

# **THÈSE**

Présentée à l'École doctorale Sciences Technologies Santé

Pour obtenir le titre de :

**Docteur de l'Université de Reims Champagne-Ardenne**

**Spécialité : Physique**

Présentée par :

**Damien Lucot**

**Propriétés de transport électronique de nanofils  
supraconducteurs électrodéposés**

Soutenue le 23 Janvier 2007 devant le jury composé de :

M. Troyon (président du jury), Professeur, Université de Reims  
J.P. Maneval (rapporteur), Professeur, École Normale Supérieure de Paris  
J.E. Wegrowe (rapporteur), Professeur, École Polytechnique-Palaiseau  
L. Piraux (examinateur), Professeur, Université Catholique de Louvain, Belgique  
D. Mailly (co-directeur de thèse), Directeur de recherche, LPN-CNRS Marcoussis  
K. Yu-Zhang (directeur de thèse), Professeur, Université de Reims



*à mes parents  
à Marie*

# Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein de deux laboratoires : le laboratoire de Photonique et de Nanostructures à Marcoussis et le laboratoire de Microscopies et d'étude de nanostructures de l'Université de Reims Champagne-Ardennes. Je tiens à remercier Messieurs Jean Yves Marzin et Michel Troyon pour m'avoir accueilli dans leurs laboratoires.

Par ces quelques lignes, je souhaite exprimer ma gratitude à toutes les personnes que j'ai cotoyé au cours de ces années et qui ont contribué de près ou de loin à la réussite de ce travail.

Je tiens à remercier vivement Michel Troyon, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse.

Je suis honoré que Jean-Paul Maneval et Jean-Eric Wegrowe est accepté d'être rapporteurs de ma thèse. Je tiens à les remercier chaleureusement pour leur lecture rigoureuse et objective de ce manuscrit, ainsi que leur disponibilité. Enfin, je leur suis reconnaissant de l'intérêt scientifique qu'ils ont porté à ce travail, leurs conseils avisés m'ont particulièrement touché.

Ma reconnaissance va également à Luc Piraux pour avoir accepté d'être membre du jury de thèse. Je le remercie pour l'intérêt constant qu'il a apporté à ce travail, ce qui a donné lieu à de fructueuses collaborations avec son groupe de l'unité PCPM de l'UCL. Je le remercie enfin pour ses suggestions et remarques concernant ce manuscrit.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Kui Yu-Zhang, ma directrice de thèse, pour m'avoir fait confiance en me proposant cette étude. Je la remercie pour la grande liberté qu'elle m'a octroyé, ainsi que le soutien et l'optimisme dont elle a fait preuve au cours de ces années. Je lui dois l'enseignement de la persévérance à laquelle elle m'a initié par ses conseils. Je voudrais ici lui témoigner toute ma reconnaissance et ma sympathie.

J'exprime à présent ma très grande admiration à Dominique Mailly qui a encadré ce travail de thèse, et m'a permis d'allier une expérience de haut niveau en physique à une expérience humaine inoubliable. Je mesure quelle a été ma chance d'avoir pu profiter de sa compétence et de son dynamisme durant ces années. Qu'il reçoive ici toute ma gratitude pour sa gentillesse et sa confiance à mon égard. Je n'oublierai jamais les trajets LPN-rue Lhomond en moto Guzzi, merci Dominique.

Je remercie chaleureusement Sébastien Michotte de l'unité PCPM avec qui j'ai collaboré étroitement, pour sa gentillesse et ses encouragements permanents. J'ai beaucoup apprécié nos nombreuses conversations scientifiques (ou non), je lui en suis très reconnaissant.

Je remercie aussi, pour les discussions fructueuses que nous avons eues, Marco Aprili et Hélène Bouchiat du LPS à Orsay, Hugues Pothier du CEA à Saclay.

Je remercie mon collègue de bureau et ami Christian Ulysse, qui m'a formé à diverses techniques de nanofabrication. Merci pour ta bonne humeur quotidienne et ta disponibilité à toute épreuve.

Merci à tous les membres du  $\varphi$  *nano team* du LPN de m'avoir accueilli dans leur groupe, merci pour les discussions et les réunions scientifiques qui ont toujours été très enrichissantes, les encouragements, .... Plus particulièrement, je voudrais remercier Frédéric Pierre pour ses conseils et son aide précieuse lors des mesures bas bruit dans le cryostat à dilution, Laurent Vila pour ses conseils sur la manipulation des nanofils, Joseph Dufouleur pour ses programmes labview et nos nombreuses discussions, Giancarlo Faini pour sa disponibilité en salle blanche.

Je tiens à remercier Jeremy Mallet, Patrick Fricoteaux et Jacques Douglade pour la convivialité des relations que nous avons eues et pour m'avoir enseigné les bases de l'électrochimie ou de la diffraction de rayons X.

Je remercie François-René Ladan et Michael Rosticher de l'ENS pour les dépôts de niobium et François de Menten de Horne de l'unité PCPM pour les dépôts de nitrure de niobium, avec qui j'ai entamé de nouvelles collaborations.

Merci à tous les acteurs de la salle blanche qui ont participé à ce travail : Xavier Lafosse, Laetitia Leroy, Laurent Couraud, Stéphane Guilet, Laurence Ferlazzo, Kamel Merghem.

Un grand merci à l'équipe de foot du LPN et à tous ceux que j'ai rencontré pendant ce périple : Manu, Guo, Karim, Marc, Christophe Gosset, Ko-Hsin, Gauthier, Jacques, Sanae, Jérôme, Laura, Christophe Peroz, Abdelkarim, François, Fenglei, Tuong, Anthony, Olivier, Nicolas, Guilhem, Jean-Christophe, Fred B.

D'une manière générale je tiendrai à remercier tous les gens des laboratoires LPN, LMEN et DTI, que je ne peux malheureusement faire nominativement. Mais néanmoins, j'ai réelement apprécié de travailler avec eux. Je garderai longtemps leur souvenir.

Je tiens à remercier personnellement Pierre Trebbia pour son formidable cours d'épistémologie : une histoire de la physique.

Je remercie chaleureusement Céline, David, Mathis et Mac de m'avoir hébergé. Ainsi que tous mes amis, qui me font le plaisir de venir assister à ma soutenance.

Enfin je voudrait remercier mes parents pour m'avoir soutenu durant toutes ces années, ainsi que Marie pour sa volonté et ses encouragements, je les remercie pour tout.



# Table des matières

<b>Introduction</b>	11
<b>1 Introduction à la supraconductivité mésoscopique hors équilibre</b>	<b>15</b>
1.1 L'état supraconducteur . . . . .	15
1.1.1 Les longueurs caractéristiques . . . . .	16
1.1.2 L'effet Meissner . . . . .	18
1.2 Influence de la taille et du désordre . . . . .	20
1.2.1 Effet de taille . . . . .	20
1.2.2 Influence du désordre . . . . .	22
1.2.3 Impact de la morphologie dans le cas de fil unidimensionnel . . . . .	23
1.3 Fluctuations du paramètre d'ordre . . . . .	25
1.3.1 Phase-slips activés thermiquement . . . . .	27
1.3.2 Phase-slips activés quantiquement . . . . .	29
1.4 Supraconductivité hors équilibre . . . . .	30
1.4.1 Quasi-particules hors équilibre . . . . .	30
1.4.2 Temps de relaxation et longueur de diffusion de charges . . . . .	31
1.5 Conversion du courant à une interface N-S . . . . .	33
1.5.1 Jonction tunnel . . . . .	33
1.5.2 Rappel sur l'effet de proximité . . . . .	34
1.5.3 Jonction quelconque . . . . .	36
1.6 Réflexion d'Andreev dans une jonction S-N-S . . . . .	38
1.6.1 La réflexion d'Andreev . . . . .	39
1.6.2 Diffusion des "paires d'Andreev" . . . . .	41
1.6.2.1 Mécanismes de décohérence dans le régime diffusif . . . . .	41
1.6.2.2 Longueur de cohérence des paires d'Andreev . . . . .	42
1.6.3 Jonction S-N-S . . . . .	44
1.6.3.1 Jonction S-N-S hors équilibre. . . . .	46
1.6.3.2 Le modèle RSJ . . . . .	46
1.6.3.3 Structures subharmoniques du gap . . . . .	47
1.7 Introduction aux phase-slips centers (PSCs) . . . . .	49

<b>2</b>	<b>Élaboration et caractérisation de nanofils électrodéposés de plomb et d'étain</b>	<b>57</b>
2.1	Electrodéposition, principes et généralités . . . . .	58
2.1.1	Electrocristallisation . . . . .	58
2.1.2	Courant Faradique . . . . .	60
2.2	Synthèse de nanofils supraconducteurs par voie électrochimique . . .	62
2.2.1	Les membranes polycarbonate . . . . .	62
2.2.2	Méthodes électrochimiques de fabrication des nanofils . . . . .	63
2.2.2.1	Le bain électrolytique . . . . .	63
2.2.2.2	Le dépôt . . . . .	64
2.3	Caractérisation structurale des nanofils . . . . .	66
2.3.1	Étude par diffraction de rayons X . . . . .	68
2.3.1.1	Structure cristalline . . . . .	68
2.3.1.2	Impact du potentiel de dépôt sur la texture des nanofils de plomb . . . . .	69
2.3.2	Étude par microscopie électronique . . . . .	71
2.3.2.1	Morphologie . . . . .	71
2.3.2.2	Cristallinité . . . . .	72
2.3.2.3	Composition chimique . . . . .	75
2.4	Conclusions . . . . .	76
<b>3</b>	<b>Connexion des échantillons pour les mesures de transport</b>	<b>77</b>
3.1	Techniques de dissolution de membranes polymères et de préparation des nanofils . . . . .	78
3.1.1	La dissolution . . . . .	78
3.1.2	La dispersion . . . . .	80
3.1.3	Pollution localisée sur les nanofils . . . . .	82
3.2	Connexion de nanofils électrodéposés par voie lithographique . . . . .	85
3.2.1	La lithographie . . . . .	86
3.2.2	Réalisation des échantillons . . . . .	87
3.2.2.1	Repérage des nanofils et réalisation des schémas de connexion . . . . .	87
3.2.2.2	Métallisation du tricouche . . . . .	89
3.2.3	Protection des nanofils . . . . .	91
3.3	Mesure des échantillons . . . . .	93
3.4	Conclusions . . . . .	95
<b>4</b>	<b>Transport électrique dans un nanofil d'étain isolé</b>	<b>97</b>
4.1	Géométrie et propriétés électriques des échantillons . . . . .	98
4.1.1	Dimensions de l'échantillon . . . . .	99
4.1.2	Détermination des propriétés de transport des segments . . . . .	100

4.1.3	Dépendance en température de la résistance électrique . . . . .	102
4.2	Influence des contacts normaux sur le nanofil . . . . .	104
4.2.1	Barrières aux interfaces . . . . .	104
4.2.2	Influence du désordre . . . . .	104
4.2.3	Influence de la longueur des segments sur la $T_c$ . . . . .	107
4.2.4	Relaxation du déséquilibre de charges . . . . .	109
4.2.4.1	Déséquilibre de charges à l'interface N-S . . . . .	109
4.2.4.2	Temps de relaxation caractéristique . . . . .	111
4.2.4.3	Influence du déséquilibre de charges sur le gap . . . . .	113
4.2.5	Formation de paires d'Andreev cohérentes . . . . .	114
4.2.5.1	Energie de Thouless des contacts . . . . .	114
4.2.5.2	Cohérence des quasi-particules . . . . .	116
4.2.5.3	Apparition d'états liés d'Andreev . . . . .	117
4.2.5.4	Relaxation en énergie des quasi-particules . . . . .	118
4.3	Fluctuations thermiques du paramètre d'ordre . . . . .	120
4.4	Conclusions . . . . .	122
<b>5</b>	<b>Transport hors équilibre</b>	<b>125</b>
5.1	Dépendance en champ magnétique de la résistance . . . . .	125
5.2	Formation de Phase-Slip Centers . . . . .	128
5.2.1	Caractéristiques tension-courant . . . . .	129
5.2.2	Dépendance en température des PSCs . . . . .	131
5.2.3	Fluctuations thermiques du courant critique de S1 . . . . .	133
5.2.4	Analyse des résultats . . . . .	135
5.2.4.1	Courant critique des PSCs . . . . .	135
5.2.4.2	Effets de chauffage . . . . .	137
5.2.4.3	Résistance et extension des PSCs . . . . .	138
5.2.4.4	Remarques . . . . .	143
	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>145</b>
<b>A</b>	<b>La théorie de Ginzburg-Landau</b>	<b>149</b>
<b>B</b>	<b>Le modèle SBT</b>	<b>153</b>



# Introduction générale

Au début du XX siècle, la quête de la température nulle a permis la découverte de nouveaux états de la matière, tels que la supraconductivité ou la superfluidité. Les lois de la physique classique sont alors fortement perturbées, voir même bouleversées. Ces états sont régis par des effets de cohérence comme peut l'être la lumière du laser. Le moteur de cet effet est la cohérence quantique des différentes particules et leur blocage de phase en un condensat unique.

Le rapide développement des techniques de microfabrication au début des années 1980 a rendu possible la réalisation de structures métalliques submicroniques de géométrie donnée, ouvrant la voie d'une nouvelle physique dite mésoscopique [1, 2]. Cela permet de mettre en avant de nouveaux phénomènes très intéressants tels que la quantification de la conductance, les fluctuations de conductance universelles ou les oscillations Aharonov-Bohm, pour ne citer qu'eux. Les électrons peuvent également être décrit par une onde, qui est à l'origine de ces nouveaux effets, liés à des phénomènes d'interférence. Il existe ainsi pour chaque métal une longueur caractéristique appelée longueur de cohérence de phase  $L_\varphi$ . Lorsque la taille du conducteur est comparable à cette longueur, on se trouve alors dans le domaine de la physique mésoscopique.  $L_\varphi$  est très petite à température ambiante. Cela explique que les effets de cohérence de phase ne soient pas encore visibles en micro-électronique. Cependant, la longueur de cohérence croît quand on abaisse la température. A la température de l'hélium liquide ( $\sim 4$  Kelvins),  $L_\varphi$  peut atteindre plusieurs micromètres dans les gaz d'électrons bidimensionnels.

Dans cette course à la faible dimensionnalité que sont les "nanotechnologies", un effort expérimental important est apporté à la fabrication et l'étude de systèmes de dimensions nanoscopiques dont les propriétés, souvent ajustables, permettront de répondre à des besoins spécifiques. Un certain nombre d'études ont été menées sur des structures supraconductrices nommées "mésoscopiques", en raison de leurs dimensions de quelques dizaines de nm. Cette dénomination a été importée de la physique des métaux normaux. Mais elle n'a pas vraiment de sens pour la supraconductivité, où la dimensionnalité dépend de la taille de l'échantillon par rapport à la longueur de cohérence supraconductrice  $\xi(T)$ . Et si un champ magnétique ex-

terne ou un courant électrique est appliqué, la longueur de pénétration du champ magnétique  $\lambda(T)$  doit aussi être prise en compte.

Dans un supraconducteur, des effets de taille intéressants apparaissent lorsque ses dimensions deviennent comparables à  $\xi(T)$ . Les fils unidimensionnels (diamètre  $< \xi(T)$ ), sont alors très sensibles aux fluctuations du paramètre d'ordre, car une portion de longueur  $\xi(T)$  peut transiter dans l'état normal sans détruire la supraconductivité dans le reste du fil. Cette transition peut se produire de façon thermique ou quantique. Il y a alors compétition entre l'énergie de condensation de paire et l'énergie thermique ( $k_B T$ ) ou l'énergie quantique  $\hbar\omega$ , respectivement. Pour de nombreux composants nanoélectroniques tels que les Qubits quantiques [3, 4], les nano-SQUIDS [5, 6] ou les détecteurs à photon unique [7], il est vital de maîtriser ces fluctuations.

Cette thèse porte sur l'étude des propriétés de transport dans un nanofil supraconducteur 1D. Dans un premier temps, il nous a fallu fabriquer des systèmes supraconducteurs 1D fonctionnels. Pour cela, la technique d'élaboration de nanofils par électrodéposition dans des membranes nanoporeuses a été retenue. Ensuite, nous avons développé une technique de connexion de nanofil unique à l'aide de la lithographie électronique. Cette technique offre l'avantage de pouvoir mesurer *localement* les propriétés de transport électriques de ces objets (longueur  $< 1 \mu m$ ) et de se libérer des résistances de contact.

Le chapitre 1 propose un bref rappel de la supraconductivité des matériaux macroscopiques et mésoscopiques, nécessaire à la bonne compréhension de nos résultats.

Le chapitre 2 est consacré à la technique de fabrication "templates" de nanofils supraconducteurs. C'est une méthode efficace et peu coûteuse, qui permet de fabriquer en grande quantité des nanomatériaux cylindriques et de dimensions contrôlées. Nous présenterons également comment la microscopie en transmission rend possible la caractérisation structurale de ces fils.

Le chapitre 3 décrit la technique de lithographie électronique utilisée pour la connexion des nanofils. Les divers problèmes rencontrés et les différentes parades développées pour y remédier sont aussi abordées.

Les mesures des propriétés de transport de nos nanofils électrodéposés sont présentées au chapitre 4. D'une part, nous verrons quel est leur régime de transport et comment le désordre peut le modifier. Nous confirmerons leurs bonnes qualités structurales ainsi que leur caractère 1D (à très basse température) vis à vis de la supraconductivité. Ensuite, nous observerons comment une électrode de mesure normale peut modifier localement les propriétés supraconductrices du fil, par effet de proximité inverse. La transition vers l'état supraconducteur est alors régie par les propriétés mésoscopiques du nanofil dans l'état normal. Ce qui laisse apparaître localement des états liés d'Andreev.

Le chapitre 5 concerne les mesures des propriétés de transport hors-équilibre. Le comportement du système devient plus complexe, mais il nous apporte beaucoup

d'informations sur la dynamique de la supraconductivité, notamment le phénomène de "phase-slip center". Nous y aborderons l'impact de contacts normaux, servant de piège à quasi-particules, sur la supraconductivité de fils de longueur finie. Enfin nous verrons comment la supraconductivité de nos fils est détruite par un champ magnétique.



# Chapitre 1

## Introduction à la supraconductivité mésoscopique hors équilibre

Cela fait bientôt près d'un siècle que H. Kamerlingh-Onnes [8] découvrit en 1911 qu'en dessous de sa température critique  $T_c$ , un matériau supraconducteur ne présente plus de résistance au passage d'un courant (pourvu que celui-ci soit inférieur au courant critique  $I_c$ ). A cette conductivité parfaite, Meissner [9] en 1933 ajouta la découverte du diamagnétisme parfait des supraconducteurs. Cela consiste en l'expulsion totale du champ magnétique externe, pourvu qu'il soit inférieur au champ critique  $H_c$ . Une approche macroscopique de ces deux propriétés électrodynamiques, spécifiques à la supraconductivité, fut proposée pour la première fois en 1935 par les frères F. et H. London [10], en incluant deux équations constitutives aux équations de Maxwell. Leur modèle fut généralisé de manière décisive par Ginzburg et Landau [11] en 1950, fournissant les concepts de base permettant la compréhension du phénomène en terme d'état quantique macroscopique. Cette description phénoménologique a par la suite reçu des fondements microscopiques grâce à Bardeen, Cooper et Schrieffer (théorie BCS [12]). Une revue des phénomènes régissant la supraconductivité [13, 14] serait beaucoup trop longue. Nous nous contenterons dans ce chapitre de donner quelques éléments, afin d'examiner dans quelles mesures les propriétés de l'état supraconducteur sont influencées lorsque le matériau présente une géométrie réduite comme celle de nos nanofils. Une attention particulière sera portée sur les phénomènes hors équilibre que sont les *phase slip centers*.

### 1.1 L'état supraconducteur

L'état supraconducteur résulte d'un processus microscopique d'appariement. Deux porteurs de même charge électronique (électrons ou trous) de moments et spins opposés, s'apparient pour former une nouvelle entité nommée paire de Cooper ( $k \uparrow, -k \downarrow$ ),

qui porte le courant sans dissipation. La théorie BCS attribue la formation des paires à une interaction entre les porteurs et le réseau cristallin (décrit par les phonons) et formalise l'expérience de pensée de Frölich [15]. Qualitativement, sur son passage, un électron déforme le réseau cristallin localement en augmentant la concentration de charges positives. Un électron voisin sera dès lors attiré par cette déformation. L'énergie d'une paire de Cooper sera par conséquent plus basse que celle associée à deux électrons isolés. L'énergie de Fermi peut être considérée comme plus petite que celle dans l'état normal, et est séparée de l'état normal par un gap d'énergie  $E_g$  (fig.1.1 de gauche). Ce gap stabilise les paires de Cooper en les préservant de leurs séparations qui nécessitent, au minimum, de franchir cette énergie  $E_g$ . Cette barrière, nulle au delà de la température critique  $T_c$ , augmente de façon monotone quand la température diminue (fig.1.1 de droite) et atteint la valeur limite à zéro degré kelvin de  $E_g(0) = 2\Delta(0) = 3,528k_B T_c$  ( $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $\Delta$  est le gap d'une seule des particule de la paire (quasi-particule), le facteur numérique peut augmenter lorsque le couplage électron-phonon devient fort).

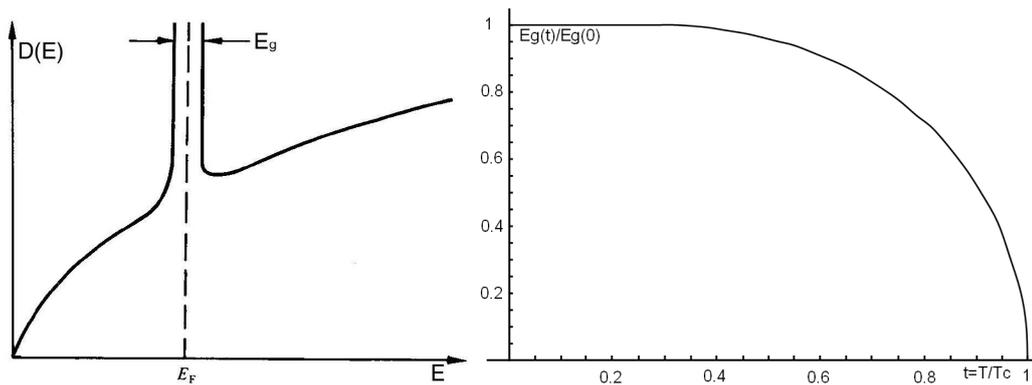


FIG. 1.1 – A gauche : Densité d'états  $D(E)$  d'un métal dans l'état supraconducteur.  $E_F$  représente le niveau de Fermi de l'état normal. A droite : Dépendance en température du gap d'énergie dans la théorie BCS [16].

### 1.1.1 Les longueurs caractéristiques

La théorie BCS est très utile comme illustrée ici pour comprendre le phénomène de formation des paires de Cooper. Mais, la théorie de Ginzburg-Landau (GL) s'avère plus commode en pratique (car moins complexe) pour expliquer le comportement des supraconducteurs mésoscopiques présentant une fonction d'onde inhomogène, comme c'est le cas pour un nanofil en présence d'un champ magnétique ou d'un fort courant. Elle conceptualise la transition supraconductrice dans le cadre de la théorie générale des transitions de phase du second ordre établi antérieurement par

	Al	Sn	Pb	Nb
$T_c$ [K]	1,26	3,75	7,2	9,25
$\lambda_{L0}$ [nm]	16	34	37	39
$\xi_0$ [nm]	1600	230	83	38
$\Delta_0$ [meV]	0,192	0,575	1,365	1,6
$H_{c0}^{massif}$ [gauss]	99	309	803	1980

TAB. 1.1 – Valeurs des principales grandeurs caractérisants la supraconductivité pour différents matériaux : température critique  $T_c$ , longueur de pénétration de London  $\lambda_{L0}$ , longueur de cohérence  $\xi_0$ , gap  $\Delta_0$  et champ critique massif  $H_{c0}^{massif}$ . L'indice 0 signifie à 0 degré K.

L. Landau. L'état supraconducteur est défini par un condensat ordonné de porteurs supraconducteurs auquel est associé un paramètre d'ordre macroscopique  $\Psi(\vec{r})$  (*cf.* Annexe A). Bien que cette approche fût originalement adoptée pour des températures proches de  $T_c$ , dans un caractère local, elle permet de décrire de manière qualitative et parfois quantitative les phénomènes observés sur une large gamme de températures. Gorkov [17] a démontré que l'abord phénoménologique de GL équivaut à la théorie microscopique BCS proche de  $T_c$ . Les températures très basses utilisées lors de nos mesure et leur caractère très local, nous ont poussé à confronter la majorité des propriétés mesurées sur nos nanofils supraconducteurs à la théorie microscopique. Ces deux théories mettent en exergue deux longueurs caractérisant la physique de la supraconductivité :

**La longueur de cohérence**,  $\xi(T)$ , représentant la taille maximale d'une paire de Cooper ou encore l'échelle sur laquelle varie la fonction d'onde supraconductrice. La longueur de cohérence BCS est définie à 0 K tel que :  $\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta(0)}$ , avec  $v_F$  la vitesse de Fermi et  $\Delta(0)$  le gap à 0 K.

**La longueur de pénétration**,  $\lambda(T)$ , qui est l'échelle sur laquelle varient le courant et le champ magnétique. La longueur de pénétration de London est définie à 0 K tel que :  $\lambda_L(0) = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n e^2}}$ , avec  $n$  la densité totale d'électrons de conduction et  $m$  leur masse.

La théorie comprend de nombreuses dépendances en température possibles pour ces deux longueurs caractéristiques, mais toutes divergent en  $(T_c - T)^{-1/2}$  aux abords de la température critique et varient peu loin en dessous de celle-ci. Cette divergence relate l'affaiblissement de l'interaction d'appariement face à l'agitation thermique, et conduit à la transition de l'état supraconducteur vers l'état normal. Des fils même assez gros (quelque  $\mu\text{m}$  de diamètre) peuvent donc être dans le régime 1D, lorsqu'ils sont à une température très proche de  $T_c$ . Le tableau 1.1 rassemble les principales grandeurs caractérisant la supraconductivité de différents matériaux.

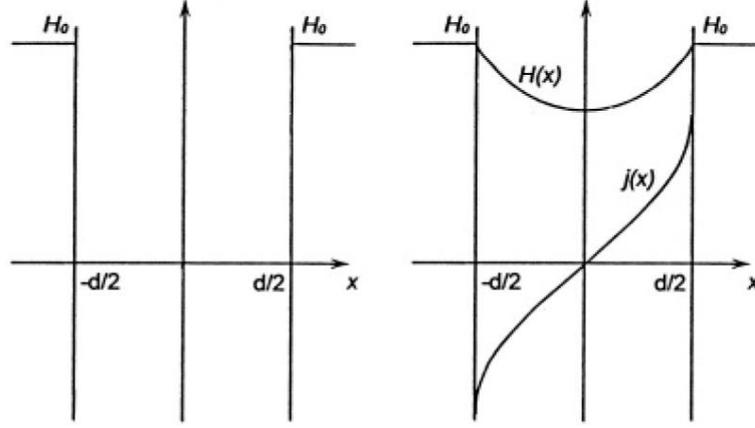


FIG. 1.2 – Effet Meissner pour un supraconducteur massif avec  $d \gg \lambda$  (gauche) et pour un supraconducteur mésoscopique avec  $d \sim \lambda$  (droite).

### 1.1.2 L'effet Meissner

Meissner [9] mit en évidence le fait que les matériaux supraconducteurs expulsent le champ magnétique externe ( $\vec{H}_0$ ) auquel ils sont soumis. L'induction magnétique est donnée par  $\vec{B} = \mu_0(\vec{H}_0 + \vec{M})$  avec  $\mu_0$  la permittivité du vide et  $\vec{M}$  l'aimantation. Cette induction magnétique est donc nulle à l'intérieur d'un supraconducteur massif puisque l'aimantation induite  $\vec{M}$  est l'opposé du champ (diamagnétisme parfait). L'origine de cet effet Meissner est dûe aux courants induits par le champ magnétique extérieur qui circulent à la surface du supraconducteur et ce, sur une épaisseur caractérisée par la longueur de pénétration de London  $\lambda$ . Une illustration de cet effet Meissner pour un matériau massif est donnée à la figure 1.2. Etant donné que le champ magnétique externe décroît sur une distance finie à partir de la surface, il s'avère dans le cas de supraconducteurs mésoscopiques ayants une dimension comparable à  $\lambda$  que l'effet Meissner y est fortement incomplet (figure 1.2).

Dans le cas macroscopique, on distingue deux types de supraconducteurs. Ceux qui ont un rapport  $\kappa = \lambda/\xi < 1/\sqrt{2}$  sont appelés type I. Ils expulsent le champ magnétique jusqu'à ce que l'énergie magnétique correspondante donnée par

$$- \int_0^{H_0} \mu_0 \mathcal{M} dH \quad (1.1)$$

soit supérieure au gain  $g_n - g_s$  d'énergie libre de l'état supraconducteur par rapport à l'état normal (*cf.* Annexe A),  $\mathcal{M}$  est le moment magnétique induit. Cela se produit donc au champ critique thermodynamique  $H_c$  donné par  $\frac{1}{2}\mu_0 H_c^2 = g_n - g_s$ . Lorsque le champ magnétique externe dépasse cette valeur (tableau 1.1), ils retournent à l'état normal par une transition de premier ordre. Par contre, lorsque  $\kappa > 1/\sqrt{2}$ ,

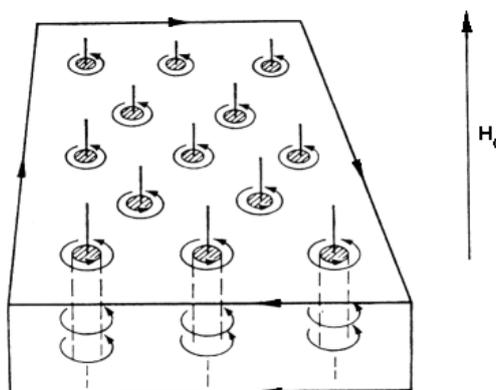


FIG. 1.3 – Pénétration d'un supraconducteur par des vortex de flux magnétique. Le champ magnétique externe pointe ici vers le haut, le courant d'écrantage circule alors sur le bord du carré dans le sens horlogique pour réduire le champ extérieur (effet Meissner). Les vortex sont par contre entourés de courant circulant dans le sens trigonométrique pour produire l'induction magnétique piégée au niveau des vortex.

les interfaces normales/supraconductrice deviennent favorables sur le plan énergétique et l'on parle alors de supraconducteurs massifs de type II. En effet, il existe alors deux champs magnétiques,  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$  tels que  $H_c = \sqrt{H_{c1}H_{c2}}$ . Lorsque  $H_{c1}$  est atteint, ces supraconducteurs se laissent pénétrer par des lignes de flux magnétique appelés vortex (fig. 1.3) et ils subissent alors une transition de second ordre (continue) jusqu'au retour à l'état normal à  $H_{c2}$ . Ces vortex sont donc des tubes de flux, parallèles au champ extérieur, caractérisés par un coeur normal dont la taille est donnée par  $\xi$  et autour duquel circulent des courants supraconducteurs (sur une distance donnée par  $\lambda$ ). Chaque vortex renferme l'équivalent d'un quantum de flux  $\Phi_0 = h/2e = 2,07 \cdot 10^{-15} \text{Wb} = 2,07 \cdot 10^{-7} \text{gauss. cm}^2$  où  $h$  est la constante de Planck et  $e$  la charge de l'électron. Lorsqu'ils ne sont pas piégés par des défauts, ils s'arrangent sous la forme d'un réseau qui est triangulaire pour les matériaux massifs (et de plus en plus dense à mesure que le champ externe augmente). Cet arrangement des vortex peut cependant différer pour les structures mésoscopiques, car outre la taille qui limite leur nombre, les frontières tendent à imposer leur géométrie (l'énergie de surface ne peut alors plus être négligée [19]).

Les supraconducteurs étant caractérisés par une fonction d'onde macroscopique  $\Psi$  à valeur complexe ( $\Psi = |\Psi|e^{i\varphi}$ ) dont l'amplitude est proportionnelle à la densité de paires de Cooper et la phase contient notamment l'information topologique de la structure des vortex. Mathématiquement, un vortex est donc une singularité de phase qui se traduit par une annulation de l'amplitude de la fonction d'onde en son centre.

Les propriétés des supraconducteurs mésoscopiques peuvent différer fortement par rapport aux matériaux massifs. D'une part, la distinction type I ou II perd son sens car  $\lambda$  et  $\xi$  sont limités par la taille de l'échantillon. Il n'existe alors plus de frontière simple  $\kappa = 1/\sqrt{2}$  distinguant les supraconducteurs qui peuvent contenir des vortex et les autres. En effet, les facteurs géométriques déterminent également s'il existe suffisamment de place pour accueillir un vortex. Par contre, on fait toujours la distinction entre les transitions de 1<sup>er</sup> ou de 2<sup>me</sup>, ordre entre les différents états supraconducteurs ou entre un état supraconducteur et l'état normal [20]. D'autre part, comme nous l'avons déjà vu à la figure 1.2, l'effet Meissner peut y être fortement incomplet. L'aimantation dans l'équation (1.1) est par conséquent moins négative, ce qui augmente le champ magnétique critique  $H_c$ , de plus il faut tenir compte du facteur démagnétisant. En effet, le champ magnétique à l'intérieur d'un échantillon est en réalité donné par  $H = H_0 + H_d$  où  $H_d$  est le champ démagnétisant donné par  $H_d = -NM$  où  $N$  est le facteur démagnétisant qui dépend de la forme de l'échantillon ( $0 < N < 1$ ). Pour un échantillon long et mince parallèle à  $H_0$ ,  $N \approx 0$ , alors que pour un échantillon plat perpendiculaire à  $H_0$ , l'effet démagnétisant peut être très important et accroître fortement le champ magnétique interne. En effet, dans le cas des supraconducteurs,  $M$  est négatif donc  $H_d$  est positif, ce qui signifie que le champ démagnétisant augmente en réalité le champ magnétique à l'intérieur de l'échantillon. Dans le cas de nos nanofils, nous avons négligé le champ démagnétisant.

## 1.2 Influence de la taille et du désordre

Comme nous venons de le voir, la taille d'un échantillon peut modifier fortement le comportement supraconducteur de celui-ci. Dès 1959, Anderson [21] remarqua que la supraconductivité n'était plus possible dans des grains nanométriques (avec un nombre d'électrons  $\sim 10^3$ ) dès lors que la séparation des niveaux d'énergie devenait comparable à la valeur du gap. Dans le cas de nos nanofils, nous sommes bien loin d'atteindre une telle limite mais d'autres causes, tel que le désordre ou les fluctuations du paramètre d'ordre sont capables d'affaiblir, voire de détruire la supraconductivité. Mais avant d'aborder ces effets, notons qu'il y a aussi des cas où la taille réduite d'un matériau peut conduire à une augmentation de ses propriétés supraconductrices et notamment augmenter son  $T_c$ .

### 1.2.1 Effet de taille

Pour l'aluminium, le  $T_c$  massif vaut 1,2 K. Mais dans le cas de films minces, à mesure que l'épaisseur  $e$  diminue, le  $T_c$  augmente pour atteindre entre deux à quatre fois sa valeur massive aux environs de  $e = 3$  nm (à partir de cette épaisseur, si celle-ci est encore réduite, la  $T_c$  chute à cause du désordre) [22, 23]. Pour comprendre

ce phénomène, revenons à la formulation de la température critique par la théorie microscopique BCS [14] :

$$k_B T_c = 1,13 \hbar w_D \exp\left(\frac{-1}{N_0 V}\right) \quad (1.2)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $w_D$  la fréquence de Debye de vibration du réseau atomique,  $N_0$  la densité d'électrons au niveau de Fermi et  $V$  le potentiel responsable de la formation des paires de Cooper (et qui est approximé identique pour tous les électrons). Ce potentiel est la différence entre l'interaction effective  $\lambda^{ph}$  entre électrons (mediatée par les phonons) et la répulsion coulombienne  $\mu^*$ , deux grandeurs qui sont du même ordre de grandeur. Un matériau n'est donc supraconducteur que si :

$$V = \lambda^{ph} - \mu^* > 0$$

A travers ces deux équations, on remarque donc que la température critique des supraconducteurs conventionnels massifs est gouverné par les quatre paramètres :  $N_0$ ,  $\mu^*$ ,  $w_D$  et  $\lambda^{ph}$ . La modification du  $T_c$  dans le cas de films minces d'aluminium que nous avons évoqué plus haut s'explique alors par une influence de la taille de l'échantillon sur  $\lambda^{ph}$  mais un effet significatif n'est généralement constaté que pour des dimensions  $\leq 10$  nm. Une augmentation du  $T_c$  n'est généralement constatée que pour des matériaux 2D possédants un faible  $\lambda^{ph}$ . Pour des matériaux où le couplage électron-phonon est déjà très fort comme le plomb, quasiment aucun effet sur la  $T_c$  n'est observé lorsque sa taille est fortement réduite et pour le Nb c'est même plutôt une diminution de  $T_c$  qui est constatée.

Dans le cas de nanofils monocristallins (ou polycristallins, avec des grains fortement couplés) de petit diamètre (typiquement  $\leq 20$  nm), Shanenko *et al.* [24] ont montrés très récemment que l'augmentation de  $T_c$  observée dans des fils d'étain ( $< 40$  nm) [25] où d'Aluminium (10 nm) [26] résultait de la quantification des électrons dans la direction transverse. A condition que le libre parcours moyen électronique  $\ell$  soit au moins de la taille du diamètre du fil.

En présence d'un confinement 1D, la bande d'état électronique se divise en une série de sous-bandes. Lorsque l'on augmente (réduit) le diamètre du nanofil, alors on peut faire bouger ces sous-bandes vers une énergie plus faible (forte). Ainsi, à chaque fois que le bas d'une sous-bande entre dans la "fenêtre" de Debye  $[\mu - \hbar w_D, \mu + \hbar w_D]$ , la densité électronique  $N_0$  augmente (et donc  $T_c$ , d'après (1.2)). Cela résulte en une séquence de pics dans la densité d'états en fonction du diamètre, appelé "résonance de forme". A noter que l'effet de la surface sur  $\lambda^{ph}$  (comme on l'a vu pour les couches minces) est aussi présent, mais sa contribution est bien moins élevée (un ordre de grandeur) que celle de la résonance de forme. Il serait donc possible d'augmenter la  $T_c$  d'un nanofil supraconducteur en réduisant très fortement son diamètre et à condition de rester dans la limite propre.

### 1.2.2 Influence du désordre

Parmis les longueurs caractérisant les propriétés de transport, la longueur d'onde de Fermi  $\lambda_F$  est la plus faible. Elle varie de quelques Å dans un métal à quelques centaines d'Å dans une hétérostructure semiconductrice. Ensuite interviennent les différents processus de diffusion électronique auxquels on associe des longueurs caractéristiques. Il y a d'une part les processus élastiques (essentiellement les collisions électrons-impuretés) de longueur caractéristique  $\ell$ , qui conservent la cohérence de phase électronique : elle est de l'ordre de la dizaine de nanomètres, dans les métaux et atteint quelques microns dans les semiconducteurs. D'autre part il y a les collisions inélastiques (chocs avec les phonons, interactions électron-électron, spin flip) qui sont responsables de la perte de cohérence de phase des électrons : on note  $L_\varphi$  cette longueur caractéristique.

La comparaison entre la longueur de cohérence de phase électronique  $L_\varphi$  et  $\lambda_F$ , caractérise la force du désordre du système étudié. Cette comparaison est d'autant plus importante qu'elle permet de définir les limites du transport classique pour lequel l'aspect ondulatoire de l'électron est négligé. Lorsque l'on veut traiter l'influence du désordre sur la supraconductivité, trois échelles d'énergies sont à considérer :  $\hbar/\tau$  (où  $\tau$  est le temps de diffusion élastique),  $k_B T_c$  et l'énergie de Fermi  $E_F$ . On distingue alors deux limites :

$$\text{limite propre} : \quad \frac{\hbar}{\tau} \ll k_B T_c \ll E_F$$

$$\text{limite sale} : \quad k_B T_c \ll \frac{\hbar}{\tau} \ll E_F$$

Lorsque  $\hbar/\tau \sim k_B T_c$ , le théorème d'Anderson s'applique. Ce théorème stipule que l'on peut toujours former un condensat à partir des paires d'électrons se trouvant dans le potentiel créé par le désordre, et sous les hypothèses que  $N_0$  et  $V$  ne sont pas affectés par les impuretés ni les défauts, et que l'invariance sous renversement du temps est conservée. La conséquence du théorème d'Anderson est que  $T_c$  reste inchangé. Bien entendu, en présence d'impuretés magnétiques, il n'y a plus invariance sous renversement du temps et  $T_c$  chute rapidement vers 0 presque proportionnellement aux nombres d'impuretés [27]. En présence d'un fort désordre ( $\frac{\hbar}{\tau E_F} \sim 1$ ), le théorème d'Anderson n'est plus applicable. Expérimentalement, cette importance du désordre dans les propriétés de transport se manifeste par un changement de signe de la dérivée de la résistivité par rapport à la température  $\frac{\partial \rho}{\partial T}$ . Ce changement de signe est la signature d'un caractère isolant. Etant donné que  $w_D$  et  $\lambda^{ph}$  sont globalement insensibles à ce fort désordre, c'est majoritairement via  $N_0$  et  $\mu^*$  que celui-ci agit sur  $T_c$ .

Comme nous pouvons le voir à la figure 1.4, une bonne façon de paramétrer le désordre dans le cas des films est de rapporter  $R_\square$  (défini comme étant la résistance

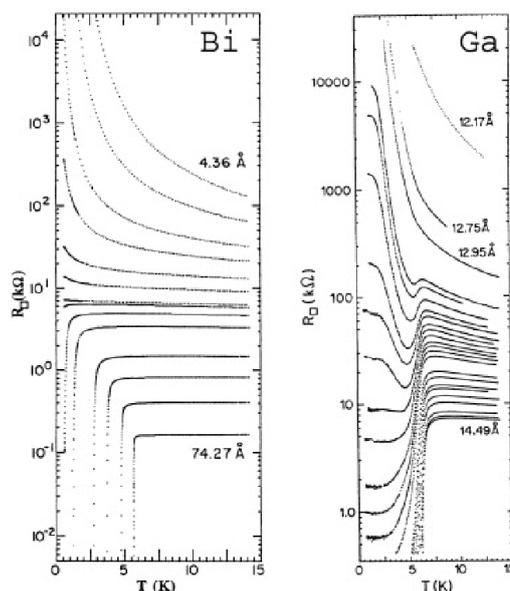


FIG. 1.4 – Résistance par carré en fonction de la température pour des films de Bi (gauche) et de Ga (droite) de différentes épaisseurs. D’après Finkelstein [28].

par carré, du film) au quantum de résistance  $R_q = \frac{h}{4e^2} \sim 6,5k\Omega$  vu que  $\frac{R_\square}{R_q} = \frac{4e^2}{h} \cdot \frac{1}{2N_0De^2} = \frac{\hbar}{\tau E_F}$  où  $D$  est le coefficient de diffusion. Cependant, une augmentation du désordre, (allant de pair ici avec une diminution de l’épaisseur), semble avoir un effet fort différent sur les films de Bi (de morphologie homogène) et sur les films de Ga (de morphologie granulaire). Etant donné que le paramètre d’ordre supraconducteur  $\Psi$  possède une amplitude  $|\Psi|$  et une phase  $\varphi$ , il peut être affaibli de deux manières différentes [28, 29] : soit une suppression de  $|\Psi|$  et donc du gap  $\Delta$  conduisant à une diminution de  $T_c$  jusqu’à une température nulle (figure 1.4 de gauche : transition Supra-Isolant S-I), soit une perte de cohérence de phase avec peu d’effet sur  $T_c$  et présence d’un état métallique avant l’état isolant [30] (figure 1.4 de droite : transition Supra-Métal-Isolant S-M-I). Remarquons que dans le premier cas, l’état isolant consiste en des électrons faiblement localisés mais non appariés, alors que dans le second, l’état isolant est toujours composé de paires de Cooper mais localisées et ne présentant plus de cohérence de phase globale.

### 1.2.3 Impact de la morphologie dans le cas de fil unidimensionnel

Le rôle crucial de la morphologie sur la transition S-I est maintenant bien connu dans les systèmes à deux dimensions [28, 29, 31]. Pour les films uniformes, une réduction de leurs épaisseurs conduit à une diminution de leur  $T_c$ , mais la transition

supraconductrice reste étroite, une transition S-I s'opère lorsque  $R_{\square}$  atteint une valeur proche de  $R_q$ . Les films non homogènes (granulaires) quant à eux, résultent d'un mélange entre les régimes supraconducteurs et isolants, ce qui donne une large transition résistive pour les plus faibles épaisseurs [29, 31].

La physique des nanofils supraconducteur est plus compliquée, car la phase supraconductrice ( $\varphi$ ) peut varier le long du fil (*cf.* paragraphe 1.3). Diverses études ont montré qu'il existait aussi une transition de phase S-I dans les supraconducteurs 1D [32, 33], lorsque la résistance normale du fil  $R_N > R_q$ . Toutefois d'autres études [34, 35] ont montré que contrairement à la transition S-I, le paramètre gouvernant la disparition de la supraconductivité était la résistance par unité de longueur  $R_N/L$  ou autrement dit la section du fil  $S$ . La supraconductivité disparaît alors graduellement en fonction de la réduction de  $S$ , principalement dû à un accroissement des fluctuations du paramètre d'ordre, par le biais de "quantum phase-slips" QPS (*cf.* paragraphe 1.3). L'existence et l'origine de la transition S-I dans les systèmes 1D restent donc des problèmes ouverts.

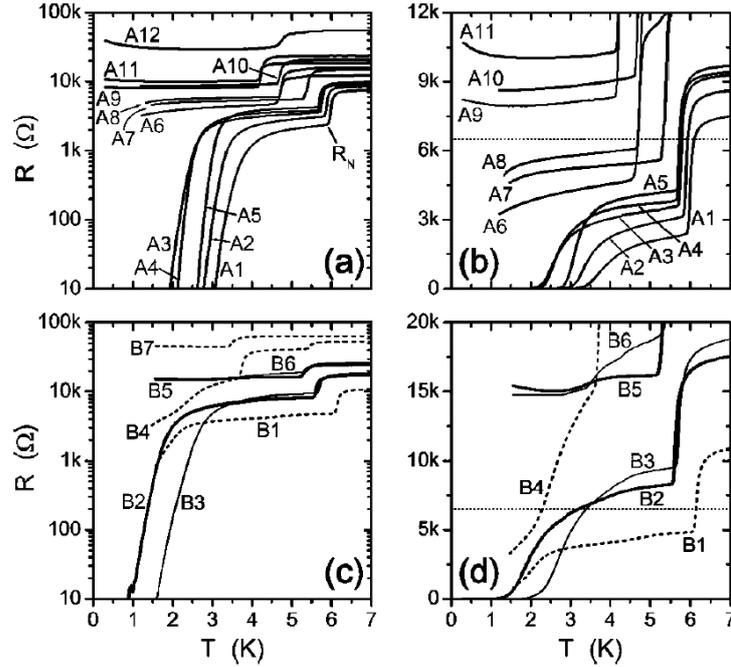


FIG. 1.5 – Résistance en fonction de la température de nanofils de MoGe ( $\sim 10$  à  $20$  nm de diamètre) homogènes (a) et (b), et inhomogènes (c) et (d) d'après Bollinger *et al.* [36]. (a) et (c) Correspondent respectivement à (b) et (d) mais en échelle *log*. La ligne horizontale hachurée indique la valeur du quantum de résistance  $R_q$ . Le premier saut dans toutes les courbes est dû à la transition supraconductrice des contacts.

De récentes études sur l'effet de la morphologie de nanofils sur l'occurrence de la transition S-I (fig. 1.5), montrent une différence notable entre les fils homogènes ou inhomogènes. Des nanofils homogènes de  $Mo_{0,79}Ge_{0,21}$  amorphes sont évaporés sur des nanotubes de carbone (de longueur  $\sim 100$  nm et de diamètre  $\sim 10$  à  $20$  nm). Ils montrent assez clairement un transition S-I lorsque leur résistance normale  $R_N$  est  $\geq R_q$  (fig.1.5 (b)). Un dépôt de Si de 2 nm en surface permet de les rendre inhomogènes, leurs comportements sont alors modifiés. La transition S-I lorsque  $R_N \approx R_q$  n'est plus vérifiée, ils semblent exhiber un mélange entre l'état supraconducteur et l'état isolant (fig.1.5 (d)). On peut comprendre ce résultat, si l'on considère que les fils inhomogènes sont constitués de multiples segments indépendants connectés en série. Chaque segment possédant sa propre résistance  $R_{Ni}$  et exhibant un comportement supraconducteur ou isolant selon que  $R_{Ni} < R_q$  ou  $R_{Ni} > R_q$ , les fils homogènes sont eux constitués d'un seul segment. Le régime isolant étant dû à une diminution de  $T_c$  jusqu'à une température nulle [37] ou à une prolifération des QPS [38]. Il semble donc que  $R_N$  soit le paramètre dominant l'occurrence de la transition S-I, mais au vue de la faible échelle de longueurs sur laquelle a été effectuée cette étude, la possibilité que ce soit la section n'est pas à exclure. En revanche nous voyons que la maîtrise de la morphologie est vitale. Des nanofils polycrystallins homogènes tels que les nôtres sont donc de bons candidats pour étudier la suppression de la supraconductivité dans les structures 1D.

### 1.3 Fluctuations du paramètre d'ordre

Un supraconducteur dans son état de plus basse énergie, en présence d'énergie thermique  $\sim k_B T$ , a une probabilité finie de fluctuer dans un autre état de basse énergie. Les effets des fluctuations thermodynamiques sur le courant électrique dans les supraconducteurs massifs sont très difficiles à observer, car cela se produit sur une gamme de température très restreinte autour de la température critique,  $|T_c - T|/T_c < 10^{-12}$  [39]<sup>1</sup>. Ce domaine de températures peut être élargi en diminuant le volume de fluctuation (fig.1.6), et même devenir assez large dans les supraconducteurs unidimensionnels. Dans le régime 1D, le volume minimal susceptible de fluctuer est réduit mais aussi et surtout le courant de mesure n'est plus court-circuité par des zones non fluctuantes, et par conséquent la résistance reflète vraiment ces fluctuations.

D'après la relation Josephson,

$$\frac{d(\Delta\varphi)}{dt} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (1.3)$$

un potentiel aux bornes d'un supraconducteur (donc une résistance), implique une

---

<sup>1</sup>Il est alors très difficile de garder la température stable.

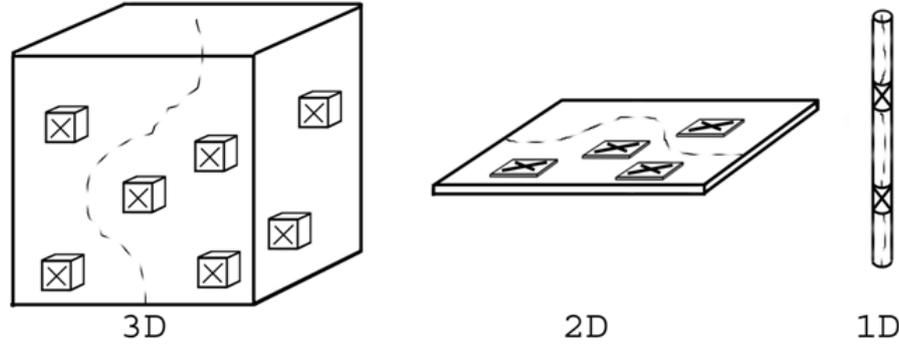


FIG. 1.6 – Schéma illustrant la géométrie 3D, 2D et 1D avec, indiquées par des croix, des zones de volume minimal (respectivement  $\xi^3$ ,  $\xi^2$  · épaisseur du film et  $\xi$  · section du fil) sujettes au phénomène de fluctuation [40]. Seule la géométrie 1D présente l'avantage, pour l'étude de ces fluctuations, que le courant de mesure n'est pas court-circuité par des zones supraconductrices adjacentes.

augmentation au cours du temps de la différence de phase  $\Delta\varphi$  entre ses deux extrémités. Cette constatation entraînerait un rapide retour à l'état normal et donc l'impossibilité d'observer une telle résistance dans l'état supraconducteur s'il n'existait pas un mécanisme permettant une réduction de cette phase. En effet, comme nous pouvons le voir à la figure 1.7 de gauche, la théorie de GL prédit différentes solutions pour la fonction d'onde d'un supraconducteur unidimensionnel  $\Psi_k = f_k e^{ikx}$  correspondant à différents  $\Delta\varphi$  et donc différents courants puisque  $I \propto \Delta\varphi$  (voire Eq. A.9 (Annexe A), lorsque  $\vec{A} = \vec{0}$ ). L'énergie libre correspondante a la forme d'un multi-puits de potentiel, dont les hauteurs de barrière s'amenuisent pour finalement s'annuler au courant critique. Un état non résistif correspondrait à une "particule" représentant l'état du système qui serait piégé dans un des minima métastables de ce multi-puits de potentiel. Par contre, un état résistif est associé au mouvement de cette particule dans ce multi-puits, avec une tension proportionnelle à la vitesse de cette particule.

Donc lorsque nous appliquons un courant de mesure (faible par rapport au courant critique) pour sonder la résistance du nanofil supraconducteur, nous nous trouvons initialement avec un  $\Delta\varphi$  donné, c'est à dire avec un "enroulement" donné de  $\Psi$  (dans une représentation de la partie réelle et imaginaire de  $\Psi$  en fonction de la longueur du fil comme à la figure 1.7 de droite). Les fluctuations appelées "phase-slips" et consistants [43] en l'annulation pendant un très court instant à un endroit (quelconque et variable) du fil de l'amplitude de la fonction d'onde  $|\Psi|$  accompagnée d'une diminution de  $2\pi$  de la phase (et donc la perte d'une boucle de l'enroulement) sont justement ce phénomène qui permet de contrebalancer l'augmentation de  $\Delta\varphi$  imposée par (1.3). Il est donc possible qu'un supraconducteur 1D se maintienne dans un état résistif. Par analogie avec les vortex de flux, un phase-slip peut aussi être

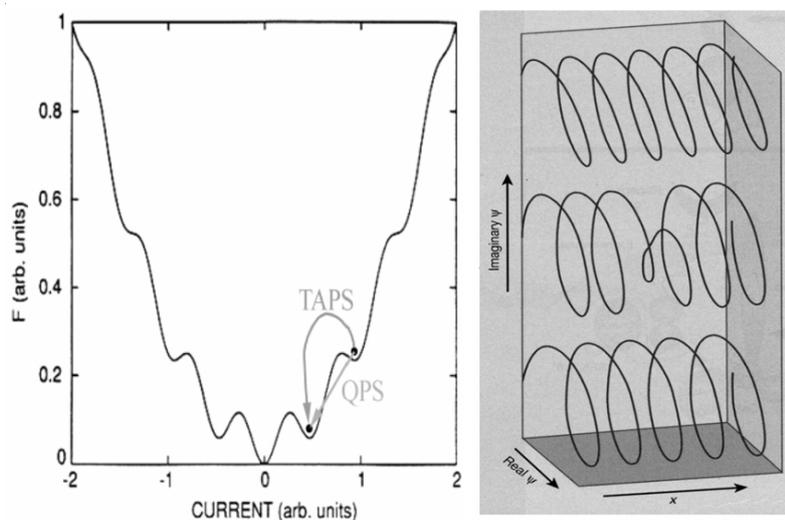


FIG. 1.7 – A gauche : Energie libre de Ginzburg-Landau en fonction du courant pour un supraconducteur unidimensionnel, d’après Giordano [41]. Le processus d’un phase slip activé thermiquement (TAPS) ou de nature quantique (QPS) y est illustré. A droite : illustration du processus de phase-slip durant lequel la phase du paramètre d’ordre est réduite de  $2\pi$ , d’après Schön [42]. La situation avant, pendant et après le phase-slip est illustrée de haut en bas.

vu comme un vortex c’est-à-dire une singularité de  $2\pi$  dans la phase de la fonction d’onde mais cette fois dans un espace 2D dont les dimensions sont la longueur du fil et le temps. Signalons que les fluctuations ne sont pas propres aux supraconducteurs conventionnels. En effet, elles sont également très importantes dans les supraconducteurs à haute  $T_c$  (vu leur faible  $\xi$ ) [44]. Et plus généralement, l’observation de ces fluctuations apporte une connaissance sur le mécanisme de décohérence des systèmes quantiques dû à l’interaction avec leur environnement, c’est pourquoi elles suscitent toujours beaucoup d’intérêt, tant sur le plan théorique qu’expérimental.

### 1.3.1 Phase-slips activés thermiquement

Les phase-slips peuvent être activés thermiquement (Thermally Activated Phase-Slips ou TAPS) comme décrit par le modèle de Langer, Ambegaokar, MacCumber et Halperin (LAMH) [45, 46]. La tension  $V$  aux bornes du supraconducteur est donnée par :

$$V = \frac{\hbar\Omega}{e} e^{-\Delta F/k_B T} \sinh \frac{hI}{4ek_B T}$$

dans la limite des faibles courants ( $I \leq I_0$ , avec  $I_0 = \frac{4ek_B T}{h} = 0.013\mu A/K$ ; le courant de mesure utilisé lors de nos mesures  $\sim 10$  nA est inférieur à  $I_0$ ), le sinus hyperbolique peut être remplacé par son argument. En appliquant la loi d’Ohm, on

obtient alors la résistance juste en dessous de  $T_c$  :

$$R_{LAMH} = \frac{\pi \hbar^2 \Omega_{LAMH}}{2e^2 k_B T} e^{-\Delta F/k_B T} \quad (1.4)$$

avec

$$\Delta F = \frac{8\sqrt{2}}{3} \left( \frac{H_c^2}{8\pi} \right) S \xi \quad (1.5)$$

la hauteur de la barrière d'énergie à franchir ( $H_c$  est le champ critique,  $S$  la section du fil) et

$$\Omega_{LAMH} = \frac{L}{\xi} \sqrt{\frac{\Delta F}{k_B T}} \cdot \frac{1}{\tau_{GL}}$$

est la fréquence d'essai pour franchir cette barrière (avec  $\tau_{GL} = \pi \hbar / 8k_B (T_c - T) \sim 10^{-12} s$ , le temps de relaxation caractéristique dans le théorie de GL dépendante du temps et  $L$  la longueur du fil).

Ce modèle de LAMH a été vérifié par l'expérience dans le cas de whiskers d'étain monocristallins (diamètre  $\sim 0.5 \mu m$ ) où la résistance est bien non nulle juste en dessous de  $T_c$  et elle y chute de 6 ordres de grandeur sur quelques mK avant de devenir non mesurable (fig. 1.8 de gauche)[47, 48].

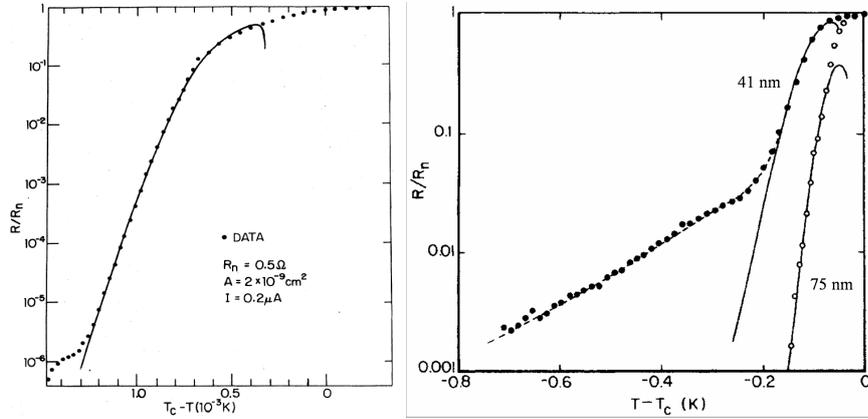


FIG. 1.8 – A gauche : Résistance normalisée en fonction de la température ( $T_c - T$ ) pour un whisker d'étain de diamètre  $\sim 0.5 \mu m$ , d'après Newbower *et al.* [48]. La bosse dans le bas de la courbe est due à des problèmes de contacts. Les points correspondent aux mesures expérimentales et les courbes pleines aux fits théorique du modèle LAMH. A droite : Résistance normalisée en fonction de la température ( $T - T_c$ ) pour des fils d'indium de différents diamètres, d'après Giordano [50]. La courbe en pointillés est le fit théorique lorsque l'on prend en compte les TAPS et les QPS.

### 1.3.2 Phase-slips activés quantiquement

Le parfait accord entre les données expérimentales de whiskers d'étain et la théorie LAMH a permis de confirmer que la résistance dans les fils supraconducteurs (en dessous de  $T_c$ ) résultait de TAPS. Mais l'avancée des techniques de lithographie, permettant la fabrication de fils de plus petit diamètre, ont permis de mettre en avant de fortes déviations par rapport à ce modèle [49, 50].

Pour expliquer celles-ci, Giordano avait suggéré qu'en plus des TAPS, des phase-slips pouvaient aussi se produire par effet quantique (Quantum Phase Slips ou QPS) en passant à travers la barrière d'énergie  $\Delta F$  [50]. Ce phénomène est alors beaucoup moins dépendant de la température et une résistance mesurable doit subsister même loin en dessous de  $T_c$  (fig. 1.8 de droite). Ces quantum phase slips seraient alors l'analogie en 1D de l'effet tunnel macroscopique (MQT<sup>2</sup>) clairement démontré dans les jonctions Josephson [51]. Son modèle phénoménologique de la résistance dû au QPS ( $R_{MQT}$ ) prend alors la forme de (1.4), où l'énergie  $k_B T$  est remplacée par  $\hbar/\tau_{GL}$ , ce qui donne :

$$R_{MQT} = B \frac{\pi \hbar^2 \Omega_{MQT}}{2e^2 (\hbar/\tau_{GL})} e^{-a \Delta F (\tau_{GL}/\hbar)} \quad (1.6)$$

avec

$$\Omega_{MQT} = \frac{L}{\xi} \sqrt{\left[ \frac{\Delta F}{(\hbar/\tau_{GL})} \right]} \cdot \frac{1}{\tau_{GL}},$$

a et B sont des facteurs numériques possibles de l'ordre de l'unité. La résistance totale du fil supraconducteur est alors  $R_{LAMH} + R_{MQT}$ . Cependant, le caractère granulaire des fils utilisés par Giordano et l'absence de QPS, observé dans certains fils homogènes de plomb [49] de diamètre semblable, a fait naître une controverse sur l'existence des QPS.

Suite à cela, de multiples études tant théoriques [38, 52, 53, 54] qu'expérimentales [25, 26, 32, 35, 55] ont été menées sur l'existence des QPS. Selon les dernières estimations théoriques [38], un diamètre inférieur à  $\sim 10$  nm serait nécessaire pour observer des quantum phase slips dans un nanofil, comme ce fut le cas récemment pour des nanofils de  $Mo_{0,79}Ge_{0,21}$  (de 5 à 10 nm de diamètre) évaporés sur des nanotubes de carbone [32, 35] et pour des nanofils d'aluminium (de 5 à 9 nm de diamètre) déposés sur des "ridges" d'InP [55]. Néanmoins, une résistance notable loin en dessous de  $T_c$  est parfois observée dans des nanofils de quelques dizaines de nanomètres de diamètre [25, 26], mais l'attribution de celle-ci aux QPS n'est pas encore complètement élucidée.

---

<sup>2</sup>macroscopic quantum tunneling

## 1.4 Supraconductivité hors équilibre

Nous allons voir ici comment est traité l'état supraconducteur, lorsque sa population électronique est amenée de l'équilibre thermique vers un état d'équilibre dynamique, ou plus généralement dans un régime dépendant du temps. Un équilibre dynamique est instauré lorsqu'une source perturbative est contrebalancée entre relaxation et diffusion, établissant ainsi un état stable différent de l'équilibre thermique. Des exemples typiques sont, la conversion d'un courant normal en supercourant à une interface normal-supraconducteur (N-S) [56], la stimulation (affaiblissement) de la supraconductivité par des perturbations telles que, l'irradiation micro-onde qui "refroidit" ("réchauffe") les électrons [57], où l'augmentation de  $T_c$  par extraction de quasi-particule [58]. Dans le régime hors équilibre dépendant du temps, plus complexe, l'amplitude et la phase du paramètre d'ordre  $\Psi \sim |\Delta(\vec{r})| e^{i\varphi(r)}$  varient dans le temps et dans l'espace.

### 1.4.1 Quasi-particules hors équilibre

Dans un supraconducteur, le niveau de Fermi représente l'énergie des paires de Cooper ( $k \uparrow, -k \downarrow$ ) qui sont dans leurs états fondamentaux. On peut alors atteindre les niveaux excités en fournissant une énergie supérieure ou égale au gap ( $\Delta$ ), ainsi on brise les paires en formant des quasi-particules d'énergie  $E_k$ , avec :

$$E_k = \sqrt{\Delta^2 + \xi_k^2},$$

où  $\xi_k$  est l'énergie d'un seul électron dans l'état  $k$  (relatif à l'énergie de Fermi) du métal normal. A l'équilibre thermique (fig. 1.9 (a)), ces états de quasi-particules ont une probabilité d'occupation, donnée par la fonction de Fermi  $f_0(E_k/k_B T) = [1 + e^{E_k/k_B T}]^{-1}$ , ce qui n'est pas le cas dans le régime hors équilibre qui nous intéresse ici.

Nous noterons que la nature des quasi-particules varie continûment entre un caractère électron (de charge effective  $q_k = (u_k^2 - v_k^2) = \xi_k/E_k \approx 1$ ) ou trou ( $q_k \approx -1$ ). Cette charge fractionnaire vient du fait que dans la théorie BCS, une quasi-particule est une combinaison linéaire des opérateurs de création et d'annihilation d'électron, avec respectivement les probabilités  $u_k^2$  et  $v_k^2$ . Ces quasi-particules forment les "électrons normaux" dans le modèle des deux fluides de la supraconductivité. Leur densité d'état est  $N_s(E) = N(0)E/|\xi|$ , où  $N(0)$  est la densité d'états usuelle dans le métal normal au niveau de Fermi. On dénote le taux d'occupation de ces états par  $f_k$ , où en général  $f_k \neq f_0(E_k/k_B T)$ . Dans le cas spatialement uniforme,  $f_k$  détermine alors l'amplitude du gap  $\Delta$  dans l'équation BCS de la dépendance en température du gap d'énergie.

Afin d'éviter de prendre en compte tous les  $f_k$  individuellement, il est pratique de caractériser le départ de l'équilibre thermique en introduisant deux paramètres

$T^*$  et  $Q^*$ , représentant la température de quasi-particule et la densité de charge de quasi-particule. Ce schéma est basé sur le fait qu'un ensemble arbitraire  $\{\delta f_k\}$  de taux d'occupation, avec  $\delta f_k \equiv f_k - f_0(E_k/k_B T)$  peut être décomposé en une somme de deux composantes orthogonales qui par construction, donnent deux nouveaux ensembles  $\{\delta f_k\}$ , respectivement pair et impair (fig. 1.9).

Le mode pair possède une symétrie similaire à un changement de température, produisant plus ou moins de quasi-particules, en nombre égal sur les branches électron ( $k > k_F$ ) ou trou ( $k < k_F$ ) du spectre d'excitation des quasi-particules (fig. 1.9 (b)). Il est ainsi suggéré de paramétrer la force du déséquilibre en définissant une température effective de quasi-particule  $T^*$ . Ce mode pair est ainsi nommé mode "thermique" ou "énergétique", il est excité par des perturbations neutres comme les phonons ou les photons, mais aussi (en combinaison avec le mode impair) par des perturbations de charges telles que les électrons tunnels.

Le mode impair quant à lui, est généré uniquement par des perturbations de charges (injection d'électrons ou conversion de courant normal en supercourant à une interface N-S). Il est caractérisé par une densité de charge de quasi-particule  $Q^*$  résultant de l'écart à l'équilibre thermique (où  $Q^* = 0$  par symétrie). En unités de  $e$ , ce déséquilibre de charge est [59] :

$$Q^* \equiv \sum_k q_k \delta f_k = \sum_k \frac{\xi_k}{E_k} \delta f_k \quad (1.7)$$

Pour maintenir la neutralité électrique, il va y avoir compensation par un changement du nombre d'électrons dans l'état fondamental BCS. Cela implique que les potentiels électrochimiques des quasi-particules "normal" ( $\mu_n$ ) et des paires de Cooper ( $\mu_p$ ) se déplacent dans des directions opposées depuis leur valeur d'équilibre commune (fig. 1.9 (c)). Cette différence mesurable entre les potentiels a clairement été démontré par J. Clarke [61]. Notons que ce genre d'effet est impossible dans l'état normal, où il manque ce degré de liberté supplémentaire offert par la présence du condensat. Ce mode impair est dénommé mode de déséquilibre de "charge".

## 1.4.2 Temps de relaxation et longueur de diffusion de charges

Afin de déterminer les effets provenant du déséquilibre causé par une perturbation, il est intéressant de connaître le temps de relaxation avec lequel le système va retourner à l'équilibre lorsque la perturbation est arrêtée. Si l'échantillon est exempt d'impuretés magnétiques, que le gap est isotrope, et que le courant reste faible par rapport au courant critique, les temps de relaxation des deux modes lorsque l'on est proche de  $T_c$  sont alors d'après Schmid et Schön [62] :

$$\tau_\Delta = \tau_{T^*} \approx 3,7 \frac{\tau_E k_B T_c}{\Delta} \quad (1.8)$$

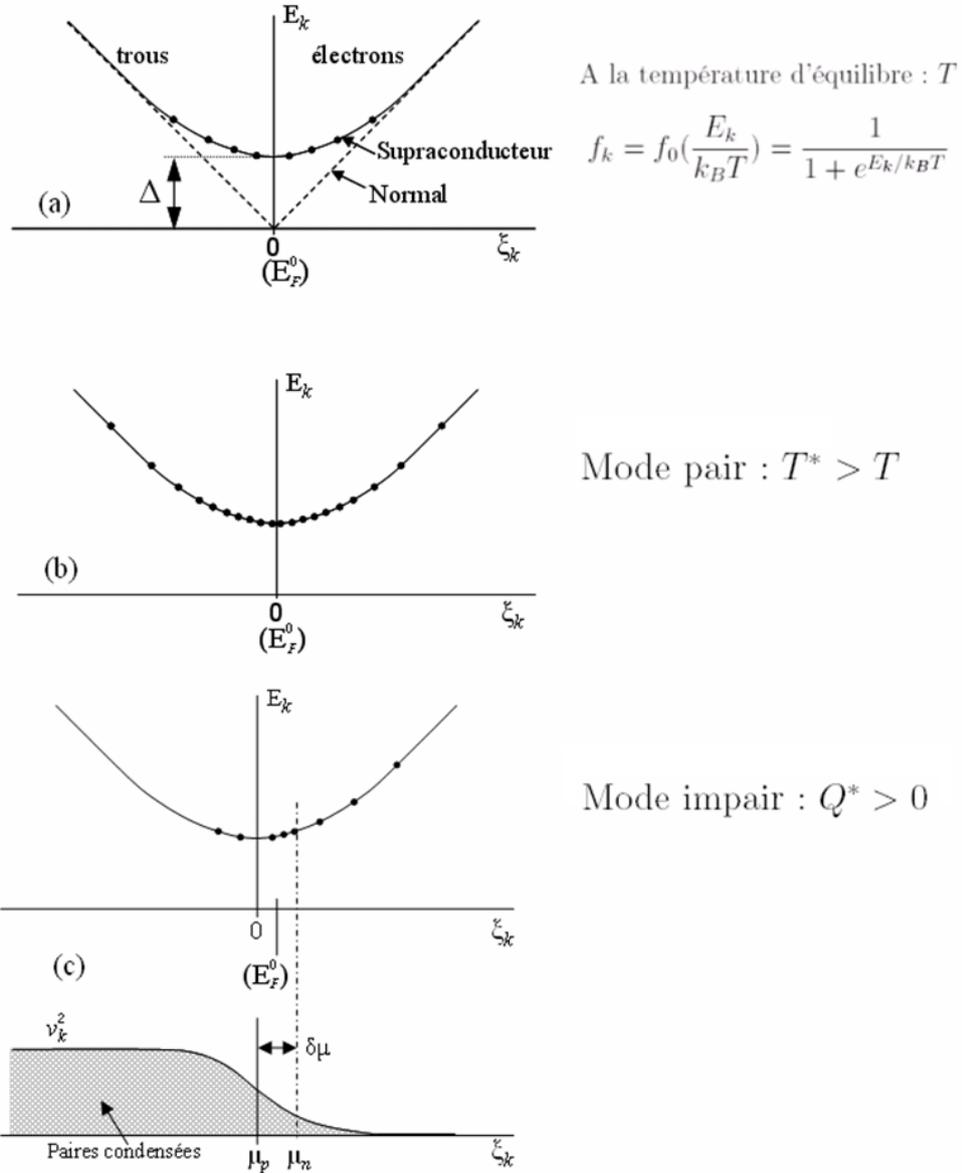


FIG. 1.9 – (a) Courbe de dispersion en énergie des excitations dans l'état normal et supraconducteur, avec l'indication schématique du nombre d'occupation à l'équilibre thermique. (b) Indication schématique de la population dans le mode pair (ou "énergétique") excité, avec  $T^* > T$ . (c) Indication schématique de la population dans le mode impair (ou de "charge") excité, montrant la dissymétrie de la charge entre les branches électrons et trous, correspondant à  $Q^* > 0$ . On observe alors le déplacement relatif des potentiels  $\mu_n$  (de quasi-particule) et  $\mu_p$  (de paire) par rapport à la valeur d'équilibre  $E_F^0$ . D'après Tinkham [14].

$$\tau_{Q^*} = (4/\pi) \frac{\tau_E k_B T_c}{\Delta} \quad (1.9)$$

où  $\tau_E$  est le temps de relaxation en énergie ou temps de diffusion *inélastique* pour un électron à la surface de Fermi, à  $T = T_c$ . C'est aussi le temps caractéristique pour que  $f_k$  se rapproche de la fonction de Fermi, ou autrement dit que  $\delta f_k$  relaxe vers zéro, principalement par le biais de l'interaction électron-phonon [60]. Le temps de relaxation diverge comme le gap  $\Delta$  en  $(1 - \frac{T}{T_c})^{-1/2}$  près de  $T_c$ , car seule la fraction  $\sim \Delta/k_B T_c$  des états thermiquement occupés se trouvant juste au dessus du gap, participe à la relaxation de  $\delta f_k$  par collisions inélastiques.

Donc, lorsque l'on injecte des quasi-particules dans un supraconducteur, celles-ci vont diffuser sur une distance  $\Lambda_{Q^*}$  avant d'être condensées en paires de Cooper. Si la géométrie de l'échantillon est telle que la diffusion soit essentiellement unidimensionnelle (selon  $x$ ),  $Q^*$  décroît dans l'espace en  $e^{-x/\Lambda_{Q^*}}$ , avec :

$$\Lambda_{Q^*} = \sqrt{D\tau_{Q^*}} = \left( \frac{1}{3} v_F \ell \tau_{Q^*} \right)^{1/2} \quad (1.10)$$

avec  $D$  le coefficient de diffusion du métal normal,  $v_F$  la vitesse de Fermi et  $\ell$  le libre parcours moyen électronique. Le coefficient  $1/3$  provient de la dimensionnalité de l'échantillon, lorsque l'on est dans un vrai régime 1D il est égal à 1. On remarquera que la différence de potentiel entre les paires  $\mu_p$  et les quasi-particules  $\mu_n$  décroît de la même manière que  $\Lambda_{Q^*}$ , car elle est proportionnelle à la valeur locale de  $Q^*$ . La longueur de  $\Lambda_{Q^*}$  étant typiquement de l'ordre du  $\mu m$ , une mesure spatialement résolue de la différence de potentiel entre les électrons supraconducteurs et normaux, est difficile à mettre en oeuvre car elle requière des techniques de microfabrication, telles que celles utilisées lors de ce travail.

## 1.5 Conversion du courant à une interface N-S

Lorsqu'un courant électrique passe d'un métal normal à un métal supraconducteur, une certaine fraction de celui-ci est convertie en supercourant à l'interface et le reste entre sous forme de quasi-particules hors équilibre  $Q^*$ . Ces quasi-particules vont alors relaxer en supercourant sur une distance  $\Lambda_{Q^*}$ . Ce mécanisme de conversion dépend de la nature de l'interface entre les deux métaux.

### 1.5.1 Jonction tunnel

Dans le cas d'une jonction tunnel classique N-I-S (avec une barrière isolante I assez importante entre N et S), comme on peut le voir à la figure (1.10), tant que la tension aux bornes de celle-ci n'excède pas une certaine valeur  $V$ , tel que  $eV \geq \Delta$ , aucune quasi-particule n'est transmise du côté supraconducteur, car il

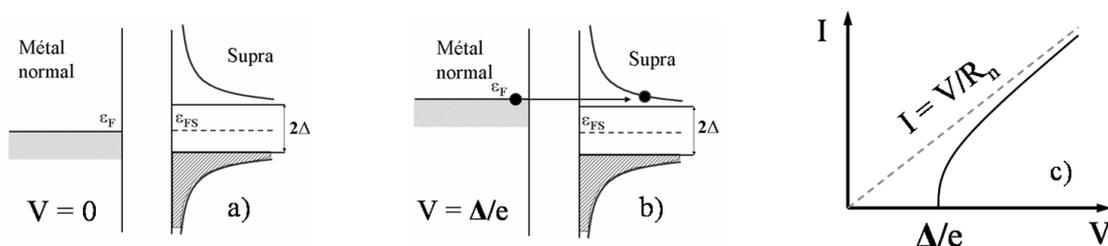


FIG. 1.10 – Schémas de la densité d'état d'une jonction N-I-S (dans la représentation semi-conductrice) avec une tension appliquée de (a)  $V = 0$  où (b)  $V = \Delta/e$ . (c) Caractéristiques  $I(V)$  d'une jonction N-S dans la limite tunnel. Pour les fortes tensions, la courbe  $I(V)$  tend vers une caractéristique ohmique correspondant à la résistance normale (jonction N-N), l'électron à une probabilité  $T$  d'être transmis qui est déterminée par la hauteur de la barrière. Pour des énergies inférieures au gap, l'absence d'états à une particule du côté supraconducteur empêche la transmission, il n'y a alors plus de courant qui passe dans la jonction.

n'y a pas d'états à une particule accessible. Lorsque la barrière tunnel devient passante ( $eV \geq \Delta$ ), la fraction  $F^*$  de courant délivré sous forme de déséquilibre de charge  $Q^*$ , peut être calculée en tenant compte de la relation (1.7). On observe à  $T \approx 0$  et pour une tension de polarisation qui excède tout juste  $eV = \Delta$ , que les quasi-particules provenant du métal normal ayant une énergie  $E_k = \Delta$ , participe au courant électrique mais pas à  $Q^*$ , car leurs charges effectives  $q_k = \xi_k/E_k \approx 0$  (car  $\xi_k \approx 0$ ). L'électron incident rejoint donc directement le condensat de paires et son entière contribution en courant est convertie en supercourant<sup>3</sup>. Pour de plus fortes valeurs de polarisation (ou à plus haute température), la charge effective des quasi-particules n'est plus nulle et  $q_k = \pm 1$  pour  $E_k \gg \Delta$ , il y a alors une forte densité de charge hors équilibre. On voit donc que  $F^*$  varie de zéro pour  $eV = \Delta$  à l'unité pour  $eV \gg \Delta$ .

### 1.5.2 Rappel sur l'effet de proximité

Dans la limite opposée, où il n'y a pas de barrière tunnel à l'interface, on peut induire dans la partie normale, des paires d'électrons corrélés nommés paires d'Andreev<sup>4</sup> par effet de proximité, ou inversement induire des quasi-particules dans la partie supraconductrice. Il faut alors prendre en compte un autre mécanisme nommé réflexion d'Andreev (cf. section 1.6, [63, 64, 65]). Pour les électrons normaux incident avec une énergie  $E \gg \Delta$ , ils passent à travers l'interface en causant un fort déséquilibre de charge  $Q^*$  dans le supraconducteur, comme dans le cas tunnel. L'ef-

<sup>3</sup>En moyenne, une demi paire de Cooper et aucune charge de quasi-particule  $Q^*$  sont injecté dans la partie supraconductrice.

<sup>4</sup>régies par la statistique de Bose, comme les paires de Cooper

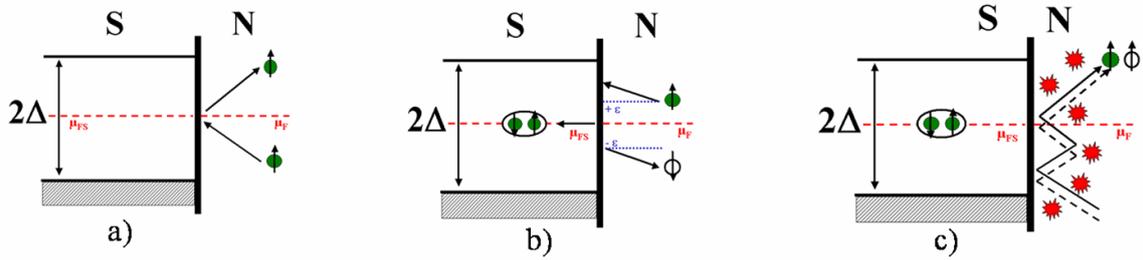


FIG. 1.11 – Un électron incident avec une énergie  $E < \Delta$  peut subir : (a) une réflexion normale, (b) une réflexion d'Andreev ou (c) une réflexion multiple d'Andreev.

fet majeur est constaté pour un électron provenant de la partie normale avec une énergie  $E < \Delta$ . Celui-ci n'a pas d'états à une particule accessibles dans la partie supraconductrice en raison du gap, il va alors être rétro-réfléchi (à l'interface) en un trou de même vecteur d'onde dans la partie normale<sup>5</sup>, transférant ainsi une charge  $2e$  dans le condensat de paires de Cooper (fig. 1.11 (b)). Plus précisément, ces électrons normaux entrent sous forme d'ondes évanescentes dans le gap, leur pénétration dans le condensat se fait sur une distance  $\sim \xi(T)$ , qui est plus faible que  $\Lambda_{Q^*}$  (fig. 1.12).

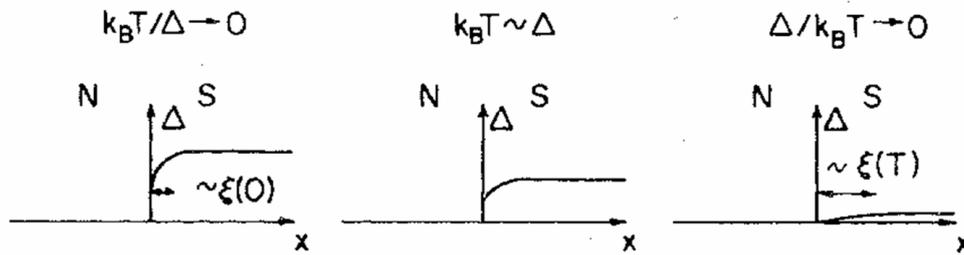


FIG. 1.12 – Variation du gap  $\Delta$  à travers une interface N-S idéale pour  $k_B T / \Delta \rightarrow 0$ ,  $k_B T \sim \Delta$  et  $\Delta / k_B T \rightarrow 0$ , respectivement. Le gap est considéré comme nul dans la partie normale, d'après Hsiang *et al.* [56].

Des études menées récemment par Boogaard *et al.* [66] sur des fils d'aluminium (section :  $100 \times 250$  nm) de longueurs finies ( $L$  variant de 1 à  $4 \mu\text{m}$ ), connectés à des réservoirs normaux en cuivre (contacts parfaits), montrent l'influence de l'effet de proximité inverse sur les propriétés de nanofils supraconducteurs. Comme on peut le voir à la figure 1.13 de gauche, en dépit de leurs différences de longueurs, la résistance (non nulle!) à basse température des différents fils est identique et suit la même trace. Les déviations pour le fil  $L = 1 \mu\text{m}$  proviennent d'une dissymétrie des contacts normaux, mais il suit le même comportement. L'origine de cette résistance résiduelle est due au processus de conversion des électrons normaux en paires de

<sup>5</sup>Autrement dire son conjugué par inversion dans le temps.

Cooper dans les régions du fil proches des interfaces avec les réservoirs ( $\sim \xi$ , qui ici  $\sim 120$  nm à  $T = 600$ mK). On peut en observer les conséquences sur la  $T_c$  des fils, décroissant linéairement en  $\frac{1}{L^2}$  conformément à la théorie de Ginzburg-Landau. Pour  $\xi_{GL} \leq \pi L$  le fil peut devenir supraconducteur, ce qui conduit à une variation de la température critique en  $\frac{1}{L^2}$  suivant :

$$\frac{T_c}{T_{c0}} = 1 - 2,2\pi \frac{\hbar D}{\Delta(0)} \frac{1}{L^2} \quad (1.11)$$

La figure 1.13 de droite, représentant la densité d'états  $N_1(E)$  en différents points d'un fil de  $2\mu m$ , nous permet de mieux cerner les effets de la réflexion d'Andreev. Proche du contact ( $\sim \xi$ ), les quasi-particules provenant du réservoir pénètrent dans le fil et suppriment la présence du gap dans la densité d'états. Puis au fur et à mesure que l'on s'éloigne, celle-ci tend de plus en plus vers la densité d'états BCS bien connue. Cependant, on notera qu'il reste toujours une valeur très petite mais finie de la densité d'états sous le gap, et ce même au milieu du fil. Ceci est un résultat intrinsèque à tous les systèmes N-S-N à l'équilibre thermique, ce n'est en aucun cas dû à un flux de courant. Un nanofil supraconducteur de longueur finie, connecté en deux points à des réservoirs normaux, possède donc une résistance finie même à très basse température. La nature des contacts se révèle donc être très importante [67], les perturbations qu'ils apportent peuvent modifier fortement les propriétés de nanofils tels que les nôtres.

### 1.5.3 Jonction quelconque

Le mécanisme d'effet de proximité a été théorisé à partir du formalisme de quasi-particules de Bogoliubov de Gennes [68, 69] par Eilenberger [70] dans le cas balistique et Usadel [71, 72] dans le cas diffusif (qui est le régime de nos nanofils). Nous n'aborderons pas ces concepts assez complexes, nous nous contenterons d'observer brièvement les résultats très intéressants du modèle proposé par Blonder, Tinkham et Klapwijk (BTK) [73]. Leur théorie permet de calculer le courant dans une jonction N-S monocanal, quel que soit l'interface, de la limite tunnel à la limite balistique en introduisant un paramètre  $Z$  sans dimension pour décrire la force de la barrière. Selon la hauteur de cette barrière, il y aura compétition entre réflexion spéculaire (normale)<sup>6</sup> et réflexion d'Andreev. Les courbes théoriques BTK calculées pour différents  $Z$ , permettent de voir comment évoluent les caractéristiques d'une jonction N-S en fonction de la nature de l'interface. Pour cela, ils ont déterminé les termes  $A$  (correspondant à la probabilité de réflexion d'Andreev),  $B$  (la probabilité de réflexion normale),  $C$  (la transmission d'une paire de Cooper) et  $D$  (la réflexion d'une paire), à l'interface N-S (fig. 1.14 de gauche). L'ensemble de ces événements permettent

<sup>6</sup>Il y a conservation du spin et de la charge mais modification du vecteur d'onde.

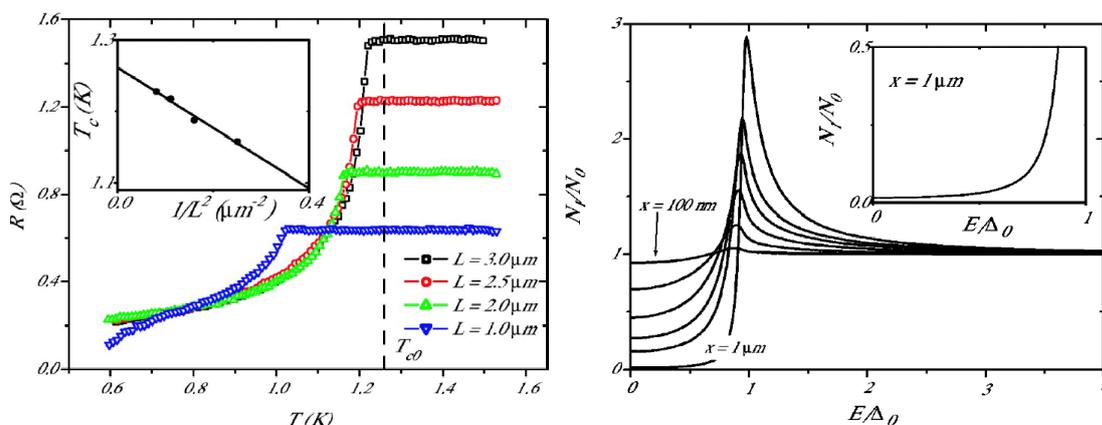


FIG. 1.13 – A gauche : Résistance en fonction de la température de fils d'aluminium de différentes longueurs  $L$ , connectés en deux points à des réservoirs normaux, d'après Boogaard *et al.* [66]. La température critique de l'Al massif  $T_{c0}$  est indiquée par la ligne verticale en pointillés. L'encart montre la température critique des fils en fonction de  $1/L^2$ , on peut déterminer  $T_{c0}$  lorsque  $L \rightarrow \infty$ . A droite : Densité d'états  $N_1$  calculée (avec la théorie d'Usadel), à différentes distances  $x$  des réservoirs ( $x = 100, 200, 300, 400, 500, 1000$  nm) pour un fil de  $2 \mu m$  de long ( $T/T_c = 0,4$ ,  $D = 160 cm^2/s$  et  $\Delta_0 = 192 \mu eV$ ). On observe (encart) qu'il existe une densité d'état non nulle sous le gap même au milieu du fil ( $x = 1 \mu m$ ).

de calculer le courant passant du réservoir normal au réservoir supraconducteur, en normalisant ces probabilités avec la relation :  $A + B + C + D = 1$ , ce qui permet de déduire la conductivité de la jonction (fig. 1.14 de droite et fig. 1.15).

On remarque que pour  $E < \Delta$ , quelle que soit la hauteur de la barrière,  $C=D=0$ , il n'y a pas de transmission vers le supraconducteur. Pour une transmission parfaite (*ie*  $Z = 0$ ), et  $E < \Delta$ ,  $A = 1$  et  $B = 0$ , seule la réflexion d'Andreev contribue au courant et la conductance de la jonction est doublée (dûe à la transmission de charge  $2e$ ). Pour une barrière intermédiaire, la réflexion d'Andreev diminue, alors que la réflexion normale augmente : il y a compétition entre ces deux processus. Pour des barrières très importantes ( $Z \gg 1$ ), l'effet de proximité diminue fortement,  $A \rightarrow 0$ , la probabilité de réflexion d'Andreev est faible. Pour  $E > \Delta$ ,  $C$  et  $D$  sont non nuls et les quasi-particules peuvent être transmises dans le supraconducteur quelque soit la hauteur de la barrière, on tend alors vers le comportement d'une jonction entre deux métaux normaux.

Il est important de noter qu'en 1991, Kastalsky *et al.* [74] ont observé dans un contact Nb/InGaAs un pic de conductance à tension nulle, malgré une mauvaise transparence de l'interface. L'idée est que lorsqu'il y a du désordre à l'interface, un électron réfléchi (de façon spéculaire) par une barrière de faible transmission a une probabilité non nulle d'être réfléchi de nouveau vers l'interface, par le désordre [75]. Il a par conséquent une nouvelle chance de traverser la barrière par une réflexion

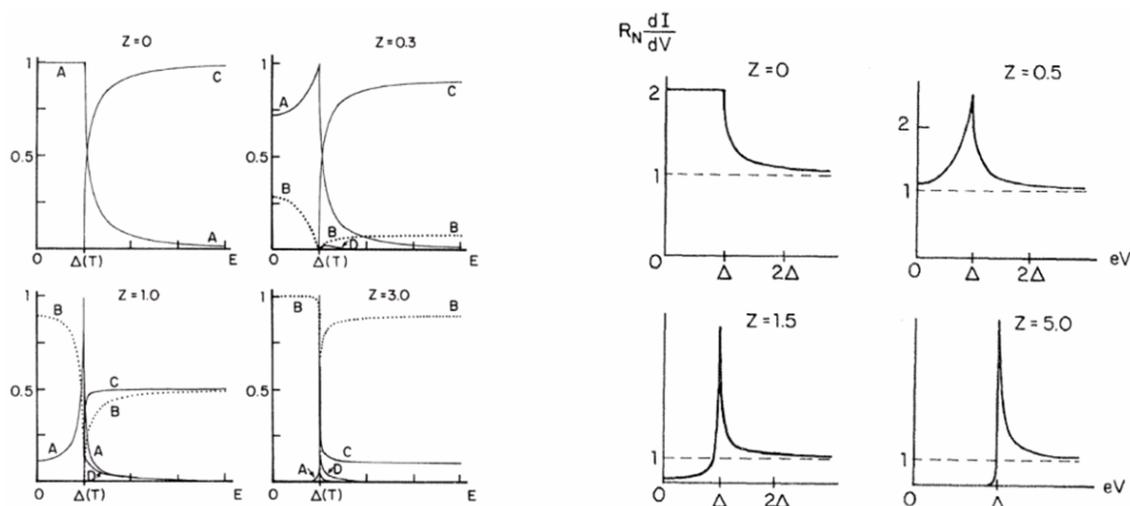


FIG. 1.14 – A gauche : Courbes théoriques des coefficients de transmission et de réflexion à l'interface N-S à  $T = 0K$ , en fonction de l'énergie, pour différentes hauteurs de barrières :  $Z = 0; 0, 3; 1; 3$ . A droite : Courbes théoriques de la conductance différentielle normalisée d'une jonction N-S à  $T = 0K$ , en fonction de l'énergie, pour différentes hauteurs de barrières :  $Z = 0; 0, 5; 1, 5; 5$ . D'après Blonder, Tinkham et Klapwijk [73].

d'Andreev ou de subir une réflexion normale etc... Autrement dit, les électrons sont confinés près de l'interface par le désordre dans la partie normale et subissent ce qu'on appelle des réflexions multiples d'Andreev (MAR) (fig. 1.11, (c)). Si les états issus de ces réflexions d'Andreev successives restent cohérents, ils peuvent interférer de façon constructive : la conductance, correspondant à la somme des amplitudes de ces processus peut alors atteindre une valeur importante malgré une transmission faible (ce mécanisme n'est valable qu'à très basse température, de façon à ce que  $L_\varphi \gg \ell$ ).

## 1.6 Réflexion d'Andreev dans une jonction S-N-S

Dans une jonction Josephson S-I-S [76], un courant non dissipatif, en plus du courant tunnel de quasi-particules, peut traverser deux électrodes supraconductrices<sup>7</sup> séparées par une fine couche d'isolant. On définit le supercourant par  $I_S = I_C \sin \Delta\varphi$  : le maximum du supercourant  $I_C$  dépend de l'énergie du gap supraconducteur [77],  $\Delta\varphi$  est la différence de phase entre les deux supraconducteurs. Celle-ci est constante à tension nulle, c'est l'effet Josephson continu, et varie selon la relation (1.3), lorsqu'on applique une tension  $V$  aux bornes de la jonction, c'est l'effet Josephson

<sup>7</sup>ayant chacune une phase macroscopique différente.

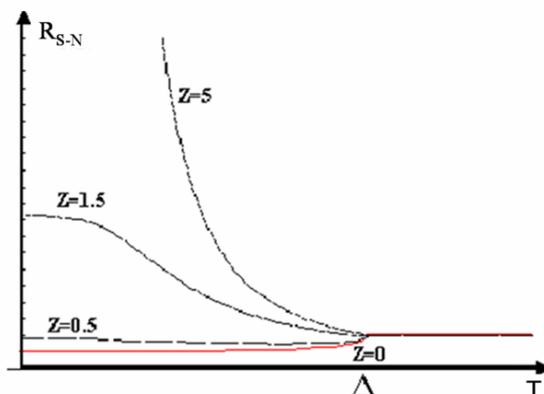


FIG. 1.15 – Résistance en fonction de la température d'une jonction S-N pour différentes valeurs de barrières ( $Z = 0; 0,5; 1,5; 5$ ), selon la théorie BTK [73].

alternatif<sup>8</sup>.

Des effets de proximité, similaires au couplage Josephson, sont présents de façon générale dans différents types de jonctions où les électrodes supraconductrices sont étroitement liées "weak-link" [78]. Dans notre cas il s'agit de jonctions S-N-S diffusives, qui diffèrent des jonctions Josephson classiques par la façon dont se fait le couplage avec  $\Delta\varphi$  : les distances caractéristiques qui interviennent sont très différentes. Dans un cas le passage des paires de Cooper se fait par effet tunnel à travers une fine couche d'isolant (typiquement quelques angströms), dans l'autre cas les charges pénètrent sur une longueur de cohérence en énergie caractéristique :  $L_\epsilon = \sqrt{\hbar D/\epsilon}$ , dans le régime diffusif. On peut alors observer un supercourant dans des systèmes normaux, de taille mésoscopique [79, 80, 81, 82]. Dans cette section, nous ferons un rappel sur la réflexion d'Andreev avant d'aborder les longueurs caractéristiques des différents régimes de transport, dont dépendent les énergies mises en jeu dans de tels systèmes.

### 1.6.1 La réflexion d'Andreev

Considérons une jonction entre un métal normal N et un supraconducteur S. La question évidente est de savoir comment se fait la transition entre un courant supraconducteur porté par des paires de Cooper (dans le supraconducteur) et un courant dissipatif porté par des électrons isolés (dans le métal normal). La réponse à cette question a été apportée par Andreev en 1964 [63]. Soit, dans N, un électron d'énergie  $\epsilon > 0$  par rapport au niveau de Fermi. Si son énergie  $\epsilon$  par rapport au niveau de Fermi est inférieure au gap  $\Delta$  de S, cet électron ne peut pas entrer dans le supraconducteur. Il est alors réfléchi spéculairement ou par effet d'Andreev (fi-

<sup>8</sup>Un supercourant de fréquence  $2eV/h$  est présent dans la jonction.

gure 1.11). Dans le cas d'une interface de bonne transparence ( $Z \approx 0$ ), ce dernier processus domine à faible énergie  $\epsilon$  [73].

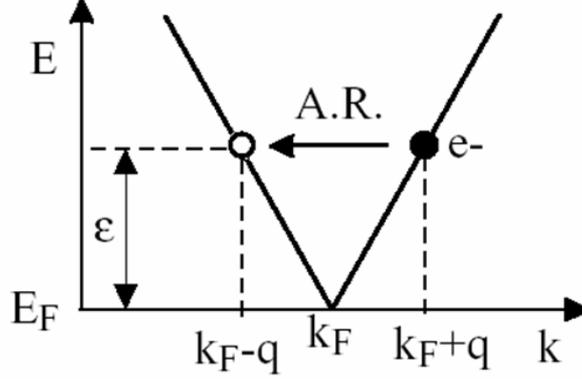


FIG. 1.16 – Schéma des branches des états électron et trou dans un métal propre : le vecteur d'onde de l'électron incident (cercle plein) et du trou réfléchi (cercle vide) diffèrent de la quantité  $\delta k = 2q$ . Dans un métal diffusif, la description en termes de vecteur d'onde n'est pas rigoureusement valide.

Lors d'une réflexion de type Andreev, l'électron incident est réfléchi sous forme de trou tandis qu'une paire de Cooper est transmise dans le supraconducteur. Un trou est une vacance dans un état électronique d'énergie inférieure au niveau de Fermi. Si l'électron incident a pour énergie  $E$ , composante du vecteur d'onde perpendiculaire à l'interface  $k_{\perp}$  et spin  $s$  ( $E = E_F + \epsilon$ ,  $k_{\perp} = k_F + \delta k/2$ ,  $s = \sigma$ ), le trou réfléchi est caractérisé par ( $E = E_F + \epsilon$ ,  $k_{\perp} = -k_F + \delta k/2$ ,  $s = -\sigma$ ). Ce trou correspond à la disparition d'un électron ( $E = E_F - \epsilon$ ,  $k_{\perp} = -k_F + \delta k/2$ ,  $s = -\sigma$ ). Les composantes parallèles à l'interface du vecteur d'onde sont inchangées dans la réflexion (cf. fig. 1.16). Pour la composante perpendiculaire, il existe un désaccord de vecteur d'onde

$$\delta k = 2q = k_F \frac{\epsilon}{E_F} \quad (1.12)$$

qui varie linéairement avec l'énergie  $\epsilon$ . Au niveau de Fermi, la réflexion d'Andreev est une rétro-réflexion parfaite. Si la phase macroscopique du supraconducteur est  $\varphi$ , un électron d'énergie  $\epsilon$  est réfléchi d'Andreev en un trou avec un incrément de phase égal à

$$\delta\Phi = -\varphi - \arccos(\epsilon/\Delta) \quad (1.13)$$

À énergie et phase supraconductrice nulle, le déphasage est ainsi de  $\pi/2$ . Ce point est d'une importance cruciale pour le comportement de la résistance en fonction de la tension [83]. C'est l'origine de la résistance finie à énergie nulle près d'une interface supraconductrice.

Considérons maintenant l'électron incident et le trou réfléchi dans le métal normal près d'une interface supraconductrice. Cet électron et ce trou ne forment pas une paire (comme on le dit souvent, par abus de langage) car ils ne sont pas dans l'échantillon en même temps. Par contre, les états électroniques que sont l'électron incident ( $E = E_F + \epsilon$ ,  $k_{\perp} = k_F + \delta k/2$ ,  $s = \sigma$ ) et l'électron manquant après la réflexion ( $E = E_F - \epsilon$ ,  $k_{\perp} = -k_F + \delta k/2$ ,  $s = -\sigma$ ) sont corrélés. Ces deux électrons qui voyagent ensemble dans le métal, forment une paire d'électrons intriqués d'énergies opposées par rapport à  $E_F$ , dans l'état singulet de spin ( $+\epsilon \uparrow, -\epsilon \downarrow$ ), c'est ce qu'on appelle une paire d'Andreev.

## 1.6.2 Diffusion des "paires d'Andreev"

Dans ce qui suit, nous nous intéresserons à la diffusion des paires d'Andreev dans le régime métallique mésoscopique, c'est-à-dire quand la longueur de cohérence de phase  $L_{\varphi}$  est comparable ou grande devant la dimension de l'échantillon. De plus, nous considérerons des métaux diffusifs où le libre parcours moyen  $\ell$  est petit devant les autres longueurs comme la longueur de l'échantillon  $L$  et la longueur de cohérence  $L_T$  que nous définirons plus loin. Mais avant cela, faisons un bref rappel sur les longueurs caractéristiques régissant le transport électronique dans les métaux.

### 1.6.2.1 Mécanismes de décohérence dans le régime diffusif

La propagation d'un électron dans un potentiel désordonné fait intervenir différentes échelles de longueur dont la comparaison définit le régime de transport : la longueur d'onde de Fermi  $\lambda_F$ , le libre parcours moyen élastique  $\ell$  et la taille typique de l'échantillon  $L$ . La physique mésoscopique a introduit une nouvelle échelle de longueur à cette liste : la longueur de cohérence de phase électronique  $L_{\varphi}$ . La cohérence du système est alors caractérisée par la distance typique sur laquelle un paquet d'ondes peut se propager en gardant une évolution déterministe de sa phase.

Cette longueur  $L_{\varphi}$  est nécessairement bornée par la distance moyenne entre deux chocs inélastiques  $\ell_{in}$  car, pour conserver sa cohérence de phase, une onde doit conserver une même énergie. En effet, au cours d'une collision inélastique l'électron échange de l'énergie avec le milieu extérieur (un phonon par exemple). Cette échange implique, de par la relation d'incertitude de Heisenberg, un déphasage imprévisible et non reproductible car il dépend de l'état du monde extérieur interagissant avec la particule.

Les processus inélastiques pouvant perturber la cohérence, et dont l'importance relative varie fortement avec la température, sont principalement :

- Les collisions avec les vibrations du réseau [167]. Ce mode de collision est dominant de la température ambiante jusqu'à 4,2K.

- Les collisions électrons-électrons [168]. Ce mode de collisions (de l'ordre du  $\mu m$  dans les métaux) est dominant quand on travaille à très basse température (typiquement  $< 1K$ ).
- Les collisions avec les impuretés magnétiques, avec renversement du spin de l'impureté (spin flip) [84].

Au contraire, le désordre statique présent dans les systèmes (impuretés, joints de grains,...) est la source de collisions élastiques pour les électrons. A ces collisions sont associés des déphasages déterministes et reproductibles qui ne sont la source d'aucune perte de cohérence. Le libre parcours moyen élastique  $\ell$  étant la distance moyenne entre deux collisions élastiques successives d'un électron dues au désordre, il vient alors la relation :

$$\ell < L_\varphi \leq \ell_{in}$$

Pour des systèmes dont les dimensions sont inférieures à  $l_\varphi$ , les électrons peuvent donc être décrits par une fonction d'onde dont la phase est parfaitement déterminée, on peut observer des interférences entre les fonctions d'ondes électroniques. On distingue alors deux cas dans ce régime de transport cohérent :

- Si  $L \gg \ell$  l'électron qui traverse le métal normal subit un grand nombre de collisions élastiques : régime diffusif.
- Si  $L \leq \ell$  l'électron qui traverse le métal normal ne subit aucune collision élastique : régime balistique.

### 1.6.2.2 Longueur de cohérence des paires d'Andreev

Strictement, la description de la réflexion d'Andreev que l'on a vue à la section 1.6.1 n'est plus rigoureuse dans le régime métallique mésoscopique, car le vecteur d'onde n'est pas bien défini. Il faut considérer des états électroniques contenant une distribution de vecteur d'onde<sup>9</sup>. L'électron incident et le trou réfléchi appartiennent à une paire d'états conjugués par renversement du sens du temps. Dans un "bon" métal défini par la condition  $k_F \ell \gg 1$ , la largeur de cette distribution peut être choisie faible devant  $k_F$  tout en gardant une imprécision sur la position faible devant  $\ell$ . En apparence, les électrons et les trous suivent alors une trajectoire classique.

En diffusant sur une longueur  $L$  dans N, la différence de vecteur d'onde entre les deux électrons se révèle par une différence de phase qui s'accroît entre les deux particules. Après diffusion pendant un temps  $t$  depuis l'interface, les électrons ont parcouru une distance  $L \approx \sqrt{Dt}$ . Le déphasage entre les deux électrons atteint alors :

$$\delta\phi = \delta k v_F \frac{L^2}{D} \propto \frac{L^2}{L_e^2} \quad (1.14)$$

---

<sup>9</sup>C'est ce qu'on appelle un paquet d'onde.

où nous avons introduit la longueur de cohérence dépendante de l'énergie :

$$L_\epsilon = \sqrt{\frac{\hbar D}{\epsilon}}, \quad (1.15)$$

$D$  étant le coefficient de diffusion des électrons dans N et  $v_F$  la vitesse de Fermi. L'équation (1.14) signifie que le déphasage entre les deux composantes de la paire diffusante sera petit tant que la distance parcourue  $L$  restera petite devant  $L_\epsilon$ . Dans ce régime, les deux électrons apparaissent comme liés et forment une paire d'Andreev. A une distance  $L_\epsilon$  de l'interface, la différence de phase est non négligeable (de l'ordre de  $\pi$ ). Dans le même temps, les trajectoires sont séparées d'une distance de l'ordre de  $\lambda_F$  [85]. En conséquence, les processus subséquents de diffusion seront décorrélés et la paire se brisera. C'est pourquoi la longueur  $L_\epsilon$  est la longueur de cohérence des paires d'Andreev [86].

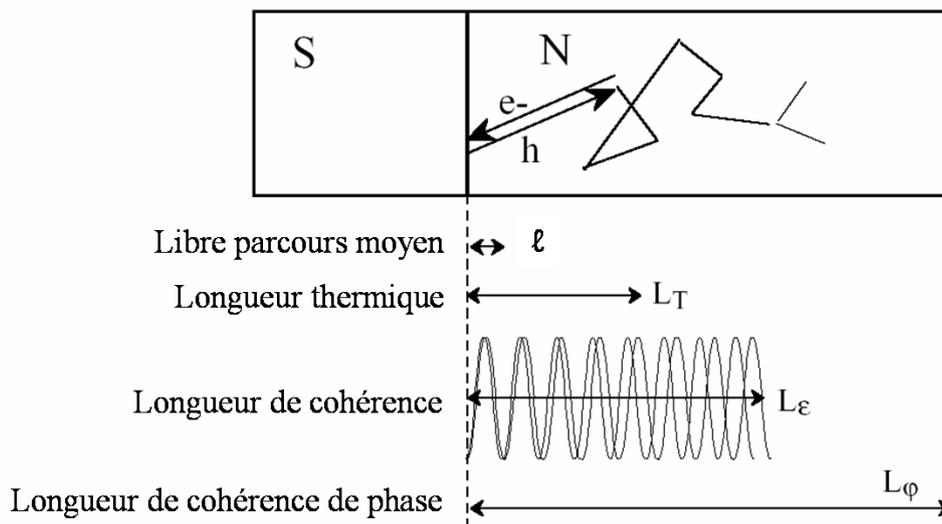


FIG. 1.17 – Echelles des longueurs caractéristiques et schéma de leurs amplitudes respectives dans la partie normale d'une jonction N-S. La longueur de cohérence dépendante en énergie  $L_\epsilon$  est la longueur sur laquelle les deux particules de la paire d'Andreev acquièrent une différence de phase de l'ordre de  $\pi$ , et sont donc déphasées.

Il est remarquable de noter que la longueur  $L_\epsilon$  coïncide avec la longueur thermique  $L_T$  lorsque l'énergie  $\epsilon$  est prise égale à  $2\pi k_B T$ . La longueur  $L_T = \sqrt{\hbar D / 2\pi k_B T}$  étant la longueur donnée dans la littérature classique comme étant la portée des effets de proximité [13], en considérant que la principale source de décohérence des électrons dans le métal normal soit l'agitation thermique<sup>10</sup>. La différence fondamentale entre les longueurs  $L_\epsilon$  et  $L_T$  est que  $L_T$  décrit l'ensemble d'une distribution

<sup>10</sup>induisant des variations d'énergie de l'ordre de  $k_B T$

thermique alors que  $L_\epsilon$  est caractéristique d'une énergie particulière  $\epsilon$ . Au niveau de Fermi, la longueur  $L_\epsilon$  est infinie, indépendamment de la température. Ceci ne doit pas nous tromper, la longueur de cohérence effective est alors donnée par la longueur de cohérence de phase  $L_\varphi$ . En résumé, la longueur de cohérence d'une paire Andreev varie de  $L_T$  à haute énergie (pour  $\epsilon = 2\pi k_B T$ ) jusqu'à  $L_\varphi$  à basse énergie ( $\epsilon = 0$ ) (cf. fig. 1.17).

La corrélation entre l'électron et le trou réfléchi peut aussi être décrite en termes d'énergie, avec l'équivalence :

$$L_\epsilon = L \Leftrightarrow \epsilon = \epsilon_{Th}$$

où

$$\epsilon_{Th} = \frac{\hbar D}{L^2} \quad (1.16)$$

est l'énergie de Thouless d'un échantillon de longueur  $L$ . L'énergie de Thouless est l'échelle d'énergie fondamentale décrivant l'effet de proximité dans un système de taille  $L$  [88]. Cette énergie est associée au temps de diffusion des électrons. A une distance donnée  $L$ , seuls les électrons ayant une énergie inférieure à  $\epsilon_{Th}$  peuvent être corrélés en paires d'Andreev. Selon la taille du système, l'énergie de Thouless peut être plus grande ou plus petite que le gap du supraconducteur  $\Delta$ . On distingue alors les jonctions courtes (avec  $\epsilon_{Th} \gg \Delta$ ), des jonctions longues (avec  $\epsilon_{Th} \ll \Delta$ ).

### 1.6.3 Jonction S-N-S

Le couplage Josephson dans les jonctions S-N-S a été observé expérimentalement par J. Clarke [89] dès 1969. Dans ces expériences il est déjà admis que la présence d'un supercourant dans ces structures est liée à l'effet de proximité. Il y a donc apparition de corrélations supraconductrices dans le métal normal.

On vient de voir que des paires d'Andreev peuvent se mouvoir dans la région normale d'une jonction S-N (sur une distance  $L_\varphi$  à basse énergie), de façon cohérente. Lorsque l'on confine entre deux supraconducteurs une partie normale de longueur  $L$  avec  $L < L_\varphi$ , formant ainsi une jonction S-N-S, on obtient une sorte de dispositif Fabry-Perot. Les fonctions d'ondes cohérentes des paires d'Andreev peuvent donc interférer entre elles (de manière constructive ou non), formant ainsi des états liés et cohérents appelés niveaux d'Andreev<sup>11</sup>. Il y a alors apparition d'un supercourant porté par les états liés d'Andreev.

Il existe une forte analogie avec les niveaux d'une boîte quantique. Cependant, avec des bords supraconducteurs, les conditions aux limites sont beaucoup plus subtiles car elles sont contrôlées par une phase. L'énergie de ces niveaux dépend de la

---

<sup>11</sup>plus la jonction est courte, plus les niveaux sont espacés, mais lorsque  $\epsilon_{Th} \gg \Delta$ , cela n'est plus valable.

différence de phase  $\Delta\varphi$  entre les électrodes supraconductrices. Lorsque la différence de phase  $\Delta\varphi$  est nulle, le premier niveau d'Andreev est décalé en énergie par rapport au niveau de Fermi. Nous assistons à la formation d'un minigap dans la partie normale, d'une hauteur de  $3,122 \epsilon_{Th}$  [90, 91]. Quand la différence de phase est égale à  $\pi$ , le minigap se ferme. On peut alors décrire le métal normal avec la même approche théorique que pour un supraconducteur. Les équations d'Usadel et les équations d'évolution de la distribution électronique sont les mêmes, à la différence qu'il n'y a pas d'interaction dans le métal normal [92].

Le courant qui circule dans le métal normal N diffère du courant électrique ordinaire à cause des effets induits par la présence des paires d'Andreev cohérentes dans N. Celles-ci induisent des changements dans la densité d'état électronique. Lorsque l'on polarise en courant une jonction S-N-S, le courant total qui circule dans la partie N peut s'écrire comme la somme d'une contribution de type supercourant ( $I_S$ ) et d'une contribution normale ( $I_N$ ) :

$$I = I_S(\Delta\varphi, t, T) + I_N(\Delta\varphi, t, T) \quad (1.17)$$

$I_S$  et  $I_N$  dépendent de paramètres extérieurs comme la différence de phase  $\Delta\varphi$  entre les électrodes supraconductrices, le temps  $t$  ou la température  $T$  à travers la fonction de distribution électronique. Les équations d'Usadel permettent d'explicitier ces deux composantes. Ce sont des équations de diffusion qui donnent une description très complète des corrélations supraconductrices dans un métal en régime diffusif. Elles permettent d'obtenir une information de nature spectrale comme la densité d'états, la conductance spectrale ou l'amplitude de paires électroniques.

Dans le cas de jonction longue à l'équilibre ( $I < I_C$ ), il y a circulation d'un courant continu à travers la jonction et ce sans dissipation (tension nulle). Le passage des charges est assuré uniquement par un supercourant (dans le cas d'un couplage faible, celui-ci s'exprime par  $I_S = I_c \sin\Delta\varphi$ ). Le courant critique  $I_c$  est limité par le minimum de l'amplitude de paires au centre du métal normal. Cette amplitude est exponentiellement diminuée avec la température comme :  $e^{-L/L_T}$ , avec  $L$  la longueur de la partie N [78, 82].

Rappelons que dans un supraconducteur le supercourant ne se dissipe pas, il n'y a pas de fluctuations de courant donc pas de bruit [93]. C'est le cas aussi dans les jonctions Josephson S-I-S, où le courant de paire ne dépend que des propriétés des condensats supraconducteurs et ne fluctue pas. En revanche, dans les jonctions S-N-S le courant de paire résulte des interférences constructives des ondes de quasi-particules<sup>12</sup>, et peut par conséquent fluctuer [81].

---

<sup>12</sup>constituant les états liés d'Andreev.

### 1.6.3.1 Jonction S-N-S hors équilibre.

Lorsque le courant dans la jonction est maintenant supérieur à  $I_c$ , il ne peut plus être transporté uniquement par les paires au travers du métal normal. Les quasiparticules contribuent également au transport par un courant dissipatif normal  $I_N$ , faisant apparaître une différence de potentiel aux bornes des électrodes supraconductrices. Dans ce régime, les distributions électroniques dépendent à la fois de la différence de phase  $\Delta\varphi$ , de l'énergie mais également du temps. Le métal N n'étant pas connecté à des réservoirs normaux, il n'y a pas de contrôle externe (statique) de la distribution électronique dans le métal [72]. L'effet hors équilibre provient ici de la dépendance temporelle de la distribution électronique  $f(t)$ . L'apparition d'une différence de potentiel aux bornes de la jonction, via la relation Josephson (eq. 1.3), fait osciller les niveaux d'Andreev à la fréquence Josephson  $f_J = 2eV/h$ . Dans ce régime dynamique, la population de chacun des niveaux est portée hors équilibre.

Une jonction S-N-S est beaucoup plus complexe qu'une simple jonction Josephson car le métal normal est le siège d'un grand nombre de processus physiques, décrits par des temps caractéristiques (temps de diffusion et de relaxation électronique, temps de cohérence de phase, période d'oscillation de  $\Delta\varphi$ ). Les divers modèles [94, 95] développés afin d'expliquer la physique des jonctions S-N-S sont principalement basés sur le modèle RSJ ("Resistively Shunted Junction") [78]. Ce modèle simple permet de décrire un circuit Josephson afin de déterminer les caractéristiques courant-tension idéales d'une jonction Josephson. Les études théoriques [96] sont plus compliquées car elles font intervenir un grand nombre d'énergies caractéristiques, le transport se fait essentiellement par des réflexions multiples d'Andreev, montrant les structures subharmoniques du gap (cf. fig. 1.19 de droite).

### 1.6.3.2 Le modèle RSJ

Ce modèle présente le grand intérêt d'une description complète de  $I_S(t)$  et  $I_N(t)$ . D'après McCumber [97], un lien faible entre deux supraconducteurs peut se décrire par le circuit équivalent de la figure 1.18. Le circuit est polarisé en courant car l'impédance du circuit est en général très inférieure à l'impédance de la source. D'après la figure 1.18, le courant total  $I_S + I_N$  qui circule dans la jonction est :

$$I = I_c \sin \Delta\varphi + VG_N + I_F(t) \quad (1.18)$$

où  $V = \hbar(d\Delta\varphi/dt)/2e$ . Le premier terme est le courant Josephson,  $I_F(t)$  est un courant de fluctuation et la conductance  $G_N = 1/R_N$  est dans le cas idéal d'une jonction à l'équilibre thermodynamique, un shunt pur. Ce modèle décrit une jonction Josephson "pure" en parallèle avec une résistance pure  $R_N$  et une source de fluctuation. En pratique, la situation réelle dans les jonctions S-N-S est plus complexe. La conductance de shunt dépend de la tension  $V$  et de la différence de phase

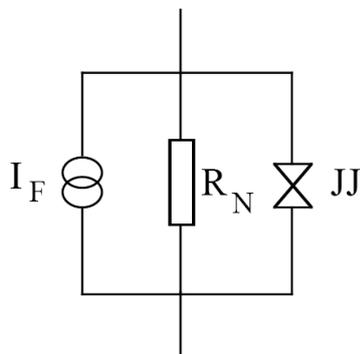


FIG. 1.18 – Circuit électrique du modèle RSJ permettant de décrire une jonction Josephson.  $I_F$  est une source de courant de fluctuation et  $G_N = 1/R_N$  est une conductance pure.

$\Delta\varphi$  [95]. Cependant, en régime dynamique de haute tension et de haute température, l'équation (1.18) est vérifiée. Lorsque la température  $T \gg \epsilon_{Th}/k_B$ , la relation entre le supercourant et la phase est simplement sinusoïdale. A forte tension par rapport à  $R_N I_c$ , la conductance de la jonction rejoint la conductance normale  $G_N$ .

En l'absence de fluctuation, l'équation (1.18) se résoud très simplement. A partir de  $\Delta\varphi(t)$ , on calcule la tension moyenne :

$$\langle V \rangle = \frac{\hbar}{2e} \left\langle \frac{d\Delta\varphi(t)}{dt} \right\rangle = R_N \sqrt{I^2 - I_c^2} \quad (1.19)$$

Les fluctuations thermiques produisent un effet d'arrondissement visible sur la caractéristique  $V(I)$  dans la région du courant critique  $I_c$ . Cet arrondissement est décrit analytiquement par Bishop et Trullinger [98] :

$$V = R_N \frac{I_N}{\pi I_c} \frac{\sinh \pi \frac{I}{I_c}}{\left| I_{iI/I_\gamma} \left( \frac{I_c}{I_\gamma} \right) \right|^2} \quad (1.20)$$

où  $I_c/I_\gamma = \hbar I_c(T)/2ek_B T$  est le paramètre de fluctuation thermique. C'est le rapport entre l'énergie Josephson  $E_J$  et l'énergie thermique  $k_B T$ .  $I_{iI/I_\gamma}$  est la fonction de Bessel d'ordre imaginaire ( $i$  est le nombre complexe). En présence de fortes fluctuations ( $I_\gamma \geq 2I_c$ ), on développe l'expression (1.20) à l'ordre 1, ce qui donne :

$$V = R_N I \left[ 1 - \frac{I_c^2}{2(I_\gamma^2 + I^2)} \right] \quad (1.21)$$

Pour  $I_\gamma \approx I_c$ , il est plus juste d'utiliser l'expression analytique (1.20) [195].

### 1.6.3.3 Structures subharmoniques du gap

Lorsque l'on polarise une jonction S-N-S longue avec une faible tension  $eV \ll \Delta$ , les quasi-particules incidentes vont gagner de l'énergie (jusqu'à atteindre l'énergie

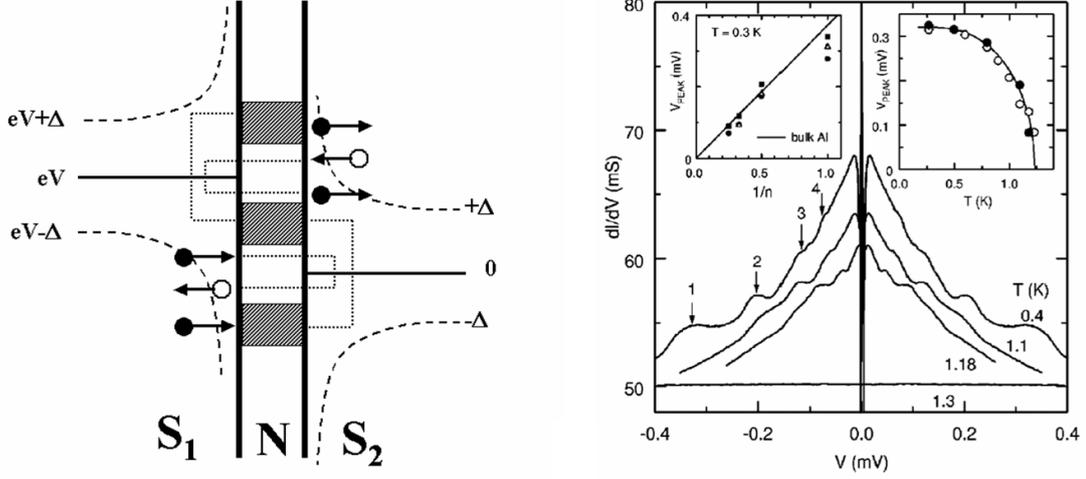


FIG. 1.19 – A gauche : Schéma de réflexions d’Andreev multiples dans une jonction SNS d’après Blonder *et al.* [73], avec deux gap  $\Delta$  égaux pour les supras de droite et gauche, et une tension appliquée  $eV > \Delta$ . Les lignes hachurées correspondent au coefficient de réflexion d’Andreev  $A(E)$  de la figure 1.14, indiquant la structure du gap. A chaque réflexion d’Andreev la particule incidente est rétro-réfléchiée avec une énergie symétrique par rapport au potentiel de paire dans le supraconducteur. Ainsi dans ce schéma deux paires de Cooper sont transmises. A droite : Structures subharmoniques du gap (indiquées par les flèches), observées par Hoss *et al.* [81] dans des jonctions Al/Cu/Al. On observe des pics dans la conductance différentielle  $dI/dV$ , pour les tensions  $2\Delta/en$  avec  $n$  variant de 1 à 4, correspondant au nombre de MAR subis par les quasi-particules.

$\Delta$ ), par le biais de réflexions multiples d’Andreev (MAR) aux deux interfaces S-N, afin de transporter l’énergie entre les deux réservoirs. Comme on peut le voir à la figure 1.19 de gauche, une quasi-particule issue de l’électrode supraconductrice S1 pénètre dans N où elle est accélérée par la différence de potentiel  $eV$  (représentée par le déplacement de potentiel électrochimique). Son énergie étant plus faible que le gap de S2, il est alors réfléchi d’Andreev, transmettant ainsi une paire de Cooper dans S2. Par conservation de l’énergie, la particule possède une énergie symétrique par rapport au potentiel de paire de S2, ayant changé le signe de sa charge, en retraversant la partie N il gagne à nouveau une énergie  $eV$ . Un processus similaire se reproduit à l’interface de S1, transférant une autre charge de  $2e$  à S1, et ainsi de suite jusqu’à ce que la quasi-particule sorte du gap de S2. Ce processus d’itération permet d’augmenter la conductance de la jonction. A chaque fois que la tension passe par un multiple de  $V_n = 2\Delta/ne$ , la  $(n+1)^{ime}$  réflexion disparaît, supprimant le transfert de la  $(n-1)^{ime}$  charge  $2e$ . La caractéristique conductance-tension  $dI/dV(V)$  de jonctions longues avec  $L < L_\varphi$ , où les cycles de MAR peuvent être cohérents, doit donc présenter des pics aux tensions  $V = 2\Delta/ne$  d’amplitudes décroissantes avec  $n$ .

Hoss *et al.* [81] ont mesuré des jonctions Al/Cu/AL, où la longueur de N est inférieure à  $L_\varphi$  et où l'énergie acquise dans les MAR reste faible, permettant ainsi d'entrer dans le régime de réflexion d'Andreev cohérente. On y voit clairement que, lorsque l'on entre dans un processus de MAR cohérentes, il y a apparition de pics de conductance montrant une structure subharmonique du gap (fig. 1.19 de droite). De plus, on observe que la résistance de tels systèmes décroît continûment en fonction de la température (fig. 1.20), jusqu'à ce que l'effet de proximité conduise la partie normale dans l'état supraconducteur, il n'y a alors plus de résistance.

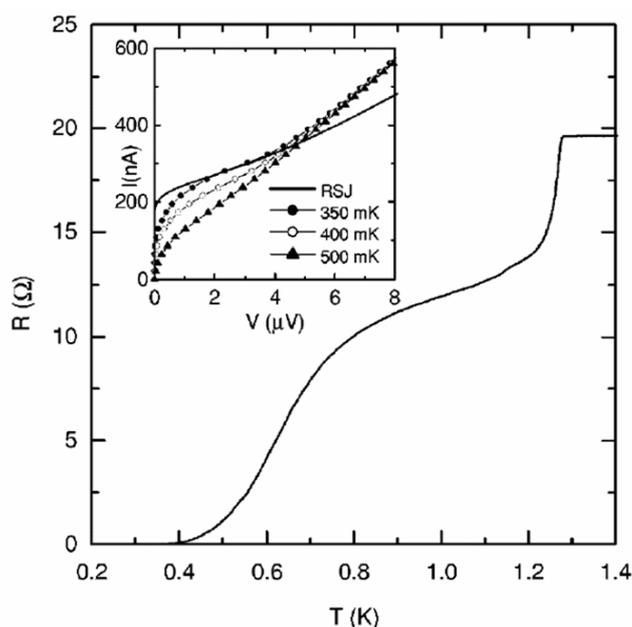


FIG. 1.20 – Résistance en fonction de la température de la jonction Al/Cu/Al de la figure 1.19 de droite [81]. Lorsque  $L < L_\varphi$ , la partie normale de la jonction peut devenir totalement supraconductrice par effet de proximité. L'encart représente les caractéristiques courant-tension dans le régime des basses tensions, la courbe pleine représente le fit avec le modèle RSJ.

## 1.7 Introduction aux phase-slips centers (PSCs)

Le courant critique  $I_c$  d'un fil supraconducteur peut être défini théoriquement comme le plus haut courant pour lequel, une solution indépendante du temps, non dissipative et à l'équilibre des équations de GL existe. Expérimentalement,  $I_c$  est le plus grand courant qui peut être supporté avant qu'une tension se développe à ces bornes. Pour un fil massif supraconducteur de type I, ce courant limite ( $I_c = \pi d H_c / \mu_0$ , avec  $d$  le diamètre du fil et  $\mu_0$  la permittivité du vide) est donné par la règle de Silsbee [14] : la supraconductivité peut être détruite si le champs

magnétique induit par le courant à la surface du fil excède le champ critique thermodynamique  $H_c$ . Or, cela fait maintenant une trentaine d'années que nous savons qu'un courant quelque peu supérieur à  $I_c$  ne détruit pas complètement la supraconductivité dans un matériau de faible dimensionnalité. Ce phénomène fut en premier observé et étudié avec des supraconducteurs conventionnels sous la forme de whiskers [99, 100] ou de microponts [101] (proche de  $T_c$  et donc 1D car leurs dimensions transversales  $y$  sont inférieures à  $\xi(T)$ ), comme illustré à la figure 1.21 de gauche. La transition vers l'état normal est alors caractérisée par l'apparition de sauts de tension réguliers, suivi chacun par un plateau où la résistance différentielle est stable. Ce phénomène est également présent dans des films minces (2D) de supraconducteurs conventionnels [102] ou à haute température critique [103]. Il est donc propre à tous les supraconducteurs dont une dimension au moins est inférieure ou comparable à la longueur de cohérence  $\xi$ .

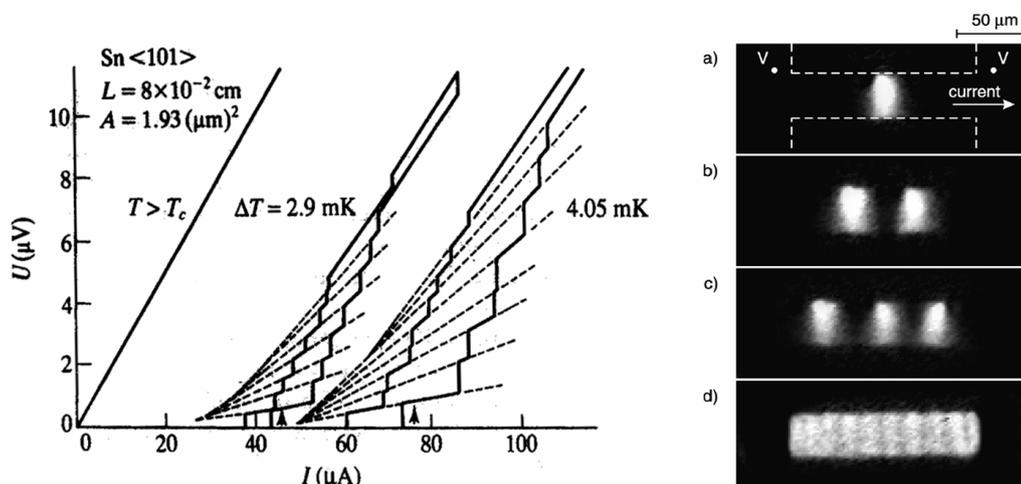


FIG. 1.21 – A gauche : Caractéristique courant-tension pour différentes températures,  $\Delta T = T_c - T$ , d'un fil d'étain monocristallin de  $1,6 \mu\text{m}$  de diamètre, d'après Meyer *et al.* [100]. On observe des marches régulières, dues à l'établissement de phase-slips centers. A droite : Images par microscopie à balayage laser (LSM) de la génération de phase-slips lines (PSL) dans un micropont d'étain ( $30 \mu\text{m} \times 100 \text{ nm}$ , symbolisé par les traits en pointillés blancs dans (a)) à 30 mK en dessous de  $T_c$ , pour un courant de polarisation augmentant graduellement de (a) vers (d). Les images (a), (b) et (c) sont prises après le 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> sauts dans la courbe  $V(I)$ , les parties claires correspondent à des régions résistives (PSL). L'image (d) est obtenue dans la région des forts courants. D'après Sivakov *et al.* [104].

Un fil supraconducteur 1D, de diamètre  $d \leq \lambda, \xi$ , est la géométrie la plus simple pour observer ces phénomènes résistifs. Car la densité de courant est considérée uniforme dans toute la section ( $d < \lambda$ ) et l'énergie magnétique produit par le courant peut être négligée par rapport à l'énergie cinétique des électrons. De plus, aucune

variation notable de  $|\Psi|$  n'est possible dans la direction transverse ( $d < \xi$ ). Au lieu de dépiéger un éventuel réseau de vortex de flux (comme c'est le cas pour un supraconducteur massif de type II), la transition vers l'état normal à fort courant est ici précédée par un phénomène hors équilibre résistif qui permet aux échantillons de rester en partie dans l'état supraconducteur. Lorsque  $I_c$  est atteint, la différence de phase  $\Delta\varphi$  aux bornes du fil et donc aussi l'enroulement (illustré à la figure 1.7 de droite) sont arrivés à leur valeur maximale. Ensuite, lorsque le courant est encore augmenté, des ripages de phases "phase-slips" se produisent alors de façon périodique à la fréquence Josephson (Eq. 1.3) et toujours en un même point du filament (appelé "center") formant donc un phase-slip center (PSC). Enfin, lorsque le courant est de nouveau augmenté, apparaît un second puis un troisième PSC, etc...(fig. 1.21), donnant lieu à autant de sauts successifs identiques de la tension dans la caractéristique tension-courant  $V(I)$ , jusqu'à ce que le fil rejoigne l'état normal. De plus, on remarquera que chaque PSC apporte une contribution similaire à la résistance différentielle  $dV/dI$ , correspondant à une valeur de résistance normale  $R_n$  pour un segment du fil de longueur  $2\Lambda_{Q^*}$  ( $\Lambda_{Q^*}$  est la longueur de déséquilibre de charges).

Chacun de ces sauts correspond à l'apparition en un point du fil d'une région résistive spatialement localisée, à travers laquelle le potentiel électrochimique moyen de paire  $\bar{\mu}_p$  subit une augmentation de  $\Delta\bar{\mu}_p$ . Préférentiellement les PSCs prennent place à l'endroit d'un défaut ou d'une réduction locale de la section ( $I_c$  est alors plus petit et y est donc atteint en premier), mais ils peuvent aussi apparaître dans des whiskers monocristallins supposés sans défauts [99] (ils résultent d'un phénomène quantique de phase-slips intrinsèque au confinement 1D). A la figure 1.21 de droite, on observe clairement que la génération d'un nouveau phase-slip line (PSL, c'est l'équivalent d'un PSC en 2D), conduit à un réarrangement global de toutes les structures résistives du fil [104]. Les PSCs influent entre eux et tendent à se distribuer uniformément le long du fil afin de minimiser l'énergie du système.

Un modèle phénoménologique illustré à la figure 1.22 a été développé par Skocpol, Beasley et Tinkham (SBT, cf. Annexe B), afin d'expliquer ces sauts de résistance [101]. Le PSC résulte alors de l'oscillation à la fréquence Josephson [101, 105] de la relaxation du paramètre d'ordre, induit par les phase-slips (section 1.3) dans le coeur de celui-ci (qui s'étend sur une longueur  $\sim \xi$  de part et d'autre du centre). Lorsque  $\Psi$  s'annule, les paires de Cooper sont localement brisées et ce coeur devient une source d'émission de quasi-particules dans le fil (sur une longueur  $\sim \Lambda_{Q^*}$ , en moyenne dans le temps, fig. 1.22 (a)), gouvernée par la diffusion de charges à une interface N-S (section 1.5, 1.5.2, [59, 61]). Les diverses études menées très proche de  $T_c$  [60, 106, 56] ont montré que  $\tau_{Q^*}$ , le temps de relaxation des quasi-particules dont dépend  $\Lambda_{Q^*}$  (Eq. 1.10), dépendait essentiellement de la durée de vie inélastique,  $\tau_{Q^*} \approx \tau_{in}$ . Le développement d'une tension périodique aux bornes de ce coeur va alors s'accompagner d'une accélération ou d'une décélération cyclique du supercourant

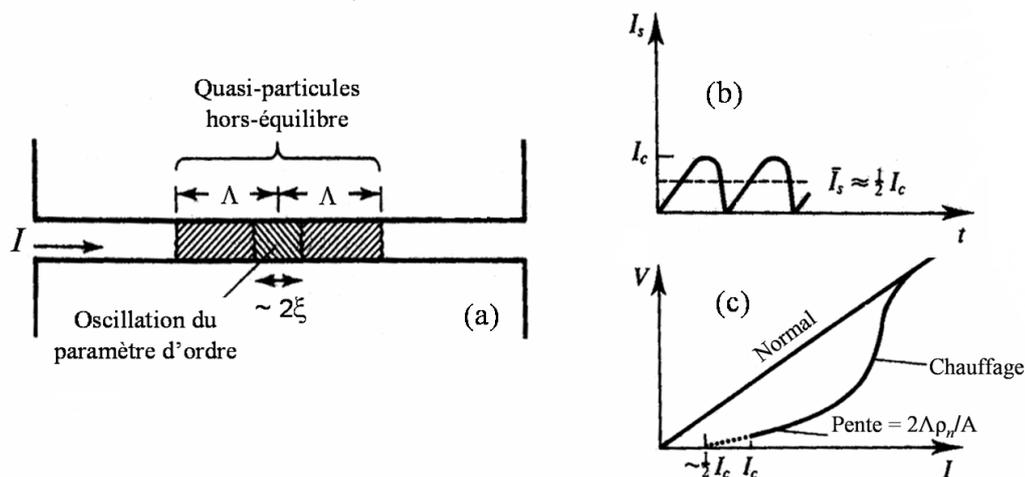


FIG. 1.22 – (a) Schéma du modèle SBT d'un supraconducteur 1D présentant un PSC en son centre.  $\Psi$  oscille dans le coeur du PSC sur une distance  $\sim 2\xi$ , conduisant à l'émission de quasi-particules qui diffusent sur une distance  $\sim \Lambda_{Q^*}$  de part et d'autre du coeur avant que  $\bar{\mu}_p$  relaxe vers  $\bar{\mu}_n$ . (b) Evolution du supercourant  $I_s$  dans le coeur du PSC,  $I_s$  oscille à la fréquence Josephson conduisant à une valeur moyenne  $\sim \bar{I}_c/2$ . (c) Courbe  $V(I)$  schématique d'un fil 1D contenant un seul PSC, on observe deux phénomènes concurrents de retour vers l'état normal : le premier provenant d'un PSC, l'autre d'un échauffement local qui s'étend rapidement à tout l'échantillon. D'après Skocpol, Beasley et Tinkham [101].

et du courant normal (fig. 1.22 (b)), permettant au fil de se maintenir dans un état résistif supraconducteur stable (contrairement aux points chauds qui évoluent rapidement vers l'état normal).

Les précédentes études dans le regime 1D ne permettaient pas l'observation de PSC loin en dessous de  $T_c$ . L'augmentation de la puissance dissipée conduisait en effet à un échauffement local (Fig. 1.22 (c)) et lorsque  $T - T_c \geq 0.1K$ , la formation des PSCs était masquée par le phénomène concurrent consistant en la formation d'un point chaud provoquant le retour à l'état normal et qui s'étend très rapidement à tout l'échantillon [107], même lorsqu'un défaut (réduction de section) était délibérément introduit pour diminuer  $I_c$  et donc la dissipation de chaleur [108]. A titre anecdotique, en 1991, c'est-à-dire presque 20 ans après la découverte des PSCs, Tiedecks (auteur d'un livre [109] qui demeure toujours une référence dans ce domaine) titra l'un de ses articles "Comportement à basse température d'un phase-slip center", alors qu'il n'y est question (pour de l'étain) tout au plus que de 50 mK en dessous de  $T_c$  [110]!

En réalité, comme observé récemment dans des films bien refroidis [111] et comme nous le verrons plus tard dans le cas de nos nanofils bien refroidis par leur environnement [112], les PSCs peuvent tout à fait exister à des températures très loin en

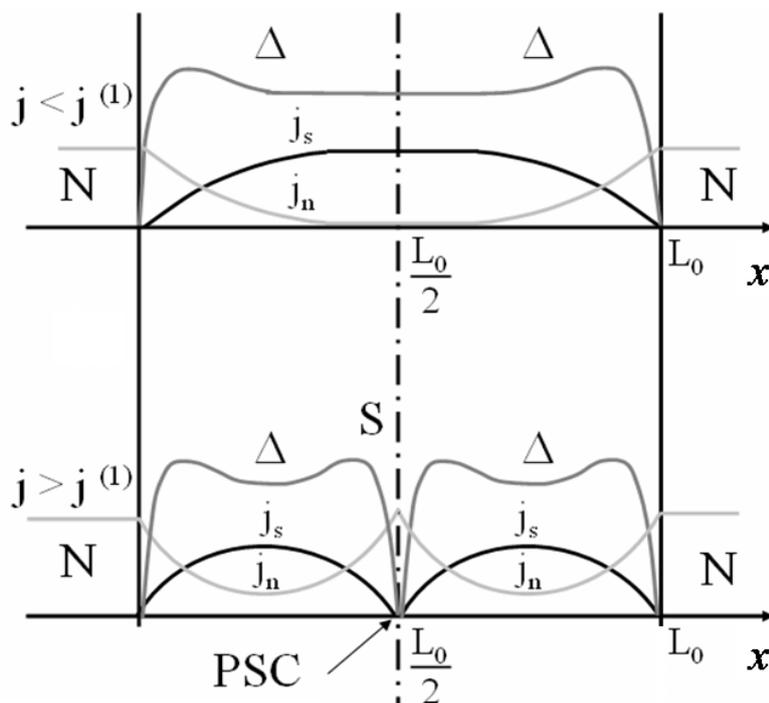


FIG. 1.23 – Comportement proche de  $T_c$  du gap et des densités de courant normal  $j_n$  et supraconducteur  $j_s$  dans un supraconducteur 1D avec des contacts normaux, d'où l'affaiblissement du gap par effet de proximité aux bornes du fil. En haut : Le courant est inférieur au courant d'apparition d'un PSC ( $j < j^{(1)}$ ). En bas : Le courant provoque un PSC au centre du supraconducteur ( $j^{(1)} < j < j^{(2)}$ ), d'après Ivelev et Kopnin [114].

dessous de  $T_c$ . Il ne semble d'ailleurs pas y avoir de limite en température, tant que le fil reste dans une géométrie 1D ( $\xi(T)$  diminue lorsque l'on s'éloigne de  $T_c$ ) et que son environnement est capable de suffisamment bien le refroidir, la formation de PSC est possible.

Comme on vient de le voir, le courant supraconducteur au coeur du PSC s'annule périodiquement à la fréquence Josephson, et est relayé pendant ce temps par un courant de quasi-particules [113] (fig. 1.23). Le courant total se décompose alors en une composante normale et une composante supraconductrice :  $I = I_n + I_s$ . En notant  $j^{(1)}$ ,  $j^{(2)}$ , etc. les densités de courant d'apparition du premier, second PSC, etc... ; les situations pour  $j < j^{(1)}$  et  $j^{(1)} < j < j^{(2)}$  sont illustrées à la figure 1.23 pour une température juste en dessous de  $T_c$ . En ayant supposé ici que le 1<sup>er</sup> PSC apparaissait au centre du fil, on voit que le courant normal prend en partie le relais du courant supraconducteur partiellement défaillant lorsque  $j^{(1)}$  est dépassé. Au passage, on remarquera que pour un fil supraconducteur connecté à des réservoirs normaux, la conversion des quasi-particules hors équilibre aux interfaces N-S (sur

une distance  $\sim \Lambda_{Q^*}$ ) a la même conséquence résistive que pour un phase-slip center. Lorsque l'on moyenne dans le temps le courant passant dans le coeur d'un PSC,

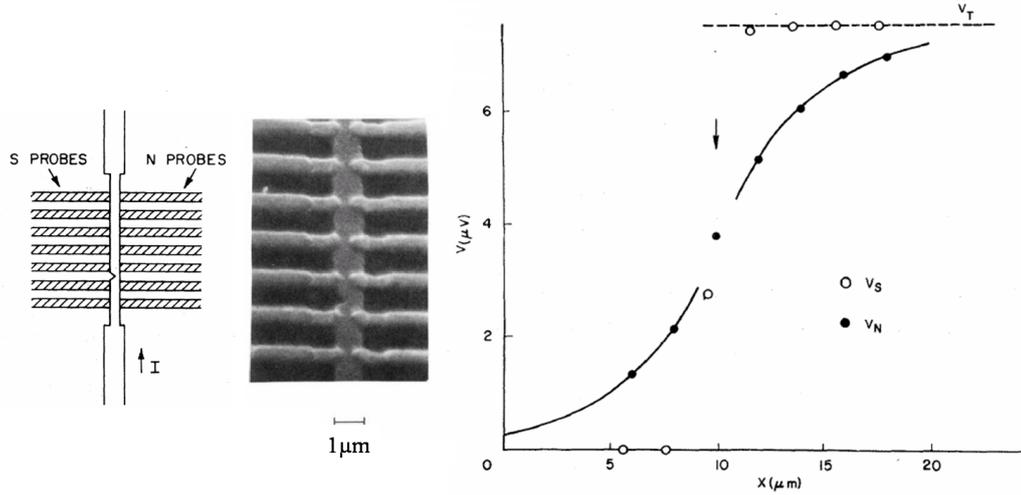


FIG. 1.24 – Schéma de mesure et image SEM d'une bande d'étain de 150 nm d'épaisseur et de 1  $\mu m$  de large. Par l'application d'un courant à une température de quelques dizaines de mK en dessous de  $T_c$ , un PSC est formé à l'endroit d'un défaut (diminution de section intentionnelle) et des contacts normaux et supraconducteurs espacés régulièrement de part et d'autre de la bande d'étain permettent de connaître la variation spatiale des potentiels électrochimiques normaux et supraconducteurs ( $V_n = \bar{\mu}_n/e$  et  $V_s = \bar{\mu}_s/e$ ). D'après Dolan et Jackel [115].

on montre théoriquement que seuls environ 65 % (expérimentalement on obtient entre 50 et 65 %, [101]) du courant total est supraconducteur :  $\bar{I}_s = \beta I_c$ , avec  $0,5 < \beta < 0,65$  (fig. 1.22 (b)). On remarque d'ailleurs que si l'on prolonge les segments des caractéristiques  $V(I)$  de la figure 1.21 de gauche, ils interceptent tous pour  $V = 0$  l'axe des abscisses à  $\beta I_c$  avec  $\beta \sim 0,5$ . Le reste du courant ( $I - \bar{I}_s$ ) qui est transporté sous la forme de courant normal, va alors modifier le potentiel électrochimique moyen de quasi-particules  $\bar{\mu}_n$  autour du coeur du PSC tel que

$$\frac{d\bar{\mu}_n}{dx} \approx \frac{e(I - \bar{I}_s)\rho_n}{S}$$

avec  $S$  l'aire de la section du fil et  $\rho_n$  la résistivité normale. En suposant que  $\mu_p$  varie instantanément aux points où se produisent les phase-slips, on a  $\frac{d\bar{\mu}_p}{dx} = 0$  de chaque côté de ces points. On obtient alors

$$\frac{d(\bar{\mu}_n - \bar{\mu}_p)}{dx} \approx \frac{e(I - \bar{I}_s)\rho_n}{S}$$

la pente à l'origine de la fonction décroissante de  $(\bar{\mu}_n - \bar{\mu}_p)$  sur une distance de  $\Lambda_{Q^*}$  de chaque côté du coeur du PSC. En intégrant sur  $\Lambda_{Q^*}$ , on arrive alors à la tension

développée aux bornes du PSC :  $V = 2\rho_n\Lambda_{Q^*}(I - \beta I_c)/S$ . Ce qui conduit à l'un des principal résultat du modèle SBT, tant qu'ils sont suffisamment éloignés les uns des autres (afin de ne pas interférer), chaque PSC participe individuellement à la résistance différentielle :

$$\frac{dV}{dI} = \frac{2\rho_n\Lambda_{Q^*}}{S} \quad (1.22)$$

L'expérience réalisée par Dolan et Jackel [115] (figure 1.24), à l'aide de nombreux contacts (séparés de  $1 \mu m$ ) disposés le long d'une bande d'étain présentant en son sein un PSC (localisé sur une constriction), est très instructive pour comprendre la structure d'un PSC. L'utilisation de contacts supraconducteurs et normaux, permettant de sonder respectivement le potentiel électrochimique des paires supraconductrices  $\bar{\mu}_p$  et celui des électrons normaux  $\bar{\mu}_n$  (ou plutôt des quasi-particules) a permis de vérifier, comme prévu par la théorie, que ces deux potentiels variaient différemment dans l'espace autour du PSC. On remarque que  $\bar{\mu}_p$  varie assez brutalement au centre du PSC, alors que  $\bar{\mu}_n$  relaxe exponentiellement vers l'équilibre de chaque côté du centre sur une longueur ( $\sim 10 \mu m$ , dans le cas de l'étain) donné par  $\Lambda_{Q^*}$  et vérifiant  $\tau_{Q^*} \approx \tau_{in}$ . Malgré la faible plage de température explorée (maximum 30 mK en dessous de  $T_c$ , au delà il y a apparition de points chauds), Dolan et Jackel ont pu mettre en avant un autre comportement prévu par la théorie,  $\Lambda_{Q^*}$  diverge en  $(T_c - T)^{-1/4}$  lorsque  $T \rightarrow T_c$  (confirmé par [108, 116]). A noter que lorsque l'un des contacts normaux est utilisé pour injecter des quasi-particules dans le fil, les mesures de  $\bar{\mu}_p$  au voisinage de l'injection donnent exactement la même longueur de relaxation  $\Lambda_{Q^*}$ , avant d'intégrer le condensat.



## Chapitre 2

# Élaboration et caractérisation de nanofils électrodéposés de plomb et d'étain

Différentes approches permettent de fabriquer des nanofils métalliques et en particulier des nanofils supraconducteurs comme la technique "step-edge" ainsi que les techniques de lithographie [32, 49, 120, 121]. Avec la technique de synthèse dite "template" que nous utilisons dans cette étude, le matériau est électrodéposé dans les nanopores d'un matériau hôte. Ce qui permet de supporter et de manipuler les nanofils fabriqués. Dans notre cas, ce matériau hôte est une membrane de polycarbonate. Ces membranes possèdent des nanopores qui sont tous parallèles entre eux et perpendiculaires au plan du film. Ces nanopores sont plus ou moins uniformes avec un contrôle sur la valeur moyenne de leur diamètre.

La technique de synthèse de nanofils par électrodéposition dans des membranes nanoporeuses [117, 118, 119] est intéressante à plusieurs titres :

(i) Cette technique permet de synthétiser un très grand nombre de fils en parallèle (jusqu'à  $10^9$  fils/cm<sup>2</sup>).

(ii) Les fils synthétisés présentent généralement une géométrie cylindrique avec un grand rapport d'aspect. Ils peuvent être très longs (jusqu'à 50  $\mu$ m), de petit diamètre (inférieur à 20 nm), et présenter peu de défauts.

(iii) Il est possible de bénéficier des avantages de l'électrodéposition en terme de rapidité de croissance et du nombre d'éléments déposables (métaux purs, alliages [122], multicouches par empilement successif le long de l'axe de croissance [123]).

Ce chapitre introduit quelques notions d'électrochimie ainsi que la technique de synthèse de nanofils de plomb et d'étain par voie électrochimique dans des membranes nanoporeuses. Ensuite, nous montrerons les résultats obtenus à partir de différentes techniques d'analyses morphologiques et structurales, afin de caractériser nos nanofils électrodéposés.

## 2.1 Electrodéposition, principes et généralités

Lorsque l'on plonge une électrode composée d'un métal M dans une solution électrolytique contenant un de ses sels  $M^{n+}$ , il se produit à l'interface électrode-électrolyte un échange électronique traduisant un équilibre entre le métal et l'ion métallique :



La réduction de l'ion  $M^{n+}$  (processus 1) et l'oxydation de l'atome métallique M (processus 2) se produisent simultanément. L'équation 2.1 est associée à un potentiel d'équilibre qui suit la loi de Nernst, à savoir :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{a_{ox}}{a_{red}}\right) \quad (2.2)$$

où  $E_0$  est le potentiel standard du couple ox/red (V), R est la constante des gaz parfaits ( $8.314 J.K^{-1}.mol^{-1}$ ), T est la température de la réaction (K),  $n$  le nombre d'électrons, F la constante de Faraday ( $96485,338 C/mole d'électrons$ ),  $a$  est l'activité du réactif [ $mol.L^{-1}$ ] (on confond très souvent activité et concentration).

Lorsque l'on soumet l'électrode métallique à un potentiel  $E_I$  différent du potentiel  $E_{eq}$ , on favorise la réaction (2.1) soit dans le sens de la réduction (1), soit dans le sens de l'oxydation (2). En particulier, lorsque le potentiel appliqué est inférieur à  $E_{eq}$ , il y a réduction de l'ion métallique en solution et dépôt du métal sur la cathode.

La différence de potentiel entre le potentiel de l'électrode et le potentiel d'équilibre est appelée la surtension  $\eta$ . Elle s'exprime de la manière suivante :

$$\eta = E_I - E_{eq} - IR_s \quad (2.3)$$

où  $E_I$  est le potentiel appliqué (V),  $R_s$  la résistance de solution ( $\Omega$ ) et I le courant d'électrolyse (A) (considéré négatif par convention dans le cas d'une réduction). Le terme  $IR_s$  représente la chute ohmique. La résistance de solution est propre à l'électrolyte et aux positions relatives des électrodes.

### 2.1.1 Electrocrystallisation

Dès lors que l'on modifie l'équilibre établi par la relation 2.1 dans le sens 1, soit en polarisant l'électrode, soit en appliquant un courant d'électrolyse, les ions métalliques sont réduits et le métal se dépose sur la cathode. Ce processus, appelé électrocrystallisation, se déroule en trois étapes : transfert de masse, transfert de charge et cristallisation.

- **Transfert de masse**

Lors de la formation du dépôt métallique, les ions présents dans la solution se déplacent : c'est le transfert de masse. La mobilité ionique responsable du passage du courant est constituée elle-même de plusieurs phénomènes qui coexistent :

**La migration** : les ions se déplacent sous l'effet du champ électrique engendré par le gradient de potentiel existant entre les électrodes.

**La diffusion** : les ions se meuvent également en raison du gradient de concentration entre l'interface électrode-électrolyte et le sein de la solution. Ce gradient résulte de la consommation de l'espèce ionique métallique, dite espèce électroactive, à la cathode.

**La convection** : elle provient du mouvement hydrodynamique du fluide engendré par une agitation mécanique, thermique...

- **Transfert de charge**

Le transfert de charge est un mécanisme relativement complexe. Les ions se situant dans la double couche (zone très proche de l'électrode inférieure à 300 Å) subissent des interactions de type Van Der Waals (longue portée) conduisant à une physisorption, ou bien des interactions de plus courte portée, menant à une chimisorption. Ces ions, solvatés, situés proches de l'interface électrode-électrolyte sont alors adsorbés. On parle d'adions. Une polémique demeure cependant quant aux différentes étapes que vont subir ces adions jusqu'à leur incorporation au réseau cristallin. La théorie majoritairement retenue est celle de Bockris [124, 125]. Il explique que les adions migrent par diffusion superficielle vers une imperfection du réseau cristallin afin d'y être incorporés. C'est seulement après avoir atteint ces sites cristallins que les adions se désolvatent et se déchargent. Ils sont ensuite incorporés au réseau cristallin. Les partisans de la méthode de Bockris estiment ainsi la mobilité de l'adion supérieure à celle de l'adatome. Une autre théorie considère que la désolvatation et la décharge des adions ont lieu avant la diffusion superficielle. La figure 2.1 résume les différentes étapes du transfert de charge suivant le modèle de Bockris.

- **Cristallisation**

Les adatoms vont, au cours de cette étape de cristallisation, soit venir consolider l'édifice cristallin en construction, favorisant ainsi la croissance de gros cristaux, soit donner naissance à de nouvelles cristallites. Il s'agit d'une compétition entre la vitesse de germination et celle de croissance. Si la vitesse de germination est supérieure à celle de croissance, le dépôt sera constitué de petits cristaux.

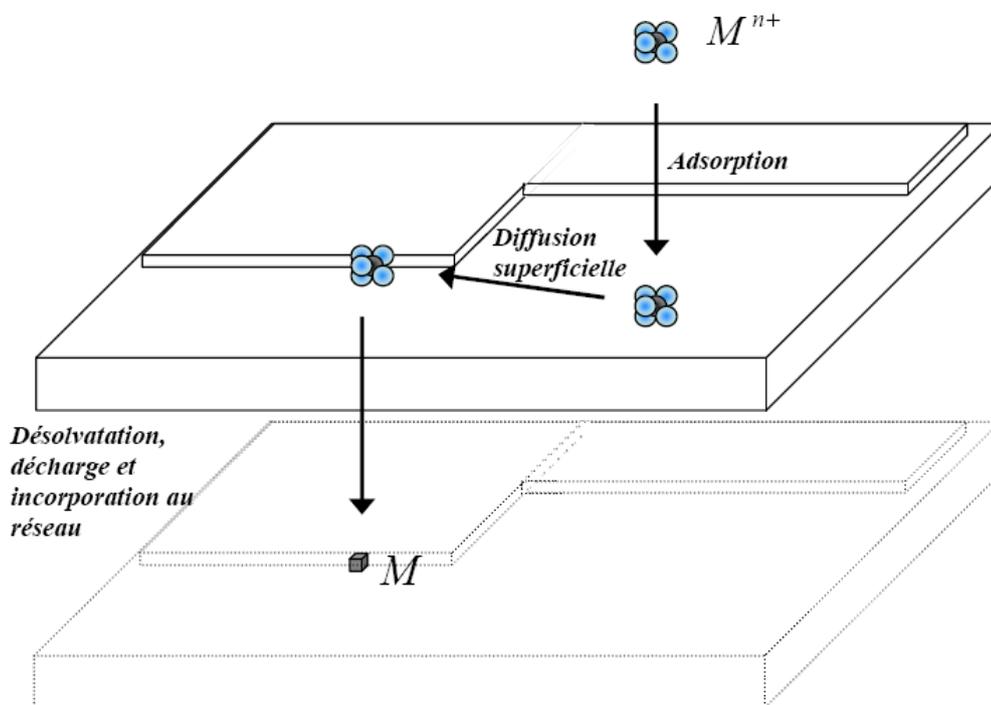


FIG. 2.1 – Illustration des différentes étapes du transfert de charge.

### 2.1.2 Courant Faradique

La polarisation de l'électrode de travail à un potentiel suffisant, par rapport au potentiel d'équilibre, engendre un courant d'électrolyse. C'est le courant associé au transfert électronique qui permet la réduction de l'ion métallique à la surface de la cathode. En régime stationnaire, ce courant électrolytique, dit courant Faradique, est composé d'un courant de migration  $I_m$ , d'un courant de diffusion  $I_d$  et d'un courant de convection  $I_c$ .

$$I = I_F = I_m + I_d + I_c \quad (2.4)$$

Il est cependant possible de négliger le courant de convection par rapport aux deux autres, à condition de ne pas agiter la solution. Une convection naturelle demeure inexorablement, mais sa contribution au passage du courant reste très faible. Le courant de migration peut également être négligé pour un électrolyte suffisamment conducteur, contenant un "sel de fond". En présence d'un sel de fond, le courant de migration répondant au gradient de potentiel existant entre la cathode et l'électrode de référence, est ainsi assuré par d'autres espèces ioniques que l'espèce électroactive,  $I_m$  est alors négligeable. Par ailleurs une bonne conduction ionique indique une faible résistance de solution. Dans ces conditions, l'équation (2.4) se réduit à :

$$I = I_d$$

Lors de nos expériences (comme dans la majorité des expériences d'électrochimie), nous ne considérerons que ce cas de figure. Les courbes intensité-potentiel  $I=f(E)$ , sont les courbes représentant le courant Faradique en fonction du potentiel de polarisation de l'électrode de travail.

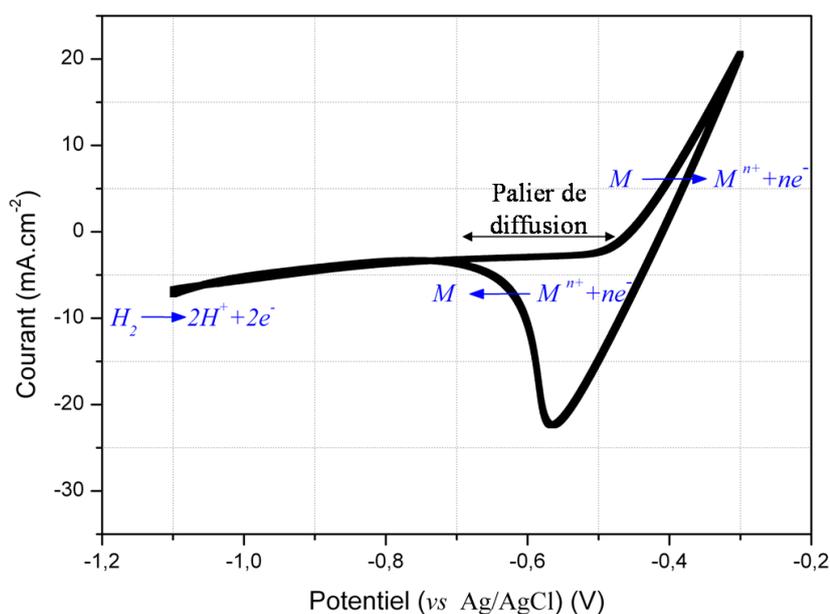


FIG. 2.2 – Courbe courant-tension typique d'un électrolyte de tétrafluoroborate de plomb avec une membrane possédant des pores de 80nm de diamètre comme cathode, vitesse de balayage de 30  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Au-delà d'un certain potentiel, un courant limite  $I_l$  stable est atteint. Ce palier de diffusion dont l'expression est donnée par l'équation (2.5), reste stable jusqu'à ce que la réduction du solvant se produise (voir figure 2.2). Ce courant limite est dû à une limitation de la diffusion de l'espèce électroactive. La concentration de cette espèce est nulle à l'électrode et vaut  $C^*$  (concentration en ions métalliques du bain), à une distance  $\delta$  nommée couche de diffusion. Toute espèce électroactive arrivant au voisinage de la cathode est immédiatement réduite.

$$I_l = -\frac{nFADC^*}{\delta} \quad (2.5)$$

où  $n$  est le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday,  $A$  l'aire de l'électrode de travail ( $\text{cm}^{-2}$ ),  $D$  le coefficient de diffusion de l'espèce électroactive

( $cm^2.s^{-1}$ ),  $C^*$  la concentration de l'espèce électroactive ( $mol.cm^{-3}$ ) et  $\delta$  l'épaisseur de la couche de diffusion ( $cm$ ).

## 2.2 Synthèse de nanofils supraconducteurs par voie électrochimique

Les nanofils métalliques sont produits, en présence d'une solution électrolytique, à l'intérieur de membranes nanoporeuses. Le dépôt des ions en solution est contrôlé par l'application d'une différence de potentiel entre une cathode, où a lieu le dépôt, et une anode située dans le bain électrolytique. Le confinement 1D inhérent à la croissance dans un pore permet d'obtenir des filaments de très grand rapport d'aspect (cf Fig. 2.3). Plusieurs milieux de synthèse existent, les membranes polymère [118, 126], d'alumine [127], de mica [128] ou les verres à nano-canaux [129].

### 2.2.1 Les membranes polycarbonate

Les membranes utilisées dans ce travail sont fabriquées à partir de film de polycarbonate bisphenol-A amorphe de 6 à 50  $\mu m$  d'épaisseur, bombardé de part en part par des ions  $Ar^{9+}$  accélérés au moyen d'un cyclotron à 220 MeV. L'inertie des ions est alors suffisante pour leur permettre de traverser le film sans être significativement déviés. Ensuite, une exposition aux rayons ultra-violets ( $\sim 360$  nm) suivie d'une attaque chimique alcaline (solution NaOH), va sélectivement enlever le polymère aux endroits irradiés lors du bombardement ionique. Une hydrolyse se produit et des pores bien perpendiculaires au film sont dégagés. La dose reçue par le film lors de l'irradiation détermine la densité de pores obtenue et l'attaque chimique, leur diamètre moyen. La densité et le diamètre des pores peuvent être ajustés de manière indépendante sur une grande gamme de valeur, de  $10^6$  à  $10^9$  pores/ $cm^{-2}$ , et de diamètre compris entre quelques  $\mu m$  et 20 nm [126].

Pour réaliser l'électrodéposition de nos nanofils, une des faces de la membrane doit être métallisée. Ceci est obtenu par évaporation d'une couche d'or servant ainsi de cathode de réduction. L'épaisseur de cette couche doit être suffisante pour boucher complètement les pores de la membrane. Généralement, l'épaisseur est choisie comme étant trois fois plus grande que le diamètre des pores. Une fine couche de chrome (qq nm) doit être préalablement évaporée afin de garantir une bonne adhérence de l'électrode en or sur la membrane. Cette électrode métallique sert pour la nucléation du dépôt et la conduction des électrons (permettant la réduction des ions en solution).

Les membranes de polycarbonate (l'alumine se faisant dissoudre par le tetrafluoborate), utilisées au cours de ce travail ont des densités de l'ordre de  $10^7$  à  $10^9$  pores/ $cm^{-2}$ , et des diamètres variants de 400 à 20 nm, pour une épaisseur de

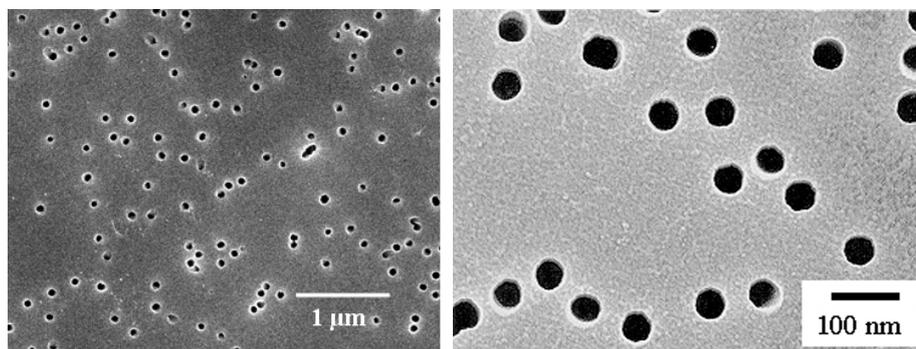


FIG. 2.3 – Images par microscopie électronique à balayage de la surface de membranes polymères (diamètre de pores  $\sim 60$  nm) provenant de la société Osmonics (gauche) ou de l'UCL (droite).

21, 16 et 6  $\mu\text{m}$ . Elles proviennent des sociétés Whatman ou Osmonics, ainsi que du laboratoire POLY de l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve (UCL). Le principal avantage de ces dernières, par rapport aux membranes commerciales, qui en fait servent essentiellement dans la filtration, réside dans la forme des pores. En effet, ils sont plus lisses, et leurs diamètres plus constants le long de la trace, avec une distribution en diamètre plus étroite (de l'ordre de 5 à 10 %).

## 2.2.2 Méthodes électrochimiques de fabrication des nanofils

Dans le cas qui nous intéresse, la croissance des nanofils s'effectue à l'intérieur des pores d'une matrice. Afin de nous libérer des contraintes qui pourraient être dûs à ce confinement du dépôt, nous avons développé les principales caractéristiques de notre bain électrolytique (pH, concentration, température) à l'aide de dépôts en couche mince. Nous ne parlerons pas dans ce manuscrit des dépôts de film mince, nous nous contenterons juste d'y faire quelques références.

### 2.2.2.1 Le bain électrolytique

En mode potentiostatique, le dépôt d'un matériau se réalise à potentiel constant. Il faut alors contrôler la différence de potentiel appliquée entre la cathode et l'anode. Pour cela, un recours à une troisième électrode, dite "de référence", est nécessaire. Elle a pour objet de donner un potentiel de référence le plus constant possible, et permet de compenser la chute ohmique due à la conduction dans la solution entre l'anode et la cathode. Cette électrode de référence se rapproche des électrodes idéalement polarisées, c'est-à-dire dont le potentiel intrinsèque ne dépend pas du courant qui la traverse. Dans nos expériences une électrode de type Ag/AgCl est utilisée. Le dépôt s'effectue à l'intérieur d'une cellule en teflon thermostatée (effet

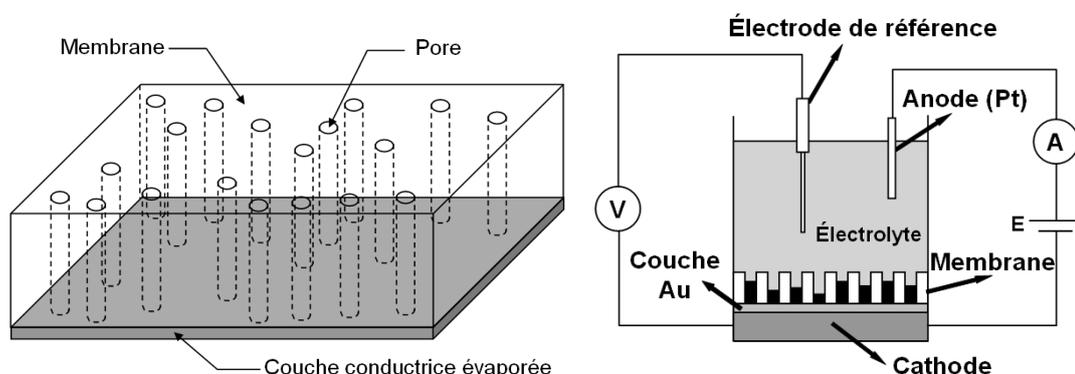


FIG. 2.4 – Schéma d'une membrane nanoporeuse (gauche) et d'une cellule d'électrodéposition (droite). L'électrode métallique sur la face inférieure de la membrane sert de cathode de réduction. L'électrodéposition est réalisée par la méthode à trois électrodes, où une différence de potentiel est appliquée entre une anode en platine et la cathode ce qui permet la réduction des espèces ioniques présentes en solution.

peltier) fabriquée au laboratoire (cf Fig.2.4), et est contrôlé par un potentiostat Radiometer Copenhagen PGZ 301.

Dans ce travail, nous avons utilisé une solution de tétrafluoroborate de Plomb [130](8,1 g/l  $Pb(BF_4)_2$ ) à 25°C. Afin de garantir une bonne conductivité électrique et tamponner la solution, on ajoute de l'acide fluoborique ( $HBF_4$ , 33,6 g/l) et de l'acide borique ( $H_3BO_3$ , 15 g/l). Ce dernier permet de maintenir le pH à peu près constant au voisinage de la cathode de réduction. En effet, à la cathode, une réduction parasite de l'ion hydrogène peut avoir lieu (2.6), ce qui modifie le pH (un paramètre crucial).



Les fils d'étain ont été réalisés en collaboration avec S. Michotte de l'unité PCPM de l'UCL [40], nous avons utilisé une solution de tétrafluoroborate d'étain (41,8 g/l  $Sn(BF_4)_2$ ), dans un bain similaire au dépôt de Pb. Tout les dépôts de Sn ont été effectués à température ambiante avec un potentiel de -0,5 V (*vs* Ag/AgCl). De l'eau et des réactifs ultra-purs ont bien sûr été utilisés pour la fabrications des différentes solutions.

### 2.2.2.2 Le dépôt

Des courbes courant-tension nous ont aidé à déterminer le palier de diffusion, c'est à dire la plage de potentiel sur lequel le dépôt de l'élément désiré se fera dans un régime de diffusion quasi-stationnaire. Ces analyses voltampérométriques (Fig.2.4) on été effectuées avec différentes membranes dans un bain de tetrafluoroborate de Pb.

Pour les pores de diamètre inférieur à 50 nm, des problèmes d'imprégnations des pores rendent difficile l'acquisition des courbes. Pour les pores plus gros, on obtient un palier de diffusion entre -0,450 et -0,650 mV. Ce qui malgré un petit décalage vers les potentiels plus négatifs, est assez similaire de celui des films minces.

La densité de courant pour les nanofils est d'un ordre de grandeur plus élevée, que celle obtenue lors de la synthèse de couches minces. Cette augmentation de la densité de courant a fait l'objet de plusieurs travaux [131, 132], et est expliquée par la dimension de la couche de diffusion relative à la déposition de nanofils. Rappelons que l'ordre de grandeur de  $\delta$  pour un dépôt plan est de 100 à 200  $\mu\text{m}$ . Lors de la déposition de nanofils, celle-ci est circonscrite à l'intérieure des pores, et donc inférieure à l'épaisseur de la membrane (typiquement 20  $\mu\text{m}$ ). En effet, l'électrolyte située à l'extérieur de la membrane agit de manière analogue à un énorme réservoir compensant aisément la consommation d'espèces actives à l'intérieur des nanopores. L'intensité étant inversement proportionnelle à l'épaisseur de la couche de diffusion, cela explique la différence de densités de courant observée entre les dépôts plans et la synthèse de nanofils. Ce qui peut conduire à avoir des compositions différentes pour les mêmes paramètres de déposition suivant que l'on synthétise des couches minces ou des nanofils.

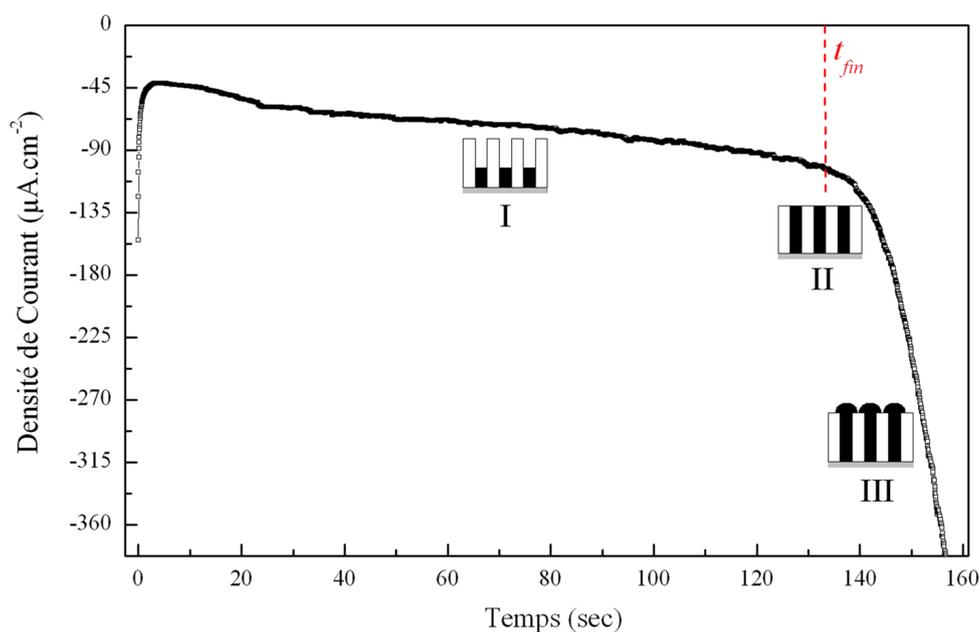


FIG. 2.5 – Évolution de la densité de courant en fonction du temps lors de l'électrodéposition de nanofils de Pb dans des pores de 30 nm de diamètre, à un potentiel de -0,5 V (*vs* Ag/AgCl). Les nanofils croissent dans les pores de la membrane (zone I), émergent (II) puis débordent, ils continuent alors une croissance 3D (III).

Le dépôt électrolytique est contrôlé, en mode potentiostatique, par le courant d'électrodéposition. Lorsque la  $ddp$  est appliquée, il y a tout d'abord formation de la double couche, qui est la zone de transition entre l'espèce hydratée en solution et sa phase solide sur l'électrode. Cette zone n'est pas neutre électriquement, et il existe une différence de potentiel à ses bords, ce qui revient électriquement à l'existence d'une capacité. Le pic de courant dans les premières secondes du dépôt de la figure 2.5 correspond à l'établissement de cette double couche. La nucléation ou germination du dépôt sur la cathode s'opère.

Ensuite, le courant se trouve modifié à la fois par la concentration ionique de la solution et par la valeur de surtension à la cathode  $\eta$  (relation 2.3). Aussi, la valeur du courant enregistré est très dépendante de la taille de la zone métallique de contact. Les pores de la membrane sont autant de petites surfaces où les ions en solution vont pouvoir être réduits. Cette zone de contact dépend du diamètre des pores et de leur densité sur la membrane. Elle reste constante pendant la croissance 1D et le courant de dépôt est donc stable (zone I de la figure 2.5). En revanche, quand les pores commencent à être remplis et que le dépôt émerge à la surface de la membrane, la croissance devient tri-dimensionnelle. Il en résulte une augmentation sensible de la surface conductrice en contact avec la solution électrolytique et donc du courant de dépôt (zones II et III de la figure 2.5). Le dépôt est arrêté lorsque les premiers fils débordent de la membrane ( $t_{fin}$ ).

## 2.3 Caractérisation structurale des nanofils

Afin de prendre connaissance de la structure cristalline, de la qualité de dépôt, et de la composition chimique de nos nanofils, nous avons eu recours à différentes techniques. Voici une brève description des deux principales :

- **La microscope électronique en transmission**

Sa très haute résolution (l'échelle atomique) et sa combinaison de techniques de caractérisation, font de la microscopie électronique en transmission (TEM) un outil indispensable dans l'étude des nanomatériaux. Un microscope électronique en transmission possède trois modes de fonctionnement : imagerie, diffraction et analyse chimique. Il permet d'atteindre un grandissement de  $1\,000\,000 \times$  [133].

**Le mode image** : En champ clair, le contraste est uniquement constitué des faisceaux transmis. A l'opposé, une image en champ sombre est constituée uniquement de faisceaux diffractés, ce qui la relie directement aux plans de diffraction et sert ainsi à mettre en évidence les détails des microstructures ciblées. Enfin lorsque les faisceaux transmis et diffractés interfèrent entre eux, on obtient des images haute

résolution (HRTEM).<sup>1</sup>

**Le mode diffraction** électronique, est régi par une loi assez proche de la relation de Bragg (2.7) pour les rayons X. Mais la faible longueur d'onde des électrons accélérés à 200 keV ( $\lambda = 0,025$ ), en font une sonde locale de la structure et de la qualité cristalline. La symétrie et la forme d'un diagramme de diffraction électronique reflètent la nature de l'objet diffractant. Si l'objet est monocristallin, le diagramme est un ensemble de tâches ponctuelles régulièrement espacées où chaque tâche correspond à une famille de plans ( $hkl$ ) diffractants (fig. 2.11, 2.10, 2.12).

**Le mode analyse** compte diverses méthodes, la spectroscopie EDX<sup>2</sup> et la spectroscopie EELS<sup>3</sup> en sont les plus courantes. L'EDXS étudie la distribution en énergie des photons primaires et secondaires émis par un échantillon sous l'effet d'un faisceau électronique incident, ce qui permet d'en déterminer la composition chimique.

Le TEM utilisé est un TOPCON 002B équipé d'une pièce polaire haute résolution et d'une platine à double tilt, du Laboratoire de Physique des Solides (LPS-Orsay).

#### • La diffraction de rayons X

Lors de la diffraction de rayons X (XRD), la surface de l'échantillon (de l'ordre de  $1\text{ cm}^2$ ) est irradiée avec un faisceau de rayons X (de longueur d'onde  $\lambda$ ) sous une incidence variable repérée par un angle  $\theta$  correspondant à l'angle entre la surface de l'échantillon et l'axe du rayonnement incident. Un détecteur de rayons X dont l'axe fait un angle  $2\theta$  avec le faisceau incident reçoit une partie du faisceau de rayons X diffracté par l'échantillon et mesure son intensité. Or, pour les plans cristallographiques ( $hkl$ ) qui diffractent, la loi de Bragg nous impose la relation :

$$2d_{hkl}\sin\theta = k\lambda \quad (2.7)$$

où  $d_{hkl}$  est la distance interplanaire des plans ( $hkl$ ) d'un réseau cristallin,  $\theta$  l'angle entre le faisceau X incident et la normale des plans ( $hkl$ ),  $k$  un nombre entier appelé ordre de réflexion et  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau incident.

A chaque famille de plans ( $hkl$ ) de l'échantillon correspond alors un pic de diffraction à l'angle  $\theta$ , avec une intensité  $I$  (2.8). La série de pics obtenus constitue ainsi un diffractogramme relatif à la structure cristalline de l'échantillon (fig. 2.6).

$$I \propto |F(hkl)|^2 \exp\left(-\frac{2B\sin^2\theta}{\lambda^2}\right) \quad (2.8)$$

avec  $F(hkl)$  le facteur de structure de l'échantillon et  $B$  le facteur de Debye-Waller (relatif à la température).

<sup>1</sup>High Resolution Transmission Electronic Microscope

<sup>2</sup>Energy Dispersive X-ray Spectroscopy

<sup>3</sup>Electron Energy Loss Spectroscopy

Le diffractomètre employé dans ce travail est un Brüker D8 Advance à la longueur d'onde du cuivre ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ). Les diffractogrammes sont enregistrés en mode réflexion  $\theta/2\theta$ .

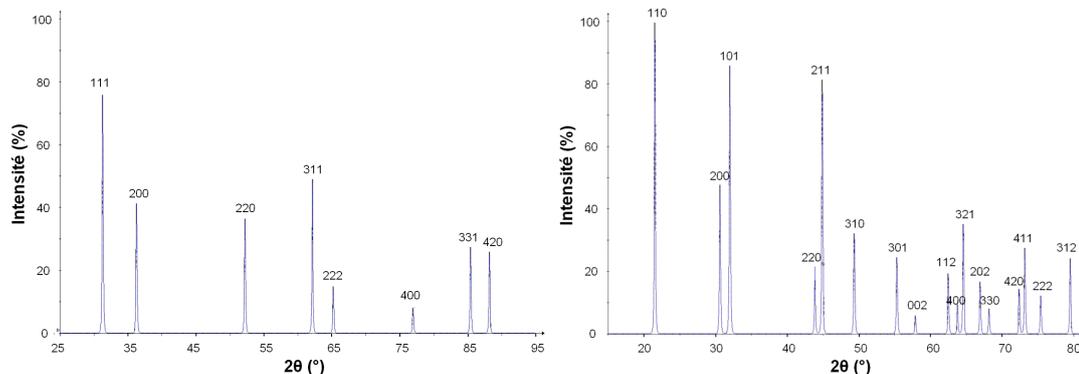


FIG. 2.6 – Diffractogramme de poudres de Pb dans la structure *cfc* (gauche) et de Sn( $\beta$ ) dans la structure quadratique centré (*bct*) (droite), simulé avec le logiciel CaRine Crystallography 3.1.

### 2.3.1 Étude par diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X en mode  $\theta/2\theta$  nous a permis de caractériser la structure cristalline des nanofils de Pb et de Sn avec une résolution satisfaisante. Afin d'obtenir suffisamment de signal, les mesures ont été effectuées sur des réseaux de nanofils enfermés dans leur membrane de polycarbonate, avec des vitesses d'acquisition relativement lentes (20 secondes par pas de  $0,02^\circ$ ).

#### 2.3.1.1 Structure cristalline

Des diffractogrammes réalisés sur des nanofils enchevêtrés dans leur matrice polymère sont présentés à la figure 2.7. La structure de la membrane de polycarbonate étant amorphe, un large pic est mesuré aux faibles angles (inférieurs à  $30^\circ$ ). Ce pic ne présente aucun intérêt pour notre étude. En revanche, pour les valeurs  $30^\circ < 2\theta < 90^\circ$ , on observe les pics correspondants à la fois au dépôt et à la couche conductrice d'Au. Par identification aux fiches JCPDS [134], on voit que nos nanofils de Pb ou de Sn, sont bien cristallisés (pics bien marqués et de faibles largeurs) dans une phase unique cubique à face centrées (*cfc*) et quadratique centré (*bct*) respectivement. Et ceci est valable pour les diamètres variants de 400 à 30 nm.

Pour les plus faibles diamètres, l'imprégnation des pores par l'électrolyte devient assez difficile, ce qui fait chuter le rendement de dépôt et le taux de remplissage. Il y a alors trop peu de matière pour pouvoir faire des études XRD. Rappelons que l'intensité X détectée résulte de l'intégration sur le temps, de la somme des intensités diffractées des millions de fils contenus dans le volume de la membrane sondée.

En prenant pour référence l'intensité de diffraction obtenue avec des poudres polycristallines (fig.2.6), il est alors possible de déterminer l'orientation préférentielle des différents grains de matière constituant le matériau électrodéposé [135]. La comparaison avec les diffractogrammes de poudres montre que les nanofils de Pb et de Sn déposés à un potentiel de  $-0,5\text{ V vs Ag/AgCl}$  ne possèdent aucune texture préférentielle.

### 2.3.1.2 Impact du potentiel de dépôt sur la texture des nanofils de plomb

Très souvent, le potentiel de dépôt appliqué a une influence sur la texture des dépôts électrochimiques [136]. Cette manipulation des textures de croissance est une technique qui peut se révéler très intéressante. Cela permet de modifier les paramètres structuraux du matériau, ce qui va influencer ses différentes propriétés.

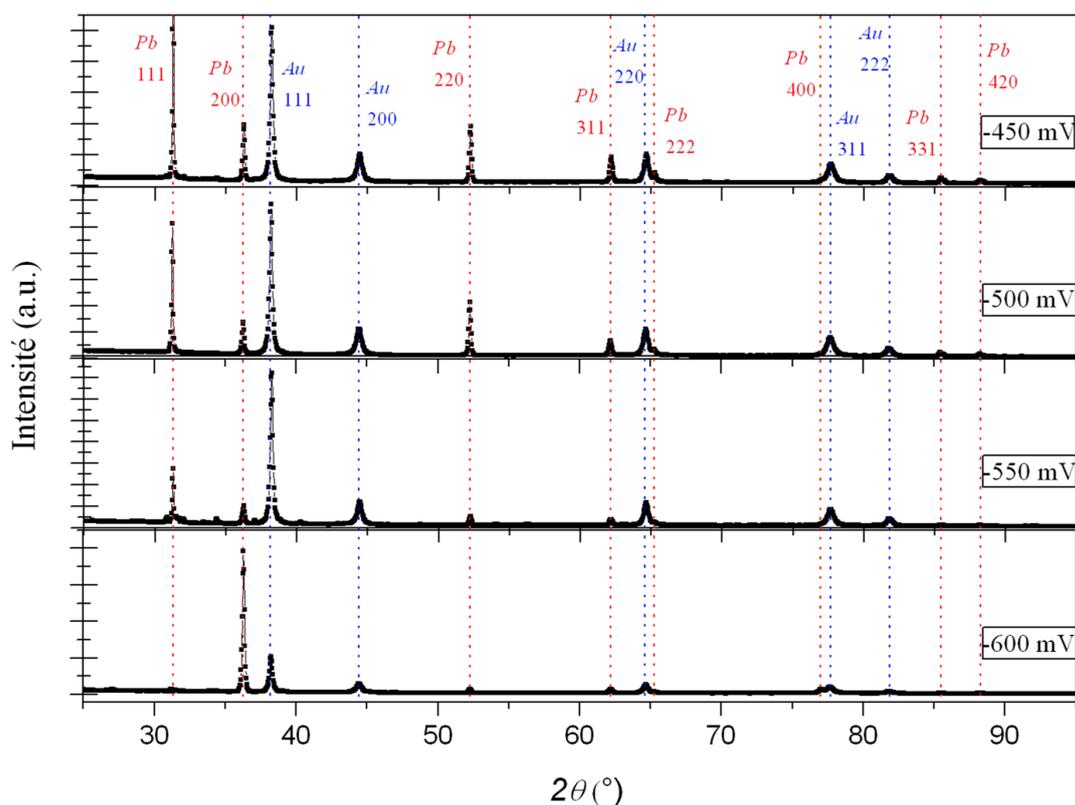


FIG. 2.7 – Diffractogrammes de réseaux de nanofils de Pb de 400 nm de diamètre, élaborés à différents potentiels *vs Ag/AgCl*, (a)  $-450\text{ mV}$ , (b)  $-500\text{ mV}$ , (c)  $-550\text{ mV}$  et (d)  $-600\text{ mV}$ . On voit l'évolution de l'orientation de croissance (de la direction  $\langle 111 \rangle$  vers la direction  $\langle 200 \rangle$ ) des nanofils en fonction de la *ddp* appliquée.

Nous avons vérifié l'impact du potentiel de déposition sur la structure des nanofils, à l'aide du bain de tétrafluoborate de plomb. Pour cela nous avons caractérisé plusieurs membranes dont les fils ont été élaborés à divers potentiels situés sur le palier de diffusion (cf. 2.1.2). La figure 2.7 montre comment évolue l'orientation de croissance privilégiée des nanofils. On voit que lorsque l'on se place au début du palier de diffusion, les fils semblent préférentiellement texturés suivant la direction  $\langle 111 \rangle$ . Si l'on augmente la  $ddp$ , la texture s'annule, on se rapproche du diffractogramme de poudres. Enfin en bout de palier on trouve des directions de croissance  $\langle 100 \rangle$  pour -600 mV et  $\langle 110 \rangle$  vers -650 mV ( mais à ce potentiel, la réduction d'hydrogène commence à perturber fortement le dépôt).

On remarque que l'ordre d'évolution des textures en fonction de la surtension est celui prévu par la théorie de la germination bidimensionnelle de Pangarov [137, 138]. Pour les métaux *cfc*, à surtension cathodique croissante, cette théorie prévoit la séquence suivante :

$$[111] \rightarrow [100] \rightarrow [110] \rightarrow [311] \rightarrow [210]$$

La texture d'un dépôt résulte alors de la seule étape de nucléation au cours de laquelle se forment des germes bidimensionnels, leur orientation  $[hkl]$  correspondant au travail de formation minimum dans le domaine de surtension électrochimique considéré. Lorsqu'ils sont texturés, nos nanofils sont donc dans un mode de croissance libre.

Les diffractogrammes de la figure 2.7 ont été réalisés sur des matrices avec des diamètres de pores de 400nm. Des études sur des nanofils de plus petits diamètres (jusqu'à 30 nm), et sur des films minces, ont montré que cette évolution de la texture en fonction de la surtension appliquée dépendait peu de la dimension du dépôt. Nous noterons juste que lorsque l'on approche des diamètres de fils de l'ordre de 30 nm, le taux de grains texturés chute, la quantité de matière sondée pour la XRD devient trop faible pour obtenir un signal fiable. Une éventuelle texturation de la couche d'Au servant de cathode où un changement de substrat (wafer de Si (100)), ne change rien à la dépendance en potentiel des directions de croissance, le dépôt semble donc bien être dans un mode stable de croissance.

La figure 2.8 montre la morphologie de croissance de dépôts de plomb à -600 mV *vs* Ag/AgCl, pour une couche mince et pour un nanofil de 50 nm de diamètre ayant débordé de sa matrice et continué une croissance 3D. Dans les deux cas on remarque des cristallites typiques d'une croissance dans la direction  $\langle 100 \rangle$ , ce qui confirme ce que nous voyons aux rayons X. La morphologie des cristaux issus de nanofils de diamètres supérieur à 70 nm ayant débordés, est semblables aux cristallites du dépôt 2D (figure 2.8 de gauche). Par contre, pour les pores de diamètres inférieurs, les cristaux qui en émergent ont une toute autre morphologie, ils forment des dendrites (figure 2.8 de droite). La taille des germes de croissances semble avoir un fort impact sur la morphologie de croissance des dépôts 2D ou 3D.

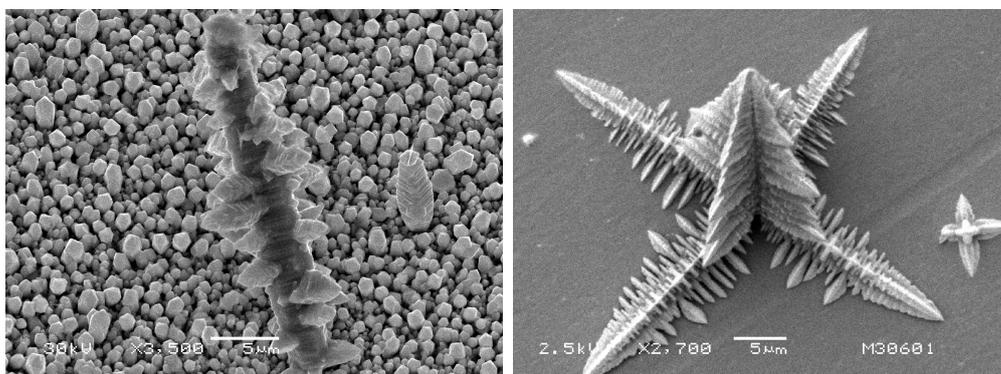


FIG. 2.8 – Image SEM d'un dépôt 2D de Plomb sur un substrat de Si doré à une  $ddp$  de  $-600$  mV *vs* Ag/AgCl (gauche). Image SEM d'une tête de débordement d'un nanofil de Pb d'une membrane de diamètre de pores 50 nm, élaboré à une  $ddp$  de  $-600$  mV *vs* Ag/AgCl (droite). Quelle que soit la nature du substrat ou le confinement de l'électrolyte, un dépôt avec notre bain de Pb à un potentiel de  $-600$  mV *vs* Ag/AgCl, conduit à une direction de croissance préférentielle  $\langle 100 \rangle$ .

Lors de dépôts électrochimique, une fois qu'ils ont atteint une certaine taille, souvent les cristaux continuent de croître sous formes de dendrites, ce qui est bien connu pour le plomb [139]. Pour les petits germes de croissances (typiquement 30 nm de diamètre), le cristal semble pousser directement en dendrites. Malgré de nombreuses études [140, 141], ce mécanisme de croissance où l'énergie de formation est minimisée, reste encore mal connue. Cela est bien entendu hors du cadre de cette thèse, mais l'effet de la taille des cristallites sur la croissance dendritique du plomb, pourrait être intéressante à étudier et nous donner des renseignements enrichissants sur ce mécanisme de croissance.

## 2.3.2 Étude par microscopie électronique

### 2.3.2.1 Morphologie

Des nanofils d'étain et de plomb électrodéposés ont été observés à l'aide d'un microscope électronique à balayage, possédant un canon à émission de champ (SEM-FEG). Pour ce faire, la membrane est dissoute (cf. chapitre III), afin de libérer les fils et de pouvoir ainsi les observer. Sur la figure 2.9, on peut voir la nature relativement cylindrique et une section uniforme sur toute la longueur des nanofils, on note aussi une faible dispersion en diamètre. Des études statistiques sur le diamètre nominal moyen des pores vierges de tous dépôts, ont été effectuées [131, 135, 40]. Cela révèle une variation du diamètre moyen de l'ordre de 5 à 10 % pour les plus petits. Les nanofils observés au SEM ou au TEM, ont toujours un diamètre plus gros que le diamètre nominal des pores, et ce pour tous les matériaux déposés au laboratoire

(Sn, Pb, Au, Cu, Co, Pt, CoPt, CdSe,...). De nombreux groupes l'on aussi observé [142, 143]. Nous le verrons au chapitre suivant, cet élargissement est en parti dû à une gaine amorphe (oxide, polcarbonate, ...?) résultante après dissolution de la membrane, mais sont origine reste assez mystérieuse.

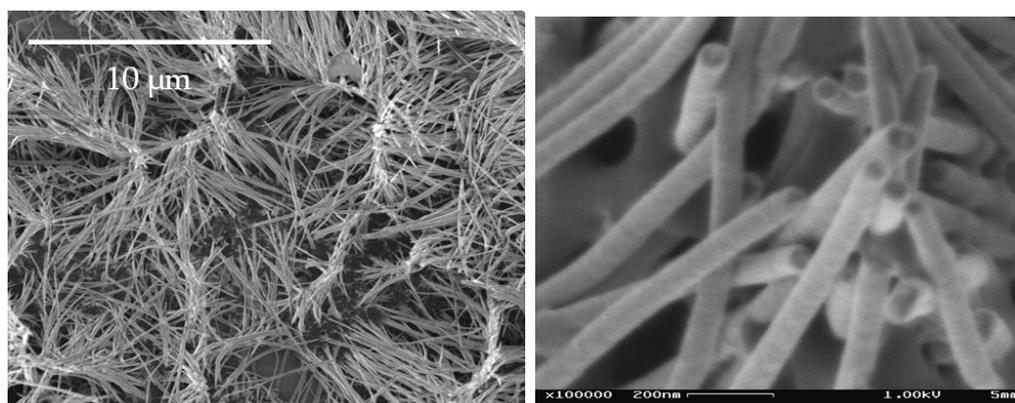


FIG. 2.9 – Image SEM de nanofils d'étain (gauche) et de plomb (droite, d'après [40]) après dissolution de la membrane hôte de polcarbonate (ayant un diamètre de pore nominal de 60 nm).

### 2.3.2.2 Cristallinité

Pour les nanofils de diamètre inférieur à 100 nm, une caractérisation au microscope électronique en transmission est possible. Le TEM est un outil très performant, on peut aisément relier une microstructure d'intérêt à sa structure cristalline et à sa composition chimique locale. On dépose les nanofils sur une grille TEM en cuivre ou en nickel dont les "trous" de 50  $\mu\text{m}$  de côté sont recouverts d'un mince film de carbone.

#### • Nanofils de plomb et d'étain élaborés à potentiel constant de -0,5 V vs Ag/AgCl

Notre attention se porte ici principalement sur l'influence du diamètre des fils sur leur microstructure. La caractérisation de nanofils de plomb et d'étain de 90 à 30 nm de diamètre a montré que ces nanofils sont polycristallins avec une structure respectivement cubique face centrée et quadratique centré. Cependant, pour la plupart des nanofils de gros diamètres, les grains monocristallins peuvent s'étaler sur plusieurs microns de longueur comme le démontre leurs diagrammes de diffraction (fig. 2.10).

La figure 2.10 montre une certaine rugosité de la surface des nanofils, ce qui n'est pas le cas pour la figure 2.11, où le diamètre est homogène tout le long du fil. Ceci traduit donc des légères disparités dans l'uniformité des nanopores des membranes.

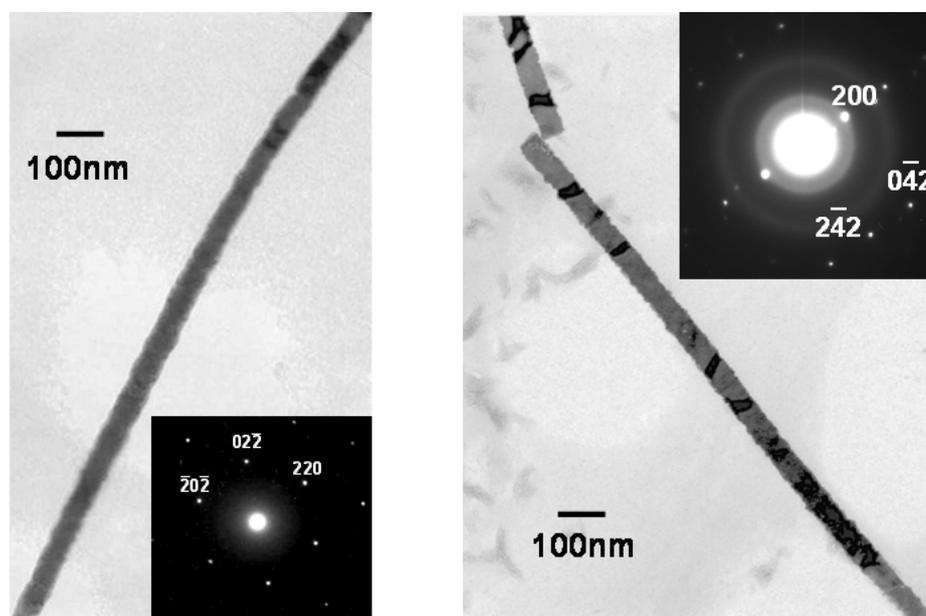


FIG. 2.10 – Image TEM en champ clair de nanofils de plomb (diamètre  $\sim 80\text{nm}$ ) déposés à un potentiel de  $-0,5\text{ V vs Ag/AgCl}$ , (les sous figures montrent les diagrammes de diffraction des fils).

On peut voir à la figure 2.11 que les grains monocristallins qui constituent ces nanofils occupent toute la section, mais leur extension le long des fils n'est en général pas très grande. Parfois, un plus long grain peut se former, comme la région indiquée par les flèches faisant environ  $400\text{ nm}$  de long. Les auteurs de [130, 144] ont aussi observé le même type de morphologie de croissance.

#### • Nanofils de plomb élaborés à divers potentiels

Afin d'étudier l'influence du potentiel de dépôt sur la croissance des nanofils, nous avons effectué des dépôts de plomb dans des membranes de diamètre nominal  $30\text{ nm}$ , à des potentiels variants de  $-450$  à  $-650\text{ mV vs Ag/AgCl}$ . On remarque alors que pour le potentiel le plus élevé ( $-650\text{ mV}$ , le dépôt est très rapide), les fils ne sont pas de bonne qualité. Ce sont plutôt des chaînes de petits grains (quelques dizaines de nm) mis bout à bout, il y a alors énormément de défauts structuraux et le diamètre est très irrégulier. Lorsque l'on baisse la surtension ( $< -600\text{ mV}$ ) la vitesse de dépôt est plus lente. Les nanofils obtenus possèdent alors une géométrie identique à ceux que nous avons décrits au point précédent (fig. 2.10 et 2.12). D'après Tian *et al.* [143], pour l'électrodéposition de métaux nobles, plus on diminue la surtension, plus on favorise l'épitaxie et par conséquent on augmente la taille des grains.

Pour des potentiel de dépôts de  $-450$  et  $-600\text{ mV}$  la géométrie de croissance est la même que pour des potentiels de  $-500$  et  $-550\text{ mV}$ , mais on obtient des grains

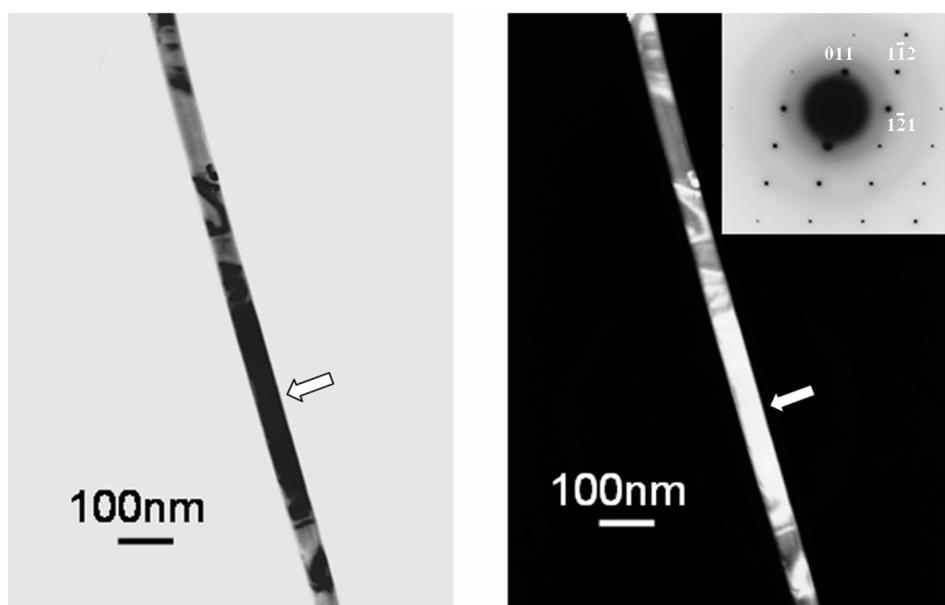


FIG. 2.11 – Images TEM en champ clair (gauche) et en champ sombre (droite) d'un nanofil d'étain (diamètre  $\sim 75\text{nm}$ ) déposé à un potentiel de  $-0,5\text{ V}$  vs  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ , issu d'une membrane de polycarbonate de diamètre de pore nominal de  $56\text{ nm}$  (la sous figure à droite montre le diagramme de diffraction électronique du fil d'étain gris de structure cristalline quadratique centrée).

monocristallins beaucoup plus grands. On observe sur la figure 2.12 que, dans des nanofils de  $30\text{ nm}$  de diamètre élaborés à  $-600\text{ mV}$ , il y a peu de défauts structuraux et des grains monocristallins de plusieurs centaines de  $\text{nm}$ . On peut même trouver des nanofils de plusieurs  $\mu\text{m}$  de long, complètement monocristallins.

Un dépôt à  $-600\text{ mV}$  permet donc d'élaborer des nanofils de plomb de très petits diamètres ( $< 30\text{ nm}$ ) non amorphes; taille où pour des potentiels de dépôts classiques (exemple :  $-500\text{ mV}$ ), les fils deviennent amorphes à cause de la formation de nombreux défauts. Nous noterons que l'utilisation d'un potentiel de dépôt pulsé, bien connue pour réduire la taille des grains et augmenter les défauts [145], produit l'effet inverse. La surtension appliquée est donc un paramètre important, cela permet de modifier la morphologie des nanofils.

Afin de déterminer une éventuelle évolution de la direction de croissance préférentielle des nanofils en fonction de la surtension, nous avons procédé à une analyse fine des diagrammes de diffraction. Aucune direction préférentielle ne semble apparaître comme cela était le cas pour les rayons X. L'explication sur le lien entre l'apparition de texture dans l'étude XRD et l'augmentation de la taille des grains, aux potentiels  $-450$  et  $-600\text{ mV}$ , est encore assez floue.

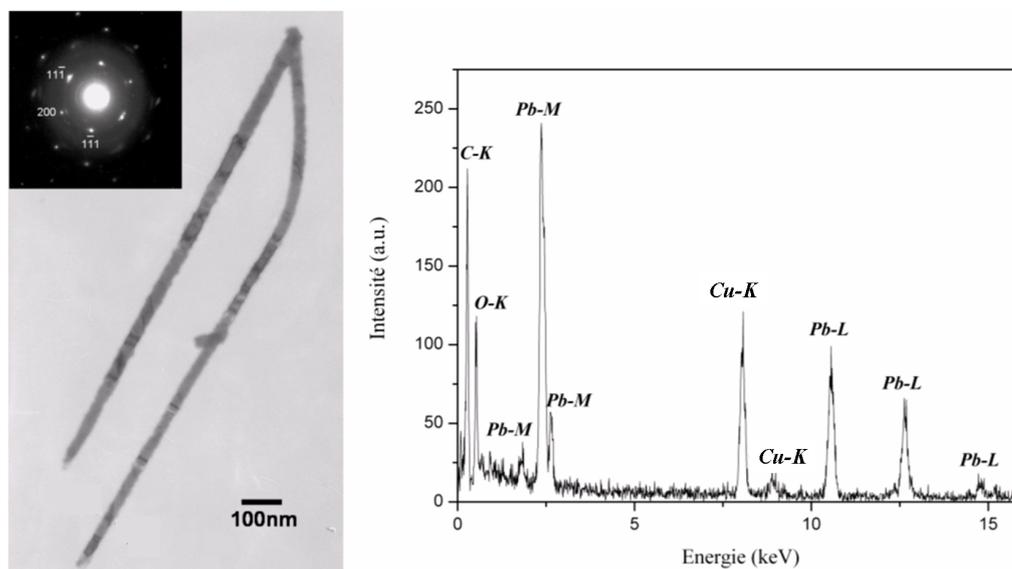


FIG. 2.12 – (gauche) Image TEM en champ clair de nanofils de plomb déposé à  $-600$  mV *vs* Ag/AgCl, issus d'une membrane de polycarbonate (diamètre nominal de 30 nm). La sous figure de gauche montre le diagramme de diffraction de ces deux nanofils. (droite) Spectre EDXS typique d'un nanofil de plomb (taille de sonde 24 nm).

### 2.3.2.3 Composition chimique

Comme dans tout type d'étude de matériaux, la procédure d'élaboration doit être suivie par un contrôle de la composition chimique. Ceci est particulièrement important lorsqu'il s'agit d'un procédé de fabrication par voie chimique, où la complexité des réactions peut aboutir à des produits de synthèse complexe et non purs. La technique EDXS est utilisée pour détecter tous types d'éléments potentiellement présents lors des synthèses.

La figure 2.12 montre un spectre EDX typiques de nanofils de plomb enregistrés au TEM. On voit que les signaux de plomb sont clairement marqués par les seuils  $L_{\alpha,\beta,\gamma}$  et  $M_{\alpha,\beta,\gamma}$ . On trouve également les signaux du cuivre et du carbone (provenant de la grille et du film de support d'échantillon TEM), ainsi qu'un faible signal d'oxygène. Le recours à des tailles de sonde petites (4,2 nm), nous a permis de sonder différentes zones d'intérêts autour des fils de 30 nm de diamètre, mais la limite de détection de l'oxygène par cette technique rend délicat l'étude de cet élément autour d'un fil. D'autres études portant sur la présence d'oxygène et de carbone seront présentées au prochain chapitre. Mais hormis ces deux éléments (C et O), nous voyons que la composition chimique de nos nanofils est d'une grande pureté, et cela sur toute la plage de potentiels étudiés.

## 2.4 Conclusions

En dépit de multiples études sur la supraconductivité des systèmes 1D, ces trente dernières années [35, 41, 49], de nombreuses controverses subsistent. Une des raisons majeures est la grande variété de microstructures et de morphologies des échantillons utilisés. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, la nature des fils (granulaire, polycristallin, amorphe) joue un rôle très important, il est donc primordial de bien maîtriser l'élaboration. La technique de synthèse électrochimique *template*, semble être relativement bien adaptée pour mettre en avant les propriétés 1D de nanofils supraconducteurs, et notamment celles des phase-slip centers.

Nous avons vu grâce à cette méthode de synthèse, que l'on pouvait fabriquer des nanofils de petit diamètre (jusqu'à 30 nm), très bien cristallisés, sans impuretés et avec un diamètre homogène sur toute la longueur. Il est de plus possible, en maîtrisant le potentiel de dépôt, de faire varier la taille des grains et le nombre de défauts structuraux. Par conséquent il est possible de faire varier le libre parcours moyen électronique, dont l'influence (dans la limite locale) sur les longueurs caractéristiques de la supraconductivité ( $\lambda$  et  $\xi$ ) et sur la longueur de déséquilibre de charges  $\Lambda_{Q^*}$  (gouvernant les PSC) est bien connue [14]. Cette technique d'élaboration permet une bonne maîtrise des paramètres intrinsèques du métal régissant les propriétés de transport électronique du nanofil.

## Chapitre 3

# Connexion des échantillons pour les mesures de transport

Pour la caractérisation électrique des nanofils dans les membranes polycarbonates, les études ont tout d'abord porté sur un grand nombre d'éléments en parallèles [123, 146]. Ensuite, l'étude sur nanofil unique a été rendue possible grâce au développement d'une technique spéciale de contact (mesure «2 contacts»), *in-situ*, durant la synthèse électrolytique [147, 148, 149, 150]. D'autres méthodes ont récemment été développées [25, 151], mais toujours en deux contacts. Deux inconvénients majeurs inhérents à ces techniques existent néanmoins. D'une part, le fil est mesuré en deux points, ce qui ne permet pas de s'affranchir de la résistance de contact entre le fil et les pistes métalliques contactées. D'autre part, le fil est mesuré sur toute sa longueur. Tous les phénomènes résistifs intervenants dans la supraconductivité sont intégrés dans le signal mesuré. Il devient donc difficile d'extraire de l'information sur chaque processus de manière indépendante.

Pour pousser plus loin la caractérisation des propriétés électriques de ces nanofils et s'affranchir du problème des résistances de contact il est intéressant d'extraire le fil du milieu poreux et de l'isoler afin d'y déposer plusieurs électrodes de mesures. Ces multiples contacts permettent de sonder de petits segments du fil. Il devient alors possible via la mesure dite à quatre points, d'accéder à une mesure sans résistance de contact, et de sonder localement les propriétés de transport électronique.

Dans la suite, nous montrerons comment il est possible d'extraire les fils électro-déposés du milieu de synthèse, pour la préparation des échantillons. Ensuite nous décrirons le protocole de connection de nanofils supraconducteurs isolés par voie lithographique, ainsi que les diverses techniques employées afin de réaliser les mesures de transport.

### 3.1 Techniques de dissolution de membranes polymères et de préparation des nanofils

Une membrane nanoporeuse servant de matrice pour l'élaboration électrochimique des nanofils, il est nécessaire de développer des méthodes permettant leur extraction de ce milieu de synthèse. Dans le cas de membranes de type polycarbonate, le chloroforme ou le dichlorométhane ( $CH_2Cl_2$ ) peuvent être utilisés comme solvants. Les longues chaînes polymère vont être dégradées et fragmentées par le solvant, et sont ensuite mises en solution sous forme de plus petits complexes hydrocarbonés. Tant qu'ils sont emprisonnés dans leur membrane, les nanofils sont totalement protégés des éléments extérieurs. Leur libération peut se révéler très critique, un nettoyage complet des fils ainsi qu'une dispersion garantissant une densité de fil spécifique sur le substrat doivent être maîtrisés en amont de tout processus lithographique.

Une grande partie du développement a donc consisté à maîtriser une technique de dissolution reproductible, et spécifiquement focalisée sur l'obtention de nanofils exempts le plus possible de contaminant organique. Le recours intensif à la microscopie électronique à balayage (SEM) qui permet de visualiser facilement l'état des fils et du support jusqu'à un grandissement de  $100\,000\times$ , nous a été indispensable. Toutefois vers ces résolutions, des problèmes de charge peuvent être rencontrés et nuire à la qualité de l'imagerie si la contamination par des éléments non conducteurs est relativement importante.

#### 3.1.1 La dissolution

Il existe deux stratégies, soit garder les fils debouts soit les isoler sur un substrat préalablement à la lithographie ou aux études TEM. Afin d'initier la nucléation du dépôt dans les pores, une électrode conductrice est présente sur une des faces de la membrane. Lors de la dissolution, cette électrode peut permettre de tenir mécaniquement les nanofils debouts et ainsi de conserver l'agencement initial. Il est ainsi possible de garder les fils debout sur l'extrémité en contact avec l'électrode (figure 3.1). Pour cela, soit on fait couler au goutte à goutte du solvant sur la membrane, soit on immerge la membrane dans une grande quantité de solvant, ce qui est plus doux mécaniquement. Dans les deux cas l'échantillon doit être sur un substrat rigide.

Pour la seconde stratégie (fil isolé, fig.3.9 de gauche), l'électrode se révèle souvent être gênante, il est donc préférable de l'enlever avant le processus de dissolution. En effet, elle peut être à la fois une source de contamination mais surtout favoriser l'agglomération des fils (fig.3.3 de gauche), empêchant ainsi l'obtention de fils isolés et propres. Généralement l'électrode est constituée d'une couche de quelques nano-

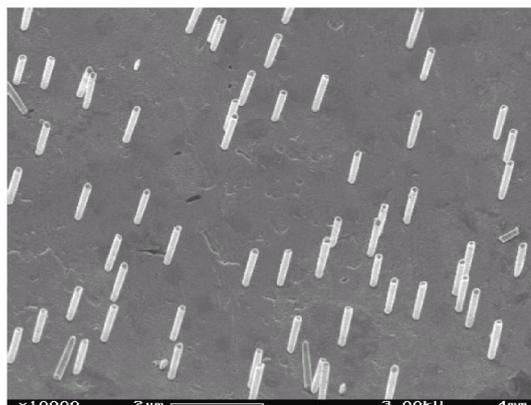


FIG. 3.1 – Images SEM d’un ensemble de nanofils resté debout sur l’électrode de synthèse, après dissolution de la membrane, d’après Vila *et al.* [152].

mètres de Cr ainsi que d’une couche épaisse d’Au. Or il est possible de dissoudre très facilement l’Au dans une solution d’iodure de potassium (KI) et d’iode ( $I_2$ )<sup>1</sup>. La couche de Cr restante peut être enlevée délicatement à l’aide d’une lame de scalpel ou un bref passage au Cr-etch.

Après avoir séparé la matrice polymère de l’électrode métallique, on la plonge dans une grande quantité de solvant. Ainsi les fils peuvent être libérés de la membrane et dispersés dans la solution (fig.3.2). Le protocole de dissolution est présenté ci-après :

1. Dissolution de 8 mg de dodécyl sulfate dans 1 ml d’éthanol pur + 1h au bain à ultrasons.
2. Ajout d’1 ml de  $CH_2Cl_2$  + Immersion de la membrane, 1h.
3. Rajout de 5 ml de  $CH_2Cl_2$ , 1h au bain à ultrasons à 40°C.

L’ajout de dichlorométhane se fait en deux étapes, cela permet d’adoucir la dissolution, et ainsi d’obtenir des nanofils assez grands en fin de processus. Une dissolution basée sur le seul dichlorométhane est tellement violente (beaucoup plus que la chlorophorme), que cela applique d’énormes contraintes, ce qui casse les fils et réduit fortement leurs longueur. Le dichlorométhane est plus efficace à une température de 40°C, ce qui améliore la dissolution du polycarbonate. Toutefois, à une température plus importante, les résidus de polymère peuvent coaguler et donc devenir une source de contamination pour l’échantillon. L’utilisation d’un surfactant, le dodécyl sulfate, coopère au nettoyage ainsi qu’à la dispersion des fils. Des analyses chimiques de spectroscopie de masse (TOF-Sims)<sup>2</sup>[152] montrent que le dodécyl sulfate ne

<sup>1</sup> 4 g d’iodure de potassium et 1 g d’iode dans 40 ml d’eau donnent une vitesse d’attaque de 1  $\mu\text{m}/\text{min}$ . Il sera nécessaire après l’attaque de rincer la membrane à l’eau

<sup>2</sup>Time of flight-Secondary ions mass spectrometer

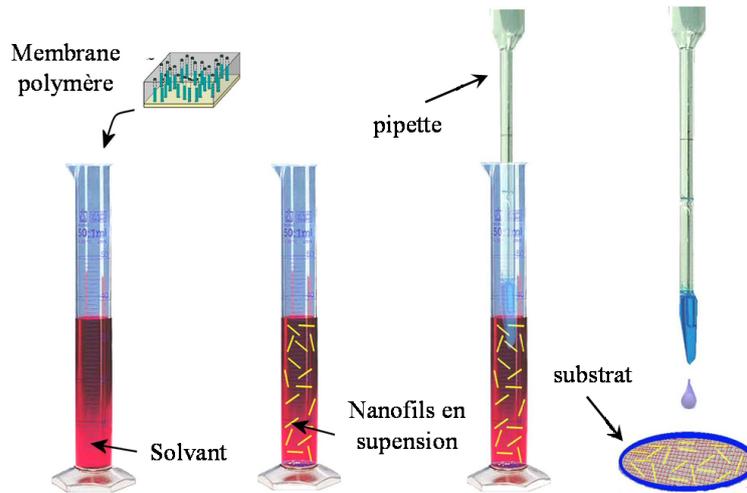


FIG. 3.2 – Principe de la technique de dissolution pour l’obtention de fils isolés. La membrane polymère est immergée dans une grande quantité de solvant et mise au bain à ultra-sons. Une fois libérés, les nanofils en suspension peuvent être manipulés, à l’aide d’une pipette.

contamine pas les échantillons, un simple rinçage à l’eau permet de l’éliminer.

Il est important de garantir au début de la dissolution une dispersion suffisante des nanofils afin de limiter la formation d’amas de fils et de polycarbonate, ce qui limiterait alors le nombre de fils isolés en fin de processus. Pour augmenter le nettoyage des fils et garantir une bonne dispersion, la solution est mise dans un bain à ultra-sons pendant un certain temps (typiquement une heure). Une alternative intéressante pour séparer les fils de la solution servant à la dissolution de la membrane polymère est l’utilisation d’une centrifugeuse [153]. Les auteurs remplacent la solution saturée en résidu de la dissolution par du solvant propre. Mais dans cette méthode un grand nombre de fils se retrouvent tordus en fin de processus.

### 3.1.2 La dispersion

Une fois en suspension dans le solvant, les nanofils sont dans une certaine mesure manipulables, la solution servant alors de vecteur au déplacement des fils. La méthode consiste à venir déposer des gouttes de solution sur une plaquette de Si (ou une grille TEM) afin que les fils se déposent sur la surface. Certains nanofils vont alors s’accrocher à la surface, à la fois grâce aux forces de Van der Waals mais aussi par l’intermédiaire des résidus de polycarbonate qui jouent alors le rôle de colle. Une grande importance incombe aux rinçages de la plaquette après le dépôt des fils, afin de répondre aux exigences de propreté inhérents à la lithographie.

Le principal objectif de cette étape est d’obtenir un arrangement satisfaisant des fils sur les plaquettes. Pour cela, la dissolution doit déjà garantir un bon état de

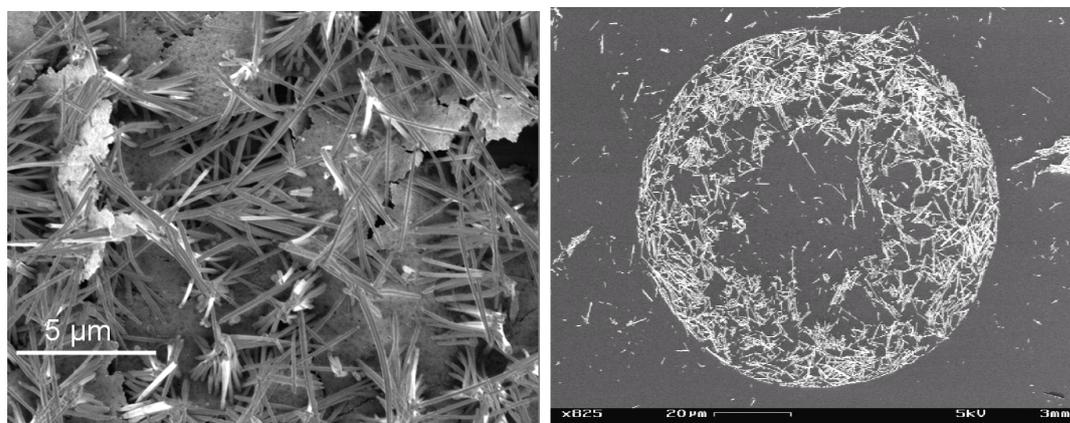


FIG. 3.3 – Les fils ont tendance à se grouper en tas, ce qui est le fruit d’une mauvaise dissolution de la cathode de Cr-Au (gauche). Mais ils peuvent aussi se regrouper lors de la dispersion par l’intermédiaire de mouvements de convections des résidus de la dissolution à l’intérieur de la surgoutte (droite).

dispersion des fils, en particulier en limitant les regroupements, ainsi qu’un bon état de propreté général. Il est donc important de diluer au maximum les fils dans la solution par le recours aux ultra-sons, toutefois un compromis doit être trouvé afin de garantir un choix suffisant de candidats à la réalisation des contacts électriques.

De grands regroupements de fils enchevêtrés peuvent être observés après la dispersion. Ils ont plusieurs origines, soit ils proviennent d’une mauvaise dissolution, soit de la dispersion elle-même. En effet, lors du dépôt de gouttes de solvants sur le substrat et de son évaporation, un phénomène de convection des résidus de la dissolution peut avoir lieu. Il en résulte un regroupement d’une grande quantité de fils en suspension (figure 3.3 de droite). Ce phénomène est fort dommageable, on a alors une perte importante de fils susceptibles d’être connectés par lithographie. Pour éviter cela, la solution est ajoutée en continu sur la plaquette. Ensuite, afin de limiter toutes traces de séchage du solvant, les plaquettes de silicium sont directement rincées (avant que le solvant ne se soit complètement évaporé) au trichloréthène, à l’acétone et à l’alcool suivis par un séchage léger à l’azote gazeux. Il est alors possible d’obtenir de longs fils isolés, avec une contamination réduite du substrat.

La quantité de solvant utilisée va influencer la concentration en fils obtenue, or l’aptitude à faire des contacts par lithographie dépendra crucialement de la densité de fils isolés sur la plaquette. En effet, les fils doivent être suffisamment nombreux pour garantir un large choix, mais s’ils sont en trop grand nombre ou trop regroupés, des courts-circuits sur les électrodes de contact par des fils voisins au fil choisi poseront problème. Un contrôle au microscope optique permet de connaître la qualité de la dispersion ainsi que l’état de propreté général avant de commencer les repérages

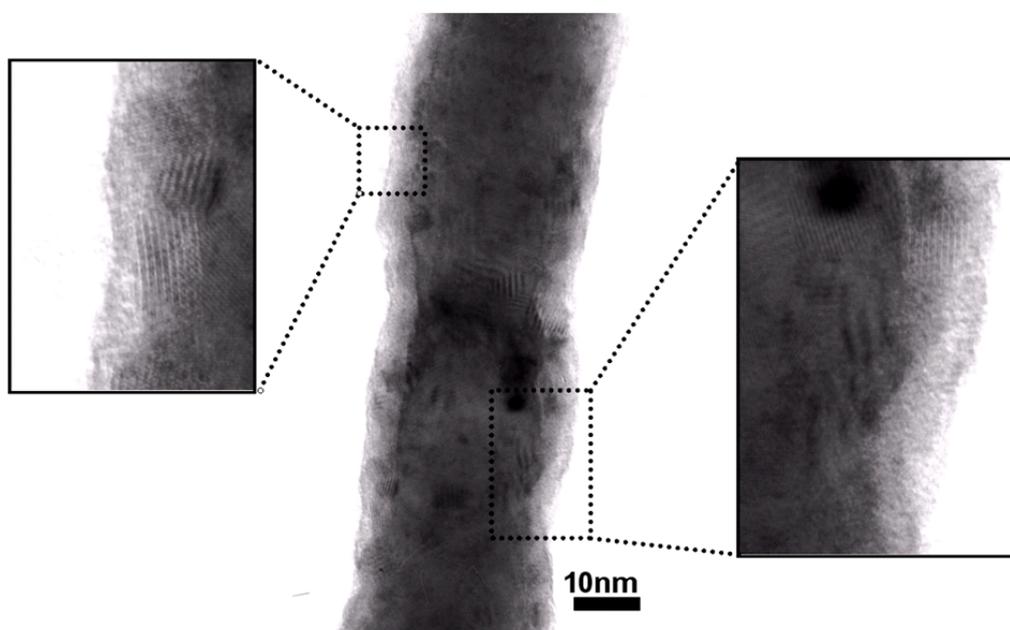


FIG. 3.4 – Images TEM d'un nanofil de plomb après dissolution de la membrane (diamètre de pores nominal 30 nm) dans du chloroforme. On remarque qu'il reste une gaine amorphe autour du fil.

nécessaires à l'étape de lithographie.

### 3.1.3 Pollution localisée sur les nanofils

Comme on peut le voir sur les images TEM de la figure 3.4, malgré l'optimisation des étapes de dissolution et de dispersion, il reste une gaine isolante autour du fil. Ce qui empêche alors l'obtention de bons contacts électriques avec les électrodes évaporées lors de l'étape de lithographie, compromettant ainsi toutes mesures de transport.

#### • Caractérisation des contaminants

Des études EELS<sup>3</sup> et ELNES<sup>4</sup>, ont été effectuées au laboratoire, sur des nanofils électrodéposés d'antimoine dissolus dans du chloroforme [131, 154]. La technique d'EELS en mode "spectre – ligne" a permis d'analyser le profil des compositions chimiques autour de nanofils individuels, et ainsi caractériser les contaminants. Du polycarbonate non dissous autour du fil a été détecté, de plus la présence d'une

<sup>3</sup>Electron Energy Loss Spectroscopy

<sup>4</sup>Electron Loss Near-Edge Spectrum

couche d'oxyde assez épaisse (quelques nm) entre le métal et le polycarbonate a aussi pu être mis en avant (figure 3.5 (a) et (b)), Cronin *et al* [155] avait aussi observé une forte oxydation à la surface de nanofils de bismuth. La présence de cette couche d'oxyde a été confirmée par des études ELNES (plus fine), où il a clairement été démontré qu'il existait des liaisons chimiques entre l'oxygène et le métal (figure 3.5 (c)). Les nanofils étant protégés de toute atmosphère d'oxygène par le polycarbonate, nous pensons que cette couche d'oxyde se développe après le dépôt électrochimique, même lorsque les nanofils sont protégés par la membrane. Le polycarbonate étant constitué d'hydroxyde de carbone, des liaisons chimiques vont alors se créer avec les atomes d'oxygène contenus dans la matrice (pour les matériaux s'oxydant). On est alors en présence d'une couche d'oxyde qui va lier fortement le nanofil métallique au polycarbonate, il sera alors très dur d'éliminer les dernières monocouches de polymère accroché au fil.

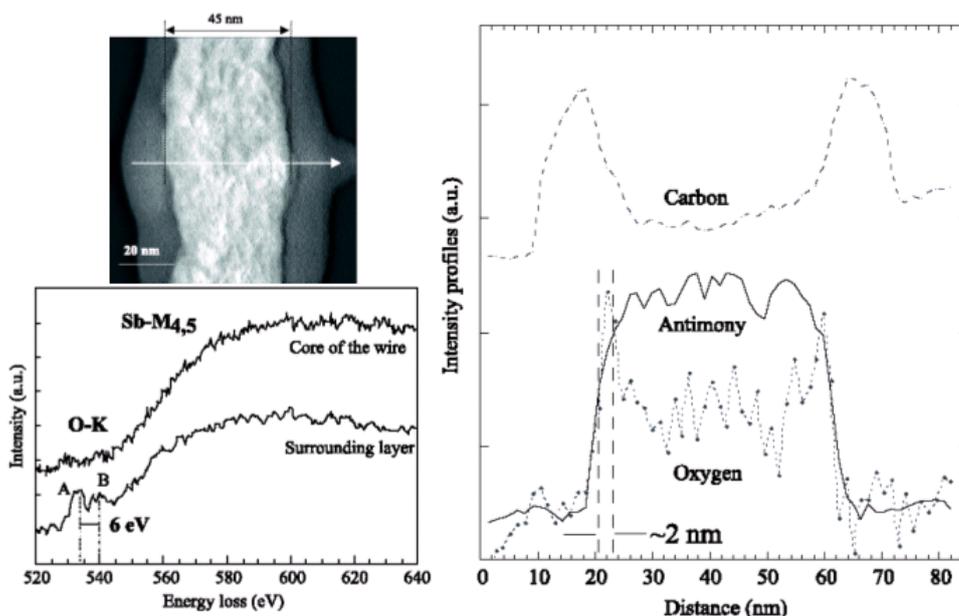


FIG. 3.5 – (a) Image HAADF (High Angle Annular Dark Field) d'un nanofil d'antimoine de 45 nm de diamètre (en blanc) entouré de polycarbonate (en gris), la flèche indique la direction d'analyse par spectre-line (taille de sonde 1.3 nm). (b) Profil des intensités pour les seuils C-K, Sb- $M_{4,5}$  et O-K extrait de l'analyse de (a). On observe clairement la présence de polycarbonate autour du fil, mais surtout la localisation d'une couche d'oxyde (environ 2 nm), entre le métal et le polycarbonate. (c) Étude fine par ELNES du seuil K de l'oxygène, la présence de pics bien distincts à 534 et 540.2 eV traduit la présence d'une liaison chimique entre l'oxygène et le métal sur le bord du nanofil, d'après Bouchet *et al.* [154].

### • Nettoyage des nanofils

Avant toute tentative de nettoyage local d'un nanofil isolé, il est vital de maîtriser la dissolution de la membrane et la dispersion des fils. L'utilisation du dichlorométhane comme solvant s'avère bien plus performant que le chloroforme [156]. Son attaque est beaucoup plus violente, d'où la nécessité de le diluer, mais il permet de bien mieux dissoudre le polymère. Sur la figure 3.4 (la matrice a été dissoute au chloroforme), on remarque qu'il reste beaucoup plus de polycarbonate sur les fils, que sur la figure 2.10 (la matrice a été dissoute au dichlorométhane). Cependant, il ne permet pas de retirer les dernières monocouches de polycarbonate, très fortement liées au matériau (cf point précédent et étude Auger).

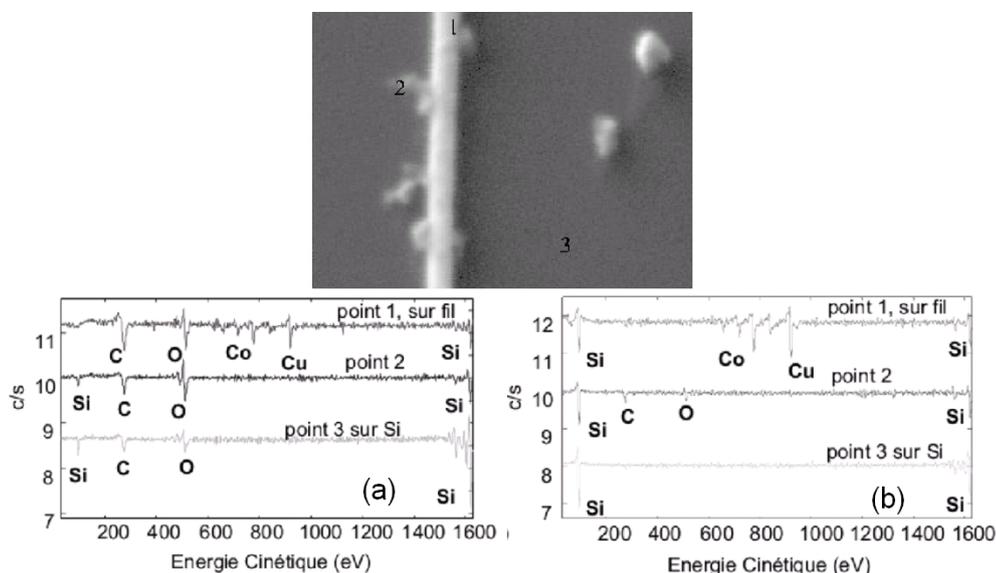


FIG. 3.6 – Spectres Auger issus des trois points de l'image du haut (le diamètre du spot Auger est de l'ordre de 20 nm, fil de 60 nm de diamètre). Au début (a), le carbone et l'oxygène (constituants du polymère) sont présents à la surface du fil et du silicium. Après gravure ionique (b), ces éléments ont été retirés de la surface du fil et du silicium. Il est donc possible par une gravure ionique adaptée de parfaire le nettoyage, d'après Vila *et al.* [152].

Des études de spectroscopie Auger sur des nanofils électrodéposés de cobalt, donnant des informations quantitatives sur la composition atomique du volume proche de la surface ont été menées par L. Vila lors de sa thèse [152]. Il a alors suivi l'évolution de la contamination de surface du fil au cours d'une gravure par faisceaux d'ions  $Ar^+$  (IBE) à 200 eV et 2,5 mA (figure 3.6), qui montre que le recours à une gravure ionique permet de décaper complètement le silicium et le fil. L'IBE permet de terminer le nettoyage et de bien préparer l'étape de lithographie. Aussi, l'oxydation de surface des fils (étude EELS), étant un obstacle pour la réalisation des contacts

électriques, le recours à cette technique peut se révéler d'une grande utilité avant le dépôt des électrodes de connections. Généralement, lorsque l'on veut reprendre un contact électrique sur un métal oxydé, on utilise une gravure ionique. Toutefois, cette gravure ne doit pas être trop importante, cela peut être dommageable pour la zone du nanofil exposée. Les nanofils résistent très bien à l'IBE pendant une trentaine de secondes, sans réelle réduction de leur section, seule la couche isolante gravée. Puis, très certainement lorsque l'on a brisé la couche d'oxyde métallique (beaucoup plus résistante que le métal) entourant le fil, ce dernier se détériore très rapidement (figure 3.7). La température d'évaporation sous vide de structures métalliques tels que les nanofils d'étain étant très basse ( $232^{\circ}\text{C}$  à pression atmosphérique), l'énergie des ions augmente rapidement la température du fil, ce qui le fait fondre localement.

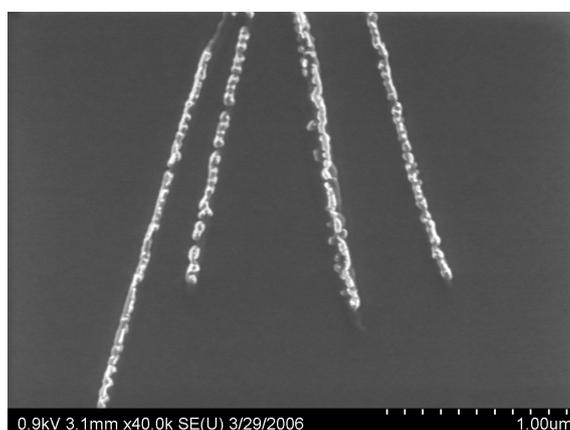


FIG. 3.7 – Image SEM de nanofils d'étain de diamètre nominal 60 nm, après 45 secondes de gravure ionique (500 eV, 10 mA). Lorsque l'IBE dure trop longtemps, le fil fond au niveau des joints de grains, il n'est alors plus continu électriquement.

## 3.2 Connexion de nanofils électrodéposés par voie lithographique

Plusieurs méthodes sont possibles pour connecter électriquement un nanofil ou un nanotube. Par exemple dans le cas des nanotubes de carbone, qui sont difficilement repérables, le nanotube est généralement déposé sur les électrodes de mesures [157]. Dans le cas des nanofils magnétiques certains auteurs localisent le dépôt des nanofils par l'intermédiaire d'un champ électrique ou magnétique [158, 159]. Les contacts peuvent être réalisés par lithographie optique [153] ou électronique, voire même en

combinant étape de lithographie et dépôt assisté par FIB <sup>5</sup> [155, 160]. Dans notre cas, nous avons décidé d'utiliser la lithographie électronique et d'aligner le motif de mesure sur la position exacte du nanofil sur la plaquette (inspiré par les travaux de C. Naud *et al* [161, 162]). Toute la partie lithographie a été réalisée au Laboratoire de Photonique et de Nanostructures (LPN/CNRS) sous la direction de D. Mailly.

### 3.2.1 La lithographie

La lithographie consiste à reproduire un motif sur un substrat par l'intermédiaire d'une couche sensible appelée résine. Différents types de lithographie sont définis en fonction du moyen d'irradiation utilisé pour insoler la résine (lithographie optique, électronique, rayon X, ...). La lithographie électronique, que nous avons utilisée, est la technique permettant d'obtenir la plus haute résolution. Elle permet d'écrire sur une résine électrosensible (du polyméthylmétacrylate (PMMA)), grâce à un masqueur électronique qui contrôle le déplacement d'un faisceau d'électrons focalisés sur le motif désiré avec une précision de l'ordre de quelques nanomètres (2.5 nm). L'enchaînement des étapes technologiques permettant la réalisation de motifs par lithographie (grâce à une résine dite positive tel que le PMMA), est décrit à la figure 3.8.

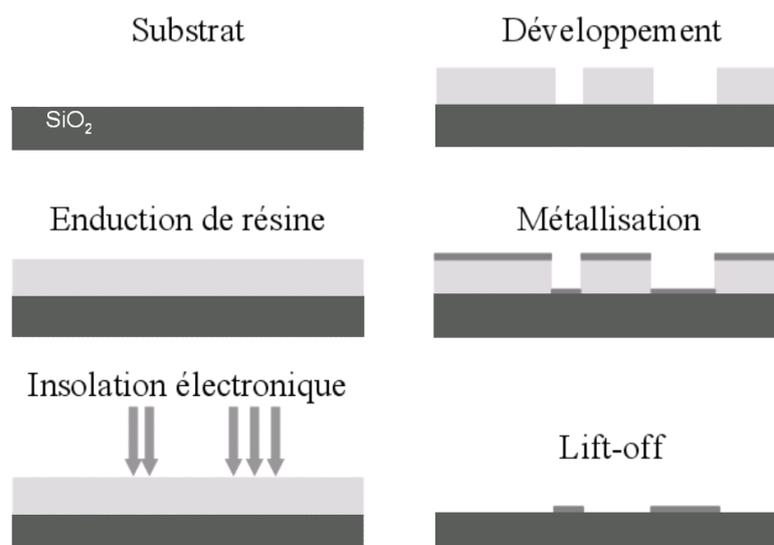


FIG. 3.8 – Principe de la technique dite de Lift-Off. Dépôt de la résine puis insolation et révélation (la résine est selectivement hydrolysée aux seuls endroits exposés). Ensuite on procède au dépôt métallique suivi du *lift off*. Le métal reste sur la plaquette seulement aux endroits ouverts de la résine.

<sup>5</sup>Focussed Ion Beam

Lors de l'insolation, les chaînes de monomères constituant le PMMA sont cassées aux endroits exposés au faisceau. Un développeur associé (méthylisobutyl-kétone(MIBK)/isopropanol, 1/3) agit alors facilement, hydrolysant seulement les chaînes irradiées et laissant la résine ouverte aux seuls endroits insolés. Il ne reste alors plus qu'à métalliser, puis enlever (lift-off) la résine qui n'avait pas été insolée, laissant place aux structures souhaitées. Cette technique très puissante permet de réaliser des motifs de taille bien inférieure au micron, cependant il faut tenir compte de l'effet de proximité, lors de la réalisation de petites structures très rapprochées tels que les nôtres.

### 3.2.2 Réalisation des échantillons

Après le processus de dissolution les nanofils sont dispersés sur une plaquette de Si avec 240 nm de  $SiO_2$  thermique en surface, rendant le substrat isolant. Au préalable, des croix d'alignement sur les bords inférieurs et supérieurs, ainsi que toute une série de marques en formes de L (figure 3.9 de gauche), ont été déposées. Ces dernières marques forment un ensemble de  $10 \times 10$  marques répétées sur une matrice de 6 lignes par 13 colonnes. Les cotes et les espacements de toutes les marques sont parfaitement connues. Les croix permettent d'aligner la plaquette par rapport au système de déplacement du porte-échantillon du masqueur électronique (les déplacements de la platine sont assurés par des moteurs pas-à-pas, l'alignement du microscope se fait par interférométrie laser). Les marques en forme de L permettent de bien aligner le faisceau d'électrons pour que le motif des pattes de mesures soit ajusté sur la position du nanofil. En effet, l'alignement des électrodes de contact avec le fil est primordial, une tolérance sur la position du fil inférieur à  $0.5 \mu\text{m}$  est exigée. Pour cela nous avons eu recours à un masqueur électronique JEOL 5DIU *nanowriter*, tension d'accélération de 50 keV.

#### 3.2.2.1 Repérage des nanofils et réalisation des schémas de connexion

Avant de commencer l'élaboration des contacts électriques sur les nanofils isolés, il est tout d'abord nécessaire de repérer la position exacte des nanofils sur la plaquette. Grâce à des observations par microscopie optique (en lumière polarisée), il est possible de très rapidement sélectionner les meilleurs candidats pour la réalisation des électrodes de connexion. Le numéro de la marque L la plus proche du nanofil est alors relevé. Les critères principaux sont :

- (i) Des fils suffisamment isolés pour empêcher que des fils voisins ne constituent des courts-circuits pour les électrodes de connexion.
- (ii) Un très bon état de propreté macroscopique : pas de gros résidus de polymères sur le fil ou à côté.

(iii) Les fils sélectionnés doivent être suffisamment éloignés les uns des autres pour ne pas avoir de recouvrement entre les électrodes de connexion de deux motifs voisins. Cela doit aussi permettre de cliver le substrat en plusieurs parties, afin d'augmenter le nombre de motifs réalisables par substrat.

Ensuite, pour relever la position exacte de chaque nanofil par rapport aux marques d'alignement en forme de L, des observations SEM sont réalisées (figure 3.9 de gauche). Une image du fil ainsi que de la marque L la plus proche est nécessaire, la marque servant alors de repère pour la position (x,y) du nanofil sur la plaquette. Une mesure des côtes des deux extrémités du nanofil sélectionné est prise en référence à un des bords de la marque L. Pour se faire, il est préférable de prendre comme échelle la dimension de la marque L qui est bien connue ( $26,5 \mu m$ ), car sur des champs relativement larges, l'échelle donnée par le SEM souffre d'une grande imprécision, ce qui pourrait engendrer un décalage entre le motif de mesure et le nanofil. A partir de l'image repère du fil (figure 3.9 de gauche), un schéma entier des

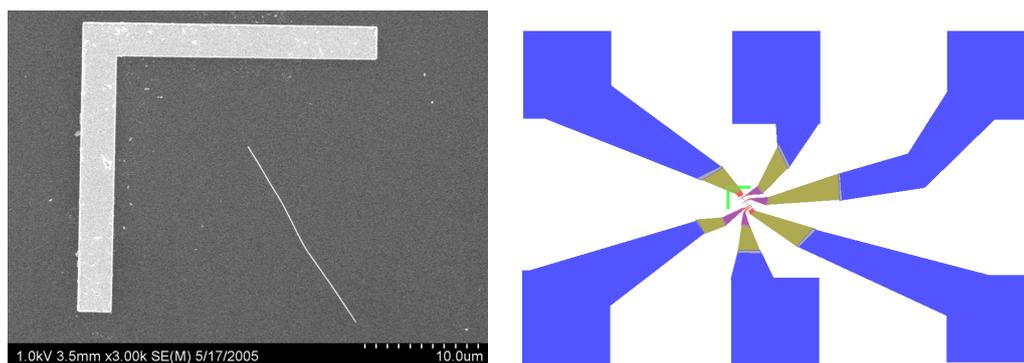


FIG. 3.9 – Après une optimisation des étapes de dissolution et de dispersion il est possible d'obtenir de grands fils isolés ( $L = 20 \mu m$ ). La marque en L sert pour le repérage et la mesure des côtes du nanofil, elle sert aussi pour l'alignement du masqueur (gauche). Dessin par DAO avec le logiciel, L-EDIT, un schéma de mesure adapté à la géométrie de chaque fil est dessiné. Les gros plots aux extrémités servent à la thermocompression, afin de relier le système au banc de mesure (droite).

connexions est élaboré sous le logiciel de DAO, L-EDIT. Celui-ci se compose de plusieurs niveaux de couches afin de limiter l'effet de proximité et le temps d'insolation totale. Le premier niveau dit gros, correspond aux plots de contacts macroscopiques ( $100 \times 100 \mu m$ ) et à la partie la plus large des électrodes de connexion (partie bleue et marron de la figure 3.9 de droite). Le deuxième niveau, dit niveau fin, correspond à la partie la plus fine des électrodes de connexion, (partie rouge et violet de la figure 3.9 de droite). Cette décomposition en différents niveaux est très courante dans les processus de lithographie. Les détails les plus fins nécessitent de travailler

avec de faibles courants (100 pico-ampères), alors que les plus grossiers peuvent être réalisés avec des courants plus forts (10 nA). Les fichiers sont ensuite traités puis compilés pour former un script directement exécutable par le logiciel de pilotage du masqueur. Ainsi le faisceau d'électrons sera dirigé de sorte qu'il reproduise le même schéma sur la résine (*cf* Fig.3.8; typiquement, la dose d'insolation de base est de  $550 \mu C$  par  $cm^2$ ).

### 3.2.2.2 Métallisation du tricouche

Une fois l'insolation du masque de dépôt métallique terminée, il faut le développer puis métalliser la plaquette. Mais comme nous l'avons vu au début de ce chapitre, il est important de terminer le nettoyage de la surface du nanofil, des résidus de polycarbonate et de PMMA (c'est un gros polluant de surface). Afin d'assurer de bons contacts électriques, il est vital d'avoir recours à une gravure ionique, *in situ*, dans le bâti d'évaporation juste avant le dépôt métallique. Lors d'une gravure IBE,

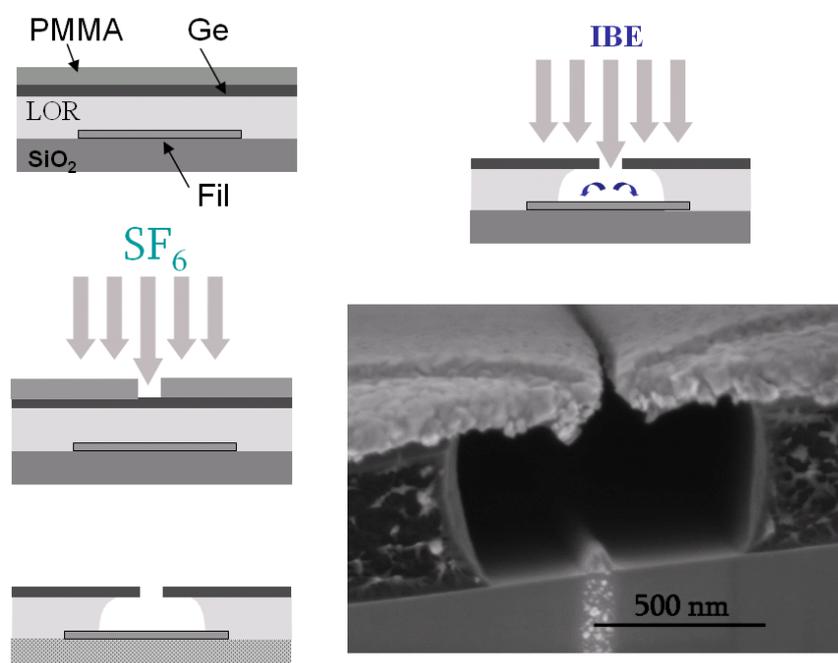


FIG. 3.10 – Schéma d'un tricouche LOR/Ge/PMMA, et des étapes servant au nettoyage des nanofils. On retire la couche de PMMA après y avoir insolé les motifs souhaités, afin d'ouvrir le Ge à la RIE fluoré, et ensuite on développe le LOR. Grâce à la couche de Ge en surface, la gravure IBE peut alors avoir lieu à la surface du nanofils, sans redépôt organique provenant de son environnement. En bas à droite : Image SEM d'une vue en coupe de l'undercut permettant de dégager les polluants arrachés à la surface du nanofils par l'IBE, après métallisation.

des ions  $Ar^+$  sont accélérés par une différence de potentiel et viennent bombarder l'échantillon de façon anisotrope mais non sélective, on grave alors le nanofil mais aussi le PMMA qui l'entoure (fig.3.8). Il faut ainsi, trouver un compromis sur le temps de gravure ionique ; une exposition trop importante conduit alors à un redépôt important de PMMA sur le contact, ce qui le dégrade fortement. De plus, les flancs de la résine sont beaucoup moins droits et un dépôt métallique important peut s'y accrocher lors de l'évaporation des contacts. Il devient difficile de procéder au *lift-off* entre les électrodes de contacts. Malgré de nombreuses tentatives, l'obtention de contacts dont la résistance est inférieure à la centaine d'ohms, s'est avérée très difficile, rendant les mesures électriques très bruitées dans le meilleur des cas.

Le recours à une méthode tricouche s'est avéré très efficace [163] (fig.3.10 de gauche), la partie du masque exposée à l'IBE n'est plus alors du PMMA mais du germanium (Ge), ce qui évite la contamination des contacts par un redépôt de matière organique provenant du masque (même si le Ge est très résistant à la gravure, un léger redépôt est possible, mais il est métallique, ce qui est beaucoup moins critique pour la qualité du contact). De plus l'espace au voisinage du nanofil est libéré (l'*undercut*, fig.3.10 de droite), ce qui permet de dégager les résidus provenant du fil. On a ainsi pu améliorer les résistances de contact de plus d'un ordre de grandeur, et arriver à des valeurs inférieures à la dizaine d'ohms, permettant des mesures fiables. Le protocole d'élaboration des connexions est alors le suivant :

- Enduction de 5000 Å de LOR 5A de marque Microchem[164] (résine optique, totalement insensible aux électrons) sur le substrat chauffé à 170 °C, à l'aide d'une tournette (3000 tours/min pendant 45 sec) + recuit sur plaque chauffante à 170 °C (2 minutes).
- Dépôt d'un film de germanium (Ge) de 500 Å.
- Enduction de 4000 Å de PMMA (40 gr/l) à l'aide d'une tournette (4000 tours/min pendant 30 sec)+ insolation aux électrons.
- Développement du PMMA au MIBK dilué au 1/3 pendant 45 sec + rinçage à l'isopropanol.
- Gravure sélective du Ge non protégé par le PMMA (RIE<sup>6</sup>,  $SF_6$  (1 min)).
- Retrait du PMMA au trichloréthylène chaud (80°C)et rinçage à l'isopropanol + développement du LOR 5A au LDD26W pendant 25 sec (création de l'*undercut*) + rinçage à l'eau et à l'isopropanol.
- Gravure IBE à l'argon (15 sec, à 500 V et 10 mA)+ métallisation par évaporation sans sortir l'échantillon du bâti.
- Lift-off dans du NanoremovePG pendant 15 min à 50°C + rinçage à l'acétone

---

<sup>6</sup>Reactive Ion Etching

et à l'isopropanol.

La métallisation est faite au canon à électron, une couche métallique (1000 Å) est évaporée sous vide (typiquement de  $10^{-6}$  torr). Le dépôt doit absolument être directif, s'il ne l'est pas (comme la pulvérisation), du métal se dépose sur les flancs de la résine, ce qui empêche un bon *lift-off* et laisse de grandes collerettes très gênantes. Nous avons réalisé des contacts normaux en or (Au) avec une fine couche d'accrochage en titane (Ti) (pour une meilleure adhérence sur le substrat), et d'autres supraconducteurs, en aluminium (Al), indium (In), ou nitrure de niobium (NbN). Les électrodes de contact ont une largeur d'environ 200 à 300 nm près du fil sur lequel ils reposent un peu comme des doigts (Fig.3.11). De l'autre côté, les électrodes sont en forme de large plot où une soudure par thermo-compression doit permettre le raccordement au circuit de mesure (Fig.3.12).

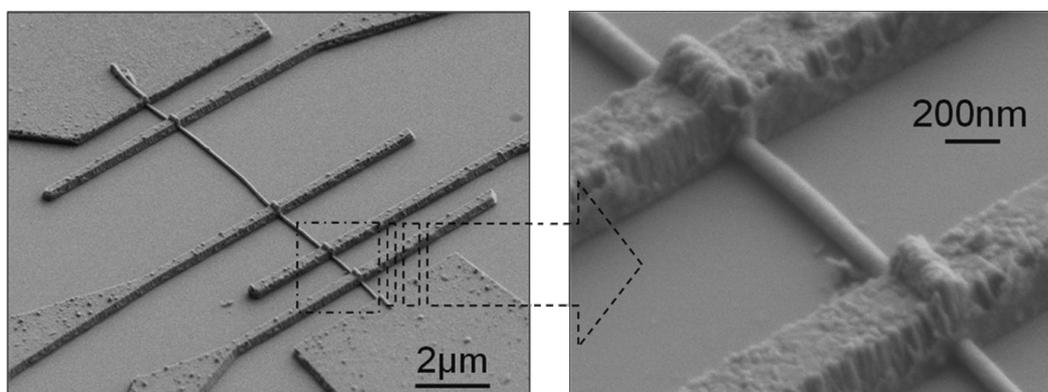


FIG. 3.11 – Image SEM d'un dispositif de mesure connectant un fil de 70 nm de diamètre. La dimension latérale des électrodes de mesure est de l'ordre de 300 nm, leur espacement est variable, ce qui permet de sonder des portions de fil de différentes longueurs.

### 3.2.3 Protection des nanofils

Une fois le nanofil contacté par voie lithographique, il faut relier le système de connexion aux appareils de mesures. Au vu de la taille du système, et afin d'avoir de bons contacts électriques, le recours à la soudure par thermocompression est nécessaire. On vient alors souder des fils d'or de 25  $\mu\text{m}$ , sur les gros plots prévus à cet effet. Mais étant donné la très faible section du fil, une petite surtension aux bornes de ces contacts peut très facilement le détruire, il brûle tel un fusible (fig.3.12). La manipulation des nanofils contactés s'est révélée très délicate, malgré une grande attention. Deux étapes semblent critiques, la thermocompression et le branchement au banc de mesure, bien que les appareils et l'expérimentateur (à l'aide d'un bracelet) soient reliés au même plan de masse.

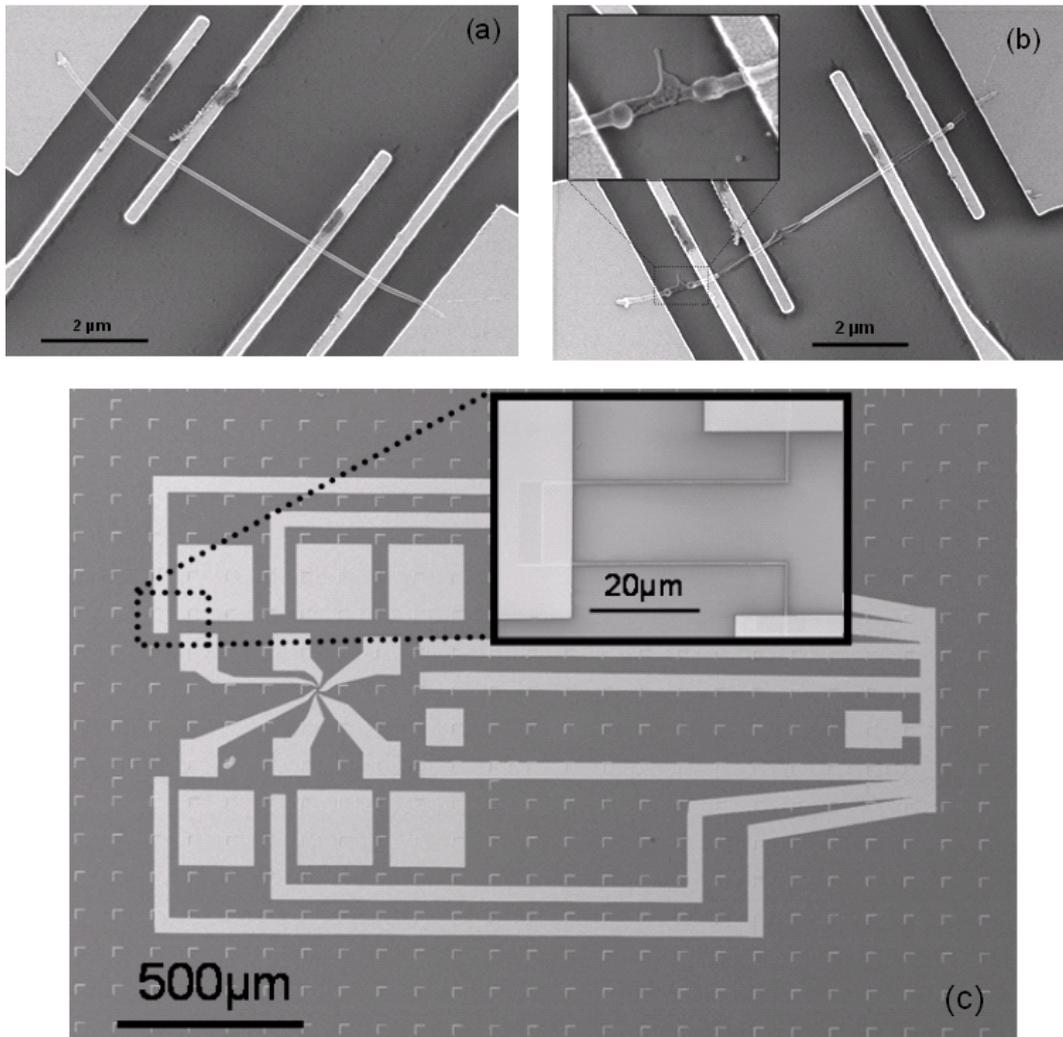


FIG. 3.12 – Images SEM d'un nanofil d'étain avec de bons contacts électriques (de l'ordre de  $10 \Omega$ ), avant la thermocompression (a) et après (b), lorsqu'il n'est pas protégé. Afin d'éviter que le fil ne fonde lorsqu'on le relie au circuit de mesure, nous avons découplé les plots de thermocompression des plots de mesures par l'intermédiaire de résistances de chrome en série (encart dans (c)). De plus, nous avons relié les différents plots de mesures par un pont diviseur que l'on met à la masse pour la thermocompression. (c) Image SEM du système de protection d'un nanofil.

Afin de se débarrasser de ces problèmes de claquage, et de pouvoir manipuler librement les échantillons, nous avons développé une méthode lithographique de protection sur le substrat (fig.3.12). On a ainsi découplé les plots de thermocompression des plots de mesures par l'intermédiaire de résistances de chrome (Cr) en série, de plus nous avons court-circuité les différents plots de mesures par un pont diviseur. Les résistances de Cr (typiquement  $1\text{ k}\Omega$ ) sont déposées sur le système de connexion du nanofil lors d'une seconde étape de lithographie électronique classique.

Il est ainsi facile de relier le pont diviseur au potentiel (masse) des différents appareils, le nanofil évolue alors doucement vers ce potentiel électrochimique, à travers les résistances de Cr. Une fois que l'échantillon est en place sur la canne de mesure, il ne reste plus qu'à couper le court-circuit avec un stylo à pointe diamanté, et ainsi réaliser les mesures. Le pont diviseur a une grande utilité lors de la thermocompression qui est une étape assez violente, après il l'est beaucoup moins, les résistances de Cr suffisent à protéger le fil des manipulations suivantes. Cette technique de protection s'est révélée très efficace, la grande majorité des fils ayant été connectés avec cette technique ont été protégés des surtensions extérieures. La présence de résistances de Cr en série n'est pas gênante pour nos mesure quatre points, car l'intérêt de cette technique est qu'elle permet d'éliminer les résistances de contacts. Par contre, pour la mesure deux points (utile pour déterminer la transparence des contacts) cela est compromettant, toutefois on peut y accéder (grossièrement) à température ambiante à l'aide d'un testeur sous pointe.

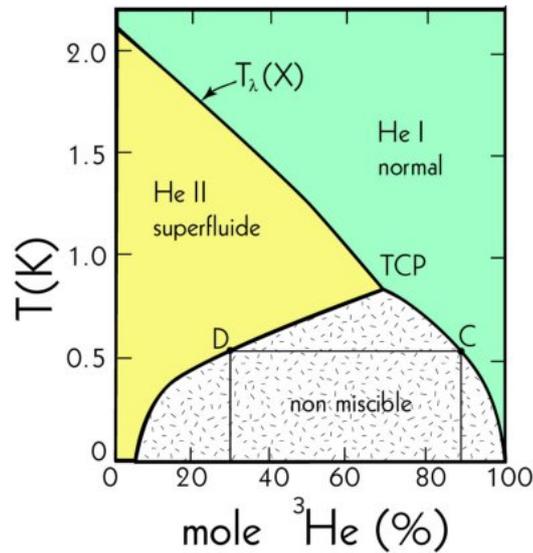
### 3.3 Mesure des échantillons

Afin de réaliser les mesures électriques à très basse température, l'échantillon est collé avec du PMMA sur une céramique dorée comportant 12 contacts. La céramique se branche ensuite sur un support femelle installé sur la diluette.

- **Le cryostat à dilution  $^3\text{He}/^4\text{He}$**

Nous avons utilisé un cryostat à dilution  $^3\text{He}/^4\text{He}$  dont la température de base est de 30mK. Son principe de fonctionnement [165] est basé sur le diagramme binaire des deux liquides cryogéniques l' $^3\text{He}$  et l' $^4\text{He}$  (fig.3.13). Dans ce diagramme on distingue trois régions, une où le fluide est normal, une autre où il est superfluide et une région où le fluide se sépare en deux phases : l'une de ces phases riche en  $^4\text{He}$  est dite diluée, l'autre riche en  $^3\text{He}$  est dite concentrée.

En dessous de 0,87 K débute la phase de non miscibilité de certaines concentrations des deux isotopes. Après un repos, un tel mélange contiendra deux phases superposées : en bas la phase à faible concentration d' $^3\text{He}$  ( $^4\text{He}$ , plus lourd va au fond du contenant) et en surface, la phase à forte concentration d' $^3\text{He}$ . Pour un atome d' $^3\text{He}$ , passer de la phase concentrée (notée C sur le diagramme) à la phase

FIG. 3.13 – Diagramme de phase du mélange  ${}^3\text{He}/{}^4\text{He}$ .

diluée (notée D) exigera de l'énergie (chaleur latente), tout comme un atome qui passe de la phase liquide à la phase vapeur. Le fonctionnement du réfrigérateur à dilution repose principalement sur cette propriété de chaleur latente entre les deux phases liquides.

Le schéma 3.14 illustre le principe de fonctionnement de la diluette. Comme on le voit, le mélange binaire circule en circuit fermé (circuit d'aspiration et d'injection par des pompes). La circulation se fait selon les points suivants :

- Les atomes  ${}^3\text{He}$  se trouvant dans le bouilleur se vaporisent du fait du pompage. Dans le liquide, la concentration en  ${}^3\text{He}$  est faible mais celle dans le gaz évaporé est de l'ordre de 90%, en raison de la différence des pressions de vapeur saturante entre  ${}^3\text{He}$  et  ${}^4\text{He}$ .
- Il y a diffusion de la boîte à mélange vers le bouilleur. On a une différence de concentration en  ${}^3\text{He}$  entre le bouilleur et la boîte à mélange, du fait de l'évaporation décrite précédemment. On a alors migration des atomes de  ${}^3\text{He}$  de la boîte à mélange vers le bouilleur. L' ${}^3\text{He}$  migre facilement dans le superfluide puisqu'il se comporte comme un gaz parfait de fermions. La phase diluée de la boîte à mélange s'appauvrit en  ${}^3\text{He}$  par cette diffusion.
- Il y a dilution de l' ${}^3\text{He}$  dans la boîte à mélange. La fraction de  ${}^3\text{He}$  dans la boîte à mélange ne satisfait plus l'équilibre à la température  $T_f$ . Pour rétablir l'équilibre thermodynamique entre les 2 phases, des atomes d' ${}^3\text{He}$  migrent de la phase concentrée vers la phase diluée. La phase concentrée est nourrie par l'injection de  ${}^3\text{He}$  recondensé dans l'échangeur. Cette évaporation amène une

diminution de la température de la boîte à mélange et du porte échantillon.

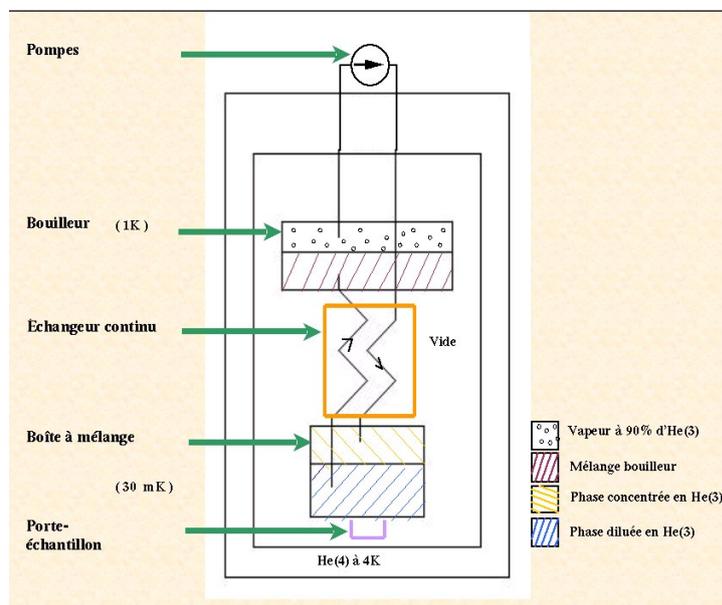


FIG. 3.14 – Schéma de la diluette.

### • Mesures

Différentes catégories de mesure ont été réalisées : résistance, caractéristiques tension-courant et magnétorésistance (une bobine supraconductrice plongée dans le bain d'hélium du cryostat permet d'atteindre des champs magnétiques de 9 Teslas). Les mesures de tension sont effectuées soit par détection synchrone à l'aide de lock-in Stanford SR830 et Princeton, soit par un voltmètre Keithley 2000. Pour les mesures de résistance, afin de limiter au maximum le chauffage des électrons et de ne pas dépasser le courant critique, le courant injecté est faible, typiquement 10 nA. Toutes les connexions électriques entre l'échantillon et les instruments de mesure sont faites au travers de lignes coaxiales soigneusement filtrées (filtre  $\pi$ ) afin de supprimer les signaux hautes fréquences et limiter le bruit. De plus pour avoir un meilleur signal, en entrée de chaque appareil, nous avons placé des pré-amplificateurs bas bruit (LI-75A) avec un gain de 100.

## 3.4 Conclusions

Techniquement, aligner un motif de mesure sur un nanofil de quelques dizaines de nanomètres de diamètre est largement envisageable avec un masqueur électronique, mais il n'en va pas de même pour les mesures électriques en quatre points

de nanofils isolés. La qualité des contacts réalisés sur le nanofil est cruciale et peut compromettre toute mesure électrique. Malgré beaucoup d'essais infructueux, des mesures électriques par les techniques de lithographie sur nanofils isolés ont pu être réalisées. Pour cela, il nous a fallu développer plusieurs méthodes, après optimisations, les mesures électriques sont devenues beaucoup plus systématiques.

Dans un premier temps, pour des nanofils synthétisés par électrodéposition dans des membranes polymères, la maîtrise d'une technique de dissolution de la membrane et de dispersion des nanofils est nécessaire. Les contaminants organiques alors présents à la surface de l'échantillon sont extrêmement gênants pour l'obtention de bons contacts électriques et peuvent interdire toute mesure. Dans notre cas, le recours à une gravure ionique à travers un masque suspendu de Ge nous a permis de bien préparer la surface du nanofil avant l'évaporation des électrodes de mesures. Ensuite, le recours à des résistances de Cr en série associés à un pont diviseur sur le substrat, nous a permis de bien protéger le nanofil, et d'éviter l'effet fusible. Ce qui a rendu la connexion possible, et la manipulation des échantillons beaucoup moins dangereuse.

Les succès récents, obtenus après optimisation de ces différentes étapes critiques, nous redonnent l'espoir d'aboutir à court terme à des résultats intéressants dans le domaine de la supraconductivité 1 D. De plus, l'électrodéposition permet le dépôt d'une multitude d'éléments, d'alliages ou de multicouches avec de bonnes qualités structurales. L'utilisation de cette technique de lithographie associée à la méthode *template*, devrait permettre de mener à bien, bon nombre d'études de transport sur différents matériaux dans le confinement 1D ou quasi-1D.

## Chapitre 4

# Transport électrique dans un nanofil d'étain isolé

Un élément vital pour les mesures de transport électrique dans les structures mésoscopiques est l'obtention de résistances de contact relativement faibles, ce qui a été l'un des obstacles majeurs rencontrés au cours de cette thèse. Des mesures sur nanofils isolés ont été rendues possible aux fruits de multiples développements technologiques que nous avons exposés au chapitre précédent. Il nous est désormais possible de connecter par lithographie électronique, des nanofils synthétisés par électrodéposition dans des membranes polymères, avec une statistique de réussite supérieure à 50 % (à condition que l'élément constituant le fil résiste aux différents solvants utilisés). Mais l'optimisation des différentes étapes technologiques nous a été extrêmement coûteuse en temps, ne permettant pas la réalisation d'études statistiques sur le comportement des fils supraconducteurs 1D ou quasi-1D. Au vue du faible nombre de fils mesurés, nous ne présenterons que les mesures réalisées sur un fil d'étain particulier (tous les fils ont été élaborés à potentiel constant  $V = -0,5$  V vs Ag/AgCl) que nous avons analysé en détails et que l'on peut voir à la figure 4.1. Ce fil étant très représentatif du comportement général des différents fils d'étain mesurés, nous nous contenterons de faire référence aux autres fils d'étain lorsque leurs caractéristiques diffèrent.

Pour débiter notre étude sur les nanofils 1D supraconducteurs, nous avons choisi l'étain car, d'une part, on peut électrodéposer des fils cristallins, mais surtout la longueur de cohérence  $\xi$  de l'étain massif est assez élevée ( $\sim 230$  nm). Des nanofils de plomb n'ont malheureusement pas eu le temps d'être mesurés. Dans ce chapitre, nous verrons les différents phénomènes physiques mis en jeu par notre technique de connexion sur les propriétés de transport d'un nanofil supraconducteur. Notamment les diverses perturbations engendrées par les électrodes normales sur les propriétés intrinsèques du fil.

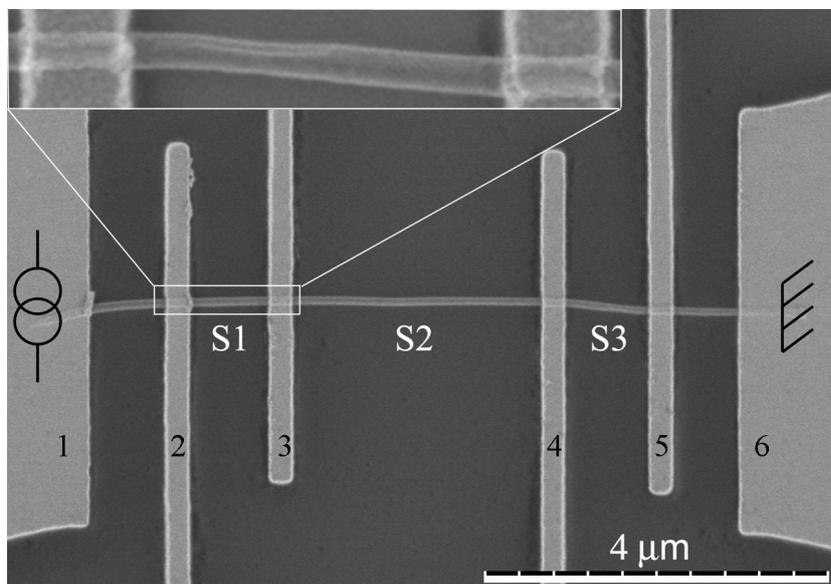


FIG. 4.1 – Images SEM du nanofil d'étain nommé Sn1, des connexions en Ti/Au (10/100 nm) de  $\sim 250\text{nm}$  permettent de sonder les segments  $S1 \sim 1,24\mu\text{m}$ ,  $S2 \sim 3,18\mu\text{m}$  et  $S3 \sim 1,18\mu\text{m}$ . Un courant de polarisation de 10 nA est appliqué aux extrémités du fil et la tension est mesurée aux extrémités de chaque segment (mesure 4-points). Encart : On observe une constriction dans S1 ; c'est l'un des avantages de cette technique, on a un accès direct à la géométrie du fil contrairement aux techniques de mesures en 2-points où le fils reste prisonnier de la membrane.

## 4.1 Géométrie et propriétés électriques des échantillons

L'avantage de notre technique, comme on l'a déjà dit dans le chapitre 3, réside dans le fait que l'on puisse déposer de multiples électrodes de mesure tout au long du fil. Il est ainsi possible de sonder les propriétés de transport de plusieurs segments (de longueurs variables) d'un même fil, avec l'avantage de la mesure 4-points, qui permet de sonder uniquement ce qui se produit dans le segment. Une image du nanofil d'étain nommé Sn1, où six doigts de mesure en Ti/Au ( $\sim 250\text{ nm}$  de large) permettent de mesurer les trois segments notés S1, S2 et S3, est présentée à la figure 4.1. Un faible courant  $ac$  de 10 nA modulé à 33 Hz<sup>1</sup> est injecté via une résistance de polarisation de 10 MΩ entre les deux extrémités du fil. Ensuite, trois lock-in permettent de mesurer simultanément la tension aux bornes de S1, S2 et S3. La figure 4.3 montre la résistance en fonction de la température des différentes portions du fil Sn1. Nous commencerons par caractériser leur régime de transport dans l'état

<sup>1</sup>l'énergie des électrons injectés est ainsi bien inférieure au gap de l'étain

normal.

### 4.1.1 Dimensions de l'échantillon

Une simple observation au SEM nous permet de déterminer assez précisément la géométrie de l'échantillon, tel que la longueur des segments, la section du fil, la présence d'un défaut (ex. constriction) et la taille des contacts. Mais en ce qui concerne le diamètre du fil, un doute subsiste. D'après ce que l'on peut voir à la figure 4.1, le diamètre moyen vaut  $\sim 90$  nm (hors constriction), mais si on le calcule à partir de la variation en température de la résistance normale  $R_N$ , il vaut plutôt  $\sim 50$  nm.

En effet, de la température ambiante jusqu'à 4,2K la résistivité étant dominée par l'interaction électron-phonon, sa variation en température est bien connue [166] ( $\Delta\rho_{phonon} = \rho_{300K} - \rho_{4K} = 8,5 \mu\Omega.cm$  pour l'étain). Connaissant la longueur des segments (du milieu d'un contact au milieu du contact suivant, en considérant que ceux-ci soient homogènes et symétriques), nous pouvons alors calculer la section moyenne de façon assez précise. Pour cela on prend en compte la différence de résistance  $\Delta R$  entre l'ambiante et celle juste au dessus de la transition supraconductrice (fig. 4.3 de gauche), et on l'identifie aux phonons :  $\Delta R = \Delta\rho_{phonon}L/S$  (où S est la section). On remarque ainsi que le diamètre calculé (correspondant à la section du fil qui est réellement conductrice), se rapproche du diamètre nominal moyen ( $\sim 56$  nm) des pores de la membrane polymère qui a servi à l'élaboration, donc proche de ce qu'on attend. De plus on obtient une résistivité à basse température  $\rho_{4,2K} \sim 2\mu\Omega.cm$  pour S2 et  $\rho_{4,2K} \sim 2,15\mu\Omega.cm$  pour S3, ce qui est similaire à celle de l'étain massif.

Comme on l'a fait remarquer dans les chapitres précédents, une gaine isolante entoure le fil, il est donc indispensable de recourir à une gravure ionique afin d'avoir un contact électrique. Mais la figure 4.2 montre que cette gravure n'est pas sans conséquences, on voit par transparence que lorsque le temps de gravure est trop grand, la section sous le contact peut être fortement réduite. On remarque même que le fil autour peut devenir isolant (après une trop grande incorporation de défauts, qui peuvent diffuser dans le fil), aucune mesure n'est alors possible. Même lorsque le fil n'est que légèrement dégradé, le signal hors-phase donné par le lock-in est alors très important (typiquement  $> 20$  %) et compromet fortement les mesures. Comme la figure 4.5 le montre, la transition supraconductrice a bien lieu mais on observe l'apparition d'une transition S-M-I qui va de pair avec l'augmentation de la résistance de contact. Il est donc très important de bien maîtriser la gravure ionique, afin de détruire uniquement la barrière isolante entourant le fil. Car même lorsqu'elle ne le détruit pas, elle peut induire une zone diffusive (capacitive) sous le contact et changer dramatiquement les propriétés locales du nanofil (nous préciserons cela dans la section 4.2). Pour le fil Sn1 présenté sur la figure 4.1, on n'observe pas de détérioration du nanofil sous le contact et la résistance tombe bien à zéro. De plus

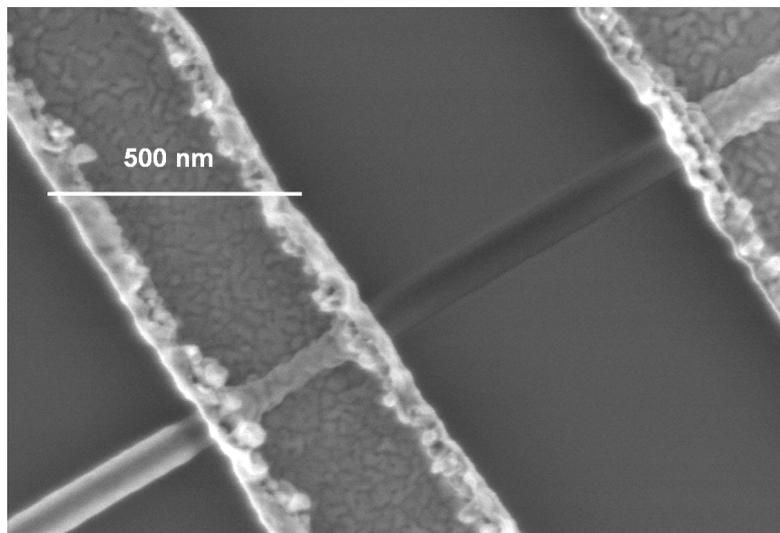


FIG. 4.2 – Images SEM d’un nanofil d’étain contacté avec un temps de gravure ionique avant métallisation de 30 s. La section du fil située sous l’électrode de mesure est fortement dégradée, de plus on observe un changement de couleur du fil typique d’une transition vers l’état isolant. Aucune mesure n’est alors possible avec de tels échantillons.

nous noterons que pour ce fil, aucun signal hors-phase n’était présent sur le lock-in.

Nous n’expliquons toujours pas complètement la forte section des nanofils observés au SEM. Les diverses causes possibles d’élargissement (problème d’étalonnage du SEM, problème de charge électronique sur la surface isolante, mauvaise focalisation, etc...) ne suffisent pas à justifier une telle différence de diamètre. Il semblerait donc qu’il reste une assez forte couche de polycarbonate (ou tout du moins de matière carbonée) autour du fil. Toutes les mesures effectuées sur les différents nanofils (tous issus de membrane de diamètre de pores  $\sim 56$  nm) que nous avons connectés, ayant donné un diamètre calculé de  $\sim 50$  nm, alors que les observations SEM donnaient une valeur variant entre  $\sim 70$  et  $95$  nm. Par la suite nous avons donc considéré que le diamètre moyen des nanofils correspondrait au diamètre effectif calculé.

#### 4.1.2 Détermination des propriétés de transport des segments

Jusqu’à  $4,2$  K le mécanisme de transport des électrons (qui gouverne la résistance) est principalement dû à des chocs inélastiques (interaction électron-phonons) [167], mais en dessous de cette température et s’il n’y a pas d’impuretés magnétiques (ce qui est le cas de nos nanofils), le système reste cohérent. La résistance est alors principalement gouvernée par des chocs élastiques avec les défauts tels que les impuretés ou les joints de grains. A noter que, pour  $T \leq 1$  K typiquement, dans le cas diffusif, il s’instaure un nouveau régime de décohérence, l’interaction

	S1	S2	S3
$RRR$	1.2	5.3	5.2
$L_{m-m}$ [ $\mu m$ ]	1,24	3,18	1,18
$L_{c-c}$ [ $\mu m$ ]	1	2,95	0,93
$d$ [nm]	?	51	48
$\ell_{Drude}$ [nm]	?	25	25
$\ell_{CD}$ [nm]	?	50	50
$\xi$ [nm]	?	100	100
$\lambda$ [nm]	?	65	65

TAB. 4.1 – Caractéristiques géométriques et électriques des trois segments de Sn1. La longueur des segments dont les côtes sont prises au milieu des contacts est notée  $L_{m-m}$ , et  $L_{c-c}$  si celles-ci sont prises aux extrémités des contacts.  $d$  est le diamètre calculé,  $\ell_{Drude}$  le libre parcours élastique calculé avec le modèle de Drude et  $\ell_{CD}$  celui calculé par le biais du coefficient de diffusion électronique  $D$ .  $\xi$  a été calculé dans la limite sale avec  $\xi = \sqrt{\xi_0 \ell_{CD}}$  et  $\xi_0 = 230 \text{ nm}$ .

électron-électron [168] qui est à l'origine de la plupart des collisions inélastiques (elles seules permettent la redistribution de l'énergie entre électrons). Juste au-dessus de  $T_c$  ( $\sim 3,8 \text{ K}$  dans notre cas),  $R_N$  est donc dictée par la résistivité intrinsèque  $\rho_{int}$  du matériau reflétant la diffusion des électrons par les défauts. A partir du  $RRR = R_{N \ 300K} / R_{N \ 4,2K}$  ("Residual Resistivity Ratio"), il est donc possible de caractériser l'importance du désordre, c'est-à-dire la quantité de défauts structuraux présents dans le segment mesuré. Ainsi des nanofils ayant le même degré de désordre doivent avoir la même résistivité.

A l'aide de la résistance  $R_N$  juste au-dessus de  $T_c$ , il est possible d'estimer le libre parcours moyen électronique  $\ell$  à basse température, en utilisant la théorie des métaux de Sommerfeld (modèle de l'électron libre [169]) :

$$\ell = \frac{(r_s/a_0)^2}{\rho_{int}} \cdot 9,2 \quad [nm]$$

où  $\rho_{int}$  est exprimée en  $\mu\Omega cm$  et  $r_s$  est une grandeur qui provient de la théorie des métaux de Drude [169], définie comme le rayon de la sphère dont le volume est égal au volume par électron de conduction, tandis que  $a_0$  est le rayon de Bohr. Le rapport  $r_s/a_0$  vaut 2,22 pour l'étain.

Une autre méthode basée sur l'évaluation du coefficient de diffusion électronique  $D$ , bien plus précise pour la détermination de  $\ell$  a aussi été utilisée pour caractériser Sn1. Le coefficient de diffusion  $D$  est déduit de la relation d'Einstein

$$\sigma = \nu_F e^2 D$$

où  $\sigma = L/(\pi r^2 R)$  avec  $r$  le rayon,  $R$  la résistance du fil et  $\nu_F$  ( $1,75 \cdot 10^{47} \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-3}$  [170]) est la densité d'état au niveau de Fermi par unité de volume et d'énergie. Ce qui nous donne  $D \sim 115 \text{ cm}^2/\text{s}$  pour S2 et  $D \sim 112 \text{ cm}^2/\text{s}$  pour S3, le libre parcours élastique  $\ell$  est alors donné par la relation  $D = (1/3)v_F\ell$ , où  $v_F$  est la vitesse de Fermi ( $0,7 \cdot 10^8 \text{ cm/s}$ , [14, 109]).

Les différentes caractéristiques géométriques et électriques de Sn1 sont résumées au tableau 4.1. On observe une grande disparité (un facteur 2) entre les  $\ell$  calculés par ces deux méthodes, mais rappelons qu'il est très difficile d'avoir une valeur précise, cela nous donne plutôt un ordre de grandeur. Pour les nanofils d'étain élaborés à potentiel constant ( $V = -0,5 \text{ V}$  vs Ag/AgCl),  $\ell$  est donc en général de l'ordre de leur rayon ou de leur diamètre. Nous avons retenu pour la suite comme valeur de  $\ell$ , la valeur que nous avons trouvée à l'aide du coefficient de diffusion  $\ell_{CD}$ , qui est la méthode la plus précise. Le mouvement des électrons semble alors limité par le diamètre du fil. Les nanofils que nous mesurons sont donc diffusifs, les électrons ont un mouvement Brownien, ils subissent un grand nombre de chocs lors de la traversée de l'échantillon.

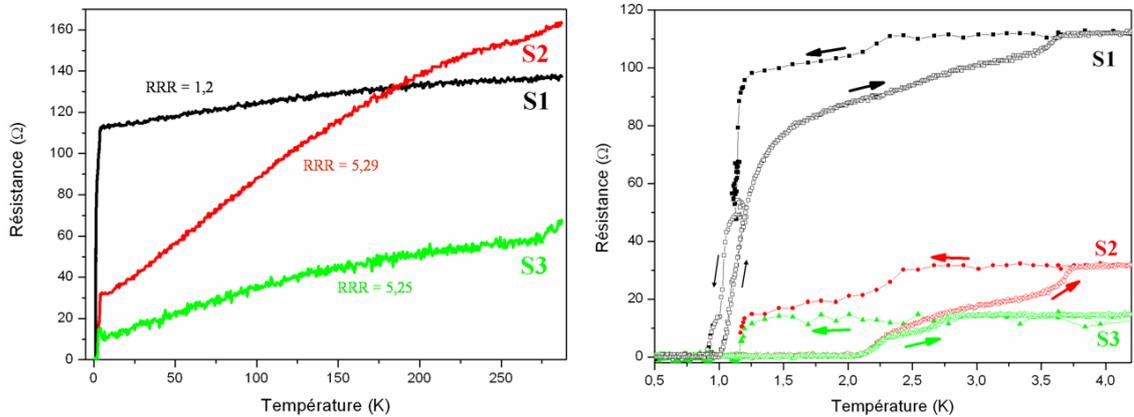


FIG. 4.3 – Résistance en fonction de la température des segments S1 ( $RRR \sim 1,2$ ), S2 ( $RRR \sim 5,3$ ) et S3 ( $RRR \sim 5,2$ ). A gauche : Lors de la descente en température on observe leurs comportements métalliques. S1 qui possède une constriction à un RRR beaucoup plus faible. A droite : Transition des différents segments vers l'état supraconducteur, on observe que leur longueur et leur RRR influent sur leur  $T_c$ .

### 4.1.3 Dépendance en température de la résistance électrique

La figure 4.3 de droite nous montre la transition supraconductrice de Sn1 en fonction de la température. L'hystérésis en température, présent entre 4 K et 1 K est

dû au cryostat à dilution car dans cette gamme de température, lors de la descente en température, la condensation du mélange  $^3He/^4He$  est très rapide (typiquement 30 s). Etant donné la grande inertie thermique du porte échantillon, la température électronique de l'échantillon n'est pas la même que celle du thermomètre. Par contre la remontée en température est le moment idéal pour mesurer la transition supraconductrice, car elle se fait très lentement (plusieurs heures). L'hystérésis qui se produit en dessous de 1K dans Sn1, provient d'un refroidissement assez lent (plusieurs dizaines de minutes) lors de la remontée en température, elle existe donc réellement (nous y reviendrons ultérieurement).

Le  $RRR$  de Sn1 (hormis S1 qui possède une constriction), est environ 2 à 3 fois supérieur à celui de fils d'Au ou d'Ag polycristallins fabriqués par évaporation avec des diamètres comparables [168]. Mais un  $RRR$  de  $\sim 5$ , est de plus d'un ordre de grandeur inférieur à celui trouvé dans des whiskers d'étain de plus gros diamètre [171]. Nos nanofils ne sont donc pas exempts de défauts, mais leur degré de désordre est très raisonnable et homogène pour un fil diffusif de ce diamètre. D'ailleurs, il est fort possible que le  $RRR$  soit fortement réduit, à cause de la gravure ionique. De plus on voit (tableau 4.1) que  $\ell$ , qui est principalement limité par le diamètre  $\sim 50$  nm, conduit à un  $\xi_0$  de l'ordre de  $\sim 100$ nm, c'est à dire plus grand que le diamètre. Nos nanofils sont donc unidimensionnels par rapport au transport de la supraconductivité,  $\xi < d$ , et ce, même à 30 mK.

En ce qui concerne la transition supraconductrice, on voit que celle-ci se produit sur une large plage de température ( $T_{cH} \rightarrow T_{cB}$ , H pour haut et B pour bas de la transition) et dépend fortement de la longueur de la portion de fil mesurée. Le segment S1 ayant un comportement particulier, dû à la présence d'une constriction en son sein, il est assez difficile d'interpréter sa transition supraconductrice. Pour le segment S2  $\sim 3 \mu m$ , on constate que la transition commence à une température proche de la  $T_c$  de l'étain massif  $\sim 3,75K$ , alors que pour S3  $\sim 1 \mu m$ , c'est plutôt vers 2,8 K que la transition débute. Mais par contre, ils passent tous les deux dans l'état supraconducteur ( $R=0$ ) à la même température  $T_{cB} \sim 2,2K$ , après être passés par différents régimes de transition. Il y a donc une forte influence des électrodes en Ti/Au (normales) sur les propriétés supraconductrices du fil, nous y reviendrons bien plus en détail à la section 4.2.

L'effet de proximité inverse induit par les électrodes, perturbant fortement le comportement du nanofil, il nous est donc difficile de nous prononcer sur la présence de TAPS ou de QPS dans la  $R(T)$ . En effet, juste en dessous de  $T_c$ , la théorie LAMH prévoit que les TAPS dominent la résistance. Mais leur nombre diminuant rapidement avec l'abaissement de la température, cela doit entraîner une chute de plusieurs ordres de grandeur de la résistance sur quelques mK. Or, dans notre cas la résistance proche de  $T_c$  est totalement dominée par l'effet de proximité inverse induit par les sondes de tension. Quant aux QPS (s'ils existent), le faible courant avec lequel nous avons sondé le fil (pour ne pas trop le perturber) ne nous permet pas d'avoir

une assez grande sensibilité sur le lock-in, afin de mesurer une éventuelle résistance résiduelle à basse température (lorsqu'il n'y a plus d'influence des contacts).

## 4.2 Influence des contacts normaux sur le nanofil

### 4.2.1 Barrières aux interfaces

Idéalement, une interface transparente signifie que tous les canaux de conduction sont ouverts et participent au transport. La conductance de l'interface est la somme des quantas de conductance ( $2e^2/h \approx 7,75 \cdot 10^{-5} S$ ) associés à chacun des canaux. Ceci est généralement valable pour un contact ponctuel, mais peut s'appliquer dans d'autres cas de figures. Si l'on applique cela à notre système, on trouve alors un nombre de canaux  $N = S/\lambda_F^2 \approx 125000$ , avec  $S$  la surface de contact entre le fil et les électrodes de mesure de tension ( $\sim 250nm \times \pi d/2$ ) et  $\lambda_F \sim 0.4 nm$  pour l'étain. Ce qui nous donne une résistance de l'interface  $R_{interface}$  de l'ordre de la centaine de  $m\Omega$ .

Notre méthode de protection des nanofils, à l'aide de résistance de chrome en série de  $1 k\Omega$  (cf. section 3.2.3), ne permet pas la mesure 2-points à 4,2K. Il nous est impossible de mesurer la résistance de contact  $R_{contact}$ , et donc d'évaluer précisément la transparence moyenne de l'interface en comparant à  $R_{interface}$ .

Seule une mesure de résistance assez grossière et à température ambiante, à l'aide d'un testeur sous pointes, nous renseigne sur l'ordre de grandeur de  $R_{contact}$ . Pour Sn1, on a une faible résistance de contact, homogène pour les différentes pattes de connexion,  $R_{contact} \leq 1 \Omega$  (le plus petit calibre de notre ohmmètre, car nous utilisons une boîte électrique de protection afin de prévenir d'éventuelles décharges électriques). Pour le nanofil d'étain nommé Sn2 (fig. 4.4), où la gravure ionique a été plus longue, la résistance de contact est fortement augmentée ( $R_{contact} \sim 10 - 100 \Omega$ ) et varie d'un contact à l'autre. Le nanofil Sn1 semble donc connecté aux sondes en Ti/Au avec une bonne transparence de barrières, l'effet des résistances de contact pourra être négligé dans les mesures.

### 4.2.2 Influence du désordre

Lors de mesure 4-points, on relève uniquement la différence de potentiel électrochimique des parties du fil situées sous les sondes de tension. Il n'y a pas de courant qui circule dans les électrodes de tension, à priori on ne mesure pas la résistance de contact mais uniquement la résistance du segment sondé. Lorsque le nanofil devient totalement supraconducteur ( $T < T_{cB}$ ), la mesure de tension tombe à zéro, comme pour Sn1 (fig. 4.3 et 4.7).

Par contre à la figure 4.4, représentant la résistance de trois segments (G1, G2

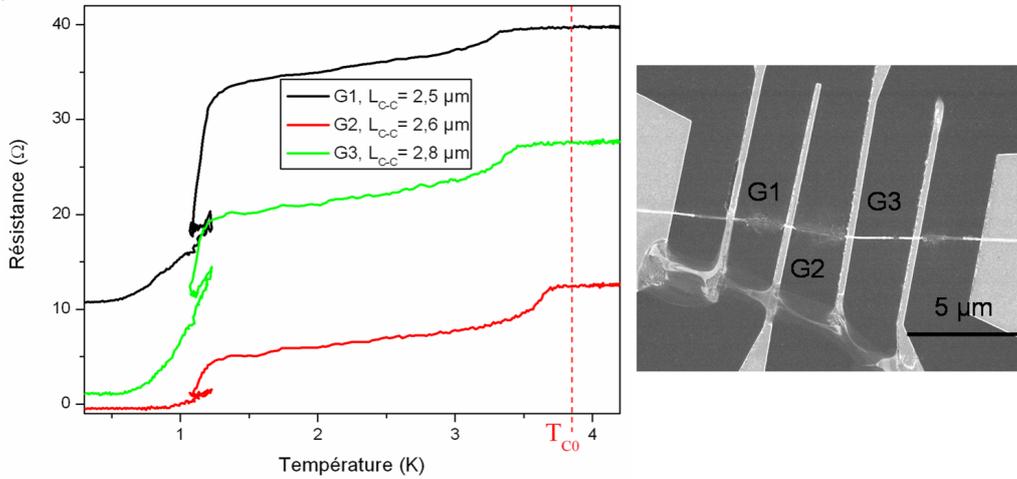


FIG. 4.4 – A gauche Résistance en fonction de la température des segments G1 ( $RRR \sim 3,3$ ,  $L_{c-c} \sim 2,5 \mu m$ ), G2 ( $RRR \sim 3,8$ ,  $L_{c-c} \sim 2,6 \mu m$ ) et G3 ( $RRR \sim 4,1$ ,  $L_{c-c} \sim 2,8 \mu m$ ) du nanofil Sn2. La qualité des contacts étant très mauvaise, il existe une résistance résiduelle qui peut être très importante, même lorsque le fil est supraconducteur.  $T_{c0}$  est la température de transition des nanofils d'étain déterminée à la figure 4.6. On remarque que comme pour S1, la deuxième transition est hystérétique. A droite : Image SEM du nanofil Sn2 après mesure, une tentative de polarisation en tension a tout fait fondre, le fil mais aussi le système de connexion.

et G3) d'un nanofil d'étain Sn2 similaire à Sn1, mais avec une gravure ionique plus longue. Même lorsque le fil Sn2 est totalement supraconducteur ( $T \sim 0,5 K$ ), il existe une résistance résiduelle stable (qui peut être négative), indépendante de la température et différente pour chaque segment. Cette résistance résiduelle provient des zones situées sous les deux électrodes, car elle n'ont pas le même degré de désordre.

Pour Sn2, le signal hors-phase donné par le lock-in étant très important (entre 20 et 80 %), cela compromet fortement la qualité des mesures. Il est donc difficile d'en déduire des grandeurs physiques fiables, tel que le libre parcours moyen  $\ell$  ou le coefficient de diffusion électronique  $D$ . Ainsi à la figure 4.4 nous n'avons précisé que la  $RRR$  des segments afin de donner un point de comparaison avec Sn1.

Si maintenant on trace la résistance normalisée de ces trois segments et que l'on compare à ceux de Sn1 (figure 4.5), cela devient très intéressant. On observe que l'effet de proximité inverse diminue la température critique  $T_{cH}$  des segments lorsque la longueur de ceux-ci diminue, comme on pouvait s'y attendre (cf. section 1.5.2). Mais on voit (fig. 4.6) pour les segments de Sn2, que leur  $T_{cH}$  est réduit plus que prévu par l'équation (1.11). Plus les segments ont une résistance résiduelle importante à basse température (plus le désordre sous les contacts est important), plus la température de la première transition  $T_{cH}$  est dégradée, indépendamment

de l'effet de proximité. Par contre la deuxième transition commence à la même température ( $T \approx 1,15 \text{ K}$ ) pour G1, G2 et G3, et s'élargit fortement avant d'arriver à une température  $T_{cB}$  différente pour chaque segment. Nous précisons la nature de ces deux transitions à la section 4.2.4.

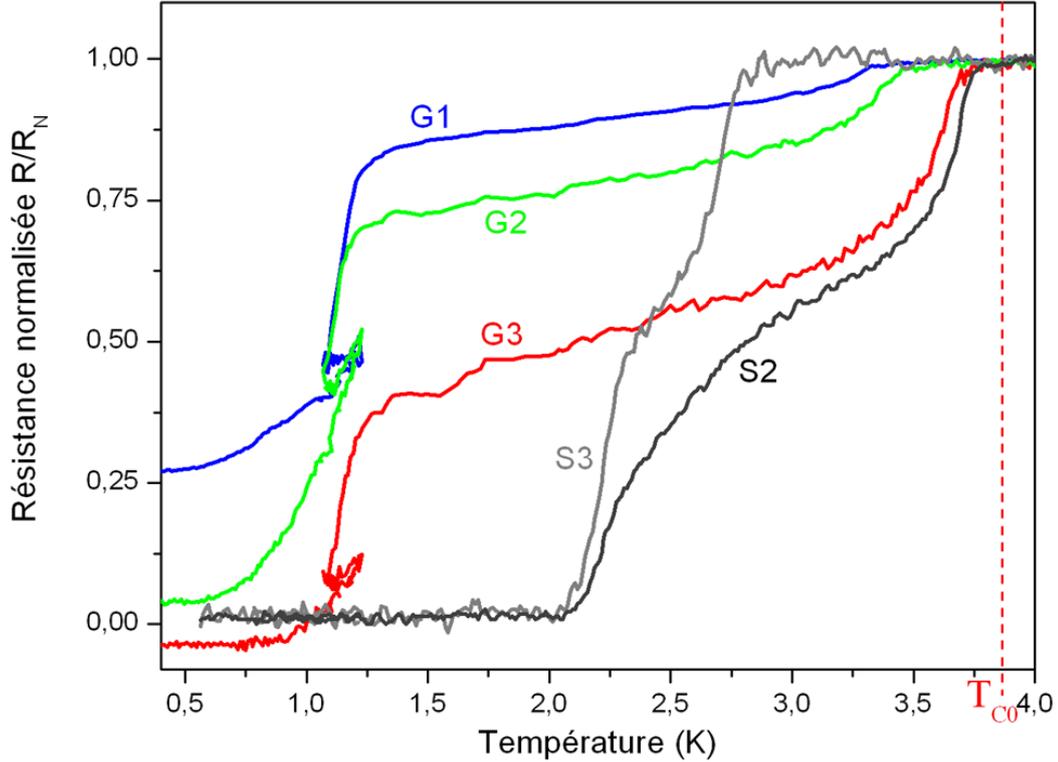


FIG. 4.5 – Résistance normalisée  $R/R_N$  en fonction de la température des segments G1, G2, G3 de Sn2 et S2, S3 de Sn1.  $T_{c0}$  est la température de transition intrinsèque de Sn1 déterminée à la figure 4.6. G1, G2, G3 et S2 ont des longueurs similaires  $\sim 2,6$  à  $2,8 \mu\text{m}$  et devrait donc avoir une  $T_{cH}$  sensiblement égale, ce qui n'est pas le cas. La dégradation des  $R_{contact}$  modifie considérablement leurs propriétés supraconductrices. La gravure ionique induit du désordre dans les zones situées sous les sondes de tension, ce qui conduit à une transition S-M-I de ces zones.

Si l'on compare la figure 4.5 à la figure 1.4, on remarque de fortes similitudes dans la variation de résistance, lors de la transition supraconductrice. Les segments S2, G1, G2 et G3 possédant des caractéristiques géométriques assez proches ( $L$ , diamètre), ils devraient avoir des comportements assez similaires, or ce n'est pas le cas. Pour la première transition, on voit une diminution de  $T_{cH}$  semblable à celle de films minces homogènes, lorsque l'on y augmente le désordre. C'est donc comme si l'on avait une transition S-I dans la partie du fil située sous les électrodes, les électrons ont alors du mal à s'appairer. Quand à la deuxième transition, elle

ressemble à une transition S-M-I incomplète (il n'y a pas assez de désordre pour observer l'état isolant), la résistance résiduelle ( $T < 0,5K$ ) des segments est stable en température (comme pour les métaux), mais augmente en fonction du désordre. Les paires de Cooper se localisent, et ne présentent plus de cohérence de phase globale. Nous verrons par la suite (section 4.2.4), qu'en réalité il existe une partie normale dans le fil, localisée sous le contact (conséquence de l'effet de proximité inverse). Celle-ci transite dans l'état supraconducteur par le biais des MAR. L'augmentation du désordre détruit  $L_\varphi$  et par conséquent la cohérence des paires d'Andreev. Ce qui empêche la zone normale de devenir totalement supraconductrice, et si  $R_N > R_q$  il y a de forte chance qu'elle soit carrément isolante [36].

Il est donc très important de maîtriser la gravure ionique, car on voit que celle-ci n'est pas sans conséquence. Si elle dure trop longtemps, elle induit du désordre dans la zone du fil située sous les contacts, et change dramatiquement les propriétés locales du nanofil. L'existence d'une zone très fortement diffusives sous les sondes de tension donne une résistance résiduelle importante, même à très basse température. Et le fort signal hors-phase provient certainement de multiples capacités présentes dans cette zone.

### 4.2.3 Influence de la longueur des segments sur la $T_c$

A la section 1.5.2, on a rappelé les études de Boogaard *et al.* (fig. 1.13, [66]) sur des fils d'aluminium de longueurs finies ( $L$  varie de 1 à 4  $\mu m$ ), connectés en 2-points à des réservoirs normaux en cuivre (contacts parfaits). Ils ont montré que proche des contacts, les quasi-particules provenant des réservoirs normaux pénètrent dans le fil et suppriment la présence du gap dans la densité d'états. Puis au fur et à mesure que l'on s'éloigne, celle-ci tend de plus en plus vers la densité d'états BCS. L'origine de cette résistance résiduelle, (même à très basse température), dans les systèmes N-S-N à l'équilibre thermique, est due à la réflexion d'Andreev aux interfaces N-S (cf. section 1.5). Ce processus de conversion qui se produit sur une longueur  $\Lambda_{Q^*}$  ( $\sim \xi$  à basse température) influe fortement sur la  $T_c$  des fils, elle décroît en  $\frac{1}{L^2}$ .

Si on trace la  $T_c$  de la première transition supraconductrice ( $T_{cH}$ ) des différents segments que l'on a mesurés<sup>2</sup>, en fonction de  $1/L_{c-c}^2$ , avec  $L_{c-c}$  la longueur des segments entre les électrodes de mesure. On observe à la figure 4.6, que la transition supraconductrice de nos nanofils d'étain connectés à des réservoirs normaux en Ti/Au vérifient cette loi. Pour Sn2, on remarque que l'apport d'une zone diffusives fortement désordonnée sous les contacts fait chuter dramatiquement la température de transition des segments. Mais pour Sn1 et Sn3 (Sn3 possède d'assez bons contacts et un faible signal hors-phase,  $< 5\%$ ), on voit que la dépression de la  $T_c$  des segments, provient uniquement de l'effet de proximité inverse.

<sup>2</sup>Provenant de 3 fils d'étain différents Sn1, Sn2 et Sn3, de diamètre  $\sim 50$  nm.

Notre configuration de mesure n'étant pas en 2-points mais en 4-points, les segments que nous mesurons ne sont pas directement reliés aux plots d'injection de courant mais aux sondes de tension (par lesquelles aucun courant ne transite). Or, on note que la  $T_c$  des segments est affectée de la même manière. L'effet de proximité n'est donc en aucun cas dû à un flux de courant dans le fil. C'est un phénomène perturbatif, il est présent même à l'équilibre (sans aucune polarisation). Le simple fait de mettre en contact un métal normal avec un supraconducteur créer un courant persistant de quasi-particules à l'interface S-N.

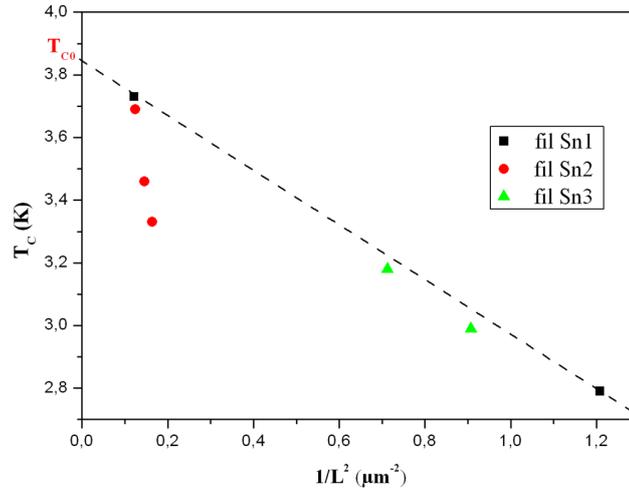


FIG. 4.6 – Température critique mesurée de différents segments (provenant de 3 fils différents Sn1, Sn2 et Sn3, de diamètre  $\sim 50$  nm) en fonction de  $1/L_{c-c}^2$ . Cela permet de déterminer la température intrinsèque  $T_{c0}$  ( $\sim 3,85$  K pour Sn1), en considérant que  $L_{c-c} \rightarrow \infty$ , et donc que l'effet de proximité inverse est négligeable.

La loi de variation de  $T_c$  des segments de Sn1 en fonction de  $1/L^2$ , est sensiblement la même pour Sn3 (un peu plus faible, car il y a une très faible zone diffusive, mise en avant par un faible signal hors-phase). On s'aperçoit que la droite coupe l'axe des ordonnées à  $T_{c0} \sim 3,85$  K. Cette température correspond à la température critique intrinsèque  $T_{c0}$  du nanofil. Car cela revient à avoir un fil de longueur infinie ( $L_{c-c} \rightarrow \infty$ ) connecté à des réservoirs normaux, et donc l'impact de l'effet de proximité sur les propriétés du fils devient négligeable. On remarque que  $T_{c0}$  est supérieure de  $\sim 10$  mK à la valeur de l'étain massif. Une mauvaise calibration de notre sonde thermométrique en germanium, ou un gradient de température entre celle-ci et la température réelle de l'échantillon pourrait expliquer ce faible écart. Mais Sn1 et Sn3 ayant été mesurés dans deux cryostats différents, on relève dans les deux cas une augmentation similaire de leur  $T_{c0}$ . Il est donc possible que cette augmentation de  $T_{c0}$  de nos nanofils de 50 nm de diamètre existe réellement. Cela serait alors la conséquence du confinement 1D de la supraconductivité [24], comme

l'ont observé très récemment Tian<sup>3</sup> *et al.* [25] ou Zgirski<sup>4</sup> *et al.* [26].

#### 4.2.4 Relaxation du déséquilibre de charges

La mesure 2-points d'un fil supraconducteur relié à des réservoirs normaux possède toujours une résistance résiduelle. Cela est dû à la réflexion d'Andreev, qui rend normale la zone du fil située à proximité des contacts. Or, dans notre cas de mesure 4-points, les segments mesurés ne sont pas connectés directement aux plots d'injection de courant, mais aux sondes de potentiel électrochimique. La transition supraconductrice se déroule alors en plusieurs étapes. La première, qui débute à  $T_{cH}$  et se prolonge sur une large plage de température, est similaire à la transition de systèmes N-S-N mesurés en 2-points. Par contre, les autres sont bien plus subtiles et ne sont possibles que dans les systèmes 4-points tels que les nôtres ou les jonctions S-N-S courtes. A  $T_{cB}$  la résistance résiduelle provenant de l'effet de proximité inverse, induite par les sondes de tension, s'annule. Le transport dans les segments est alors assuré uniquement par du supercourant.

##### 4.2.4.1 Déséquilibre de charges à l'interface N-S

Les électrodes sont composées de titane<sup>5</sup> et d'or, or le Ti est supraconducteur à basse température  $\sim 400mK$ . Mais aucuns signes ne laissant penser qu'il le soit, n'ont été observés dans toutes les mesures effectuées même à très basse température. Son faible gap et sa faible épaisseur ( $\sim 10nm$ ) font qu'il reste toujours dans l'état normal par proximité avec la couche d'Au ( $\sim 100nm$ ).

Des sondes de tension normales N permettent de mesurer la différence de potentiel électrochimique des quasi-particules  $\bar{\mu}_n$ , circulants dans le fil supraconducteur S [115]. Mais lorsque les dimensions des contacts N ne sont plus négligeables devant celles du nanofil, ceux-ci induisent des perturbations très importantes. Les électrodes N dispersées le long de Sn1 forment des jonctions N-S, de surface relativement importante (10 – 30%) aux extrémités des segments mesurés. Même si aucun courant électrique ne circule dans ces sondes, il y a établissement d'une zone de déséquilibre de charges aux interfaces. Notre faible courant de polarisation (10 nA) et les lignes de mesures étant bien thermalisées, les quasi-particules incidentes sont à la température du cryostat. A basse température, leur énergie  $\epsilon$  est donc bien inférieure au gap du fil ( $\epsilon \ll \Delta$ ), elles peuvent pénétrer dans S par le processus de réflexion d'Andreev.

---

<sup>3</sup>Dans des nanofils d'étain électrodéposés de diamètres  $< 40$  nm.

<sup>4</sup>Dans des nanofils d'aluminium évaporés de diamètres  $< 25$  nm.

<sup>5</sup>La fine couche de titane sert de couche d'accroche à l'or, de plus elle empêche l'Au de diffuser dans l'étain.

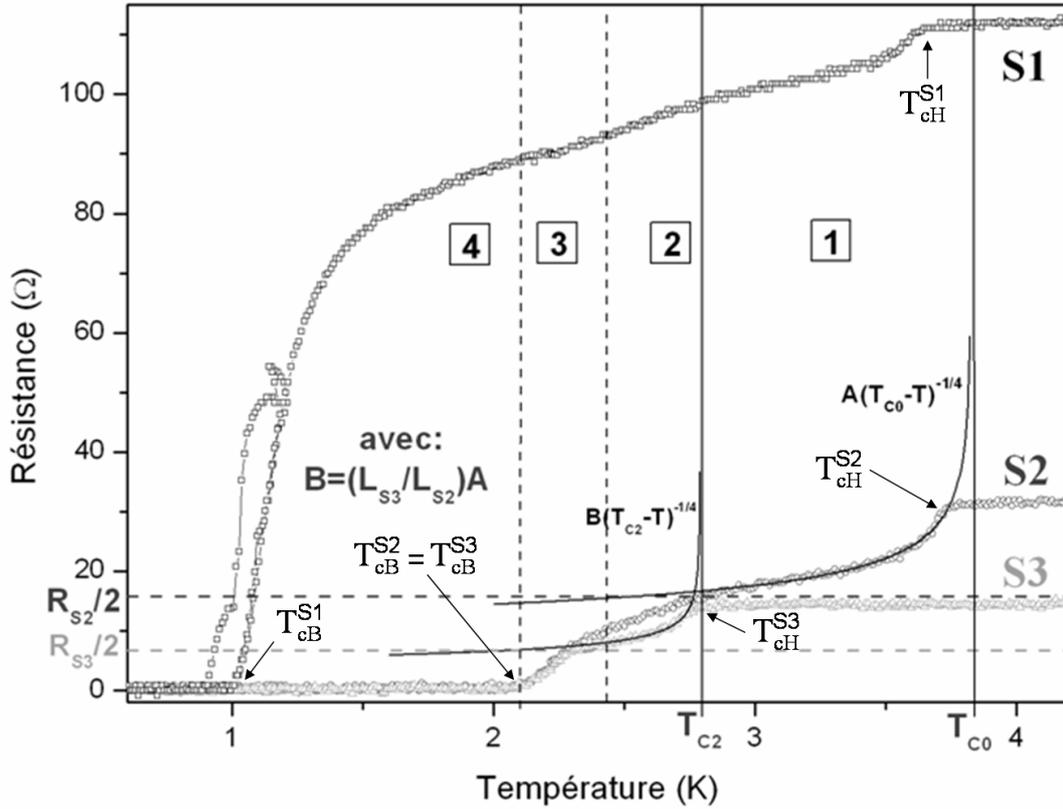


FIG. 4.7 – Résistance en fonction de la température des segments S1, S2 et S3 du nanofil Sn1. L'effet de proximité inverse qui détruit la densité d'état BCS dans S, induit une forte dépendance de la  $T_c$  des segments en fonction de leurs longueurs. C'est ensuite le rapport de la longueur de déséquilibre de charge sur la longueur du fil  $2\Lambda_{Q^*}/L$  (sachant que  $\Lambda_{Q^*}$  varie en  $(T_c - T)^{-1/4}$ ), qui gouverne l'augmentation du supercourant, comme on peut le voir sur les courbes de fit (en trait continu sur la figure). Plus le segment est court, plus l'apparition de la supraconductivité en son sein est retardée. La transition de Sn1 se déroule en plusieurs étapes : 1, du supercourant apparaît au milieu de S2 lorsque  $2\Lambda_{Q^*}/L_{S2}$  devient inférieur à 1. 2, changement de régime de transition dans S2, en plus de la relaxation de charges, des paires d'Andreev cohérentes apparaissent ; S3 transite à son tour ( $2\Lambda_{Q^*}/L_{S3} < 1$ ). 3, le processus de MAR est enclenché dans S2 et S3, des états liés d'Andreev apparaissent. 4, les paires d'Andreev sont totalement cohérentes, il n'y a plus de courant normal.  $T_{c0} = 3,85K$  est la température de transition intrinsèque de Sn1 déterminé à la figure 4.6,  $T_{c2} = 2,8K$  est la température de transition de S2 déterminé par le fit de la variation de  $\Lambda_{Q^*}(T)$ . Pour S1 qui possède une constriction, le comportement est plus difficile à interpréter.

Des quasi-particules provenant des réservoirs normaux, vont diffuser dans le supraconducteur, sur une distance  $\Lambda_{Q^*} = (D\tau_{Q^*})^{1/2}$ , avec  $\tau_{Q^*}$  le temps de relaxation de charges, qui décroît avec la température (section 1.4.2). Le déséquilibre de charge à l'interface va influencer la densité d'état BCS dans S, et modifier localement le gap et donc la  $T_c$  selon l'équation 1.11. Nos segments ayant une longueur relativement faible, 1 à 3  $\mu\text{m}$ . Proche de  $T_{c0}$  (fig. 4.6), les quasi-particules diffusent partout, la résistance mesurée reste celle de l'état normal. Lorsque la température devient suffisamment faible ( $T < T_{cH}$ ), pour que  $\Lambda_{Q^*}(T) < L$  (avec  $L = L_{m-m}$  la longueur du segment), il y a apparition d'un supercourant au milieu du segment (cf. fig. 4.7).

#### 4.2.4.2 Temps de relaxation caractéristique

En l'absence de mécanisme de dépairage (champ magnétique, etc...) et d'anisotropie de gap (généralement présent très loin de  $T_c$ ), la diffusion élastique (sur les impuretés) ne permet pas la relaxation de la charge  $Q^*$ . Seules les interactions inélastiques peuvent le faire. Très souvent des effets de chauffage empêchent l'observation de ce phénomène. Des études théoriques [62] et expérimentales [172] (entre  $0,9 T_c$  et  $T_c$ ) ont montré que proche de  $T_c$ ,  $\tau_{Q^*}$  avait une dépendance en température :

$$\tau_{Q^*}(T) = \tau_{E=0}(T_c) \frac{4k_B T_c}{\pi \Delta(T)} \quad (4.1)$$

avec  $\tau_{E=0}(T_c)$  le temps de relaxation inélastique électron-phonon pour un électron à la surface de Fermi, à  $T = T_c$  qui peut être calculé [60]. Le gap variant en température, tel que [14] :

$$\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \approx 1,74 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1/2}$$

L'équation 4.1 donne alors la longueur de déséquilibre de charges suivante :

$$\Lambda_{Q^*}(T) = \sqrt{D\tau_{Q^*}(T)} \approx \sqrt{D \frac{4k_B T_c \tau_{E=0}(T_c)}{1,74 \Delta(0)}} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/4} \quad (4.2)$$

Si on fit les courbes expérimentales avec la loi précédente, on voit clairement (fig. 4.7 et 4.9) que sur une plage de température variant de  $T_{cH}$  à  $\sim 0,75 T_{cH}$  pour S2 et  $\sim 0,8 T_{cH}$  pour S3, la transition est gouvernée par la relaxation inélastique des quasi-particules provenant des réservoirs. Tant que  $\Lambda_{Q^*}$  est supérieur à  $L/2$ <sup>6</sup>, la résistance mesurée est celle de l'état normal. Lorsque  $\Lambda_{Q^*} < L/2$ , les quasi-particules n'atteignent plus la zone supraconductrice située au milieu du segment, la résistance va alors diminuer. Cette zone supraconductrice s'étend de part et d'autre

<sup>6</sup>Les quasi-particules dans le segment proviennent des deux sondes de tension, situées aux extrémités du segment.

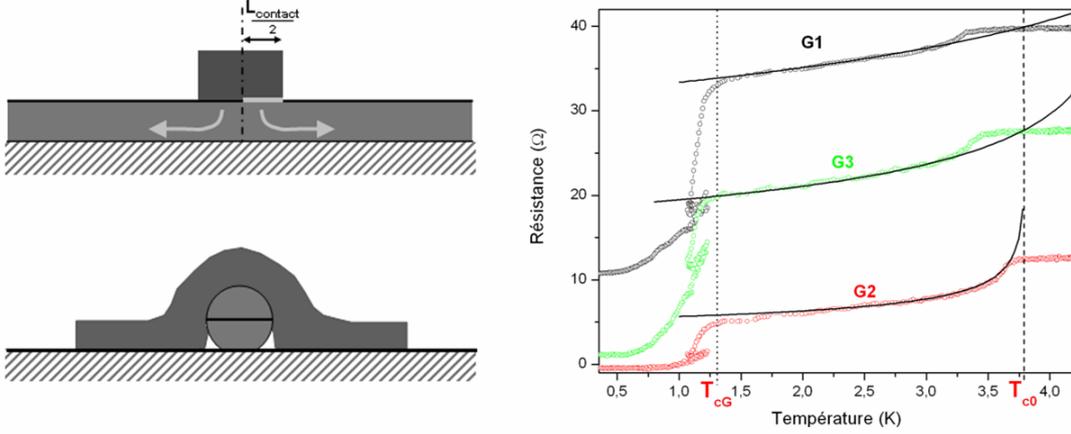


FIG. 4.8 – A gauche : Schéma d'un contact, moitié des quasi-particules diffusent dans le segment qui se trouve à sa droite, et l'autre moitié à gauche. On estime à la moitié du périmètre du fil, la surface recouverte par le métal de l'électrode. A droite : Résistance en fonction de la température de G1, G2 et G3 de Sn2. Les courbes en traits pleins servent de guides pour les yeux ; malgré le fort désordre compromettant les mesures, on voit que pour Sn2 aussi, le début de la transition varie en  $\propto (1 - T/T_c)^{-1/4}$ . La relaxation des charges se produit sur une beaucoup plus grande plage de température ( $T_{cH}$  à  $\sim 0,5 T_{cH}$ ) et chute brutalement à  $T_{cG}$ . On n'observe pas de régime de quasi-particules cohérentes, le désordre est trop grand.

du centre (au fur et à mesure que la température diminue) jusqu'à une longueur  $\sim \frac{L}{2}$ , correspondant à une résistance  $\sim \frac{R_N}{2}$ , comme pour les jonctions N-S. C'est donc comme si l'on mesurait deux jonctions N-S en série. Si on compare aux courbes théoriques BTK (fig. 1.15), on peut en déduire que la transparence de barrière à l'interface N-S est très bonne, car pour  $Z = 0$  la résistance résiduelle  $\approx R_N/2$ .

En considérant une transparence parfaite pour les contacts de Sn1 et un coefficient de diffusion  $D$  homogène dans tout le fil. A partir du coefficient  $R_0$  (A pour S2 et B pour S3, fig. 4.9) des fits  $R(T) = R_0 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/4}$ , on a accès à la longueur de déséquilibre de charge  $\Lambda_{Q^*}(0)$  et au temps de relaxation inélastique  $\tau_{Q^*}(0)$  des quasi-particules. La résistance  $R(T) = \frac{\rho}{S_c} \Lambda_{Q^*}(T)$  que l'on mesure en dessous de  $T_c$  (dans l'état supraconducteur), n'est plus proportionnelle à une longueur de fil  $L$  réelle, comme dans l'état normal. Mais c'est l'équivalent d'une longueur  $\Lambda_{Q^*} = (D\tau_{Q^*})^{1/2}$ , correspondant à un temps de relaxation. De plus,  $S$  ne correspond plus à la section du fil mais à la surface de contact de l'interface N-S.

Etant donné que l'on mesure deux jonction N-S en série (une à chaque extrémités),  $R_0 = 2\Lambda_{Q^*}$ . Pour estimer la surface d'une jonction, on suppose que le métal recouvre 50% de la surface du fil. La largeur est égale à la largeur du contact divisée par  $(2 L_{contact}/2)$ . Car moitié des quasi-particules provenant du contact vont

diffuser dans le segment de droite et l'autre moitié dans celui de gauche (fig. 4.8 de gauche). Pour un diamètre de 50 nm et  $L_{contact} \sim 250nm$  on obtient une surface d'injection de  $\sim 9,8.10^{-15}m^2$ . Pour S2 on obtient un coefficient  $R_0 = A = 12\Omega$ , avec  $D \sim 115cm^2.s^{-1}$  et ( $\rho \sim 2\mu\Omega.cm$ ), ce qui donne  $\Lambda_{Q^*}(0) \sim 1,2\mu m$  et un temps de relaxation  $\tau_{Q^*}(0) \approx 1,25.10^{-10}s$ , on en déduit (eq. 1.9)  $\tau_{E=0}(T_c) \approx 3.10^{-10}s$ . Les valeurs calculées ou expérimentales que l'on peut trouver dans la littérature donne  $\tau_{Q^*}(0) \approx 1.10^{-10}s$  pour l'étain [60, 14]. Notre résultat est très légèrement supérieur à la valeur des tables, peut-être a t'on sous estimé la valeur de la surface de contact. Une faible augmentation à 60% de la surface du fils recouvert (ce qui est très probable, mais il n'y a aucun moyen de vérifier), nous donnerait la valeur des tables. Nos résultats sont donc en très bon accord avec la théorie.

Pour S3 on obtient un coefficient  $R_0 = B = 4,8\Omega$ , avec  $D \sim 112cm^2.s^{-1}$  et ( $\rho \sim 2,15\mu\Omega.cm$ ), ce qui donne  $\Lambda_{Q^*}(0) \sim 525nm \sim L_{S3}/2$  et  $\tau_{Q^*}(0) \approx 2,4.10^{-11}s$ . Cela est assez surprenant, le temps de relaxation des quasi-particules est  $\sim 5$  fois plus faible que celui de S2 (qui correspondait au temps de relaxation de l'étain massif). Les quasi-particules se relaxent plus vite dans S3 (qui est plus court) que dans S2. De plus, on remarque que le rapport de la longueur de relaxation sur la longueur du segment est sensiblement la même pour S2 et S3,  $\frac{2\Lambda_{Q^*S2}(0)}{L_{S2}} \approx \frac{2\Lambda_{Q^*S3}(0)}{L_{S3}} \approx 0,75$ . Il est donc fort possible que dans le cas de nanofils 1D, la longueur pertinente soit la longueur de déséquilibre de charge par unité de longueur, mais d'autres études sont nécessaires pour le confirmer.

#### 4.2.4.3 Influence du déséquilibre de charges sur le gap

Pour S2 ( $\sim 3\mu m$ ), au début de la transition, la longueur de déséquilibre de charge  $\Lambda_{Q^*}(T_{c0}) > L/2$  rend le segment normal, mais n'affecte pas la température critique intrinsèque du segment. Car la température de fit correspond à la température intrinsèque  $T_{c0} = 3,85K$  que nous avons trouvé à la section 4.2.3. Le gap de S2,  $\Delta_{S2}(0) = 586\mu eV$ , reste le même que pour l'étain massif. D'après l'équation (1.11), qui donne la valeur de la température critique (et donc l'énergie du gap  $\Delta(0) = 1,764k_B T_c$ ) d'un segment S connecté à des électrodes N, en fonction de sa longueur, on trouve  $T_c = 2,75K$  pour S3 ( $\sim 1\mu m$ ). Si l'on ajuste les paramètres de fit de S3, on trouve  $T_{c2} = 2,8K$ . Ce qui correspond bien à (1.11), étant donné l'incertitude sur la longueur de S3 et la variation de  $D$  entre S2 et S3, car S3 est légèrement plus résistif que S2.

Le déséquilibre de charge affaiblit le gap de S3 jusqu'à une valeur  $\Delta_{S3}(0) = 425\mu eV$ , c'est-à-dire que la transition supraconductrice apparaîtra dans le fil à cette température. En réalité le gap de S3 est le même que celui de S2 ( $\sim \Delta(0)$  de l'étain massif). Car on voit à la figure 4.5 que, entre  $T_{c0}$  et  $T_{c2}$ , il existe une faible augmentation de la résistance  $R_N$  de S3 avant de transiter. Cela est couramment observé dans les transitions de fils supraconducteurs[173, 174], et est interprété comme la

conséquence d'un état mixte, supraconducteur-normal. Mais surtout, on observe un doublement du bruit. Jehl *et al.* [175] ont montré dans les jonctions S-N-S, que le courant de paire de Cooper (possédant une charge double de celle de l'électron), double le bruit que l'on aurait avec un courant électronique. Il y a donc des paires de Cooper qui circulent dans S3 entre  $T_{c0}$  et  $T_{c2}$ . Mais aucune diminution de résistance n'est observée, car la longueur de déséquilibre de charges est plus grande que le segment. Des quasiparticules diffusent dans tout le segment, il faut attendre que  $\Lambda_{Q^*} < L/2$ , pour observer un signe de supraconductivité. Le gap est donc présent dès  $T_{c0}$ , mais il est frustré par le déséquilibre de charges, et ne se révèle qu'à  $T_{c2}$ . Le déséquilibre de charge (entre les quasi-particules électron et trou) influe localement sur la valeur du gap. Car, afin de maintenir la neutralité électronique, il y a modification du nombre d'électron dans l'état fondamental BCS, ce qui modifie la densité d'états BCS. La valeur du gap est donc abaissée, ce qui permet de diminuer le temps de relaxation du déséquilibre de charge, car le taux de recombinaison inélastique des quasi-particules augmente avec leur énergie  $\epsilon$  (relative au gap) [176].

## 4.2.5 Formation de paires d'Andreev cohérentes

### 4.2.5.1 Energie de Thouless des contacts

La théorie prévoit que la longueur minimale sur laquelle les quasi-particules peuvent pénétrer sature à  $\sim \xi_0$ , lorsque  $T \rightarrow 0$  [56, 172]. Il y a donc une "vraie" zone normale  $N_c$  (incompressible) dans S, sur une distance  $\xi_0$  à partir de l'interface N-S. Le diamètre du fil étant inférieur à  $\xi_0 \sim 100nm$ , la portion de fil S située sous le contact est totalement normale.

Toutes les mesures effectuées nous laissent penser que lors de la mesure de tension, on sonde le potentiel électrochimique du segment entre les électrodes, mais aussi celui de ses deux extrémités situées sous les contacts. Les segments ayant tous des contacts communs, par raison de symétrie, les limites de chaque segment sont à  $L_{contact}/2$ , on a pu le vérifier pour le déséquilibre de charges. Toutes les particules hors de ces limites ne participent plus à la mesure du segment. On peut donc considérer que les sondes de tension aux extrémités de chaque segment de Sn1 ont une largeur  $L_{contact}/2 \sim 125nm$ , ce qui correspond à  $1,25\xi_0$ . Or, le paramètre d'ordre supraconducteur ne peut être détruit que sur une longueur correspondant à un multiple entier de  $\xi_0$ . La zone  $N_c$  dépasse donc légèrement du contact et possède une longueur de  $2\xi_0 \sim 200nm$  (fig. 4.10).

L'énergie de Thouless de  $N_c$ ,  $\epsilon_{Th} \sim 188\mu eV$ , correspond à une température de  $\sim 2,2K$ . Si l'on considère que des états liés d'Andreev se forment dans  $N_c$ , les quasiparticules d'énergie  $\epsilon < \epsilon_{Th}$  peuvent traverser cette zone de manière totalement cohérente. Il devient impossible de mesurer leur potentiel électrochimique  $\bar{\mu}_n$ .

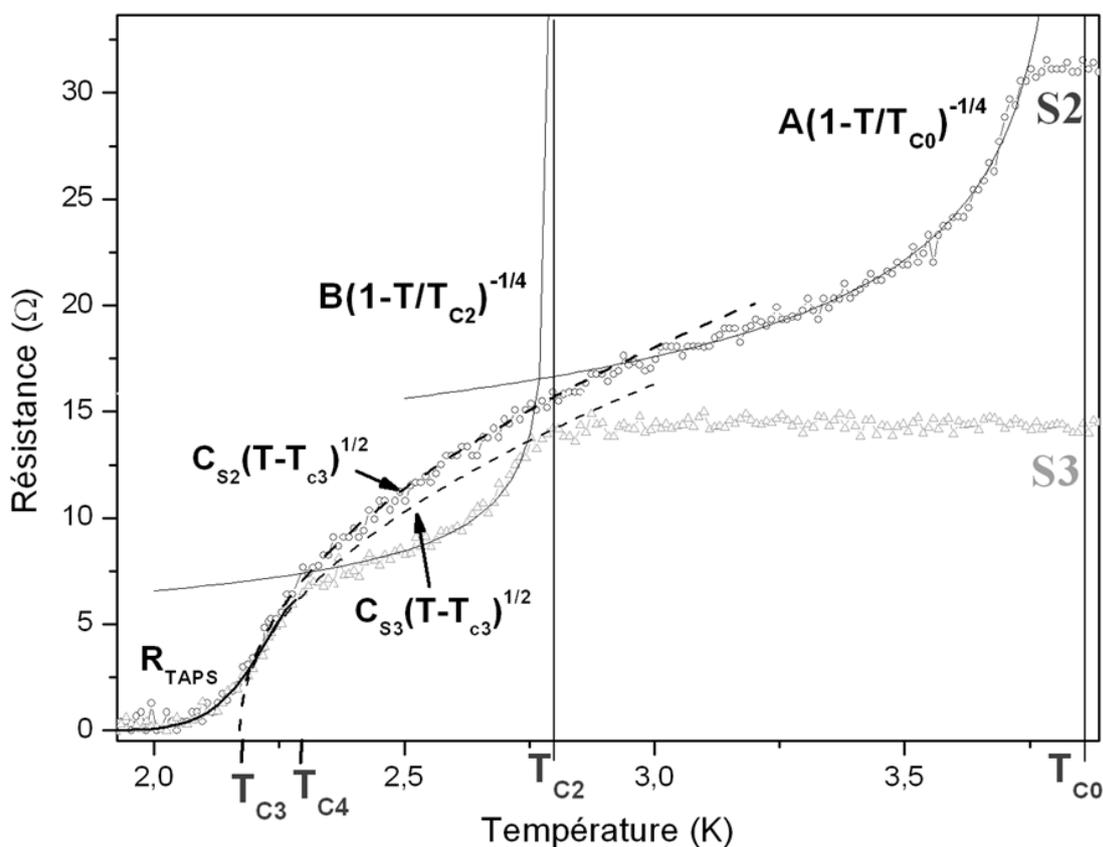


FIG. 4.9 – Résistance en fonction de la température de S2 et S3. Les courbes pleines correspondent aux fits théoriques de : 1, réduction de la longueur de relaxation des quasi-particules avec la température ( $\Lambda_{Q^*}(T) \propto (1 - T/T_c)^{-1/4}$ ). Les températures critiques sont déterminées d'après l'eq. (1.11) et ajustées par le fit,  $T_{c0} = 3,85K$  est la température intrinsèque de Sn1 et  $T_{c2} = 2,8K$ . 2, résistance dûe aux fluctuations thermiques du paramètre d'ordre supraconducteur de la portion de fil située sous le contact,  $R_{TAPS}$ . Les courbes en pointillés donne la loi empirique, de variation en température du deuxième régime de transition que nous associons à l'apparition d'états liés d'Andreev.  $T_{c3} = 2,2K$  correspond à l'énergie de Thouless des contacts et  $T_{c4} = 2,28K$  à la température de transition des contacts.

#### 4.2.5.2 Cohérence des quasi-particules

Avant que Sn1 ne transite totalement dans l'état supraconducteur, il existe deux régimes différents, après celui du déséquilibre de charges. Mais si on regarde les figures 4.8 et 4.5, il semble n'y en avoir plus qu'un. Etant donné la grosse incertitude sur le coefficient de diffusion  $D$  et ne connaissant pas la transparence des contacts de Sn2, il ne nous est pas possible de fiter simplement le déséquilibre de charge. Les courbes tracées à la figure 4.8 permettent uniquement de montrer la loi de variation de la résistance en fonction de la température.

Pour Sn2 aussi,  $\Lambda_{Q^*}(T)$  paraît varier en  $(T_c - T)^{-1/4}$ . Lorsque le fil possède un fort désordre,  $\tau_{Q^*}(T)$  est fortement augmenté,  $\Lambda_{Q^*}(T)$  est plus grand. Non pas à cause des défauts<sup>7</sup>, mais plutôt en raison de l'anisotropie de gap. On note que, même si le désordre dégrade  $\tau_{Q^*}(T)$ , il ne le détruit pas. La relaxation du déséquilibre de charges se produit sur une plage de température plus large,  $T_{cH} > T > 0,5T_{cH}$ . Par contre, la deuxième transition, que l'on peut observer dans Sn1 (fig. 4.9) semble disparaître. Sauf pour G3 (où le désordre reste raisonnable), elle est fortement retardée et semble se dérouler en deux étapes (un des deux contacts est certainement moins désordonné que l'autre).

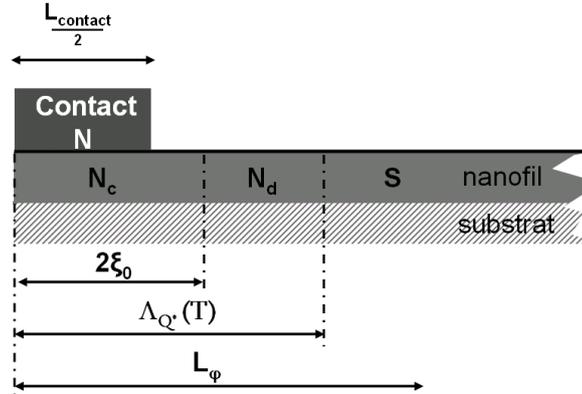


FIG. 4.10 – Schéma des zones normales et supraconductrice dans le fil. La partie normale  $N_c$  est donnée par  $\Lambda_{Q^*}(0) \sim \xi_0$  et possède une extension de  $2\xi$  à partir de la moitié du contact. Une autre partie normale de longueur  $N_d$  évolue avec la température tel que  $N_c + N_d = \Lambda_{Q^*}(T)$ .  $L_\varphi$  est la distance sur laquelle les quasi-particules peuvent restés cohérentes.

Maintenant, si on regarde la figure 1.20, on remarque que la transition de jonctions S-N-S (avec une longueur de  $N < L_\varphi$ ) est assez similaire à la deuxième partie de la transition de S2 (qui débute vers 2,9 K, fig. 4.9). Mais contrairement aux jonctions S-N-S longues, dans notre cas il n'y a pas de "vraie" zone N. Car celle-ci est du même métal que les zones S qui l'entourent, et évolue avec la température par le

<sup>7</sup> $\tau_{Q^*}(T)$  se relaxe par le biais de chocs inélastiques, il ne ressent pas les impuretés.

biais du déséquilibre de charges. On peut alors définir deux parties dans cette zone N, une de longueur  $N_c$  fixe, donné par  $\Lambda_{Q^*}(0) \sim \xi_0$  et l'autre de longueur  $N_d$  qui évolue avec la température (fig. 4.10). La partie normale est donc bornée de la façon suivante :  $N_c + N_d = \Lambda_{Q^*}(T)$ .

Tout cela nous amène à penser que la longueur de cohérence de phase électronique  $L_\varphi$  est responsable de ce second régime de transition de S2 et S3, mais on ne peut pas l'affirmer. Typiquement,  $L_\varphi$  est de l'ordre du  $\mu m$ , dans les métaux assez propres ( $D > 100 cm^2 s^{-1}$ ). Il est difficile de déterminer  $L_\varphi$  dans nos échantillons, car il est impossible d'obtenir  $\tau_\varphi$  dans les supraconducteurs. Mais il est tout à fait raisonnable de supposer que,  $L_\varphi$  devient égale à  $\Lambda_{Q^*} \approx 0,85 \mu m$ , au début de la seconde transition de S2 à  $T \sim 2,9 K$ . Notre échantillon étant bien refroidit, la longueur de cohérence des paire d'Andreev  $L_\epsilon$  (à basse énergie) doit être limitée par la longueur de cohérence de phase  $L_\varphi$  et non par la longueur thermique  $L_T$  (section 1.6.2.2). Des quasi-particules peuvent alors traverser toute la partie N de façon cohérente.

#### 4.2.5.3 Apparition d'états liés d'Andreev

Si  $\Lambda_{Q^*}(T) < L_\varphi$ , les quasi-particules (non cohérentes) d'énergie  $\epsilon < \Delta_{S2} = 586 \mu eV$  qui se relaxent dans la partie normale, lorsqu'elles voient le gap de S2 à l'interface  $N_d - S$ , sont réfléchies d'Andreev. A  $T=2,9K$ , les quasi-particules ont une énergie  $\epsilon \approx 250 \mu eV$  inférieure à  $\Delta_{S2}/2$ , et peuvent donc subir des réflexions multiples d'Andreev (MAR). Plus la température diminue, plus le nombre de réflexions multiples augmente, laissant place à de plus en plus de quasi-particules cohérentes. Il y a formation d'états liés d'Andreev, des paires d'Andreev peuvent voyager de manière cohérente dans toute la partie normale  $N_c + N_d$ . On ne peut plus sonder leur potentiel avec des électrodes normales, la résistance mesurée se réduit beaucoup plus rapidement que par la simple réduction du déséquilibre de charges.

Pour S3 (fig. 4.9), le second régime de transition est fortement reculé par rapport à celui de S2, mais il existe bien et suit la même loi de variation  $\propto (T - T_{c3})^{1/2}$  (fig. 4.11). Le retard d'apparition du deuxième régime dans S3 s'explique facilement par la diminution de  $\Delta_{S3}$ , et n'est pas dû à une différence de longueur ou à une éventuelle inhomogénéité de  $L_\varphi$  entre les deux segments. On a vu à la section 4.2.4.3 que les effets du déséquilibre de charge sur S3 étaient très fort (à cause de sa faible longueur), et affaiblissaient le gap de S3 jusqu'à une valeur  $\Delta_{S3} = 425 \mu eV$ . Pour enclencher le processus de MAR, permettant l'établissement d'états liés d'Andreev, il faut alors que les quasi-particules incidentes possèdent une énergie  $\epsilon < \Delta_{S3}/2 \approx 212 \mu eV$ . L'apparition du régime de paires d'Andreev cohérentes dans S3 n'est donc possible que lorsque la température électronique est inférieure à  $T \approx 2,4 K$ , ce qui correspond bien à la température que l'on peut relever à la figure 4.9.

#### 4.2.5.4 Relaxation en énergie des quasi-particules

Il est difficile de déterminer la loi de variation de la résistance dans le régime de paires d'Andreev cohérentes. Mais si on fit la  $R(T)$  de S2, on trouve une loi empirique variant en  $C_S(T - T_{c3})^{1/2}$ . Lorsque l'on ajuste les paramètres de fit  $C_S$  et  $T_{c3}$ , on trouve  $T_{c3} = 2,17K$ , ce qui nous laisse penser que cette température correspond à l'énergie de Thouless de la zone  $N_c$  sous le contact. D'une part la valeur que l'on trouve est très proche de la valeur calculée à la section 4.2.5.1, où  $\epsilon_{Th}$  correspondait à une température de  $\sim 2,2K$ . Etant donné l'incertitude sur  $D$  et  $L$  dans le calcul de  $\epsilon_{Th}$ , cette variation de température est plus que raisonnable.

D'autre part, si on considère que des états liés d'Andreev se forment dans  $N_c$ , les quasi-particules incidentes, d'énergie  $\epsilon < \epsilon_{Th}$ , sont portées par des états liés d'Andreev. Leur potentiel électrochimique devient indétectable par des sondes normales,  $\epsilon_{Th}$  est alors l'énergie minimale que l'on peut mesurer. Hormis une certaine distribution en énergie (typiquement quelques mK, car la dilution est bien thermalisée), en dessous de cette température, aucune résistance ne devrait être relevée. En réalité, on voit (fig. 4.11) que l'on peut mesurer une faible résistance (identique pour tous les contacts) en-dessous de cette température ( $\sim 0,2K$ ). Mais cela est dû à un autre phénomène que la relaxation du nombre de quasi-particules. Aux vues des longueurs mesurées (quelques  $\xi_0$ ), on ne peut plus négliger la quantification du système. Comme on le verra à la section suivante, des fluctuations thermiques brisant la cohérence interviennent.

Si on procède comme à la section 4.2.4.2, à partir du coefficient  $C_S$  ( $C_{S2} = 19,8$  pour S2 et  $C_{S3} = 17,7$  pour S3, fig. 4.9) des fits  $R = C_S(T - T_{c3})^{1/2}$ , on a accès à une longueur de déséquilibre de quasi-particules  $\Lambda_{T^*}(0)$  et au temps de relaxation  $\tau_{T^*}(0)$ . La résistance  $R(T) = \frac{\rho}{S_c} \Lambda_{T^*}(T)$  que l'on mesure est l'équivalent d'une longueur  $\Lambda_{T^*} = (D\tau_{T^*})^{1/2}$ ,  $S$  étant la surface de contact de l'interface N-S.

En prenant en compte la différence de résistivité entre S2 et S3, on obtient une valeur sensiblement identique  $\Lambda_{T^*}(0) \sim 2\mu m$ , pour les contacts des deux segments. Cette longueur correspond à un temps de relaxation  $\tau_{T^*}(0) = 3,48.10^{-10}s$ . Si maintenant on identifie cette valeur à l'équation (1.8), on retrouve bien un temps de diffusion inélastique pour un électron à la surface de Fermi,  $\tau_{E=0}(T_c) \approx 2,9.10^{-10}s$ , similaire à ce que l'on avait trouvé pour le déséquilibre de charges. Expérimentalement, l'équation (1.8), n'a été vérifiée que proche de  $T_c$ , il semble que dans notre cas de mesures locales, elle soit valable bien plus loin de  $T_c$ . Nous ne discuterons pas le domaine de validité de (1.8), car l'aide de théoriciens est indispensable. Mais d'après nos résultats, tout laisse à penser que  $\Lambda_{T^*}$  soit bien la longueur de relaxation du mode pair des excitations que l'on a vu à la section 1.4.1. Ce mode de relaxation énergétique, paramétré par une température effective de quasi-particule  $T^*$ , permet de rendre compte du nombre de quasi-particules présent dans le supraconducteur (proche de l'interface N-S), à une certaine température.

Contrairement à la relaxation du déséquilibre de charges, où le nombre de quasi-particules reste fixe (ou presque), mais c'est la disymétrie entre le caractère électron et trou des quasi-particules qui se réduit. Dans le mode énergétique, il y a relaxation du nombre de quasi-particules (autant de trou que d'électron), et donc apparition de particules cohérentes (paires de Cooper ou d'Andreev).

Pour un conducteur métallique unidimensionnel, lorsque l'interaction électron-électron est négligeable (ce qui peut être le cas à 2K), on s'attend à une variation de  $L_\varphi$  en puissance de  $T^{1/2}$ . Mais pour l'instant on ne peut affirmer que le coefficient  $1/2$  de la loi de variation en température  $C_S(T - T_{c3})^{1/2}$  que nous avons mis en avant est gouverné par  $L_\varphi$ . Par contre les coefficients  $C_S$  et  $T_{c3}$  semblent confirmer les hypothèses que nous avons émises pour l'interprétation de ce second régime de transition, c'est à dire la formation d'états liés d'Andreev dans la partie  $N_c$ .

On remarquera que dans le cas de "weak links", où une région métallique de faible gap et de longueur finie est connecté à des réservoirs possédant un grand gap, Octavio [178] avait déjà observé que des quasi-particules piégées dans un potentiel pouvaient acquérir une énergie supérieure à celle de leur distribution thermique, ce qui augmentait l'amplitude du supercourant dépendant du temps. Ce phénomène appelé "élargissement dynamique" est supposé exister de façon similaire dans les PSC à basse température. Mais la plupart des expériences menées se limitant à quelques mK en dessous de  $T_c$ , ce phénomène est négligé. En effet, près de  $T_c$ , l'élargissement dynamique est très faible car la majorité des quasi-particules possèdent une énergie supérieure à  $\Delta$ .

Dans notre système, où l'on peut descendre en température sans être limité par des problèmes d'échauffement, on observe aussi un phénomène d'élargissement de l'énergie des quasi-particules par le biais des MAR, mettant en avant un processus de relaxation en énergie. D'autres expériences sont nécessaires pour confirmer cette observation, mais on voit d'ores et déjà que nos échantillons peuvent être très enrichissants pour comprendre comment relaxe la fonction de distribution en énergie des quasi-particules, ce qui est encore très mal connu.

### 4.3 Fluctuations thermiques du paramètre d'ordre

Jusqu'ici nous avons utilisé la théorie microscopique BCS, ce qui nous a permis de mieux caractériser les perturbations induites par les contacts normaux. Il semble que des parties du fil, situées sous les électrodes, soient normales. Mais à très basse température, les mesures de tension ne sont plus capables de les révéler. Afin de répondre à quelques doutes, sur l'extension de la zone de prise de potentiel électrochimique à l'intérieur du contact, nous avons échangé les lignes de mesures. Si l'on mesure maintenant la différence de potentiel aux bornes de S2+S3, l'électrode commune à S2 et S3 est incluse totalement dans la mesure de résistance. On observe là aussi, que la résistance tombe à zéro vers 2 K. Ces zones deviennent bien cohérentes, mais quelles sont les particules qui transitent en leur sein, des paires d'Andreev cohérentes ou des paires de Cooper? Aux vues de ce qui précède, on serait tenté de dire que ce sont des paires d'Andreev cohérentes, mais nous sommes incapables de les différencier.

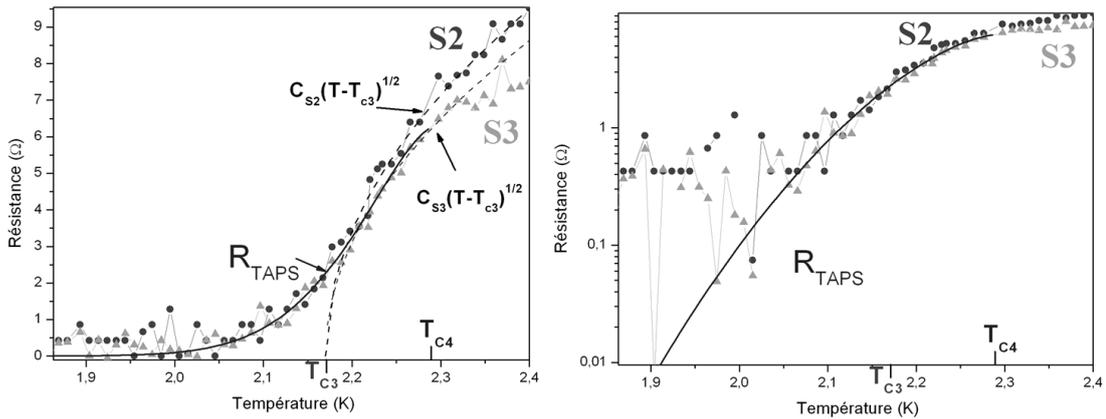


FIG. 4.11 – Résistance en fonction de la température de S2 et S3, lors du dernier régime résistif visible avant l'état supraconducteur.  $R_{TAPS}$  est le fit de la résistance due aux TAPS, lors de la transition supraconductrice de la zone normale sous le contact. Sa température critique est  $T_{c4} = 2,28K$ , ce qui correspond à  $\Delta_{0c} \approx 345\mu eV$ . A gauche : en échelle linéaire. A droite : en échelle logarithmique, le fit correspond à l'expérience sur plus d'un ordre de grandeur.

La théorie de GL permet de décrire la transition de "weak link" ou de nanofil connecté à des électrodes supraconductrices. Les zones N, sous les contacts peuvent rentrer dans ce cadre. En les assimilant à des fils de 50 nm de diamètre et de longueur  $L_{contact}$ , voyons si l'on peut décrire leur transition.

A la section 1.3, on a vu que la transition d'un fil supraconducteur 1D s'étalait sur une certaine plage de température. Des fluctuations thermiques empêchent la résistance de chuter brutalement à zéro, lorsque la  $T_c$  est dépassée. La théorie LAMH

permet de rendre compte de l'effet des TAPS sur le paramètre d'ordre supraconducteur.

Bien en dessous du courant critique  $I_c(T)$ , des phase slips peuvent se produire par le biais de fluctuations thermiques (section 1.3). Une courte portion du fil va alors devenir momentanément normal, c'est à dire que  $\Psi(x) \rightarrow 0$ . La longueur minimale de fluctuation du paramètre d'ordre étant la longueur de cohérence  $\xi(T) = \xi_0(1 - \frac{T}{T_c})^{-1/2}$ , ce qui donne une barrière d'énergie par unité de volume à franchir (eq. (1.5))  $\frac{H_c^2}{8\pi} \propto (1 - \frac{T}{T_c})^2$ ,  $H_c$  est le champ magnétique critique. L'énergie d'activation est alors proportionnelle à  $(1 - \frac{T}{T_c})^{3/2}$  [46]. Si on néglige la dépendance en température de la fréquence d'essai  $\Omega_{LAMH}$  (approximation couramment utilisée [48]), l'équation 1.4 donne la variation de résistance en température suivante :

$$R_{LAMH}(T) \approx R_N \frac{L}{\xi_0} \exp\left(-\frac{K (T_c - T)^{(3/2)}}{T}\right) \quad (4.3)$$

avec  $K = \frac{\sqrt{2}}{3\pi k_B} \times SH_c^2 \xi_0$ ,  $R_N$  la résistance du fil dans l'état normal,  $L$  la longueur du fil.

En considérant que le fil a une longueur  $L = L_{contact} \sim 250nm$ , et que  $\xi_0$  reste le même que dans S2 ou S3. On obtient  $R_N \frac{L}{\xi_0} \sim 6, 2\Omega$ , ce qui correspond à une température  $T_{c4} \sim 2, 28K$  pour S3. Nous tirons  $T_{c4}$  de S3, car le lock-in utilisé pour sa mesure est analogique et discrétise beaucoup moins que celui de S2 qui est numérique. On ajuste la courbe expérimentale de S2 et S3, à l'aide de l'équation (4.3) et d'un unique paramètre ajustable K, représenté par la courbe  $R_{TAPS}$  à la figure 4.11. Le bas de la transition suit bien une loi de variation en  $\exp\left(-K (T_c - T)^{(3/2)} / T\right)$ .

En supposant que  $H_c$  de la zone sous le contact correspond à  $H_{cB} \sim 0, 3T$  de la figure 5.1, et  $\xi_0$  reste inchangé, on trouve un paramètre de fit K ( $\sim 55$ ) deux ordre de grandeur supérieur au paramètre K calculé. La littérature nous apprend qu'il est très difficile de déterminer précisément K [177, 35, 50], de nombreux ajustements de la barrière d'énergie à franchir  $\Delta F$  peuvent être pris en compte. Ici, nous n'avons pas pris en compte les modifications apportées par l'effet de proximité inverse, sur le gap du fil situé sous le contact. Ne sachant comment  $\Delta$  est affecté, il est difficile d'évaluer les modifications à apporter à K, qui ne sont certainement pas négligeables. Avec toutes les approximations que nous avons fait, ce résultat ne paraît donc pas aberrant. De plus, il est courant d'obtenir des valeurs supérieures de plusieurs ordres de grandeur.

Les sondes électrochimiques normales ne permettant pas de mesurer le potentiel de paires de Cooper ou de paires d'Andreev cohérentes, on ne peut pas affirmer que les zones normales sous les contacts  $N_c$  transitent dans l'état supraconducteur. Mais, que ce soient des paires de Cooper ou d'Andreev, la transition vers leurs états cohérents semblent dominée par les fluctuations thermiques, conduisant à une

résistance non nulle juste en dessous  $T_{c3}$  ( $\epsilon_{Th}$  du contact). Le fort hystérésis de résistance en température que l'on observe aux figures 4.8 et 4.7, et qui correspond à la transition de zones normales (constriction ou contacts) dans les segments S1, G1, G2 et G3 semble donc bien présent. Il pourrait confirmer la présence d'un état mixte soumis à de fortes fluctuations thermiques.

Si on regarde plus bas en température ( $T \rightarrow 0$ ), on peut voir (fig. 4.11) qu'en fait, la résistance ne tombe pas vraiment à zéro, il semble qu'une résistance résiduelle persiste (comme dans le cas des QPS). Il n'est pas facile de mesurer une résistance nulle, la discrétisation des lock-in nous empêche d'affirmer quoi que ce soit sur son existence. D'autres mesures, avec un rapport signal sur bruit optimisé, sont obligatoires. Cela permettrait de confirmer l'existence de fluctuations quantiques de cohérence de paires de Cooper ou d'Andreev.

## 4.4 Conclusions

Les résultats obtenus soulignent l'intérêt majeur de la technique de lithographie utilisée : un accès aux propriétés locales des nanofils. Mais montre qu'il est important de bien maîtriser la gravure ionique, car elle peut induire un fort désordre et modifier complètement les propriétés locales.

Les mesures de transport montrent que la technique d'élaboration électrochimique "template" permet la synthèse de nanofils diffusifs de bonne qualité. Leurs coefficients de diffusion étant principalement limité par leurs diamètres. Cette faible section leur permet d'être unidimensionnel vis à vis de la supraconductivité, et ce jusqu'à très basse température. De plus notre technique de connexion assure un très bon refroidissement des nanofils, ce qui permet de s'affranchir des problèmes de chauffage et rend possible l'observation des phénomènes 1D, sans limitation de température.

Les principaux résultats de ce chapitre porte sur la mise en évidence de l'effet de proximité inverse, induit par les électrodes de mesures normales. Il y a alors diffusion de quasi-particules dans le fil supraconducteur, ce qui élargie fortement sa transition supraconductrice (plusieurs Kelvins). Une zone "normale"  $N_c$  dont l'énergie de Thouless  $\epsilon_{Th}$  est donnée par la largeur des électrodes de tension, reste présente à chaque extrémité des segments, même à très basse température. Celles-ci pouvant assurer le transport du supercourant, par la formation en leur sein d'états liés d'Andreev.

Mais, que ce soit des paires de Cooper ou d'Andreev, la transition vers leurs états cohérents est sensible à des fluctuations. Ce qui conduit à une résistance non nulle juste en dessous de la température de transition de  $N_c$ . La bonne description du phénomène par le modèle des TAPS, nous laisse penser à la présence de fluctuations de type phase-slips activées thermiquement. Quand à la présence de QPS à très

basse température, nous ne pouvons rien affirmer, mais cela n'est pas à exclure.

On a pu mettre en avant deux régimes de relaxation de quasi-particules différents :

- un régime de relaxation de charges, correspondant au mode impair des excitations et variant en  $\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/4}$ . Ce régime se produit au début de la transition et peut fortement affecter le gap local  $\Delta_0$ , lorsque la longueur de déséquilibre de charge  $2\Lambda_{Q^*}(T = 0)$  est supérieure ou égale à la taille des segments supraconducteurs connectés. De plus  $\Lambda_{Q^*}(T)$  ne tombe jamais à zéro, elle sature à une valeur  $\Lambda_{Q^*}(0)$ , laissant une partie "normale" résiduelle aux abords de l'interface N-S.
- un régime de relaxation en énergie, correspondant au mode pair des excitations et dont la variation en température suit une loi en  $(T - T_{Th})^{1/2}$ , avec  $T_{Th}$  la température donnée par  $\epsilon_{Th}$  des contacts. Ce mode de relaxation, fortement dépendant du gap local  $\Delta_0$  et de la longueur de cohérence de phase électronique  $L_\varphi$ , apparaît lorsque l'énergie des quasi-particules  $\epsilon < \Delta_0/2$ . Les MAR peuvent alors augmenter leur distribution en énergie et favoriser leur recombinaison en particules cohérentes.



# Chapitre 5

## Transport hors équilibre dans un nanofil d'étain

Nous avons décrit au chapitre précédent, le régime à l'équilibre, quand le nanofil est polarisé avec un courant inférieur au courant critique. Si le courant est maintenant supérieur à  $I_c$ , il ne peut plus être transporté uniquement par des paires (supercourant). Localement, des phase-slips centers vont apparaître et devenir des centres émetteurs de quasi-particules. Celles-ci contribuent également au transport par un courant dissipatif appelé courant normal  $I_N$ . Ce courant fait apparaître une différence de potentiel aux bornes des électrodes de tension, ce qui induit une oscillation rapide de la différence de phase via la relation Josephson (1.3).

Le champ magnétique peut aussi conduire le fil dans un régime hors équilibre. L'énergie magnétique devenant supérieure à l'énergie de condensation de paires, celles-ci vont se briser, il y a dépairage. Là aussi, un courant de quasi-particules  $I_N$  va apparaître et augmenter, jusqu'à ce que le dépairage soit total.

Afin de mettre en avant les effets hors équilibre, nous nous plaçons à une température de 30 mK, qui est la température de base du cryostat à dilution. Etant donné le faible diamètre de nos nanofils  $d < \xi(T)$ , on est toujours dans un régime supraconducteur 1D, mais très stable ( $\xi = \xi_0$ ,  $\Delta = \Delta_0$ ).

### 5.1 Dépendance en champ magnétique de la résistance

Des mesures d'aimantation, sur des réseaux de nanofils d'étain et de plomb similaires aux nôtres, ont été menées par S. Michotte lors de sa thèse [40]. Elles ont montré que l'induction magnétique n'est plus nulle à l'intérieur de nanofils de petit diamètre. Quant au vortex, il n'y a plus assez de place pour les contenir.

Nous pouvons voir à la figure 5.1 la variation de la résistance en fonction du

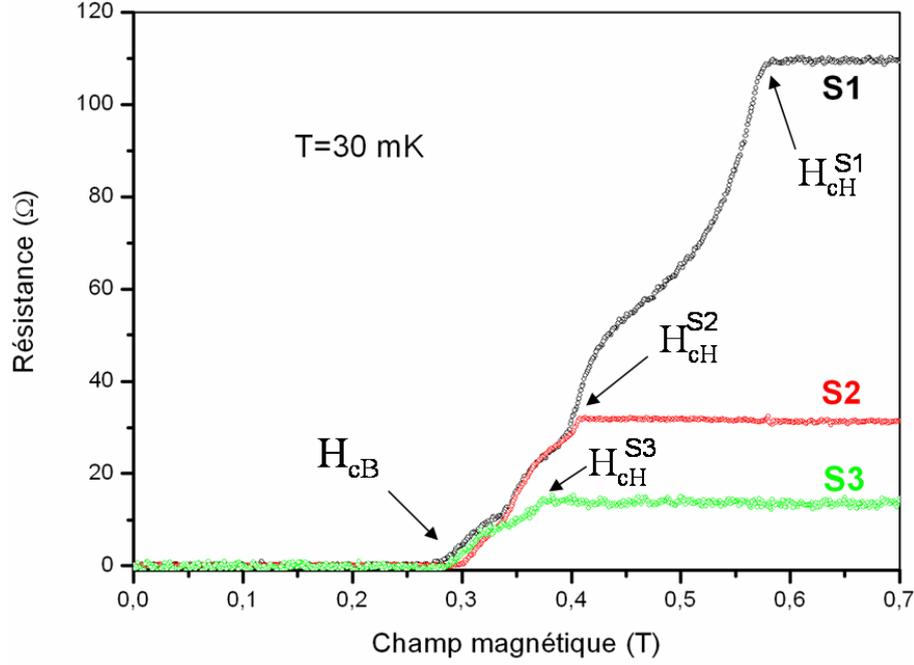


FIG. 5.1 – Courbes de magnétorésistance des segments S1, S2 et S3 ( $\sim 50nm$  de diamètre), à 30 mK et avec un courant de polarisation de 10 nA. Dans tous les segments, la résistance apparaît pour une valeur de champ critique  $H_{cB} \sim 0,3T$ , correspondant au champ critique de la zone normale sous les contacts. Ensuite la transition est gouvernée par un compromis entre l’effet Meissner incomplet et le déséquilibre de charge, jusqu’à atteindre la résistance normale à  $H_{cH}$ .

champ magnétique pour les segments S1 S2 et S3. Comme pour les mesures à l’équilibre, la résistance est mesurée à l’aide d’un lock-in en appliquant un faible courant (10 nA) par rapport à  $I_c$ . Le champ magnétique est appliqué perpendiculairement au nanofil. On observe une résistance nulle dans tous les segments jusqu’à  $H_{cB} \sim 0,3T$ , ensuite il y a une variation assez abrupte (et différente selon les segments) jusqu’à  $H_{cH}$  où l’on retrouve la résistance normale. A noter qu’aucun hystérésis n’est observé, en fonction d’un balayage en champ croissant ou décroissant.

Cette augmentation du champ critique par rapport à celui de l’étain massif  $H_c^{massif} \approx 0,03T$  est une conséquence de l’effet Meissner incomplet qui rend les nanofils moins diamagnétiques. L’augmentation du champ critique est d’autant plus importante que le rayon  $r$  du nanofil est petit ou que son libre parcours moyen  $\ell$  est petit. En effet, plus  $\ell$  est petit et plus  $\lambda$  augmente [14] :

$$\lambda(\ell, 0K) = \lambda_L(0) \left(1 + \frac{\xi_0}{\ell}\right)^{1/2} \quad (5.1)$$

avec  $\lambda_L(0)$  la longueur de pénétration de London à 0 K.

Dans le cas qui nous concerne ici où  $r \ll \lambda$ , nous pouvons estimer le champ critique par la formule [130] :

$$\frac{H_c}{H_c^{massif}} = 4 \frac{\lambda}{r} \quad (5.2)$$

Avec le libre parcours moyen estimé au chapitre 4,  $\ell \sim 50nm$ , et l'équation (5.1), on trouve  $\lambda_0 \sim 80nm$ , ce qui donne un rapport  $4\lambda(0)/r \sim 12,8$ . Si maintenant on considère que  $H_c = H_{cB} \sim 0,3T$  dans l'équation (5.2), on trouve un rapport  $4\lambda(0)/r \sim 10$  correspondant à  $\lambda_0 \sim 62nm$ . Notre nanofil est bien 1D vis à vis de la longueur de pénétration de London ( $\lambda_0 > d$ ), et on a bien une augmentation du champ magnétique critique d'un ordre de grandeur, comme le prévoit la théorie (eq. 5.2).

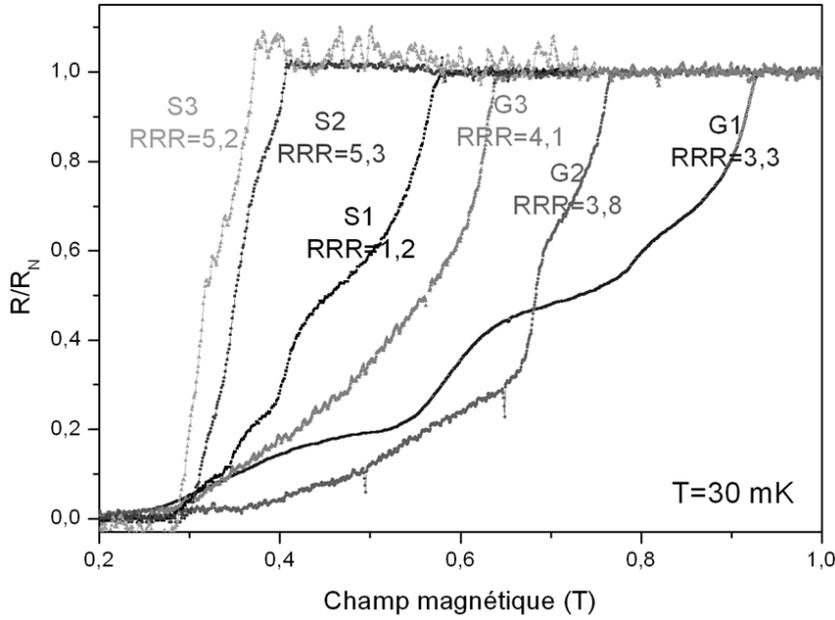


FIG. 5.2 – Résistance normalisée à  $R_N$  en fonction du champ magnétique externe, pour les segments S1, S2, S3, G1, G2 et G3 ( $\sim 50nm$  de diamètre) à 30 mK. La résistance résiduelle de G1, G2 et G3 a été supprimée par souci de clarté. Dans tous les segments, la résistance apparaît pour une valeur de champ critique  $H_{cB} \sim 0,3$ . Plus le  $RRR$  et donc  $\ell$  est faible, plus la transition est élargie et le retour à l'état normal est retardé. S1 est particulier, son  $RRR$  est fortement affaibli à cause d'une constriction, mais son  $\ell$  doit être assez proche de celui de S2 ou S3.

On s'aperçoit que  $\lambda_0$  calculé à partir de  $\ell$  (eq. 5.1), est légèrement plus grand que celui provenant du rapport des champs critiques (eq. 5.2) avec  $H_c = H_{cB} \sim 0,3T$ . Par contre, si on prend  $H_c = H_{cH} \sim 0,4T$  pour S2, on trouve bien  $\lambda_0 \sim 80nm$  dans les deux cas. Pour S3, où le gap est affaibli par l'effet de proximité des contacts (section 4.2.4.3), on peut s'attendre à une légère diminution de  $H_c$  par rapport à

celui de S2, ce qui est le cas si on considère  $H_{cH} \sim 0,37T$ . Il en va de même pour S1, où la constriction qui réduit la section doit augmenter le champ critique, ce que l'on observe si on prend  $H_{cH} \sim 0,57T$ . Il est difficile de se prononcer sur la vraie valeur du champ critique, mais le fait que tous les segments commencent leur transition à  $H_c = H_{cB} \sim 0,3T$ , nous laisse penser que cela est dû à la transition de la zone normale sous les contacts (elle est la même pour tous).

Cela paraît se confirmer à la figure 5.2, où on compare la résistance normalisée des segments de Sn1 et Sn2, possédant un diamètre similaire. On constate que plus le libre parcours moyen  $\ell$  (ou le  $RRR$ ) est dégradé, plus le retour vers la résistance normale ( $H_{cH}$ ) est retardé, comme on pouvait s'y attendre d'après l'équation (5.1). Mais on peut remarquer que le champ critique  $H_c = H_{cB} \sim 0,3T$  est le même pour tous les segments, indépendamment de  $\lambda$  qui varie avec le désordre ( $RRR$ ). Il semble donc que la champ  $H_{cB}$  soit le champ critique de dépairage des paires d'Andreev cohérentes, qui assurent le passage du supercourant sous les contacts normaux. Ainsi, lorsque  $H_{cB}$  est dépassé, il y a diffusion de quasi-particules dans les segments. La transition vers l'état normal résulte d'un compromis entre le dépairage des paires de Cooper et le déséquilibre de charge. Lorsque l'on approche  $H_{cH}$  on se trouve dans un régime de supraconductivité "gapless" [179, 180], il y a des quasi-particules dans tout le segment mais des paires de Cooper subsistent.

## 5.2 Formation de Phase-Slip Centers

Il n'est malheureusement pas possible de polariser directement avec une tension, car il nous faudrait une source de tension possédant une impédance interne plus faible que celle de nos nanofils, qui est nulle. Nous nous sommes donc contentés d'appliquer un courant  $DC$  aux bornes du fil et de mesurer la tension  $V(I)$  qui se développe aux bornes des segments avec un voltmètre Keithley 2000 (fig. 4.1). Pour les mesures de résistance différentielle, on applique un courant de polarisation  $DC$  et un courant  $AC$  de 10 nA à 33 Hz que l'on mesure au lock-in. Le cas particulier de S1 qui possède une constriction est bien plus délicat à interpréter, nous lui consacrerons la section 5.2.3. Dans ce qui suit, nous verrons principalement les cas de S2 et S3. Afin de faciliter l'écriture nous identifions les PSCs des différents segments avec la notation suivante :  $PSC_1^{S2}$  par exemple, pour le premier PSC qui s'établit dans le segment S2.

Nous pouvons stabiliser la température du cryostat à dilution sur une plage de températures allant de 700 à 30 mK. Or dans cette gamme, le gap ne varie plus beaucoup, il est donc difficile d'étudier l'évolution des PSC en fonction de la température (fig. 5.5). La majorité des mesures hors équilibre menées au cours de cette thèse ont donc été effectuées à 30 mK. Jusqu'à l'heure actuelle, la presque totalité des études sur les PSCs ne permettaient pas leur observation à de si basses tempé-

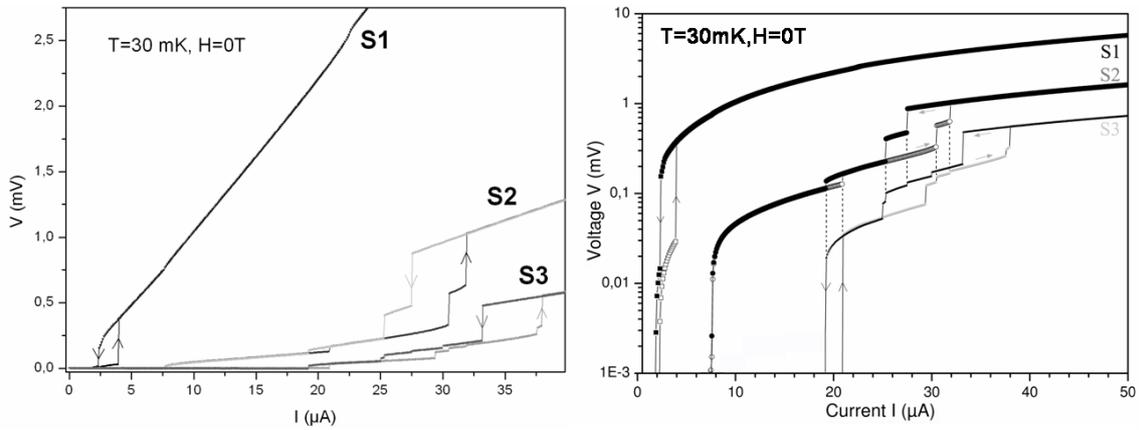


FIG. 5.3 – Caractéristique tension-courant  $V(I)$  à 30 mK pour S1, S2 et S3. Les courbes sont obtenues par un balayage croissant puis décroissant du courant, ce qui montre le caractère hystérique des PSCs. A gauche : en échelle linéaire. A droite : en échelle logarithmique. on remarque qu'un certain nombre de PSCs apparaissent simultanément dans les différents segments.

ratures. Elles se limitaient tout juste à quelques dizaines de mK en dessous de  $T_c$ . Car l'augmentation de la puissance dissipée conduisait à un échauffement local, qui provoquait un retour à l'état normal de tout l'échantillon [107], très rapidement. Ce qui n'est pas le cas pour notre géométrie. Nous sommes en mesure de suffisamment bien refroidir le fil pour permettre l'observation de PSCs jusqu'à 30 mK (il ne semble pas y avoir de limite en température).

### 5.2.1 Caractéristiques tension-courant

Nous présentons à la figure 5.3 les caractéristiques tension-courant  $V(I)$  de Sn1 à 30 mK. Lorsqu'on augmente le courant, la tension reste nulle jusqu'à  $I_{c1}$  où un premier PSC se produit puis un deuxième à  $I_{c2}$ , etc..., jusqu'à atteindre une caractéristique linéaire (correspondant à l'état normal) à  $I_{cN}$ . On observe alors un nombre variable de PSCs, apparaissant à différents courants critiques, selon les segments. Lors des mesures, on a aussi pu remarquer que la position en courant des PSCs était peu dépendante de la vitesse de balayage en courant (hormis le premier PSC de S2  $PSC_1^{S2}$ ).

Lorsque l'on diminue le courant, il y a un effet d'hystérésis en courant pour tous les PSC comme le prévoit la théorie [181, 182, 183]. Même en excluant les effets d'échauffement [183], si l'on part de l'état supraconducteur et qu'on augmente le courant, le système passe dans l'état résistif (correspondant au premier PSC) au courant critique  $I_{c1}$ . Qui dans un échantillon sans défaut, est égal au courant de dépairage de Ginzburg-Landau,  $I_{GL}$ . Partant de cet état résistif et diminuant le courant, il est cette fois possible de maintenir cet état résistif jusqu'au courant de

retour  $I_{r1} < I_{c1}$ . Notons que la présence de défauts tels qu'un affaiblissement local du gap ou une diminution locale de la section du nanofil entraîne une diminution de  $I_{c1}$  et  $I_{r1}$ . L'hystérèse peut même disparaître lorsque le défaut est suffisamment fort[184]. Ceci confirme une fois de plus que nos nanofils possèdent peu de défauts.

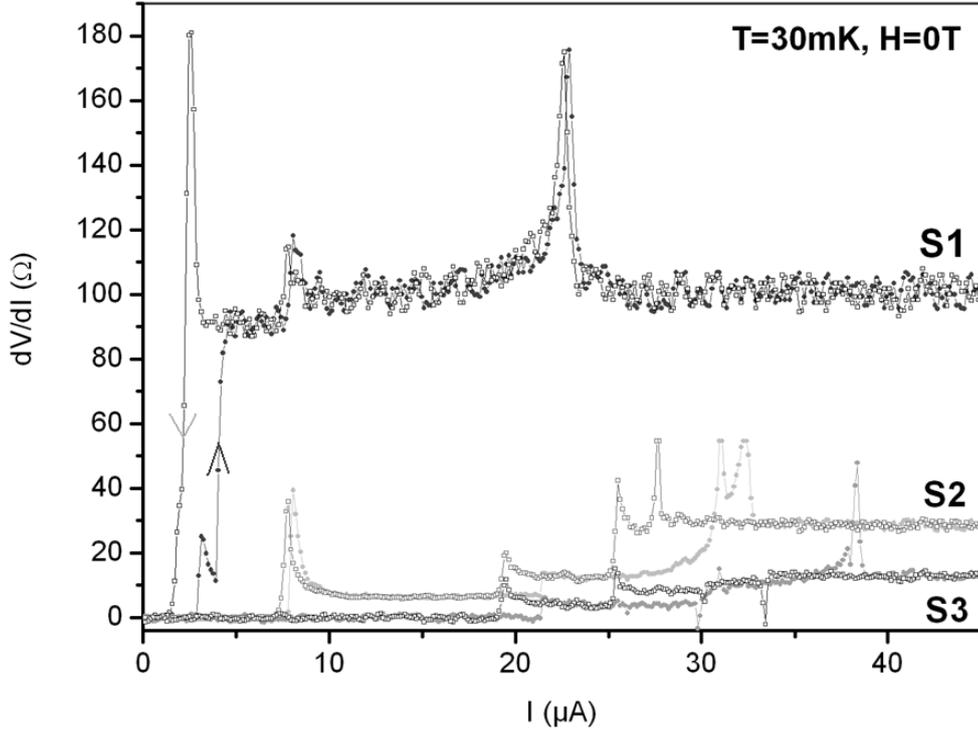


FIG. 5.4 – Résistance différentielle ( $dV/dI$ ) en fonction du courant de polarisation pour S1, S2 et S3 à 30 mK. Les courbes sont obtenues par un balayage croissant (symboles pleins) puis décroissant (symboles vides) du courant.

Avec les courbes des caractéristiques différentielles en courant ( $dV/dI(I)$ ) de Sn1, à la figure 5.4, on a accès directement à la résistance différentielle de chaque PSC. Ici aussi, on peut voir un hystérésis en courant, mais surtout on remarque que les PSC se comportent de manière différente selon le sens de balayage en courant. Mis à part le premier PSC de S2 ( $PSC_1^{S2}$ ), tant que l'on reste à un courant raisonnable (pour ne pas trop chauffer), lorsque celui-ci augmente, la résistance différentielle augmente brusquement puis n'évolue plus jusqu'au prochain PSC. Alors qu'en courant décroissant, la résistance différentielle augmente progressivement avant de chuter brutalement, sauf pour le dernier saut de tension avant l'état normal. Ce dernier saut (pour chacun des segments), possède une variation de résistance différentielle que l'on ne retrouve dans aucun autre PSC. Ce n'est pas un PSC mais plutôt un point chaud qui se propage. En courant croissant on observe une augmentation pro-

gressive de  $dV/dI$  (jusqu'à une valeur bien plus élevée que la résistance normale du segment) avant que celle-ci ne chute brutalement vers l'état normal (à  $I_{cN}$ ).

On peut aussi remarquer que, comme dans les  $V(I)$ , un certain nombre de PSC se produisent aux mêmes courants critiques dans les différents segments. Ils semblent donc influencer les uns sur les autres. De plus, on note que chaque PSC apporte une contribution différente à la résistance différentielle  $dV/dI$  du segment. Ils n'ont pas la même extension spatiale, si on considère que la résistance d'un PSC correspond à une partie normale du fil de longueur  $2\Lambda_{Q^*}$  ( $\Lambda_{Q^*}$  est la longueur de déséquilibre de charges). Par contre, on observe une stabilisation rapide de la résistance différentielle, juste après le PSC, comme le prévoit la théorie SBT.

### 5.2.2 Dépendance en température des PSCs

Si maintenant on se place aux deux extrémités (30 mK et 700 mK) de la plage de température où nous sommes capable de stabiliser la température du cryostat à dilution, on obtient les caractéristiques  $V(I)$  de la figure 5.5. Quand la température est augmentée, le nombre de PSC dans chaque segment ne change pas, alors que leur courant critique d'apparition est diminué. Par contre, le dernier saut de tension  $V_N$  (correspondant au retour vers l'état normal), est beaucoup moins affecté. Pour S2,  $I_{cN}$  est carrément insensible à la variation de température. Les points chauds sont donc moins dépendants de la température que les PSC.

Lorsque l'on atteint la caractéristique normale des segments ( $I > I_{cN}$ ), les courbes  $V(I)$  à 30 mK et 700 mK se superposent, mais pour  $I_{c1} < I < I_{cN}$ , on observe un décalage. A 700 mK, le premier PSC de S2 ( $PSC_1^{S2}$ ) possède une résistance plus élevée, mais celle-ci rejoint rapidement la même valeur qu'à 30 mK. Par contre, le deuxième PSC de S2 ( $PSC_2^{S2}$ ), dont le comportement est similaire au premier PSC de S3 ( $PSC_1^{S3}$ ), montre une résistance stable et supérieure à celle que l'on obtient à 30 mK. Il en va de même pour le deuxième PSC de S3 ( $PSC_2^{S3}$ ). Leur extension  $2\Lambda_{Q^*}$  est donc plus grande, ce qui est normal, car on a vu à la section 4.2.4.2 que la longueur de déséquilibre de charges augmentait avec la température.

Quand  $I > I_{cN}$ , les segments rejoignent obligatoirement la résistance normale  $R_N$ , quelle que soit la température. Il y a donc un compromis entre la taille et le nombre des PSC, afin de respecter cette condition [104]. Etant donné qu'à 700 mK les deux premiers PSCs qui s'établissent dans S2 et S3 occupent une plus grande place, l'extension des PSCs suivants est plus limitée. Ils se réorganisent différemment, mais on peut voir à la figure 5.5, qu'ils conservent leur nombre.

De plus on notera que ces PSCs, dont la résistance augmente avec la température, présentent une hystérésis en température beaucoup plus importante que les PSCs suivants. Si on considère que le courant critique  $I_c$ , dans un fil supraconducteur 1D, est proportionnel à  $(T_c - T)^{3/2}$  [14]. En prenant  $T_c = T_{c2} = 2,8K$  pour S3, on trouve que la largeur de l'hystérésis en température de  $PSC_1^{S3}$  et  $PSC_2^{S3}$  vérifie

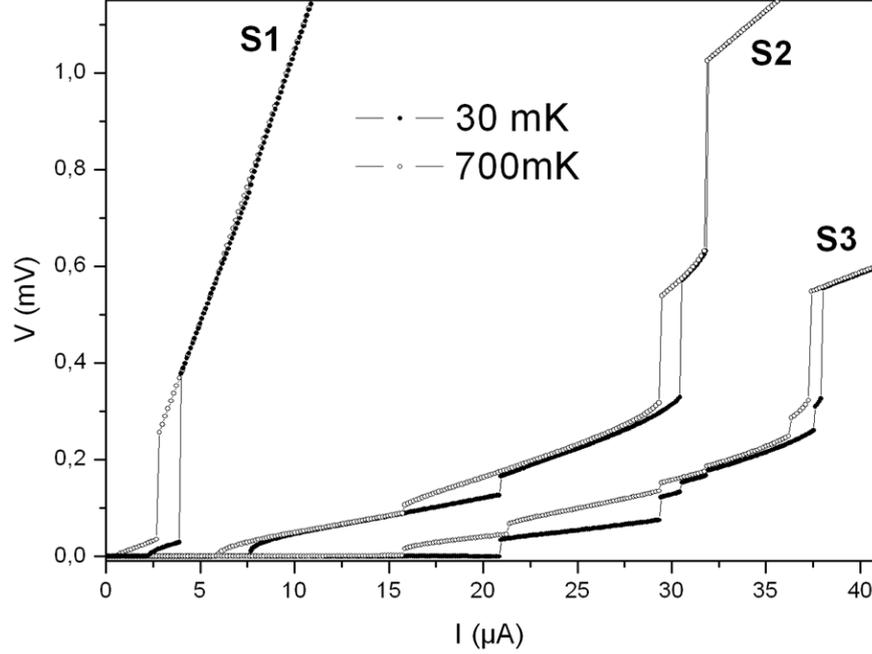


FIG. 5.5 – Caractéristique tension-courant  $V(I)$  de S1, S2 et S3 à 30 mK et 700 mK, pour un balayage en courant croissant. Lorsque la température augmente, le courant  $I_c$  de tous les PSCs diminue sauf de dernier de S2. Les deux premiers PSCs de S3 ont plus d’hystérésis en température que ceux de S2. De plus on observe une augmentation de leur résistance avec la température, décalant ainsi tout les PSCs suivants.

assez bien cette loi (moins de 10 % d’erreur). Par contre, ce n’est plus vrai pour les PSCs suivants, l’hystérésis est beaucoup trop petite. C’est comme si la différence de température effective, entre les deux courants critiques, était beaucoup plus faible que celle donnée par le thermomètre (qui vérifiait  $PSC_1^{S3}$  et  $PSC_2^{S3}$ ).

Tout cela nous laisse penser que le déséquilibre de charges des deux premiers PSCs (correspondant aux zones  $N_c$ , section 4.2.5.2) de S2<sup>1</sup> et S3 peuvent s’établir "librement" (on peut supposer qu’ils n’interfèrent pas trop entre eux) dans le segment qui est complètement supraconducteur. Par contre lorsque les autres apparaissent au milieu du segment, la densité d’état BCS est déjà fortement perturbée par les quasi-particules provenant des contacts. Le gap est plus faible, localement cela équivaut à une augmentation de température effective  $T^*$  (dans le mode pair des excitations). Les derniers PSCs ressentent donc beaucoup moins les variations de température réelles, car en grande partie, leur température est donnée par le déséquilibre de charges des contacts.

<sup>1</sup> $PSC_1^{S2}$  est particulier, il subit un chauffage de la part de la constriction de S1

### 5.2.3 Fluctuations thermiques du courant critique de S1

On a vu à la figure 5.4 qu'il y avait 4 sauts de résistance dans S1. Les deux derniers ne possèdent presque pas d'hystérésis et correspondent à la transition des zones  $N_c$ , par effet de chauffage (cf. section suivante). Le deuxième saut de tension, correspondant à  $\sim 90\%$  de la résistance totale de S1, est typique de la transition de "weak links" [78]. La constriction de S1 réduit fortement le courant critique du segment. Elle transite rapidement dans l'état normal, mais à 30 mK, un PSC peut tout de même apparaître à  $I_{c1} = 3,37\mu A$  et  $I_{r1} = 2,13\mu A$  pour le courant de retour.

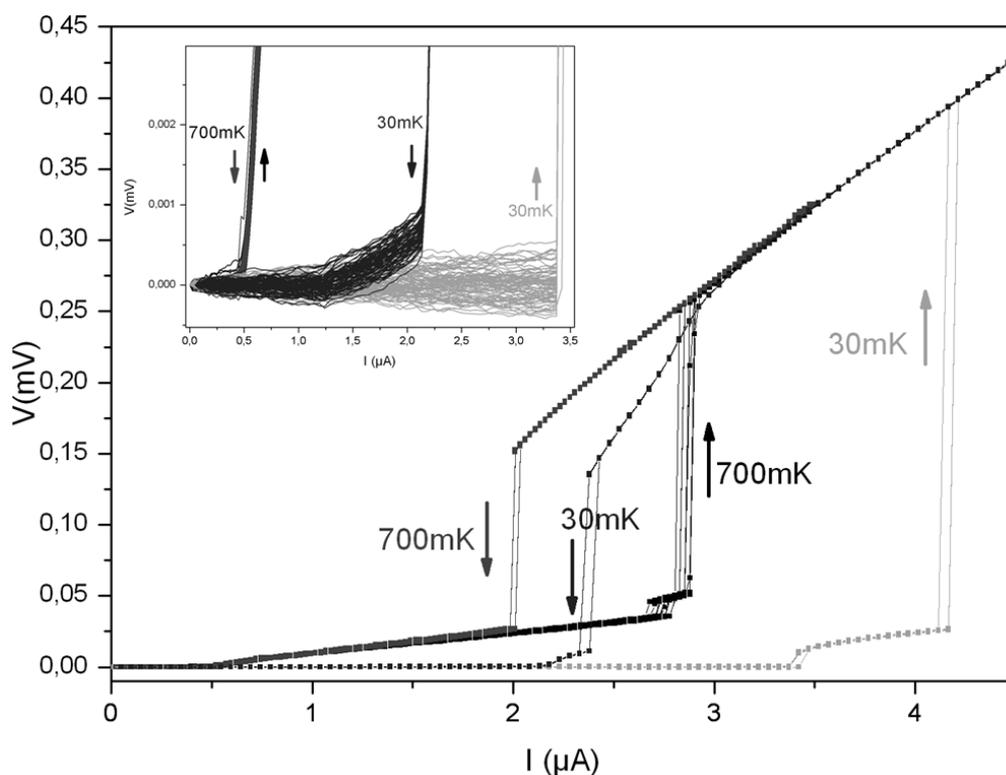


FIG. 5.6 – Caractéristique tension-courant  $V(I)$  de S1, à 30 mK et 700 mK, correspondant typiquement à la transition d'une constriction, par l'intermédiaire d'un point chaud. 150 balayages successifs (75 en courant croissant et 75 en courant décroissant) sont réalisés, avec un pas en courant de 50 nA (à 30 mK) et 10 nA (à 700mK). Lorsque la température augmente, l'hystérésis diminue et les variations de courant critique  $I_c$  sont plus grandes. A 30 mK, on peut tout de même observer un PSC à  $I_{c1} = 3,37\mu A$  et  $I_{r1} = 2,13\mu A$  pour le courant de retour. L'encart est un agrandissement du bas de la courbe, montrant le départ et le retour vers l'état supraconducteur pour le premier PSC. Lors du retour en courant, il subsiste une résistance résiduelle sur une large plage de courant  $\sim 1\mu A$ .

La figure 5.6 présente 150 balayages successifs et à faible courant, de la caractéristique  $V(I)$  de S1, à 30 mK et 700 mK. Ici aussi, on voit que l'hystérésis en température de  $I_{c1}$  et  $I_{c2}$ , pour les deux premiers sauts, varie en  $(T_c - T)^{3/2}$ . Nous n'avons pas pris le temps d'optimiser notre système de mesure, afin de permettre une étude statistique sur la distribution du courant critique des PSCs. Il n'est pas facile de stabiliser précisément la température d'un échantillon supraconducteur, surtout lorsqu'au centre de celui-ci, il existe un point chaud (constriction) qui dégage de l'énergie par effet Joule. Pour ne pas trop chauffer l'enceinte, nous avons gardé une vitesse de balayage assez élevée, 50 nA par seconde (à 30 mK) et 10 nA par seconde (à 700mK).

A 30 mK et pour 75 balayages en courant croissant,  $I_{c1}$  s'est produit 73 fois à  $3,37\mu A$  et 2 fois à  $3,42\mu A$ . Cette écart en courant correspondant au minimum de ce que l'on pouvait mesurer avec notre vitesse de balayage. Quant aux 75 autres, en courant décroissant,  $I_{r1}$  s'est produit 75 fois à  $2,13\mu A$ . Malgré l'incertitude de nos mesures, on peut remarquer que l'apparition ou la disparition d'un PSC est très sensible en courant, cela se produit à des courants bien précis. D'autres études statistiques, bien plus précises, sont nécessaires pour déterminer quels phénomènes régissent ces fluctuations de  $I_c$ . Mais au vu de la faible distribution de  $I_c$  observé, il ne semble pas y avoir de phénomènes quantiques mais plutôt thermiques. On remarquera que lorsque la température augmente (700 mK), on n'observe plus vraiment de PSC, mais on peut voir que  $I_{c2}$  et  $I_{r2}$  de la constriction fluctuent beaucoup plus qu'à 30 mK.

Maintenant on se concentre sur le départ et le retour vers l'état supraconducteur du premier PSC, comme le montre l'encart de la figure 5.6. A bas courant  $I < I_{c1}$ , on remarque que la tension n'est pas nulle, mais la distribution sur les différents balayages est bien centrée en zéro. Cela est certainement dû à une dérive du voltmètre lorsque l'on mesure une impédance nulle, on pourrait l'éviter avec des mesures au lock-in. Par contre, lors de la descente en courant, le retour vers l'état supraconducteur "fondamental", ne se produit pas de façon brutale. Il subsiste une faible résistance résiduelle, sur une large plage de courant  $\sim 1\mu A$ . Il est difficile de se prononcer sur les causes de son existence.

Nous ne connaissons pas la section de la constriction, mais elle est bien inférieure à  $50nm$ , et on doit se rapprocher de la fenêtre d'observation des QPS [24, 53]. Il est donc fort possible que cette résistance soit due à la présence de quantum phase-slips, mais d'autres mesures doivent confirmer cette hypothèse.

## 5.2.4 Analyse des résultats

### 5.2.4.1 Courant critique des PSCs

Les figures 5.3 et 5.4 montrent les caractéristiques  $V(I)$  et  $dV/dI(I)$  des segments de Sn1 à 30 mK. Lorsque le courant est appliqué, nous pouvons noter un certain nombre (différent pour chaque segment) de sauts de tension consécutifs, entre le courant critique  $I_{c1}$  correspondant à la formation du premier phase-slip center (noté  $PSC_1^{S2}$  pour S2 et  $PSC_1^{S3}$  pour S3) et le retour à l'état normal  $I_{cN}$ .

On peut remarquer qu'un certain nombre de PSC se produisent aux même courant critiques dans les différents segments, ils semblent donc influencer les uns sur les autres. Hormis S1, où la constriction transite rapidement dans l'état normal, les deux premiers PSCs de chaque segment correspondent à la suppression de l'état cohérent dans les zones  $N_c$  de chaque extrémité. En réalité nous ne savons pas vraiment comme appeler l'apparition de décohérence dans  $N_c$ .

Ce que l'on a vu au chapitre précédent nous laisse penser que, la cohérence dans  $N_c$  est supportée par des états liés d'Andreev et pas par des paires de Cooper. De plus, les études d'évolution du courant critique sous champ magnétique caractéristique (section ??), distinguent clairement un régime de dépairage différent des derniers PSCs, qui eux, correspondent à de "vrais" PSCs. A la section 5.2.4.3, on observe que  $PSC_1^{S2}$ , montre aussi une grande similitude avec les jonctions S-N-S longues. Par contre, dans leurs caractéristiques  $V(I)$  et  $dV/dI(I)$ , il est impossible de les différencier. La longueur de  $N_c$  sous le contact étant de  $\sim 4\xi_0$ , n'est que le double de l'extension minimale de la partie normale dans le coeur d'un PSC, de plus leur résistance différentielle est stable et n'évolue pas en point chaud. Seuls des mesures sous radiation micro-onde, permettant de voir si  $N_c$  oscille et à quel fréquence, mettraient en avant une éventuelle distinction.

	$PSC_1^{S2}$	$PSC_2^{S2}$	$PSC_3^{S2}$	$V_N^{S2}$
$I_c$ [ $\mu A$ ]	7,78	21,25	30,54	31,83
$J_c$ $10^6$ [ $\mu A/cm^2$ ]	0,39	1,08	1,55	1,62
$\Delta V$ [mV]	-	0,039	0,24	0,39

TAB. 5.1 – Caractéristiques des différents sauts de tension du segment S2 à courant croissant.  $V_N^{S2}$  n'est pas un PSC, c'est plutôt un point chaud qui fait transiter complètement le fil dans l'état normal.  $I_c$  est le courant critique,  $J_c$  la densité de courant correspondante et  $\Delta V$  est le saut de tension observé.

Peut être par abus de langage, mais surtout par manque de définition, nous avons décidé d'appeler ces phénomènes résistifs, phase-slip centers. Tous les segments possèdent une zone  $N_c \sim 4\xi_0$  commune avec les voisins, par raison de symétrie

	$PSC_1^{S3}$	$PSC_2^{S3}$	$PSC_3^{S3}$	$PSC_4^{S3}$	$PSC_5^{S3}$	$V_N^{S3}$
$I_c$ [ $\mu A$ ]	21,25	29,84	30,54	31,83	37,52	38.02
$J_c$ $10^6$ [ $\mu A/cm^2$ ]	1,08	1,52	1,55	1,62	1,91	1,93
$\Delta V$ [mV]	0,035	0,048	0,020	0,01	0,049	0,23

TAB. 5.2 – Caractéristiques des différents sauts de tension du segment S3, à courant croissant.  $V_N^{S3}$  n'est pas un PSC, c'est plutôt un point chaud qui fait transiter complètement le fil dans l'état normal.  $I_c$  est le courant critique,  $J_c$  la densité de courant correspondante et  $\Delta V$  est le saut de tension observé.

(section 4.2.5.1), lorsque celle-ci transite, la mesure de  $\bar{\mu}_n$  d'un segment correspond à une zone  $N_c/2 \sim 2\xi_0$  et le déséquilibre de charges  $\Lambda_{Q^*}$  qu'elle engendre dans le segment. C'est comme si on mesurait un demi-PSC dont le coeur résistif possède une extension de  $\sim 4\xi_0$ . Lorsque l'on connecte un nanofil supraconducteur avec un métal normal (sans barrière tunnel), cela revient à introduire un défaut (anisotropie de gap) sous le contact où un PSC va venir se localiser.

Si l'on prolonge les segments des caractéristiques  $V(I)$  de S2 et S3 de la figure 5.3, ils interceptent tous pour  $V = 0$  l'axe des abscisses à  $\beta I_c$  avec  $\beta \sim 0,5$  pour S2 et  $\beta \sim 0,6$  pour S3. Ce qui indique bien qu'en moyenne, environ la moitié du courant reste supraconducteur au niveau de ces phase-slip centers (cf. section 1.7, [101]). Mais on remarque que pour S3, où l'on a vu que le temps de relaxation du déséquilibre de charges était diminué par l'effet de proximité (section 4.2.4.2), la proportion de courant supraconducteur circulant dans le segment est plus importante que dans S2. C'est comme si la fréquence d'oscillation du coeur des PSC était augmentée (cf. Annexe B).

Le courant critique, la densité de courant correspondante et le saut de tension de chaque PSCs de S2 et S3, à courant croissant, sont relevés dans les tableaux 5.1 et 5.2. Loin de  $T_c$ , la densité théorique de courant critique vaut :

$$J_c^{th} = n_s e v_d \quad (5.3)$$

où  $n_s$  est la densité d'électrons supraconducteurs et  $v_d$  est la vitesse maximale pour les paires de Cooper appelée vitesse de dépairage. A 0 K,

$$v_d = \frac{\Delta_0}{\hbar k_F} \quad (5.4)$$

avec  $\Delta_0 = 0,575 meV$  et  $k_F = 1,64 \cdot 10^8 cm^{-1}$  pour l'étain, nous trouvons  $v_d = 53 m/s$ . De plus,

$$n_s = \frac{m_e}{2\mu_0 \Lambda_L^2 e^2} \quad (5.5)$$

avec  $m_e$  la masse de l'électron et  $\mu_0$  la permittivité magnétique du vide. Pour une longueur de pénétration de London  $\Lambda_L = 65nm$ , nous trouvons  $n_s = 3,33 \cdot 10^{21} e^-/cm^3$ , soit  $\sim 2,3\%$  du nombre total d'électrons de conduction, et par conséquent  $j_c^{th} = 2,8 \cdot 10^6 A/cm^2$ .

Compte tenu des approximations et sans avoir inclus le fait que les défauts structuraux (ou une réduction de section à un endroit du nanofil) diminuent la valeur trouvée, les valeurs expérimentales de densité de courant critique des PSC sont tout à fait raisonnables. Pour le dernier saut de tension de S3 ( $V_N^{S3}$ ), on obtient  $\sim 70\%$  de  $j_c^{th}$ , et  $\sim 58\%$  pour celui de S2 ( $V_N^{S2}$ ). Cette différence entre les courants critiques  $I_{cN}$  (N pour retour vers l'état normal) de S2 et S3 est prévu par la théorie de GL [184]. On a vu (section 4.2.4.3) que l'effet de proximité inverse frustrait le gap de S3 par un excès de quasi-particules, mais le "vrai" gap s'ouvre bel et bien en même temps que celui de S2 ( $\Delta_{S2}(0) = 586\mu eV$ ), la vitesse de dépairage de S2 et S3 reste la même (eq. 5.4). Par contre la densité d'état BCS de S3 est fortement perturbée, conduisant à une diminution du temps de relaxation inélastique du déséquilibre de charge. Lorsque l'on moyenne dans le temps, cela peut être vu comme une augmentation du nombre de quasi-particules pouvant circuler dans S3 sans briser l'état supraconducteur. Il est donc fort possible que cette augmentation de  $I_{cN}$  dans S3, par rapport à S2, résulte d'une augmentation de la moyenne temporelle de  $\langle n_s \rangle$  dans l'équation (5.3). Ce qui pourrait correspondre à l'augmentation de la proportion de courant supraconducteur  $\beta$ , dans les PSC de S3, par une augmentation de la fréquence d'oscillation du coeur des PSC.

### 5.2.4.2 Effets de chauffage

Les effets d'échauffement sont bien sûr inévitables lorsque l'on étudie la destruction de la supraconductivité par un fort courant. L'effet Joule produit de la chaleur dans le phase-slip center qui doit être évacuée en grande partie par le milieu environnant. Une partie de la chaleur est en outre évacuée par le nanofil lui-même qui est sujet aux mesures de transport électrique. La courbure vers le haut (ou le bas, selon le sens de balayage) des caractéristiques  $V(I)$  mesurées, que l'on observe à fort courant, est donc la signature de cet échauffement. Sans toutefois être négligeables, ces effets d'échauffement n'ont en général pas été trop importants dans nos mesures (même à 30 mK), au point de masquer la formation des phase-slip centers par la propagation d'un point chaud, comme c'est le cas pour  $PSC_1^{S2}$ .

On peut donc faire remarquer que notre nanofil est très bien refroidi. Car la constriction de S1, possédant une résistance élevée ( $90\Omega$ ), transite très vite dans l'état normal. Ce qui produit pas mal de chaleur par effet Joule, et pourrait être critique pour le reste de l'échantillon. Mais on voit que l'on arrive à contenir cette échauffement dans le segment S1, celui-ci ne transitant même pas complètement dans l'état normal, tout de suite après l'apparition de cette source thermique. Etant donné

que le système se trouve dans le vide (typiquement  $10^{-7}$  torr), le transfert de chaleur est assuré par le nanofil lui-même, mais principalement par les connexions normales en Ti/Au. Celles-ci ont une conductivité thermique bien plus grande que le substrat de  $SiO_2$  ou l'étain supraconducteur, et sont bien thermalisées à la température du cryostat. Elles empêchent le point chaud, localisé au niveau de la constriction, de s'étendre au reste de l'échantillon.

Des calculs de résistance Kapitza [185], que nous ne présentons pas ici, confirment que le piégeage de l'énergie thermique par les sondes de tension, est très efficace. Thermiquement, on peut supposer que les segments sont découplés les uns des autres, par les électrodes de connexions. Ainsi, les événements résistifs d'un segment ne perturbent pas vraiment ceux d'un autre segment, par un effet de chauffage local. Mis à part les zones  $N_c$ , communes à deux segments, comme c'est le cas pour  $PSC_1^{S2}$ . Mais la fuite thermique dans les électrodes normales juste au dessus de  $N_c$ , permet de piéger les quasi-particules "chaudes" circulant dans le fil [58] et évite l'extension rapide en point chaud.

### 5.2.4.3 Résistance et extension des PSCs

Nous terminerons le commentaire lié aux caractéristiques  $V(I)$  de cet échantillon, par une évaluation de l'extension des PSCs de S2 et S3. Leur extension spatiale peut se calculer par la formule :

$$L_n = 2\Lambda_{Q^*} = \frac{\Delta V S}{(I - \beta I_c)\rho} \quad (5.6)$$

où  $\Delta V$  est le saut de tension,  $\beta$  est la fraction de courant supraconducteur moyennée dans le temps,  $\rho$  est la résistivité et  $S \sim 1,96 \cdot 10^{-15} m^2$  la section du fil.

Jusqu'à présent, l'équation (5.6) qui provient du modèle SBT (cf. Annexe B) n'a été vérifiée que proche de  $T_c$ . Or dans notre cas, où nous nous plaçons à 30 mK, la tension n'évolue plus vraiment linéairement avec le courant, à cause d'une augmentation locale de la température du PSC en fonction du courant. Ce qui n'est pas observable proche de  $T_c$ , car la température des PSC n'évolue plus, elle est à sa valeur maximale. De plus, étant donné l'incertitude sur  $\beta$  (que l'on prend égale à 0,5 pour S2 et 0,6 pour S3), car cette valeur correspond à la pente moyenne de la caractéristique  $V(I)$  d'un PSC, les calculs ne donneront qu'une estimation. On notera que pour les PSCs situés sous les contacts, la symétrie des mesures implique que l'extension spatiale mesurée n'est plus  $L_n$  mais  $L_n/2 = \Lambda_{Q^*}$  (cf. section 5.2.4.1).

- $PSC_1^{S2}$

$PSC_1^{S2}$  qui apparaît en même temps que  $PSC_3^{S1}$  à  $I_c = 7,78 \mu A$ , correspond à la transition de la zone  $N_c$  sous le contact 3 communs à S1 et S2 (cf. encart de

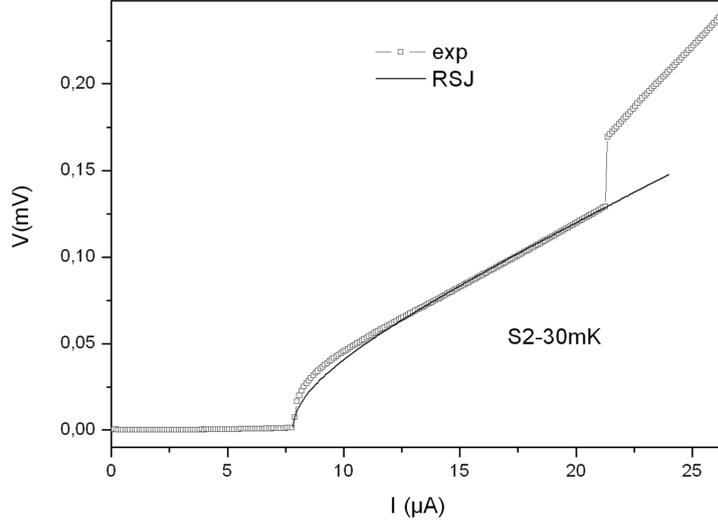


FIG. 5.7 – Caractéristique tension-courant  $V(I)$  à 30 mK de  $PSC_1^{S2}$ . La courbe en trait plein correspond à la caractéristique du modèle RSJ, donné par l'équation (1.19), avec  $I_c = 7,78\mu A$  et  $R_N = 6,2\Omega$ , correspondant à la résistance de S2 juste avant l'apparition du deuxième PSC.

la figure 5.8). A la figure 5.4 on a aussi pu voir que sa résistance différentielle est plus proche de celle d'un point chaud que d'un PSC, de plus, son courant critique d'apparition est anormalement faible.  $PSC_1^{S2}$  possède un comportement différent des autres PSCs, on n'observe pas vraiment de saut de tension brutal, mais plutôt une augmentation très rapide de la tension, qui ensuite tend à saturer vers une caractéristique linéaire. Ce comportement est assez semblable à ce que prévoit le modèle RSJ pour une jonction S-N-S longue (fig. 5.7, section 1.6.3.2).

Toutes nos observations (voir aussi la section 5.2.2) laisse penser qu'il ne s'agit pas ici d'un PSC (comme c'est le cas pour les autres contacts), mais plutôt de la transition prématurée de  $N_c$ , à cause du chauffage de la constriction de S1, qui masque la formation du PSC [107]. La bonne thermalisation du nanofil, assuré par les contacts normaux, permettant d'éviter la propagation de ce point chaud dans les autres segments.

Si on suppose qu'il n'y a pas de constriction dans S1, notre système de connexion étant assez symétrique ( $L_{S1} \approx L_{S3}$ ),  $PSC_1^{S2}$  devrait apparaître sous forme de PSC, à un courant critique proche de celui de  $PSC_1^{S3}$  ( $I_c = 21,25\mu A$ ). Et si maintenant on suppose que le saut de ce PSC correspond à la tension de  $PSC_1^{S2}$  relevée à  $I_c = 21,25\mu A$ , donnant  $\Delta V = 0,129mV$ , lorsqu'on calcule l'extension de ce PSC, à l'aide de (5.6) et  $\beta = 0,5$  pour S2, on obtient  $\Lambda_{Q^*} \approx 1,18\mu m$  correspondant à  $\tau_{Q^*} \approx 1,2 \cdot 10^{-10}s$ . On retrouve le temps de relaxation du déséquilibre de charge  $\tau_{Q^*}$  de l'étain massif (cf. section 4.2.4.2), donné par le temps de diffusion inélastique d'un électron à la surface de Fermi  $\tau_{E=0}(T_c)$ , à  $T = T_c$ .

La tension de  $PSC_1^{S2}$  augmente continument vers une asymptote, correspondant au déséquilibre de charges produit par  $N_c$  à la température  $T_c$ .  $N_c$  étant bien refroidi par le contact juste au dessus de lui, sa température se stabilise à  $T_c$ . Car si  $T > T_c$ ,  $N_c$  devient normal, et est presque instantanément refroidi par les électrodes en Ti/Au, qui sont à 30 mK.

### • PSCs localisés sous les contacts

Afin de distinguer d'éventuelles similitudes dans les caractéristiques des différents PSC de S2 et S3, il est pratique de tracer la résistance des segments en fonction du courant, comme à la figure 5.8.  $PSC_2^{S2}$  et  $PSC_1^{S3}$  qui apparaissent à  $I_c = 21, 25 \mu A$ , correspondent à la transition de la zone  $N_c$  sous le contact 4 commun à S2 et S3 (cf. encart de la figure 5.8). Lorsque le PSC apparaît, la résistance évolue de façon assez similaire dans les deux segments, jusqu'à  $I_c = 29, 84 \mu A$  où  $PSC_2^{S3}$  apparaît (la zone  $N_c$  sous le contact 5) uniquement dans S3. Lorsqu'on calcule leur extension à l'aide de (5.6), on trouve une longueur  $\Lambda_{Q^*} \approx 370 nm$ , similaire pour  $PSC_2^{S2}$ ,  $PSC_1^{S3}$  et  $PSC_2^{S3}$ , ce qui donne un temps de relaxation  $\tau_{Q^*} \approx 1, 2 \cdot 10^{-11} s$ .

Le déséquilibre de charges engendré par ces trois PSCs est identique, mais on remarque qu'il est bien plus faible que ce qu'on pourrait attendre d'un PSC à  $T = T_c$  ( $\Lambda_{Q^*} \approx 1 \mu m$  avec  $\tau_{Q^*} = 1 \cdot 10^{-10} s$  pour l'étain). Etant donné que  $\Lambda_{Q^*}(T)$  diverge en  $\left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{-1/4}$  (cf. chapitre 4), il semble que lorsqu'ils apparaissent, ils soient à une température bien inférieure à  $T_c$ . Initialement, si on considère que seuls les deux PSCs des contacts sont présents (à leur température d'apparition, bien plus faible que  $T_c$ ,  $2\Lambda_{Q^*} \approx 740 nm$  est alors inférieur à la longueur des segments (1 et  $3 \mu m$ ), les PSC ne s'interpénètrent pas.

Ensuite, plus le courant augmente, plus l'énergie thermique (effet Joule) produit par la zone normale d'un PSC est importante, il y a donc un échauffement local du PSC (car la vitesse de fuite thermique reste la même). Le déséquilibre de charges du PSC va alors s'étendre (très rapidement pour  $PSC_1^{S2}$ , où il sature à  $\Lambda_{Q^*} \approx 1, 2 \mu m$ ), expliquant la caractéristique non linéaire de la résistance. Des quasi-particules "chaudes" se propagent de plus en plus loin dans le segment et chauffe localement celui-ci. Ainsi, même si  $PSC_1^{S2}$  et  $PSC_2^{S2}$  ne s'interpénètrent pas encore, lorsque  $PSC_3^{S2}$  apparaît (au point le moins bien thermalisé du segment) sa température est bien plus élevée. Ce qui est confirmé quand on calcule son extension à l'aide de (5.6), on trouve une longueur  $\Lambda_{Q^*} \approx 1, 25 \mu m$  qui donne un temps de relaxation  $\tau_{Q^*} \approx 1, 35 \cdot 10^{-10} s$ . On retrouve alors les valeurs caractéristiques pour un PSC, dont la température est proche de  $T_c$ , avec une très bonne approximation compte tenu de l'incertitude sur  $\beta$ .

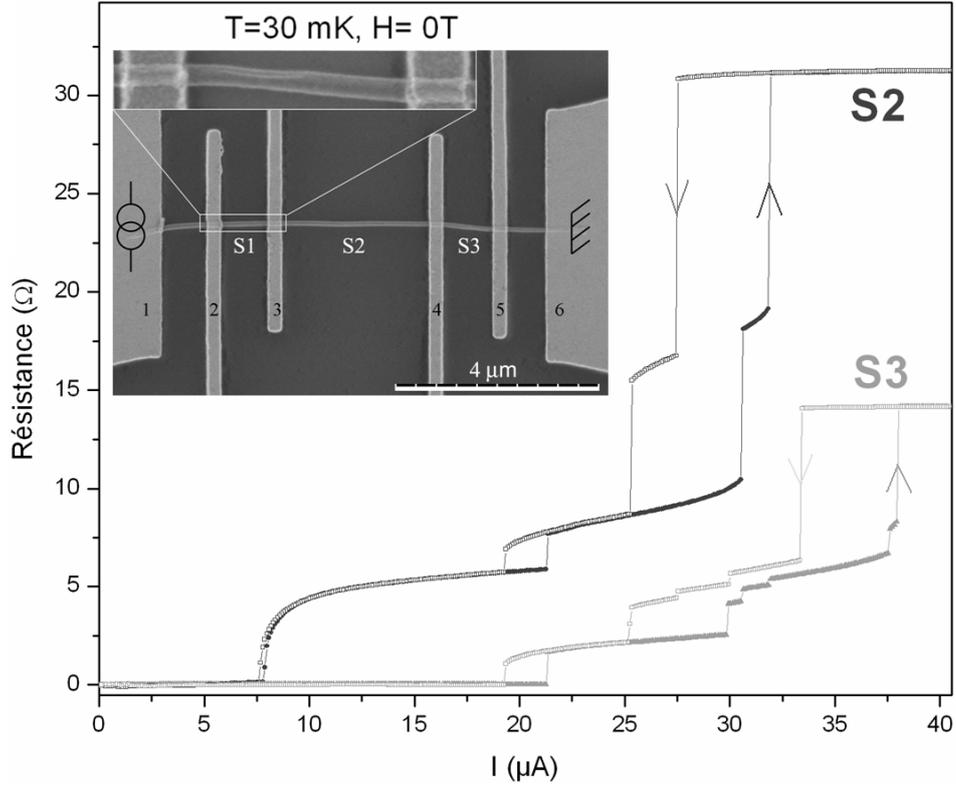


FIG. 5.8 – Evolution de la résistance de S2 et S3 en fonction du courant, à 30 mK. Les courbes sont obtenues par un balayage croissant puis décroissant du courant. Un certain nombre de PSC présentent des caractéristiques résistives similaires. Encart : nous rappelons l'images SEM du nanofil Sn1.

#### • Influence mutuelle des PSCs

Pour  $PSC_3^{S3}$  ( $\Lambda_{Q^*} \approx 75nm$ ),  $PSC_4^{S3}$  ( $\Lambda_{Q^*} \approx 37nm$ ) et  $PSC_5^{S3}$  ( $\Lambda_{Q^*} \approx 150nm$ ), où la longueur de déséquilibre de charge correspond à  $\sim \frac{3}{4}\xi_0$ ,  $\sim \frac{3}{8}\xi_0$  et  $\sim \frac{3}{2}\xi_0$ , l'interprétation est bien plus compliquée, nous nous contenterons de quelques remarques.

Tous les PSCs de S3 ont une caractéristique  $V(I)$  plus linéaire que ceux de S2, ils sont moins affectés par les effets de chauffage local. Cela s'explique par l'effet de proximité inverse des contacts, qui dans un fil de petite taille ( $L < 2\Lambda_{Q^*}(0)$ ), augmente le temps de relaxation inélastique du déséquilibre de charges. Les quasi-particules se relaxant plus vite, ainsi les PSCs de S3 ont une extension plus faible même lorsqu'il sont "chauds".

D'après les calculs précédents, lorsque les deux premiers PSCs de S3 ( $L_{S3} \sim 1\mu m$ ) sont établis, ils occupent une place minimale de  $2\Lambda_{Q^*} \approx 740nm$ . Et lorsqu'on les chauffe (en augmentant le courant), leur taille augmente encore, il ne reste plus beaucoup de place pour les autres. Les PSCs suivants vont donc fortement s'inter-

pénétrer, ils possèdent une forte influence mutuelle. Ils peuvent alors se réorganiser [104] et évoluer vers différents points du fil, afin de minimiser l'énergie du paramètre d'ordre supraconducteur. Mais dans notre cas, les PSCs sous les contacts sont fixes, seul leur déséquilibre de charges peut varier. On fixe des conditions limites aux extrémités de chaque segment, perturbant la réorganisation des PSCs dans le segment, qui eux n'ont pas de points de fixation.

On est amenés à supposer, qu'à basse température, les PSCs "mobiles" de S2 et S3 sont indépendants, du moins en ce qui concerne la charge et l'énergie thermique (les électrodes normales servant de piège à quasi-particules). Pourtant, à  $I_c = 30, 53 \mu A$ , alors que  $PSC_2^{S3}$  semble stable, contrairement à  $PSC_2^{S2}$  (fig. 5.8). L'apparition de  $PSC_3^{S2}$  dans S2, fait instantanément apparaître  $PSC_3^{S3}$ , où modifie les caractéristiques de  $PSC_2^{S3}$ , on ne peut pas le déterminer avec nos mesures. De plus, le coeur d'un PSC oscillant à une certaine fréquence, les PSCs sont sensibles à l'émission où à la réception d'ondes électromagnétiques [188]. Ils pourraient influencer les uns sur les autres à distance, ce qui complique encore plus le problème, nous ne pouvons donc rien conclure sur l'évolution de l'organisation des PSCs.

### • Validité du modèle SBT

Le modèle SBT semble valable loin de  $T_c$ , si l'on prend en compte les effets d'échauffements thermiques, qui influent sur l'extension spatiale des PSCs. Une telle dépendance en température du déséquilibre de charge des PSCs, n'a pas encore vraiment été observé jusqu'à présent, car la majorité des expériences ont été réalisées très proche de  $T_c$ , limitant fortement la plage d'observation. Cela reste à confirmer, mais il semble que  $\beta$  soit peu sensible à la température. Par contre, l'effet de proximité inverse<sup>2</sup> peut le modifier, dans S3 où  $\tau_{Q^*}$  est cinq fois plus faible que dans S2 (cf. chapitre 4), le pourcentage de courant supraconducteur ( $\beta \sim 0,6$ ) est augmenté. Il y a augmentation de la fréquence d'oscillation du coeur des PSCs, l'énergie thermique transporté est supérieure, les PSCs de S3 sont mieux refroidis (la figure 5.8) le confirme, les PSCs de S3 sont bien plus stables que ceux de S2).

Tout cela nous amène à nous poser une question. Si on fait l'analogie entre un PSC et une jonction Josephson, où la phase du paramètre d'ordre supraconducteur (gouverné par le déséquilibre de charges), peut passer par effet tunnel (MQT) à travers la jonction [51]. Dans S2,  $\Psi_{S2}$  possède une certaine phase  $\varphi_{S2}$ , qui a une probabilité  $P_{S2}$  de passer par MQT. L'effet de proximité inverse plus important dans S3, donne une phase  $\varphi_{S3} > \varphi_{S2}$  plus importante pour  $\Psi_{S3}$ . Or, on remarque que le pourcentage de courant supraconducteur est plus important dans S3 ( $\beta \sim 0,6$ ) que dans S2 ( $\beta \sim 0,5$ ). Ce qui revient à une augmentation de la probabilité de passage tunnel  $P_{S3} > P_{S2}$  de la charge. Alors, plus la phase du paramètre d'ordre est grande, plus la probabilité de passage par MQT à travers le PSC est important.

---

<sup>2</sup>Par le biais du déséquilibre de charges.

Ce scénario n'est pas si aberrant que cela, d'autant plus que Mooij et Nazarov ont récemment prédit que les QPS devaient avoir un comportement semblable à une jonction Josephson [54]. Nous ne pouvons pas nous prononcer sur ces similitudes, une fois de plus l'étude de la dynamique des PSCs sous radiation micro-ondes serait très enrichissante.

#### 5.2.4.4 Remarques

On remarquera que, si on mesure la tension aux bornes des électrodes 2 et 5 (fig. 5.8), on obtient les mêmes caractéristiques  $V(I)$  que si l'on somme les trois segments S1, S2 et S3. Les électrodes 3 et 4 sont toujours présentes et perturbent  $S_{n1}$  de la même manière, et jouent leur rôle de piège à quasi-particules [58]. Elles permettent de dissiper l'énergie thermique de la constriction de S1. Sans leur présence, la zone normale naissant dans la constriction se propagerait rapidement en point chaud, détruisant aussi rapidement le paramètre d'ordre supraconducteur dans tout le reste du fil. Elles permettent de limiter les effets dramatiques des défauts.

Mais, même lorsqu'il n'y a pas de vraiment de défauts, si les électrodes normales sont séparées d'une longueur inférieure ou égale à  $2\Lambda_{Q^*}(0)$  (cf. chapitre 4), elles influencent la densité d'états BCS du segment, ce qui diminue le temps de relaxation de charges des quasi-particules dans le segment, permettant de limiter l'extension des phase-slip centers, et ainsi augmente le courant critique de retour à l'état normal. Le couplage d'un nanofil supraconducteur de longueur finie, avec un métal bon conducteur thermique, tel que l'or, stabilise le courant supraconducteur circulant dans celui-ci [187]. Plus les électrodes sont proches, plus la densité de courant critique semble se rapprocher de la valeur théorique, il serait donc intéressant de voir ce qui se passe lorsque l'on resserre fortement les contacts.



# Conclusions et perspectives

Au cours de cette thèse, nous avons élaboré par voie électrochimique des nanofils supraconducteurs de plomb et d'étain, dans des milieux nanoporeux. Le contrôle de la cristallinité est étudié en variant la tension de dépôt, et est analysé à l'aide de diverses techniques de caractérisations par microscopie électronique (SEM, TEM, EDXS) et diffraction de rayons X. Une méthode originale de mesure des propriétés de transport électronique par voie lithographique a été développée avec succès. Cette technique, où de multiples contacts sont déposés le long d'un nanofil isolé, permet des mesures de transport 4-points à l'échelle nanoscopique, sur des nanofils de diamètre aussi petit que 50 nm. Les mesures réalisées à très basses températures montrent que les propriétés relatives aux effets de proximité peuvent ainsi être sondés à l'échelle de quelques centaines de nanomètres. Elles montrent en outre la richesse des phénomènes de transport mésoscopiques qui interviennent à cette échelle, et confirment la grande variété de régimes susceptibles de coexister dans ces nano-objets.

Nous avons montré que la méthode d'électrodéposition dans des nanopores permet la synthèse de nanofils de plomb et d'étain, de diamètres contrôlés (400 à 30 nm), très bien cristallisés, sans impuretés et avec un diamètre homogène sur toute la longueur ( $L > 10\mu m$ ). La maîtrise du potentiel de dépôt permet de faire varier l'orientation et la taille des grains. Il est ainsi possible de modifier de manière homogène, les paramètres régissant les propriétés de transport, tel que le coefficient de diffusion électronique  $D$ . On peut alors influencer directement sur les deux longueurs caractéristiques de la supraconductivité  $\xi$  et  $\lambda$ , ou la longueur de déséquilibre de charges  $\Lambda_{Q^*}$  (gouvernant l'extension des PSCs), ce qui est très intéressant pour vérifier l'impact du libre parcours moyen sur les lois de la supraconductivité.

Les mesures de transport à l'échelle nanoscopique sont difficiles à plus d'un titre, le point fondamental qui va déterminer toutes les mesures ultérieures réside dans le contrôle des nanocontacts. Le problème est en effet amplifié pour les mesures des effets supraconducteur en raison de la sensibilité extrême des paramètres aux variations topologiques et géométriques, au désordre, et aux variations d'origine thermique.

Afin de briser les liaisons chimiques fortes entre le nanofil et la membrane polymère, empêchant toute prise de contact électrique. Des techniques de dissolution de la membrane, de dispersion et de préparation de la surface du nanofil avant l'évaporation des électrodes de contact ont été spécialement développées. Malgré beaucoup d'essais infructueux, l'utilisation de la gravure ionique associée à un procédé tricouche, a permis le contactage de nanofils de manière plus systématique et reproductible. Au prise avec la dure réalité des mesures électriques à l'échelle nanoscopique, nous avons aussi développé des solutions efficaces pour prolonger la vie des échantillons soumis aux chocs électriques habituels, avec la mise en place de résistances de protection. Désormais, il est possible de réaliser des mesures de transport dans des nanofils isolés, avec l'avantage de la méthode 4-points. Par ces mesures, cette technique démontre tout son intérêt, à savoir l'accès aux propriétés locales et non plus seulement globales, comme c'est le cas lors d'un contactage à deux terminaux *in situ*.

Les mesures de transport sur nanofils uniques d'étain de 50 nm de diamètre (synthétisés à potentiel constant de -0,5V vs Ag/AgCl), montrent que notre technique d'élaboration électrochimique permet la synthèse de nanofils de bonne qualité. Le libre parcours moyen électronique est principalement limité par le diamètre. Cette faible section leur donne l'avantage indéniable de pouvoir être considérés comme étant unidimensionnels, par rapport aux longueurs caractéristiques de la supraconductivité et ce même loin en dessous de  $T_c$ . Notre technique de connexion assure un très bon refroidissement des nanofils, ce qui permet de s'affranchir des problèmes de propagation de points chauds, et rend possible l'observation des phénomènes 1D, sans limitation de température.

Cette géométrie est donc idéale pour étudier les phénomènes de supraconductivité hors-équilibre. Elle nous a permis de mettre en avant, par le biais de contacts normaux, l'impact de l'effet de proximité métal - supraconducteur sur la transition supraconductrice de différents segments d'un même fil. Celle-ci est alors fortement élargie par la diffusion de quasi-particules, qui se relaxent dans le fil supraconducteur, selon deux régimes différents. Dans les deux cas, on trouve que le temps de relaxation de celles-ci dépend du temps de diffusion inélastique pour un électron à la surface de Fermi  $\tau_E$ , à  $T = T_c$ . Et vérifie les prédictions du modèle de Schmid et Schön [62], loin de  $T_c$ . Aucun mécanisme de diffusion élastique, tel que l'interaction électron-électron n'a été mis en évidence.

Tout d'abord, proche de  $T_c$ , on observe une relaxation du déséquilibre de charges (correspondant à la phase  $\varphi$  du paramètre d'ordre supraconducteur  $\Psi$ ), dont la longueur de déséquilibre  $\Lambda_{Q^*}(T)$  varie en  $(1 - T/T_c)^{-1/4}$ . Ce régime dont le temps caractéristique de relaxation est conforme à la littérature, peut fortement affecter le gap local  $\Delta_0$ , lorsque  $2\Lambda_{Q^*}(T = 0)$  est supérieure ou égale à la longueur  $L$  des segments connectés.

Ensuite, lorsque  $\Lambda_{Q^*}$  est suffisamment réduite, un régime de relaxation en énergie des quasi-particules (correspondant à l'amplitude  $|\Psi|$  du paramètre d'ordre  $\Psi$ ) s'établit. Pour la relaxation en température de ce mode, nous avons trouvé une loi de variation empirique en  $(T - T_{Th})^{1/2}$ , avec  $T_{Th}$  la température donnée par l'énergie de Thouless  $\epsilon_{Th}$  des contacts normaux.

Le recours aux propriétés mésoscopiques du nanofil (dans l'état l'état normal), notamment la longueur de cohérence de phase électronique  $L_\varphi$ , semble nécessaire pour décrire le mécanisme qui régit cette loi de puissance en température. Tout nous amène à penser que, sous les contacts, la cohérence n'apparaît plus uniquement par le biais de paires de Cooper mais aussi grâce à la formation de paires d'Andreev cohérentes. Des mesures de courant critique sous champ magnétique, confirme la présence d'un mécanisme de décohérence différent dans les phase-slips centers localisés sous les contacts. Mais rien ne nous permet, à l'heure actuelle, d'affirmer qu'il y est vraiment formation d'états liés d'Andreev dans le coeur de ses PSCs. Seules des études sous radiations micro-ondes permettrons de confirmer leurs existence.

Nous avons par ailleurs pu mettre en évidence que la transition vers l'état "totallement" cohérent était sensible à des fluctuations, conduisant à une résistance non nulle juste en dessous de la température  $T_{Th}$ . La bonne description du phénomène par le modèle des TAPS, nous laisse penser à la présence de fluctuations de type phase-slips activées thermiquement. Quand à la présence de QPS à très basse température, nous ne pouvons rien affirmer mais cela n'est pas à exclure, une optimisation du bruit de notre système de mesure est nécessaire.

Nous avons pu observer, très loin de  $T_c$  (30 mK) et en appliquant un courant supérieur au courant critique, le retour progressif vers l'état normal par les formations successives de phase-slip centers, dans différents segments d'un même nanofil. Nous avons vérifié la validité du modèle SBT loin de  $T_c$ , si on prend en compte les effets d'échauffements thermiques, qui influent sur l'extension des PSCs. Une telle dépendance en température du déséquilibre de charge des PSCs, n'a encore jamais été observée jusqu'à présent, car la majorité des expériences ont été réalisés très proche de  $T_c$ , limitant fortement la plage d'observation. De plus les études sous champ magnétique, montrant une diminution de  $\Lambda_{Q^*}$  avec l'augmentation du champ, confortent la validité du modèle SBT à 30 mK.

Cela reste à confirmer, mais il semble que le pourcentage de courant supraconducteur  $\beta$  dans un PSC soit peu sensible à la température. Par contre, l'effet de proximité inverse qui diminue le temps de relaxation de charges des quasi-particules peut le modifier. Plus celui-ci est fort, plus  $\beta$  est augmenté. Il y a augmentation de la fréquence d'oscillation du coeur des PSCs, l'énergie thermique transportée est supérieure, les PSCs sont mieux refroidis. La supraconductivité est stabilisée par le déséquilibre de charges.

Cette thèse se présente alors comme un ensemble d'étapes préliminaires et indispensables à la connexion de nanofils électrodéposés, ouvrant sur des résultats très prometteurs dans un avenir immédiat. Les perspectives entrouvertes par ce travail d'investigation sur les propriétés de transport électronique de nanofils supraconducteurs sont nombreuses. Citons par exemple la poursuite de l'étude de l'effet de proximité et en particulier l'influence de contacts normaux ou supraconducteurs en aluminium, qu'il est possible de faire transiter dans l'un des deux états par le biais d'un faible champ magnétique ; l'étude de la dynamique des PSCs et des états liés d'Andreev sous radiations micro-ondes ; l'observation du spectre électromagnétique rayonné par un PSC ; l'étude de l'influence d'un PSC sur son voisin ; la mesure de nanofil de plus petit diamètre (typiquement  $< 20\text{nm}$ ), afin de vérifier l'existence de QPS, et s'ils peuvent être identifiés à des jonctions Josephson ; la fabrication de nanofils de désordre contrôlé afin d'accéder à des libres parcours moyen électroniques beaucoup plus réduits ; l'étude de nanofils supraconducteurs hétérostructurés constitués par l'alternance de couches Supra/Normal, Supra1/Supra2 ou Supra/Ferro ; l'éventuelle réalisation d'un détecteur à photon unique dans le domaine des rayons X ; ou encore l'utilisation comme dispositif permettant la détection de champs magnétiques très faibles, tel que ceux de molécules-aimants.

# Annexe A

## La théorie de Ginzburg-Landau

Ginzburg et Landau (GL) proposèrent en 1950 [11] une théorie quantique phénoménologique de la supraconductivité qui s'avère aujourd'hui encore d'une très grande utilité pratique car elle permet notamment d'étudier les cas où la densité de paires de Cooper ( $n_s/2$ ) est fortement inhomogène. Ginzburg et Landau ont introduit la notion de fonction d'onde effective des électrons supraconducteurs  $\Psi(r)$  qu'ils considèrent comme étant le paramètre d'ordre et dont l'amplitude  $|\Psi(r)|^2$  représente la densité de paires de Cooper  $n_s$ . La théorie de GL est basée sur la théorie des transitions de phase de second ordre, développée par Landau [189]. Cette dernière est fondée sur l'expansion de l'énergie libre  $F$  en fonction des puissances du paramètre d'ordre :

$$F = F_n + \gamma|\Psi| + \alpha|\Psi|^2 + \delta|\Psi|^3 + \frac{1}{2}\beta|\Psi|^4 + \dots \quad (\text{A.1})$$

où  $F_n$  est l'énergie libre dans l'état normal. Ce développement implique que la théorie n'est normalement valable que proche de la température critique  $T_c$  où  $|\Psi|$  est petit. Mais si on considère un caractère local, comme c'est le cas dans nos nanofils, le domaine de validité en température de la théorie de GL est bien plus étendue. La théorie de Landau suppose aussi que tous les coefficients ( $\gamma, \alpha, \delta, \beta, \dots$ ) peuvent être développés en puissance de  $T - T_c$ . La condition d'équilibre

$$\frac{\partial F}{\partial \Psi} = 0 \quad (\text{A.2})$$

impose alors que  $\gamma=0$  pour atteindre dans la phase normale ( $T > T_c$ ) un minimum lorsque  $\Psi=0$ . De plus, pour des raisons de symétrie, les autres coefficients de puissance impaire de  $|\Psi|$  sont également nuls. Dans le cas le plus simple d'un supraconducteur homogène sans champ magnétique externe, l'énergie libre  $F_{s0}$  s'écrit alors :

$$F_{s0} = F_n + \alpha(T)|\Psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\Psi|^4 \quad (\text{A.3})$$

où  $\alpha \propto (T - T_c)$  et  $\beta$  est une constante ( $>0$ ). Minimisant l'énergie libre, l'état supraconducteur à l'équilibre est donc donné par  $|\Psi_0|^2 = -\alpha/\beta$ . Lorsque la densité des paires de Cooper n'est pas homogène, un terme d'énergie cinétique  $(\hbar^2/2m)|\vec{\nabla}\psi|^2$  doit être ajouté à  $F_{s0}$ . Ce nouveau terme a pour conséquence de défavoriser énergétiquement les variations trop rapides de  $\Psi$  dans l'espace. Si l'on normalise  $\Psi$  par sa valeur à l'équilibre  $\Psi_0$ , l'expression de la densité d'énergie libre devient :

$$f_{s0}(\vec{r}) = f_n + \alpha(T)|\Psi_0|^2 \left( -|u(\vec{r})|^2 + \frac{1}{2}|u(\vec{r})|^4 + \xi(T)^2|\vec{\nabla}u(\vec{r})|^2 \right) \quad (\text{A.4})$$

où

$$\xi(T) = \sqrt{\hbar^2/2m|\alpha(T)|} \quad (\text{A.5})$$

est bien la longueur de cohérence puisque c'est la longueur caractéristique de variation de paramètre d'ordre (normalisé)  $u(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})/\Psi_0$ . En présence d'un champ magnétique, l'impulsion  $p = -i\hbar\vec{\nabla}$  est remplacée par  $p - q^*\vec{A}$  où  $q^*$  est la charge d'une paire de Cooper ( $2e$ ) et  $\vec{A}$  le potentiel vecteur. L'état stable est celui qui minimise l'énergie de Gibbs dont la densité est donnée par :

$$g(\vec{r}) = g_n + \alpha(T)|\Psi_0|^2 + \frac{1}{4m} \left| (-i\hbar\vec{\nabla} - 2e\vec{A})\Psi \right|^2 + \frac{1}{2\mu_0} \left( \vec{B}(\vec{r}) - \vec{B}_{ext} \right)^2 \quad (\text{A.6})$$

L'énergie totale de Gibbs d'un supraconducteur, obtenue en intégrant  $g(\vec{r})$  sur le volume  $\Omega$ , peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned} G_s = & G_n + \frac{1}{2\mu_0} \int_{\Omega} \left( \vec{B}(\vec{r}) - \vec{B}_{ext} \right)^2 d\Omega + \int_{\Omega} \frac{1}{2\mu_0} \left( \frac{\Phi_0}{2\pi\lambda^2} \right) \lambda^2 \\ & \times \left\{ \left| \vec{\nabla}\Psi - i\frac{2e}{\hbar}\vec{A}\Psi \right|^2 + \frac{1}{2\xi^2}|\Psi|^2 (|\Psi|^2 - 2) \right\} d\Omega \end{aligned} \quad (\text{A.7})$$

Dans cette expression, la signification physique des deux longueurs caractéristiques apparaît clairement [190] :  $\lambda$  pèse la contribution énergétique du champ magnétique par rapport à celle du condensat, tandis que  $\xi$  pèse les différentes contributions énergétiques du condensat entre elles qui sont dues aux inhomogénéités spatiales de  $\Psi(\vec{r})$  et aux déviations de  $|\Psi|$  par rapport à sa valeur à l'équilibre ( $|\Psi_0|$ ). La minimisation de cette énergie libre par rapport à  $\Psi(\vec{r})$  et  $\vec{A}$  conduit aux deux équations de GL (on pose  $\kappa = \lambda/\xi$ ) :

$$\lambda^2 \left[ \nabla^2|\Psi| - |\Psi| \left( \frac{2e\lambda^2}{\hbar} \right)^2 \left( \frac{\mu_0\vec{J}}{|\Psi|^2} \right)^2 \right] = \kappa^2|\Psi| (|\Psi|^2 - 1) \quad (\text{A.8})$$

et

$$\mu_0 \vec{J} = \frac{\hbar |\Psi|^2}{2e\lambda^2} \left( \vec{\nabla} \varphi - \frac{2e}{\hbar} \vec{A} \right) \quad (\text{A.9})$$

avec, lorsque le supraconducteur est entouré par un isolant, la condition aux frontières

$$\vec{n} \cdot \left( -i\hbar \vec{\nabla} - 2e\vec{A} \right) \Psi(\vec{r}) \Big|_{\partial\Omega} = 0 \quad (\text{A.10})$$

où  $\vec{n}$  est un vecteur unitaire normal à la surface  $\partial\Omega$ . La résolution de ces équations dans le cas de la géométrie cylindrique de nos nanofils a fait l'objet de diverses études [190]. Elles montrent que le caractère local de la théorie de GL restreint son domaine de validité aux cas où  $\vec{A}$  varie lentement par rapport à l'extension des paires de Cooper (et donc  $\lambda(T) \gg \xi_0$ ), c'est-à-dire pour les supraconducteurs proches de  $T_c$  ou pour les supraconducteurs ayant un faible libre parcours moyen électronique des électrons normaux  $\ell$ .



# Annexe B

## Le modèle SBT

Les sauts de tension observés expérimentalement dans la caractéristique  $V(I)$  de fil supraconducteur 1D (fig. 1.21), s'interprète par la formation de zones résistives (PSC) spatialement localisées et identiques dont la résistance différentielle est déterminée par  $\Lambda_{Q^*}$ , et à travers lesquels seule environ la moitié du courant critique local passe sous forme de supercourant (en moyenne dans le temps). De plus des études sous radiation micro-ondes [105, 191, 101] ont montré un effet Josephson *ac* associé à ces PSC, laissant penser qu'un processus cyclique à haute fréquence, telle que l'oscillation de la relaxation du paramètre d'ordre à la fréquence Josephson se produit. Afin d'expliquer ces phénomènes résistifs hors-equilibres Skocpol, Beasley et Tinkham (SBT) [101], ont modélisé un PSC dans lequel des phase-slips (section 1.3) se produisent, dans une région localisée de largeur  $\sim \xi(T)$ . Ces phase-slips, régies par le modèle de relaxation de l'oscillateur harmonique de Notarys et Mercereau [192] développé par Rieger et *al.* [193], se répètent alors à la fréquence Josephson et sont accompagnés par l'accélération et la décélération du supercourant et du courant normal. Le voltage qui se développe au travers du PSC est quant à lui gouverné par la diffusion de quasi-particules à une interface N-S (section 1.5, [194, 59, 61]).

Dans les fils 1D, on peut négliger le champ magnétique et prendre  $\vec{A} = 0$ . Le supercourant (eq. A.9) peut alors s'écrire simplement

$$J_s = \frac{2e\hbar}{m^*} |\Psi|^2 q \quad (\text{B.1})$$

avec  $\Psi(x) = |\Psi|e^{i\varphi(x)}$  et  $q(x) = d\varphi/dx$ . La densité de courant normal quant à elle, s'écrit

$$J_n = \frac{-1}{e\rho} \frac{d\mu_n}{dx} \quad (\text{B.2})$$

avec  $\rho \approx \rho_n$  la résistivité normale, et  $\mu_n$  le potentiel électrochimique de quasi-particules. Afin d'assurer l'électronéutralité, la densité de courant appliquée doit

vérifier :  $J = J_n + J_s$ . Il faut de plus prendre en compte le relation Josephson

$$\hbar \partial q / \partial t = -2 \partial \mu_p / \partial x \quad (\text{B.3})$$

avec  $\mu_p$  le potentiel électrochimique de paires (bien que  $\mu_p = \mu_n$  à l'équilibre, ce n'est pas vrai en général [59, 61], après différentiation on obtient

$$\hbar \partial \varphi / \partial t = -2 \mu_p \quad (\text{B.4})$$

Etant donné que l'on considère une situation stable de façon cyclique, (B.4) requière que la valeur moyenne de  $\mu_p$  reste la même tout le long du fil, entre les points où la cohérence de phase est perdue. En d'autres termes, la variation de  $\bar{\mu}_p(x)$  suit celle d'une fonction de Heaviside centrée en  $X_1$  (le centre du PSC) comme on peut le voir à la figure B.1 (a). La valeur instantanée de  $\mu_p(x)$  va alors osciller autour de ces deux états comme décrit à la figure B.2 (a), son gradient gouvernant l'accélération et la décélération du supercourant dans le cycle en accord avec (B.3).

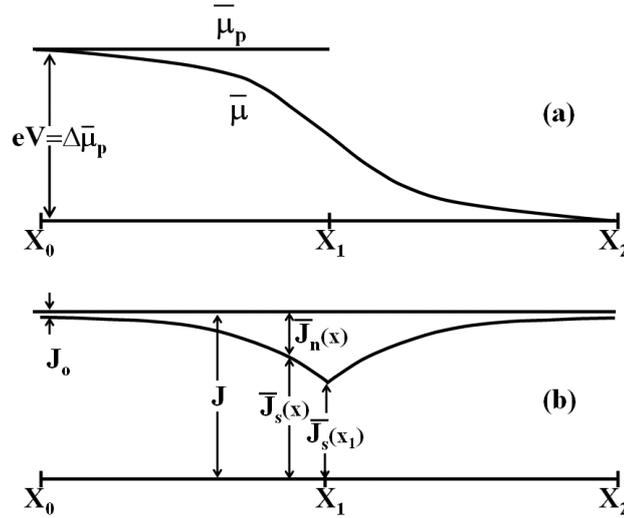


FIG. B.1 – Valeur moyenne dans le temps des potentiels électrochimiques de paires et de quasi-particules (a), et du courant supraconducteur et normal (b) dans un fil supraconducteur 1D contenant un seul PSC en  $X_1$ . La courbe (b) correspond ici au cas où  $J$  est faiblement supérieur à  $J_c$ .

Pour un supraconducteur charriant un supercourant, les équations de GL possèdent une solution de la forme  $\Psi = \Psi_0 e^{iqx}$ , avec

$$\Psi_0^2 = \Psi_\infty^2 (1 - q^2 \xi^2) \quad (\text{B.5})$$

$\Psi_\infty$  est la valeur à courant nul. La densité de supercourant  $J_c$  maximale stable est atteind lorsque  $q\xi = 1/\sqrt{3}$  et  $\Psi_0^2 = \frac{2}{3}\Psi_\infty^2$ . Tous les  $q$  plus grands sont instables, et

conduisent à l'effondrement du paramètre d'ordre  $|\Psi|^2 \rightarrow 0$ . Cette suppression de  $|\Psi|^2$  se produit plus rapidement lorsqu'elle est localisée dans une région de longueur  $\sim \xi$ , car  $|\Psi|$  est alors annulé en un seul point.  $J$  peut ainsi être constitué uniquement de courant normal, conduisant  $|\Psi|$  à se reformer, ce qui sera plus rapide si  $q \approx 0$  localement.

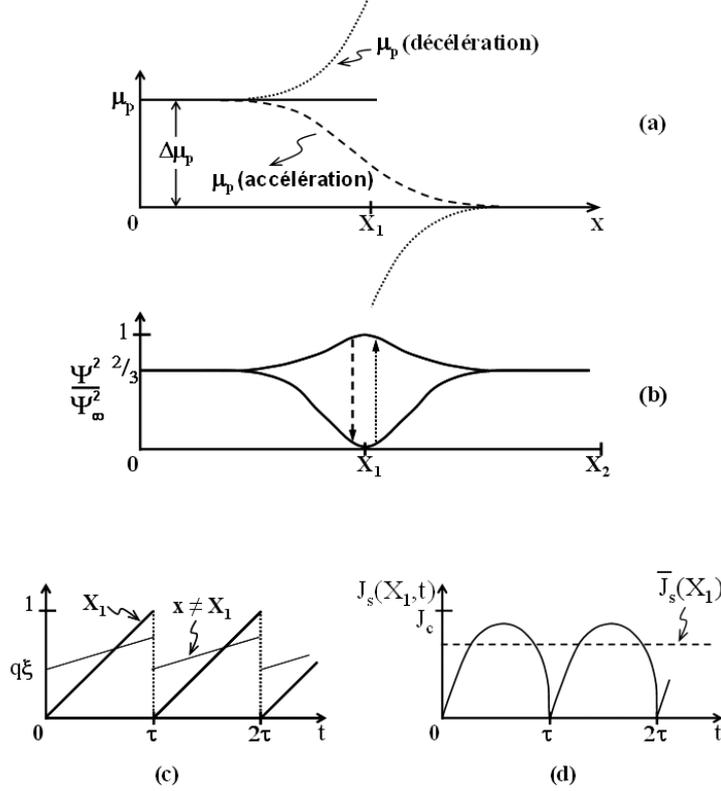


FIG. B.2 – Valeur moyenne dans le temps des potentiels électrochimiques de paires et de quasi-particules (a), et du courant supraconducteur et normal (b) dans un fil supraconducteur 1D contenant un seul PSC en  $X_1$ . La courbe (b) correspond ici au cas où  $J$  est faiblement supérieur à  $J_c$ .

En comparant cette illustration du concept de PSC au modèle de relaxation de l'oscillateur harmonique de Notarys et Mercereau, cela permet d'approximer la variation spatiale de  $\mu_p$  d'un bout à l'autre du PSC pour la partie accélération du cycle :

$$\mu_p = \frac{1}{2}\Delta\mu_p \left( 1 - \tanh \frac{(x - X_1)}{a\xi} \right) \quad (\text{B.6})$$

D'après (B.3), on obtient  $\partial q/\partial t \propto \text{sech}^2 [(x - X_1)/a\xi]$  avec  $a$  un nombre complexe, une fonction en cloche centrée en  $X_1$ . De plus, si l'on fait l'approximation

que (B.5) s'applique localement et instantanément, cela conduit à une évolution du système tel qu'on peut le voir à la figure B.2. On voit que dans la partie accélération du cycle  $\mu_p$  est une fonction continue strictement décroissante, mais lors de la décélération le gradient de  $\mu_p$  devient  $-\gamma \times$  celui de (B.6), et surtout il y a une discontinuité en  $X_1$  ( $\Psi = 0$  pendant la décélération du cycle) ce qui donne des limites asymptotiques en  $\pm\infty$ . Alors, si la décélération du cycle persiste sur une durée  $1/\gamma$  aussi longue que la partie accélération,  $\bar{\mu}_p$  possède une valeur constante :  $\Delta\mu_p$  pour  $x < X_1$  et zéro pour  $x > X_1$  (comme requis dans ce modèle). En prenant  $\gamma \gg 1$ , la décélération s'accomplit presque instantanément, ce qui correspond à un phase-slip discret. Afin de synchroniser le cycle à la fréquence Josephson  $f = 2\Delta\mu_p/h$ , il est nécessaire de prendre  $a = \pi$  (dans (B.6)); le changement dans  $\int q dx$  associé au changement dans  $q(x)$  entre les deux limites est alors précisément  $2\pi$ . En moyennant  $J_s \propto q(1 - q^2\xi^2)$  sur  $q$  variant de zéro à  $1/\xi$ , on obtient

$$\bar{J}_s(X_1)/J_c = 3\sqrt{\frac{3}{8}} = 0,65J_c$$

. Ce modèle ne prenant pas en compte le temps de relaxation du paramètre d'ordre, la vitesse avec laquelle  $|\Psi|^2$  se reforme est surestimée, la vraie valeur de  $\bar{J}_s(X_1)$  se rapprocherait plus de  $0,5J_c$ .

L'apparition d'un PSC pouvant être interprété comme l'apparition d'une zone normale (en un point du fil  $X_1$ ) qui évolue à la fréquence Josephson, il semble logique d'affirmer que  $\bar{\mu}_n$  qui décrit la population de quasiparticules va varier à partir du saut de  $\bar{\mu}_p$  en  $X_1$ , sur une longueur de diffusion  $\Lambda_{Q^*}$  (de part et d'autre de  $X_1$ ), comme c'est le cas à une interface N-S. De plus, les mesures expérimentales semblent confirmer l'apparition d'une zone normale résistive de longueur  $2\Lambda_{Q^*}$ , lorsqu'un PSC se forme. La différence de potentiel électrochimique de quasi-particules nécessaire pour faire circuler le courant normal à travers le PSC, peut alors être donné en  $X_1$  par les relations suivantes :

$$J - \bar{J}_s(X_1) = \bar{J}_n(X_1) = \frac{-1}{e\rho_n} \frac{d\mu_n}{dx} \approx \frac{\Delta\mu_n}{2e\rho_n\Lambda_{Q^*}} \quad (\text{B.7})$$

et

$$V = \frac{\Delta\mu_n}{e} \approx 2\rho\Lambda_{Q^*}(J - \bar{J}_s(X_1)) = \frac{2\rho\Lambda_{Q^*}}{A} (I - \bar{I}_s(X_1)) \quad (\text{B.8})$$

Afin de donner une forme quantitative au modèle, il faut recourir à l'équation de Pippard [194], gouvernant la variation spatiale du déséquilibre électron-trou (à une interface N-S) qui doit être proportionnel à  $(\bar{\mu}_n - \bar{\mu}_p)$ .

$$\bar{\mu}_n - \bar{\mu}_p = \Lambda_{Q^*}^2 \frac{d^2\bar{\mu}_n}{dx^2} = \Lambda_{Q^*}^2 \frac{d^2}{dx^2}(\bar{\mu}_n - \bar{\mu}_p) \quad (\text{B.9})$$

Le dernier terme est valable uniquement lorsque l'on se trouve sur un plateau où  $\bar{\mu}_p$  est constant. De plus la condition  $\Lambda_{Q^*} \gg \xi(T)$  est imposée, ce qui en général est tout le temps le cas lorsque l'on est proche de  $T_c$  (une équation similaire valable pour  $\Lambda_{Q^*} \approx \xi(T)$  où  $\Lambda_{Q^*} \gg \xi(T)$ , a été développé par Rieger [193] mais elle fait intervenir la théorie de GL dépendante du temps, ce qui complique fortement les choses).

On commence l'intégration de (B.9) à un point  $x_0$  où ( $\bar{\mu}_n = \bar{\mu}_p$ ). Ce qui est le cas aux extrémités du fil, lorsque celui-ci est connecté à des électrodes supraconductrices massives, ne troublant que faiblement l'équilibre. Mais cela peut aussi être le cas au centre de chacun des PSC (fig. B.1 (a)). En tenant compte de ces conditions initiales on obtient

$$\bar{\mu}_n - \bar{\mu}_p = U \sinh \left[ \frac{(x - x_0)}{\Lambda_{Q^*}} \right] \quad (\text{B.10})$$

avec  $U$  une constante arbitraire, ce qui donne

$$J - \bar{J}_s = \bar{J}_n = \frac{-1}{e\rho_n} \frac{d\bar{\mu}_n}{dx} = -\frac{U}{e\rho_n\Lambda_{Q^*}} \cosh \frac{x - x_0}{\Lambda_{Q^*}} \quad (\text{B.11})$$

La valeur de  $U$  est fixée en supposant l'existence d'un PSC en  $X_1$  où  $\bar{J}_s(X_1) \approx 0,6J_c$  (déterminé par le processus cyclique vu auparavant). Le variation de  $\bar{\mu}_n$  entre  $x_0$  et  $X_1$  est alors d'après (B.10)  $U \sinh \left[ \frac{(X_1 - x_0)}{\Lambda_{Q^*}} \right]$ . En ajoutant un terme similaire pour  $\bar{\mu}_n$  variant entre  $X_1$  et  $x_2$  (le point à l'autre extrémité du PSC où ( $\bar{\mu}_n = \bar{\mu}_p$ )), on obtient la tension totale développée aux bornes du PSC :

$$V = \frac{\Delta\bar{\mu}_p}{e} = \frac{\Delta\bar{\mu}_n}{e} = \rho_n\Lambda_{Q^*} \left( \tanh \frac{X_1 - x_0}{\Lambda_{Q^*}} + \tanh \frac{x_2 - X_1}{\Lambda_{Q^*}} \right) [J - \bar{J}_s(X_1)] \quad (\text{B.12})$$

On remarque que si  $X_1 - x_0$  et  $x_2 - X_1$  sont bien plus larges que  $\Lambda_{Q^*}$ , (B.12) se réduit à (B.8). La résistance différentielle par unité de surface (de la section) est :

$$\frac{dV}{dJ} = \rho_n\Lambda_{Q^*} \left( \tanh \frac{X_1 - x_0}{\Lambda_{Q^*}} + \tanh \frac{x_2 - X_1}{\Lambda_{Q^*}} \right) \approx 2\rho_n\Lambda_{Q^*} \quad (\text{B.13})$$

Dans un fil idéal, le premier PSC doit donc apparaître à égale distance des extrémités, c'est-à-dire au milieu du fil. Dans un fil réel de longueur  $L \gg 2\Lambda_{Q^*}$ , il se localisera (en  $X_1$ ) plutôt sur un défaut ou une réduction de section locale, c'est-à-dire là où  $I_c(x)$  sera minimum. Le prochain PSC quant à lui apparaîtra en un autre point du fil où  $\bar{I}_s(x)$  atteindra  $I_c(x)$ , mais à une distance supérieure à  $\Lambda_{Q^*}$  de  $X_1$ , car comme on l'a vu (fig. B.1)  $\bar{I}_s$  est substantiellement réduit sur cette distance. Les nouveaux PSCs tendent à éviter ceux qui sont déjà en place. Lorsque ceux-ci deviennent trop importants ils vont même se réarranger (fig. 1.21 de droite [104]) afin d'optimiser l'espace et réduire  $\bar{I}_s(x)$  au maximum.



# Bibliographie

- [1] B. L. Altshuller, P. A. Lee et R. A. Webb *Mesoscopic Phenomena in solids*, Elsevier, Amsterdam, (1991).
- [2] Y. Imry, *Introduction to Mesoscopic Physics*, Oxford University Press, (1997).
- [3] A. J. Leggett, *Science* **296** (5569), 861 (2002).
- [4] D. Vion, A. Aassime, A. Cottet, P. Joyez, H. Pothier, C. Urbina, D. Esteve et M. H. Devoret, *Science* **296**, 886 (2002).
- [5] J.-P. Cleuziou, W. Wernsdorfer, V. Bouchiat, T. Ondarçuhu et M. Monthieux, *Nature Nanotechnology* **1**, 53 (2006).
- [6] D. S. Hopkins, D. Pekker, P. M. Goldbart et A. Bezryadin, *Science* **308**, 1762 (2005).
- [7] B. Robinson, A. Kerman, E. Dauler, R. Barron, D. Caplan, M. Stevens, J. Carney, S. Hamilton, J. Yang et K. K. Berggren, *Optics Lett.* **31**, 444 (2006).
- [8] H. Kamerlingh Onnes, *Leiden Comm.* **122b**, 124 (1911).
- [9] W. Meissner et R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* **21**, 787 (1933).
- [10] F. et H. London, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A149**, 71 (1935).
- [11] V. L. Ginzburg et L. D. Landau, *Zh. Eksp. Teor. Fiz.* **20**, 1064 (1950).
- [12] J. Bardeen, L.N. Cooper et J.R. Schrieffer, *Phys. Rev.* **108**, 1175 (1957).
- [13] P. G. de Gennes, *Superconductivity of Metals and Alloys*, Advanced Book program (1966).
- [14] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, 2nd. ed., McGraw Hill, New York, (1996).
- [15] H. Frölich, *Phys. Rev.* **79**, 845 (1950).
- [16] N. N. Bogoliubov, *The Theory of Superconductivity*, Gordon and Breach Science Publishers, New York, (1962).
- [17] L. P. Gorkov, *Sov.Phys. JETP* **9**, 1364 (1959).
- [18] A. Kanda, B.J. Baelus, F.M. Peeters, K. Kadowaki et Y. Ootuka, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 257002 (2004).

- [19] B. J. Baelus et F. M. Peeters, Phys. Rev. B **65**, 104515 (2002).
- [20] A. K. Geim, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, J. G. S. Lok, J. C. Maan, A. E. Filippov et F. M. Peeters, Nature **390**, 259 (1997).
- [21] P. W. Anderson, J. Phys. Chem. Solids **11**, 26 (1959).
- [22] M. Strongin, R. S. Thompson, O. F. Kammerer et J. E. Crow, Phys. Rev. B **1**, 1078 (1970).
- [23] P. N. Chubov, V. V. Eremenko et Y. A. Pilipenko, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **55**, 752 (1968), translation : Sov. Phys. JETP **28**, 389 (1969).
- [24] A. A. Shanenko, M. D. Croitoru, M. Zgirski, F. M. Peeters et K. Arutyunov, Phys. Rev. B **74**, 052502 (2006).
- [25] M. L. Tian, J. G. Wang, J. S. Kurtz, Y. Liu, M. H. W. Chan, T. S. Mayer et T. E. Mallouk, Phys. Rev. B **71**, 104521 (2005).
- [26] M. Zgirski, K. P. Riikonen, V. Touboltsev et K. Arutyunov, Nano Letters **5**, 1029 (2005).
- [27] J. A. Chervenak et J. M. Valles, Phys. Rev. B **51**, 11977 (1995).
- [28] A. M. Finkelstein, Physica B **197**, 636 (1994).
- [29] L. Merchant, J. Ostrick, R. P. Barber Jr. et R. C. Dynes, Phys. Rev. B **63**, 134508 (2001).
- [30] S. R. Renn et J. M. Duan, Phys. Rev. Lett. **76**, 3400 (1996).
- [31] A. Frydman, Physica C **391**, 189 (2003).
- [32] A. Bezryadin, C.N. Lau et M. Tinkham, Nature **404**, 971 (2000).
- [33] P. Xiong, A. V. Herzog et R. C. Dynes, Phys. Rev. Lett. **78**, 927 (1997).
- [34] N. Giordano, Phys. Rev. Lett. **61**, 2137 (1988).
- [35] C.N. Lau, N. Markovic, M. Bockrath, A. Bezryadin et M. Tinkham, Phys. Rev. Lett. **87**, 217003 (2001).
- [36] A. T. Bollinger, A. Rogachev, M. Remeika et A. Bezryadin, Phys. Rev. B **69**, 180503(R) (2004).
- [37] Y. Oreg et A. M. Finkel'stein, Phys. Rev. Lett. **83**, 191 (1999).
- [38] A. D. Zaikin, D. S. Golubev, A. van Otterlo et G. T. Zimanyi, Phys. Rev. Lett. **78**, 1552 (1997).
- [39] R. Warburton et W. Webb, *Critical phenomena in alloys, magnets and superconductors*, McGraw-Hill, 1971.
- [40] S. Michotte, thèse de l'Université Catholique de Louvain, *Élaboration et propriétés physiques de nanofils supraconducteurs de plomb et d'étain électrodéposés*, (2004).

- [41] N. Giordano, Phys. Rev. B **43**, 160 (1991).
- [42] G. Schön, Nature **404**, 948 (2000).
- [43] W. A. Little, Phys. Rev. **156**, 396 (1967).
- [44] E. W. Carlson, S. A. Kivelson, V. J. Emery et E. Manousakis, Phys. Rev. Lett. **83**, 612 (1999).
- [45] J. S. Langer et V. Ambegaokar, Phys. Rev. **164**, 498 (1967).
- [46] D. E. McCumber et B.I. Halperin, Phys. Rev. B **1**, 1054 (1970).
- [47] J. E. Lukens, R. J. Warburton et W. W. Webb, Phys. Rev. Lett. **25**, 1180 (1970).
- [48] R. S. Newbower, M. R. Beasley et M. Tinkham, Phys. Rev. B **5**, 864 (1972).
- [49] F. Sharifi, A. V. Herzog et R. C. Dynes, Phys. Rev. Lett. **71**, 428 (1993).
- [50] N. Giordano, Phys. Rev. B **41**, 6350 (1990).
- [51] J. S. Penttila, U. Parts, P. J. Hakonen, M. A. Paalanen et E. B. Sonin, Phys. Rev. Lett. **82**, 1004 (1999).
- [52] D. S. Golubev et A. D. Zaikin, Phys. Rev. B **64**, 014504 (2001).
- [53] H. P. Büchler, V. B. Geshkenbein et G. Blatter, Phys. Rev. Lett. **92**, 067007 (2004).
- [54] J. E. Mooij et Yu. V. Nazarov, Nature Physics **2**, 169 (2006).
- [55] F. Altomare, A. M. Chang, M. R. Melloch, Y. Hong et C. W. Tu, Phys. Rev. Lett. **97**, 017001 (2006).
- [56] T. Y. Hsiang et J. Clarke, Phys. Rev. B **21**, 945 (1980).
- [57] E. M. Gershenson, G. N. Gol'tsman, V. D. Potapov et A. V. Sergeev, Physica B **169**, 629 (1991).
- [58] M. G. Blamire, E. C. G. Kirk, J. E. Evetts et T. M. Klapwijk, Phys. Rev. Lett. **66**, 220 (1991).
- [59] M. Tinkham et J. Clarke, Phys. Rev. Lett. **28**, 1366 (1972).
- [60] S. B. Kaplan, C.C. Chi, D. N. Langenberg, J. J. Chang, S. Jafarey et D. J. Scalapino, Phys. Rev. B **14**, 4854 (1976).
- [61] J. Clarke, Phys. Rev. Lett. **28**, 1363 (1972).
- [62] A. Schmid et G. Schön, J. Low. Temp. Phys. **20**, 207 (1975).
- [63] A. F. Andreev, Sov. Phys. JETP **19**, 1228 (1964).
- [64] Pour une bonne revue de l'effet de proximité voir : T. M. Klapwijk, J. Supercond. **17**, 593 (2004).
- [65] T. Heikkila, Thèse de l'Université d'Helsinki, *Superconducting proximity effect in mesoscopic metals*, (2002).

- [66] G. R. Boogaard, A. H. Verbruggen, W. Belzig et T. M. Klapwijk, Phys. Rev. B **69**, 220503(R) (2004).
- [67] S. Sachdev, P. Warner et M. Troyer, Phys. Rev. Lett. **92**, 237003 (2004).
- [68] P. G. de Gennes, Rev. Mod. Phys. **36**, 225 (1964).
- [69] N. N. Bogoliubov, Sov. Phys. JETP **7**, 41 (1958).
- [70] G. Eilenberger, Z. Phys. **214**, 195 (1968).
- [71] K. D. Usadel, Phys. Rev. Lett. **25**, 507 (1970).
- [72] S. Guéron, Thèse de l'Université Paris 6, *Quasiparticules dans un conducteur diffusif : interactions et appariement*, (1997).
- [73] G. E. Blonder, M. Tinkham et T. M. Klapwijk, Phys. Rev. B **25**, 4515 (1982).
- [74] A. Kastalsky, A. W. Kleinsasser, L. H. Greene, R. Bhat, F. P. Milliken et J. P. Harbison, Phys. Rev. Lett. **67**, 3026 (1991).
- [75] B. J. Van Wees, P. de Vries, P. Magnée, T. M. Klapwijk, Phys. Rev. Lett. **69**, 510 (1992).
- [76] B. D. Josephson, Phys. Lett. **1**, 251 (1962).
- [77] B. D. Josephson, Rev. Mod. Phys. **36**, 216 (1964).
- [78] Pour une revue détaillée : K. K. Likharev, Rev. Mod. Phys. **51**, 1 (1979).
- [79] I. O. Kulik et A. N. Omel'yanchuk, Sov. J. Low. Temp. Phys. **3**, 459 (1977).
- [80] H. Takayanagi, T. Akazaki et J. Nitta, Phys. Rev. Lett. **75**, 3533 (1995).
- [81] T. Hoss, C. Strunk, T. Nussbaumer, R. Huber, U. Staufer et C. Schönenberger, Phys. Rev. B **62**, 4079 (2000).
- [82] P. Dubos, H. Courtois, B. Pannetier, F. K. Wilhelem, A. D. Zaikin et G. Schön, Phys. Rev. B **63**, 064502 (2001).
- [83] J. C. J. Paasschens, M. J. M. de Jong, P. W. Brouwer et C. W. J. Beenakker, Phys. Rev. A **56**, 4216 (1997).
- [84] R. P. Peters, G. Bergmann et R. Muller, Phys. Rev. Lett. **58**, 1964 (1987).
- [85] H. A. Blom, A. Kadigrobov, A. M. Zagoskin, R. I. Shekhter et M. Jonson, Phys. Rev. B **57**, 9995 (1998).
- [86] H. Courtois, P. Charlat, Ph. Gandit, D. Mailly et B. Pannetier, J. Low Temp. Phys. **116**, 187 (1999).
- [87] G. Deutscher et P. G. de Gennes, *Superconductivity*, Vol. 2, R. D. Parks, ed. Marcel Dekker, New York (1969).
- [88] H. Courtois, Ph. Gandit, D. Mailly et B. Pannetier, Phys. Rev. Lett. **76**, 3533 (1996).
- [89] J. Clarke, Proc. Roy. Soc. A **308**, 447 (1969).

- [90] A. A. Golubov, F. K. Wilhelm et A. D. Zaikin, Phys. Rev. B **55**, 1123 (1997).
- [91] F. Zhou, P. Charlat, B. Spivak et B. Pannetier, J. Low Temp. Phys. **110**, 841 (1998).
- [92] P. Dubos, thèse de l'Université Joseph Fourier, *Transport électronique dans des nanojonctions supraconducteur-métal normal-supraconducteur*, (2000).
- [93] Y. M. Blanter et M. Buttiker, Phys. Rep. **1**, 336, (2000).
- [94] A. D. Zaikin, Sov. Phys. JETP **57**, 910 (1983).
- [95] J. G. E. Harris, N. Argaman et S. J. Allen, Phys. Rev. Lett. **78**, 2678 (1997).
- [96] D. Averin et A. Bardas, Phys. Rev. Lett. **75**, 1831 (1995).
- [97] D. E. McCumber, J. Appl. Phys. **39**, 2503 (1968); D. E. McCumber, J. Appl. Phys. **39**, 3113 (1968).
- [98] A. R. Bishop et S. E. Trullinger, Phys. Rev. B **17**, 2175 (1978).
- [99] W. W. Webb et R. J. Warburton, Phys. Rev. Lett. **20**, 461 (1968).
- [100] J. Meyer et G. V. Minnegerode, Phys. Lett. A **38**, 529 (1972).
- [101] W. J. Skocpol, M. R. Beasley et M. Tinkham, J. Low. Temp. Phys. **16**, 145 (1974).
- [102] V. G. Volotskaya, I. M. Dmitrenko et A. G. Sivakov, Fiz. Nizk. Temp. **10**, 347 (1984), translation : Sov. J. Low Temp. Phys. **10**, 179 (1984).
- [103] F. S. Jelila, J. P. Maneval, F. R. Ladan, F. Chibane, A. Marie de Ficquelmont, L. Méchin, J. C. Villégier, M. Aprili, et J. Lesueur, Phys. Rev. Lett. **81**, 1933 (1998).
- [104] A. G. Sivakov, A. M. Glukhov, A. N. Omelyanchouk, Y. Koval, P. Müller, et A. V. Ustinov, Phys. Rev. Lett. **91**, 267001 (2003).
- [105] V. I. Kuznetsov et V. A. Tulin, Sov. Phys. JETP **86**, 1364 (1998).
- [106] J. Clarke, *Charge Imbalance*, K. E. Gray édition, *Nonequilibrium Superconductivity, Phonons and Kapitza Boundaries*, NATO ASI Series, Plenum, New York, 353 (1981).
- [107] W. J. Skocpol, M. R. Beasley et M. Tinkham, J. Appl. Phys. **45**, 4054 (1974).
- [108] A. M. Kadin, W. J. Skocpol et M. Tinkham, J. Low. Temp. Phys. **33**, 481 (1978).
- [109] R. Tidecks, *Current-Induced Nonequilibrium Phenomena in Quasi-One-Dimensional Superconductors*, Springer Tracts in Modern Physics, Vol. **121**, Springer-Verlag (1990).
- [110] X. Yang et R. Tidecks, Phys. Rev. Lett. **66**, 2822 (1991).
- [111] J. P. Maneval, F. Boyer, Kh. Harrabi and F. R. Ladan, J. of Supercond., incorporating Novel Magnetism **14**, 347 (2001).

- [112] D. Lucot, S. Michotte, F. de Menten de Horne, L. Piraux, K. Yu-Zhang et D. Mailly, soumis à Appl. Phys. Lett.
- [113] A. M. Kadin, L. N. Smith et W. J. Skocpol, J. Low. Temp. Phys. **38**, 497 (1980).
- [114] B. I. Ivelev et N. B. Kopnin, Advances in Physics **33**, 80 (1984).
- [115] G. J. Dolan et L. D. Jackel, Phys. Rev. Lett. **39**, 1628 (1977).
- [116] J. M. Aponte et M. Thinkham, J. Low. Temp. Phys. **39**, 1628 (1983).
- [117] C. R. Martin, Science **266**, 196 (1994).
- [118] E. Ferain et R. Legras, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **82**, 539 (1993).
- [119] E. Ferain et R. Legras, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **84**, 331 (1994).
- [120] D.E. Prober, M.D. Feuer et N. Giordano, Appl. Phys. Lett. **37**, 94 (1980).
- [121] V. V. Moshchalkov, L. Gielen, G. Neuttiens, C. V. Haesendonck et Y. Bruynseraede, Phys. Rev. B **49**, 15412 (1994).
- [122] J. Mallet, K. Yu-Zhang, C. L. Chien, T. S. Eagleton et P. C. Searson, Appl. Phys. Lett. **84**, 3900 (2004).
- [123] L. Piraux, J. M. George, J. F. Despres, C. Leroy, E. Ferain, R. Legras, K. Ounadjela, et A. Fert, Appl. Phys. Lett. **65**, 2484 (1994).
- [124] J. Bockris et G.A. Razumney, *Fundamental aspects of electrocrystallization*, Plenum press, New-York (1967).
- [125] J. Bockris et B.E. Conway, Electrochimica Acta **3**, 340 (1961).
- [126] Pour une revue récente voir E. Ferain et R. Legras, Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B **208**, 115 (2003).
- [127] R. C. Furneaux, W. R. Rigby, et A. P. Davidson, Nature **337**, 147 (1989).
- [128] L. Sun, a Johns Hopkins University dissertation, *Fabrication, characterization, manipulation and application of magnetic nanostructures*, (2002).
- [129] R. J. Tonucci, B. L. Justus, A. J. Campillo, et C. E. Ford, Science **258**, 783 (1992).
- [130] S. Dubois, A. Michel, J.P. Eymery, J.L. Duvail and L. Piraux, J. Mater. Res. **14**, 665 (1999).
- [131] E. Roy, thèse de l'Université de Marne-La-Vallée, *Élaboration électrochimique et caractérisation de nanofils d'antimoine et d'or*, (2002).
- [132] X. Shao, a Johns Hopkins University dissertation, *Synthesis and characterization of soft magnetic thin films, nanocomposites and nanowires by electrodeposition*, (2002).
- [133] Pour une bonne revue voir C. Colliex, *La microscopie électronique*, "Que Sais-je" 1045, PUF, (1998).

- [134] 2001 JCPDS-International Centre for Diffraction Data, PCDFWIN v. 2.2.
- [135] J. Mallet, Thèse de l'Université de Reims, *Study of electrodeposited hard ferromagnetic  $Co_xPt_{1-x}$  Nanowires*, (2004).
- [136] P. Fricoteaux et J. Douglade, J. Mater. Sci. Lett. **21**, 1485 (2002).
- [137] N. A. Pangarov et S. D. Virkova, Electrochimia Acta **11**, 1719 (1966).
- [138] J. Amblard, M. Froment et N. Spyrellis, Surf. Technology **5**, 205 (1977).
- [139] H. M. Liaw et J. W. Faust, J. Cryst. Growth **18**, 250 (1973).
- [140] V. Fleury, J.F. Gouyet, et M. Leonetti, *Branching in Nature*, Springer, Berlin, (2001).
- [141] H. M. Singer et J. H. Bilgram, Phys. Rev. E **69**, 032601 (2004).
- [142] C. Schönenberger, B. M. I. van der Zande, L. G. J. Fokkink, M. Henny, C. Schmid, M. Kruger, A. Bachtold, R. Huber, H. Birk et U. Staufer, J. Phys. Chem. B **101**, 5597 (1997).
- [143] M. L. Tian, J. Wang, J. Kurtz, T. E. Mallouk et M. H. W. Chan, Nano Letters **3**, 919 (2003).
- [144] M. L. Tian, J. G. Wang, J. Snyder, J. Kurtz, Y. Liu, P. Schiffer, T. E. Mallouk, et M. H. W. Chan, Appl. Phys. Lett. **83**, 1620 (2003).
- [145] H. Natter et R. Hempelmann, Electrochimica Acta **49**, 51 (2003).
- [146] K. Liu, K. Nagodawithana, P.C. Searson et C.L. Chien, Phys. Rev. B **51**, 7381 (1995).
- [147] J. E. Wegrowe, S. E. Gilbert, D. Kelly, B. Doudin et J. Ph. Ansermet, IEEE Trans. Mag. **34**, 903 (1998).
- [148] S. Pignard, G. Goglio, A. Radulescu, L. Piraux, J. L. Duvail, S. Dubois et A. Declémy, J. Appl. Phys. **87**, 824 (2000).
- [149] S. Michotte, S. Matéfi-Tempfli et L. Piraux, Appl. Phys. Lett. **82**, 4119 (2003).
- [150] S. Ishii, E. S. Sadki, S. Ooi, Y. Ochiai et K. Hirata, Physica C **426**, 268 (2005).
- [151] S. Fusil, L. Piraux, S. Matéfi-Tempfli, M. Matefi-Tempfli, S. Michotte, C. K. Saul, L. G. Pereira, K. Bouzehouane, V. Cros, C. Deranlot et J. M. George, Nanotechnology **16**, 2936 (2005).
- [152] L. Vila, thèse de l'Université Catholique de Louvain, *Propriétés de transport électronique de nanofils magnétiques connectés par voie lithographique*, (2004).
- [153] M. E. Toimil Molares, E. M. Hohberger, Ch. Schaefflein, R. H. Blick, R. Neumann et C. Trautmann, Appl. Phys. Lett. **82**, 2139 (2003).
- [154] D. Bouchet, E. Roy, K. Yu-Zhang et Y. Leprince-Wang, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **30**, 193 (2005).

- [155] S. B. Cronin, Y. Lin, O. Rabin, M. R. Black, J. Y. Ying, M. S. Dresselhaus, P. L. Gai, J. P. Minet et J. P. Issi, *Nanotechnology* **13**, 653 (2002).
- [156] L. Vila, communication privée.
- [157] A. Yu. Kasumov et al, *Science* **284**, 1508 (1999).
- [158] P. A. Smith, C. D. Nordquist, T. N. Jackson et T. S. Mayer, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1399 (2000).
- [159] M. Tanase, D. M. Silevitch, A. Hultgren, L. A. Bauer, P. C. Searson, G. J. Meyer et D. H. Reich, *J. Appl. Phys.* **91**, 8549 (2002).
- [160] G. De Marzi, D. Iacopino, A. J. Quinn et G. Redmond, *J. Appl. Phys.* **96**, 3458 (2004).
- [161] C. Naud, G. Faini, D. Mailly et H. Pascard, *C.R. Acad. Sci. Paris t.* **327**, Série II b (1999).
- [162] L. Vila, L. Piraux, J. M. George et G. Faini, *Appl. Phys. Lett.* **80**, 3805 (2002).
- [163] F. Pierre, communication privée.
- [164] Pour plus de renseignement, consulter la fiche technique du produit : [www.microchem.com/products/pdf/lor\\_data\\_sheet.pdf](http://www.microchem.com/products/pdf/lor_data_sheet.pdf)
- [165] P. Pari, *Cours technique sur la réfrigération  $^3\text{He}/^4\text{He}$* , CEA-Saclay 1997.
- [166] International Critical Table, Edited by the National Research Council of the USA, McGraw-Hill Book Company, inc., New York, 1929, Vol. VI, p. 124.
- [167] A. Schmid, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 80 (1991).
- [168] F. Pierre, *Intéraction électron-électron dans les fils mésoscopiques*, *Annales de Physique* **26**, 4 (2001).
- [169] N. W. Ashcroft et N. D. Mermin, *Solid State Physics*, CBS Publishing Asia LTD., 1976.
- [170] H. Ibach et I. Luth, *Solid-State Physics, an Introduction to Principles of Material Science*, Springer, Berlin (1996). La densité d'états volumique au niveau de Fermi  $\nu(E_F)$  est obtenue à partir de la valeur expérimentale de la capacité calorifique  $C = \gamma T$ , reliée à  $\nu(E_F)$  par l'équation  $\gamma = (\pi^2/3)k_B^2\nu(E_F)$ .
- [171] K. Y. Arutyunov, T. V. Ryynanen et J. P. Pekola, *Phys. Rev. B* **63**, 092506 (2001).
- [172] J. Clarke, U. Eckern, A. Schmid, G. Schön et M. Tinkham, *Phys. Rev. B* **20**, 3933 (1979).
- [173] K. Y. Arutyunov, D. A. Presnov, S. V. Lotkhov, A. B. Pavolotski et L. Rinderer, *Phys. Rev. B* **59**, 6487 (1999).
- [174] I. L. Landau et L. Rinderer, *Phys. Rev. B* **56**, 6348 (1997).

- [175] X. Jehl, M. Sanquer, R. Calemczuk et D. Mailly, *Nature (London)* **405**, 50 (2000).
- [176] J. J. Chang et D. J. Scalapino, *J. Low. Temp. Phys.* **31**, 1 (1978).
- [177] J. Langer et V. Ambegaokar, *Phys. Rev.* **164**, 498 (1967).
- [178] M. Octavio, W. J. Skocpol et M. Tinkham, *Phys. Rev. B* **17**, 159 (1978).
- [179] A. Anthore, H. Pothier et D. Esteve, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 127001 (2003).
- [180] K. Maki, *Superconductivity*, vol.2, R. D. Parks, ed. Marcel Dekker, New York, (1969).
- [181] L. Kramer et R. J. Watts-Tobin, *Phys. Rev. Lett.* **40**, 1041 (1978).
- [182] L. Kramer et A. Baratoff, *Phys. Rev. Lett.* **38**, 518 (1977).
- [183] M. Tinkham, J. U. Free, C. N. Lau et N. Markovic, *Phys. Rev. B* **68**, 134515 (2003).
- [184] S. Michotte, S. Mátéfi-Tempfli, L. Piraux, D. Y. Vodolazov et F. M. Peeters, *Phys. Rev. B* **69**, 094512 (2004).
- [185] C. Schmidt, *Cryogenics*, Jan. 1975, p.17-20.
- [186] S. Michotte, L. Piraux, F. Boyer, F. R. Ladan et J. P. Maneval, *Appl. Phys. Lett.* **85**, 3175 (2004).
- [187] H. C. Fu, A. Sidel, J. Clarke et D. H. Lee, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 157005 (2006).
- [188] S. V. Nikolaev et K. N. Yugay, *Sov. Phys. JETP* **102**, 327 (2006).
- [189] L. D. Landau et E. M. Lifshitz : *Statistical Physics*, 3rd edn., part 1 (Nauka, Moscow 1976) [English transl. : Pergamon Press, Oxford 1980].
- [190] G. Stenuit, thèse de l'université catholique de Louvain, *Configurations de vortex magnétiques dans des cylindres mésoscopiques supraconducteurs*, (2004).
- [191] G. E. Churilov, D. A. Dikin, V. M. Dmitriev et V. N Svetlov, *Fiz. Nizk. Temp.* **17**, 185 (1991) [*Sov. J. Low Temp. Phys.* **17**, 96 (1991)].
- [192] H. A. Notarys et J. E. Mercereau, *Physica* **55**, 424 (1971).
- [193] T. J. Rieger, D. J. Scalapino et J. E. Mercereau, *Phys. Rev. Lett.* **27**, 1787 (1971).
- [194] A. B. Pippard, J. G. Shepherd et D. A. Tindall, *Proc. Roy. Soc.* **A324**, 17 (1971).
- [195] J. T. Anderson, *Phys. Rev. Lett.* **23**, 128 (1969).