.P. Cleuziou.  
Joint French-Chinese Workshop on Carbon Materials, Orléans (France), 30 Septembre-  
1er Octobre 2005

### **Autres oraux dans des conférences**

1. *Fabrication et Etude du SQUID à Nanotube de Carbone*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
Congrès national de la SFP, Grenoble (France), 11 Juillet 2007  
**Premier prix ex-aequo du concours jeune chercheur (meilleure présenta-  
tion orale)**
2. *Du SWNT unique au nano-SQUID : une étape préalable à l'étude des propriétés  
magnétiques à l'échelle nanométrique*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
Journées Annuelles du Groupe Français d'Etude du Carbone, Carcans-Maubuisson  
(France), 19-22 Mars 2007
3. *Carbon nanotube superconducting quantum interference device*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
Colloque Elecml, Grenoble (France), 11-15 Décembre 2006
4. *Carbon nanotube superconducting quantum interference device*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.

GDRE-06 Science and applications of nanotubes, Obernai (France), 16-19 Octobre 2006

## Séminaires

1. *Superconducting Quantum Interference Device with Carbon Nanotube Josephson Junctions*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
, groupe de C. Schoenenberger, Bâle (Suisse), 27 Août 2007  
**Séminaire invité**
2. *Superconducting Quantum Interference Device with Carbon Nanotube Josephson Junctions*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
University of California Berkeley, Physics Department, groupe de I. Siddiqi, San Francisco (USA), 10 Août 2007  
**Séminaire invité**
3. *Carbon Nanotube Superconducting Quantum Interference Device*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
Caltech, groupe de M. Bockrath, Pasadena (USA), 8 Août 2007  
**Séminaire invité**
4. *Superconducting Quantum Interference in Carbon Nanotubes*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
University of Yale, groupe de M. Devoret, New Haven (USA), 6 Août 2007  
**Séminaire invité**
5. *Carbon nanotube superconducting quantum interference device*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
Max Planck Institute, groupe de K. Von Klitzing, Stuttgart (Allemagne), 27 Novembre 2006  
**Séminaire invité**
6. *Supraconductivité induite dans les Nanotubes de Carbone : Etude et Fabrication d'un SQUID*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
CEMES (Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales), Toulouse (France), 5 Octobre 2006
7. *Synthèse et contactage de nanotubes de carbone hybrides*  
J.P. Cleuziou, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
CEMES, Toulouse (France), 29 Mai 2006
8. *Propriétés magnétiques et de transport électronique de nanotubes de carbone hybrides*  
J.P. Cleuziou, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
CEMES, Toulouse (France), 24 Octobre 2005

## Posters

1. *Carbon nanotube junctions for molecular spintronics*  
R. Maurand, L. Bogani, L. Marty, N. Bendiab, E. Bonet, J.P. Cleuziou, V. Bouchiat, W. Wernsdorfer  
4th Annual Colloquium of International GDR n°2756 CNRS NANO-I « Science and Applications of Carbon Nanotubes », Autrans (France), 15-19 Octobre
  2. *Alternative Josephson effect in a SWNT as tuned by an electrostatic gate*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, S. Andergassen, S. Florens, V. Bouchiat, M. Monthieux, T. Ondarçuhu.  
4th Annual Colloquium of International GDR n°2756 CNRS NANO-I « Science and Applications of Carbon Nanotubes », Autrans (France), 15-19 Octobre
  3. *Effet Josephson alternatif dans un nanotube de carbone contrôlé par une grille électrostatique*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, M. Monthieux, T. Ondarçuhu.  
Congrès de la SFP, Grenoble (France), 11 Juillet 2007
  4. *Etude et Fabrication du SQUID à nanotube*  
J.P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, M. Monthieux, T. Ondarçuhu.  
Journée de la recherche de l'INSA, Toulouse (France), 26 Avril 2007
  5. *Magneto-transport on individual MWNT and DWNT*  
S. Nanot, B. Lassagne, B. Raquet, J.M. Broto, W. Escoffier, J.P. Cleuziou, M. Monthieux, T. Ondarçuhu.  
GDRE-06 Science and applications of nanotubes, Obernai (France), 16-19 Octobre 2006
  6. *Synthesising and transport properties of hybrid carbon nanotubes*  
J.P. Cleuziou, M. Monthieux, T. Ondarçuhu, E. Flahaut.  
Summer School on Nanotubes, Cargèse (France), 3-15 Juin 2006
  7. *Synthesising and contacting hybrid carbon nanotubes*  
J.P. Cleuziou, T. Ondarçuhu, M. Monthieux.  
Colloque Elecmod, Grenoble (France), 19-21 Décembre 2005
  8. *Propriétés magnétiques et de transport électronique de nanotubes de carbone remplis de fer*  
J.P. Cleuziou, P. Watts, B. Lassagne, M. Monthieux, T. Ondarçuhu, E. Snoeck, V. Serin.  
10ème Colloque Louis Néel Couches Minces et Nanostructures Magnétiques, Dourdan (France), 21-23 Septembre 2005
- Prix du meilleur poster**
9. *Characterisation and contacting of Fe-filled MWNT for magneto-transport measurements*  
J.P. Cleuziou, B. Lassagne, P. Watts, T. Ondarçuhu, M. Monthieux, E. Snoeck, V. Serin.

Spring School on Nanomagnetism and Spintronics, Cargèse (France), 24 Mai - 3 Juin 2005

10. *Nanotubes de carbone hybrides (Fe@MWNT) pour propriétés magnétiques et de transport*  
J.C. Lebreton, J.P. Cleuziou, M. Monthieux, E. Snoeck, V. Serin, P. Lecante, T. Ondarçuhu, P.C.P. Watts, B. Raquet, B. Lassagne  
Journées Annuelles du Groupe Français d'Etude du Carbone, Saint-Aignan-en-Morvan (France), 21-24 Mars 2005
11. *Propriétés structurales et de transport électronique de MWNTs remplis de Fe*  
J.P. Cleuziou, P. Watts, T. Ondarçuhu, M. Monthieux, E. Snoeck, V. Serin.  
Congrès de l'école doctorale Physique et Nanophysique, Aspet (France), 16-17 Mars 2005

**AUTHOR :**

Jean-Pierre CLEUZIOU

**TITLE :**

Electronic transport properties of carbon nanotubes : from hybrid nanotubes to the « nano-SQUID »

**LABORATORY :**

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES-CNRS), Toulouse

**ABSTRACT :**

Molecular electronics and spintronics are both rapidly emerging fields of nanoelectronics with a strong potential impact for the realization of new functions and devices helpful for information storage as well as quantum information. My thesis aimed at the merging of the two fields by the realization of molecular junctions that involves magnetic nanostructures. We chose two different approaches : (i) electronic transport through carbon nanotubes filled with magnetic material (hybrid carbon nanotubes), and (ii) development of a nano-SQUID with carbon nanotube Josephson junctions, which should be sensitive enough to study individual magnetic molecules that are attached to the carbon nanotube.

**KEYWORDS :**

Carbon nanotubes, electronic transport, hybrid carbon nanotubes, nano-SQUID

**AUTEUR :**

Jean-Pierre CLEUZIOU

**TITRE :**

Propriétés de transport électronique de nanotubes de carbone : des nanotubes hybrides au « nano-SQUID »

**DIRECTEURS DE THESE :**

Thierry Ondarçuhu et Marc Monthieux

**LIEU ET DATE DE SOUTENANCE :**

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES-CNRS) à Toulouse, le 09 Novembre 2007

**RESUME :**

L'électronique moléculaire et la spintronique moléculaire sont deux domaines émergeant de la nanophysique, prometteurs pour réaliser de nouveaux types de dispositifs utiles tant pour le stockage d'information que pour l'information quantique. Ce travail de thèse a pour objet de contribuer à ces deux domaines de recherche par la réalisation de jonctions moléculaires à base de nanotubes de carbone, faisant intervenir des nanostructures magnétiques. Nous avons choisi deux approches : (i) le transport électronique à travers des nanotubes de carbone remplis de matériaux magnétiques (nanotubes hybrides) et (ii) le développement du « nano-SQUID » composé de jonctions supraconductrices à nanotube de carbone. Ce magnétomètre devrait être suffisamment sensible pour étudier les propriétés magnétiques de molécules individuelles attachées au nanotube de carbone.

**MOTS CLES :**

Nanotubes de carbone, transport électronique, nanotubes hybrides, nano-SQUID

**DISCIPLINE :**

Nano-physique, Nano-mesure, Nano-composant

**LABORATOIRE DE RATTACHEMENT :**

Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Etudes Structurales (CEMES), UPR 8011 CNRS  
29 rue Jeanne Marvig (BP 94347)  
31055 TOULOUSE Cedex 4 FRANCE