

# Table des matières

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>11</b>
1.1	Les nanotubes: des systèmes unidimensionnels modèles . . . . .	11
1.2	Supraconductivité induite et intrinsèque de nanotubes de carbone . . . . .	14
1.2.1	Conduction et cohérence de phase dans un nanotube de carbone . . . . .	14
1.2.2	Supraconductivité induite par effet de proximité dans des nanotubes de carbone . . . . .	16
1.2.3	Supraconductivité intrinsèque dans les cordes de nanotubes de carbone . . . . .	20
1.3	Réponse diélectrique haute fréquence des nanotubes . . . . .	24
1.3.1	Qu'est-ce que la réponse diélectrique d'un nanotube à haute énergie? . . . . .	24
1.3.2	Réponse diélectrique de tubes multifeuillets de carbone . . . . .	25
1.3.3	Couplage des plasmons de surface dans des nanoparticules anisotropes: le cas des tubes de $WS_2$ . . . . .	30
1.3.4	Couplage des plasmons de surface: la limite de la couche monoatomique . . . . .	33
1.4	Organisation du présent manuscrit . . . . .	34
<b>2</b>	<b>Techniques expérimentales</b>	<b>35</b>
2.1	Fabrication de jonctions Métal-Nanotube-Métal et mesure de transport à basse température . . . . .	35
2.1.1	Jonction Métal-Nanotube-Métal . . . . .	35
2.1.2	Fabrication de jonction Métal-Nanotube-Métal . . . . .	37
2.1.3	Mesure de transport . . . . .	40
2.2	Microscopie: image, diffraction et EELS . . . . .	43
2.2.1	Principe d'un microscope électronique en transmission . . . . .	43
2.2.2	Conditions expérimentales d'étude de nanotubes de carbone sous un faisceau d'électrons rapides . . . . .	43
2.2.3	Microscope électronique en transmission conventionnel . . . . .	44
2.2.4	Images dans le STEM . . . . .	54
2.2.5	Spectroscopie de pertes d'énergies . . . . .	56

2.2.6	Que peut-on déduire des jonctions M-NT-M à l'aide de la microscopie électronique en transmission? . . . . .	62
2.3	Spectre-Image . . . . .	63
2.3.1	Intérêt du STEM pour la spectroscopie de pertes d'énergie . . . . .	63
2.3.2	Le mode spectre-ligne . . . . .	63
2.3.3	Détection du signal de perte d'énergie dans le STEM . . . . .	64
<b>3</b>	<b>Transport quantique dans les nanotubes de carbone</b>	<b>66</b>
3.1	Introduction . . . . .	66
3.2	Structure de bande des nanotubes . . . . .	67
3.2.1	Tubes monofeuillets . . . . .	67
3.2.2	Cordes . . . . .	75
3.3	Transport à une dimension sans interactions . . . . .	75
3.3.1	La formule de Landauer . . . . .	76
3.3.2	Quel est le libre parcours moyen d'un nanotube? . . . . .	80
3.4	Le monotube de carbone: un système électronique unidimensionnel idéal? . . . . .	82
3.4.1	Qu'est-ce qu'un "liquide de Luttinger"? . . . . .	83
3.4.2	Les monofeuillets: des liquides de Luttinger idéaux? . . . . .	84
3.5	Mesures de résistance dans des nanotubes . . . . .	85
3.5.1	Expériences de transport dans des nanotubes de carbone . . . . .	86
3.5.2	Mesures de transport deux fils dans l'état normal de tubes monofeuillets et de cordes . . . . .	88
<b>4</b>	<b>Supraconductivité et supraconductivité induite dans des nanotubes de carbone</b>	<b>97</b>
4.1	Introduction . . . . .	97
4.2	Supraconductivité intrinsèque et induite dans des fils . . . . .	98
4.2.1	Supraconductivité intrinsèque . . . . .	98
4.2.2	Que se passe-t-il lorsque l'on place un fil conducteur entre deux supraconducteurs? . . . . .	100
4.3	Supraconductivité induite par effet de proximité dans les nanotubes de carbone . . . . .	103
4.3.1	Résultats . . . . .	103
4.3.2	Analyse et discussion . . . . .	113
4.3.3	Conclusion . . . . .	119
4.4	Supraconductivité intrinsèque dans des cordes de nanotubes de carbone . . . . .	119
4.4.1	Présentation des résultats . . . . .	120
4.4.2	Analyse et discussion: supraconductivité intrinsèque . . . . .	123

4.4.3	D’où provient la supraconductivité? . . . . .	135
4.4.4	Peut-on invoquer la supraconductivité intrinsèque dans les expériences de supraconductivité de proximité? . . . . .	138
4.4.5	Conclusion . . . . .	139
<b>5</b>	<b>Réponse diélectrique haute énergie d’une nanoparticule</b>	<b>140</b>
5.1	Introduction . . . . .	140
5.2	Réponse électromagnétique d’un solide volumique . . . . .	141
5.2.1	Ecrantage dynamique: nature microscopique des excitations électroniques d’un solide . . . . .	141
5.2.2	Fonction de réponse diélectrique . . . . .	143
5.3	Réponse électromagnétique d’une nanoparticule . . . . .	149
5.3.1	Que modifie la surface? La polarisabilité . . . . .	149
5.3.2	Les modes de surface dans le cas du plan . . . . .	149
5.3.3	Nanoparticules idéales isotropes . . . . .	154
5.4	Réponse électromagnétique d’une nanoparticule creuse et localement anisotrope: comment la mesurer? Comment la modéliser? . . . . .	157
5.4.1	Réponse de champ proche dans un STEM . . . . .	157
5.4.2	Modèle du continuum diélectrique classique . . . . .	161
<b>6</b>	<b>Réponse diélectrique de tubes creux anisotropes</b>	<b>166</b>
6.1	Introduction . . . . .	166
6.2	Les tubes et sphères à parois épaisses . . . . .	167
6.2.1	motivation . . . . .	167
6.2.2	Echantillons et résultats . . . . .	167
6.2.3	Analyse et discussion . . . . .	176
6.2.4	Conclusion . . . . .	184
6.3	Couplage des modes de surface dans des tubes anisotropes: les tubes de $WS_2$ . . . . .	186
6.3.1	Introduction . . . . .	186
6.3.2	Expérience . . . . .	186
6.3.3	Simulation . . . . .	189
6.3.4	Analyse . . . . .	189
6.3.5	Conclusion . . . . .	205
6.4	Le nanotube monofeuillet de carbone . . . . .	207
6.4.1	Introduction . . . . .	207
6.4.2	Résultats . . . . .	207
6.4.3	Couplage dans les nanotubes de carbone . . . . .	208

6.4.4	Conclusion . . . . .	213
<b>7</b>	<b>Conclusions et perspectives</b>	<b>214</b>
7.1	Transport . . . . .	214
7.2	Réponse électromagnétique haute énergie . . . . .	215
7.3	Expériences in situ? . . . . .	216
	<b>Annexes</b>	<b>216</b>
<b>A</b>	<b>Théorie BCS et équations de Bogoliubov de Gennes</b>	<b>217</b>
A.0.1	Supraconductivité intrinsèque: la théorie BCS . . . . .	217
A.0.2	Effet de proximité . . . . .	220
<b>B</b>	<b>Modélisation du spectre de pertes d'énergie électronique d'un tube creux anisotrope</b>	<b>225</b>
B.1	Présentation . . . . .	225
B.2	Potentiels . . . . .	226
B.2.1	Régions (1) et (3) . . . . .	226
B.2.2	Régions (2) . . . . .	226
B.3	Fonction de réponse diélectrique . . . . .	228
B.4	Pertes d'énergies . . . . .	229
B.4.1	Potentiel créé par une charge se déplaçant le long d'une trajectoire rectiligne uniforme dans une base de coordonnées cylindrique . . .	230
B.4.2	Potentiel excitateur et potentiel induit . . . . .	231
B.4.3	Pertes d'énergies électronique . . . . .	231

# Liste des tableaux

3.1	Récapitulatif des caractéristiques principales de 4 tubes monofeuillets dans l'état normal . . . . .	91
3.2	Récapitulatif des caractéristiques principales de cordes dans l'état normal . . . . .	93
4.1	Récapitulatif des caractéristiques principales des jonctions supraconductrices. M6, G3 et G5 sont des jonctions S-C-S. Au1, Gt1 et Gt4, des jonctions S-M-S. $T_C$ est la température de transition de la jonction, alors que $\Delta$ est le gap des contacts. $R_N$ est la résistance à 4,2 K et $I_C$ est le courant critique de la jonction. L'énergie de Thouless $E_C$ est calculée en utilisant les libres parcours moyen $l_e$ déduits au chapitre précédent. . . . .	113
4.2	Récapitulatif des caractéristiques principales de 6 cordes. . . . .	123

# Table des figures

1-1	Les nanotubes . . . . .	12
1-2	Structure de bande d'un nanotube conducteur . . . . .	15
1-3	Jonction métal-nanotube-métal . . . . .	17
1-4	supraconductivité par effet de proximité dans un nanotube de carbone unique. . . . .	19
1-5	Supraconductivité intrinsèque dans une corde de nanotubes. . . . .	21
1-6	Tension en fonction du courant et résistance différentielle de Pt2. . . . .	23
1-7	Anisotropie locale . . . . .	25
1-8	Spectre de pertes d'énergie d'un tube carbone monofeuillet. . . . .	26
1-9	Spectre-ligne d'un tube multifeuillet . . . . .	27
1-10	Les différents modes électromagnétiques d'un multifeuillet de carbone . . . . .	28
1-11	Perte d'énergie d'un électron rapide passant à proximité d'une nanoparticule . . . . .	29
1-12	Réponse électromagnétique d'un tube de $WS_2$ . . . . .	31
1-13	Simulation dans le modèle d'une sphère pour le tube fin et comparaison avec l'expression déduite du modèle de la lame anisotrope. . . . .	32
1-14	Spectre expérimentaux de perte d'énergie de nanotubes de carbone . . . . .	33
2-1	Coupe schématique d'une jonction Métal-Nanotube-Métal . . . . .	36
2-2	Préparation des échantillons avant dépôt de nanotubes . . . . .	38
2-3	Dépôt des nanotubes . . . . .	39
2-4	Image haute résolution d'une jonction M-NT-M . . . . .	40
2-5	Mesure de la résistance différentielle d'une jonction M-NT-M . . . . .	41
2-6	Image Haute-Résolution d'une corde de nanotube de carbone . . . . .	46
2-7	Schéma de principe d'un TEM . . . . .	47
2-8	Réseau réciproque d'un plan de graphène . . . . .	48
2-9	Cliché de diffraction d'un nanotube . . . . .	50
2-10	Cliché de diffraction d'un tube multifeuillet . . . . .	51
2-11	Désordre dans les cordes . . . . .	52
2-12	Cliché de diffraction d'une corde . . . . .	53

2-13	Schéma du STEM et du spectromètre GATAN utilisé au cours des expériences présentées dans ce mémoire. Le système de détection post-scintillateur à été modifié pendant la durée de ce travail. . . . .	55
2-14	Spectre EELS acquis sur un tube multifeuillets de carbone . . . . .	58
2-15	Géométrie d'une expérience de perte d'énergie de volume dans un microscope électronique en transmission. La géométrie de diffusion est indiquée, ainsi que les valeurs typique des angles de diffusion. . . . .	60
2-16	Constante diélectrique dans les modèles de Lorentz . . . . .	61
2-17	Spectre-image acquis sur un tube multifeuillets de carbone . . . . .	65
3-1	Le plan de graphène . . . . .	67
3-2	Structure de bande du graphène . . . . .	70
3-3	Les trois types de monotubes de carbone. . . . .	71
3-4	Structure de bande des nanotubes de carbone . . . . .	72
3-5	fonction d'ondes de tube conducteurs et semi-conducteurs près d'un point $K$ . . . . .	81
3-6	Résistance en fonction de la température pour des monotubes de carbone individuels dans l'état normal . . . . .	90
3-7	Résistance en fonction de la tension et de la température du monofeuillet isolé Gt1 . . . . .	91
3-8	Résistance en fonction de la température pour des cordes dans l'état normal	94
3-9	Résistance en fonction de la tension et de la température de deux corde dans l'état normal . . . . .	95
4-1	Dépendance calculée à température nulle du produit $\epsilon R_N I_C$ en unité de $\Delta$ en fonction du rapport de l'énergie de Thouless par le gap supraconducteur. Le régime de jonction longue se situe dans la partie gauche du graphe, lorsque l'énergie de Thouless est plus faible que le gap. La ligne pointillée correspond à la formule de Kulik-Omel'yanchuk (jonctions courtes). Extrait de [1]. . . . .	102
4-2	Résistances en fonction de la température des échantillons M6, N3 et P7	104
4-3	Résistances de G3 en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués . . . . .	105
4-4	Anisotropie de la magnétorésistance de G3 . . . . .	106
4-5	Dépendance en température des résistances des échantillons Au1, Gt1 et Gt4 . . . . .	108
4-6	Magnétorésistance de Gt1 et Au1 . . . . .	109
4-7	Mesure de transport non-linéaire d'une jonction supraconducteur-Monoparoi-supraconducteur . . . . .	110

4-8	Résistance différentielle de jonctions supraconducteur-Monoparoi-supraconducteur en fonction du champ . . . . .	111
4-9	Courant critique d'une jonction S-M-S en fonction de la température et du champ . . . . .	112
4-10	Résistance différentielle d'une jonction S-C-S à différents champs magnétiques	114
4-11	Résistance différentielle d'une jonction S-C-S en fonction de la température	115
4-12	Courant critique en fonction de la température de jonctions S-C-S . . . . .	115
4-13	Courant critique en fonction du champ magnétique de jonctions S-C-S . . . . .	116
4-14	Résistance en fonction de la température pour les cordes Pt1,Pt2 et Pt3 montées sur contacts normaux . . . . .	121
4-15	Résistance en fonction de la température pour les cordes Pt4 et Pt5 montées sur contacts normaux . . . . .	122
4-16	Résistance différentielle des échantillons Pt1 et Pt2 pour différents champs magnétiques appliqués. . . . .	124
4-17	Résistance différentielle pour les échantillons Pt4 et Pt5 pour différents champs appliqués . . . . .	125
4-18	Non-linéarité de la résistance différentielle de Pt2 . . . . .	126
4-19	Présence de sauts de phase activés thermiquement . . . . .	131
4-20	Anisotropie de la magnétorésistance d'une corde supraconductrice . . . . .	133
5-1	Relation de dispersion des excitations plasmons et Quasiélectrons-quasitrous dans un métal . . . . .	142
5-2	Constante diélectrique dans les modèles de Lorentz . . . . .	145
5-3	Relations de dispersion des modes électromagnétiques dans un milieu . . . . .	148
5-4	Régions d'existence des modes de surfaces d'une lame isotrope . . . . .	151
5-5	Modes symétriques et antisymétriques d'une lame mince . . . . .	153
5-6	Résolutions en moment cinétique d'une expérience EELS . . . . .	155
5-7	Modes radiaux et tangentiels d'une sphère creuse . . . . .	156
5-8	Comparaison entre différents types d'expériences de mesure de réponse électromagnétiques . . . . .	158
5-9	Anisotropie locale . . . . .	160
5-10	Schéma de principe d'une expérience de champ proche à l'aide d'un faisceau d'électron focalisé de haute énergie. . . . .	161
6-1	Micrographie haute résolution d'un nanotube de carbone multifeuillets et d'un ensemble d'hyperfullérènes. . . . .	168
6-2	Tenseur diélectrique du graphite. . . . .	169
6-3	Tenseur diélectrique du Nitrure de Bore Hexagonal. . . . .	169
6-4	Spectre-ligne au travers d'un tube multifeuillet de carbone . . . . .	171

6-5	Sélection de spectres extraits d'un spectre-ligne sur un tube et une sphère	172
6-6	Profils d'intensité des modes diélectriques d'un tube de carbone multifeuillet	174
6-7	Spectres EELS extraits d'un spectre-ligne sur un tube de nitrure de Bore	175
6-8	Simulation des spectres de pertes d'énergie pour un oignon de 150 Å de rayon pour différents paramètres d'impact.	178
6-9	Simulation d'un spectre de pertes de surface pour un oignon de carbone	180
6-10	Position des différents modes de surface d'un oignons de 150 Å de rayon en fonction du paramètre d'impact.	180
6-11	Poids relatifs des premiers termes multipolaires pour un oignon en fonction du paramètre d'impact	182
6-12	Comparaison d'un spectre de perte d'énergie expérimental et théorique pour un tube de nitrure de Bore	185
6-13	Micrographie haute résolution d'un tube de $WS_2$	187
6-14	Spectres-lignes acquis perpendiculairement à un tube de $WS_2$	188
6-15	Spectres de pertes d'énergie expérimentaux pour deux tubes en incidence rasante.	188
6-16	Constantes diélectriques du $WS_2$	190
6-17	Comparaison des spectres de perte d'énergie expérimentaux et théoriques pour des tubes de $WS_2$	191
6-18	Spectres simulés pour un nanotube à paroi fine et un tube à paroi épaisse dans le modèle du continuum	192
6-19	Comparaison des géométries tubulaires et planes dans le cas anisotrope où un électron passe à une distance $b$ du plan. Le tenseur diélectrique local du tube est aligné avec le tenseur diélectrique global au point où l'électron est au plus près du tube.	194
6-20	Partie imaginaire de la fonction de réponse diélectrique d'une lame plane anisotrope en fonction du paramètre de couplage $Kd$ et de l'énergie.	200
6-21	Phase relative des ondes de surface de chaque côté d'un plan anisotrope	201
6-22	Phase relative des ondes de surface de chaque côté d'un plan anisotrope de $WS_2$	203
6-23	Partie imaginaire de la fonction de réponse diélectrique d'une lame de $WS_2$ pour plusieurs valeurs du paramètre $Kd$	204
6-24	Comparaison de spectres simulés pour des sphères de $WS_2$ de même rayon externe ( $R=20$ nm) mais de rayons internes différents.	204
6-25	Comparaison d'un spectre expérimental en incidence rasante sur un tube de $WS_2$ à paroi fine, simulé dans le modèle sphérique et comparé aux constantes diélectriques du $WS_2$ hexagonal.	206

6-26	Couplage des modes électromagnétiques de surface dans des tubes de carbone . . . . .	208
6-27	Dispersion théorique des modes de surface dans des nanotubes de carbone	210
6-28	Mise en évidence expérimental du rôle de $r/R$ dans le couplage. . . . .	212
A-1	La réflexion d'Andreev. Les spectres locaux de quasiparticules sont représentés dans les parties normale (gauche) et supraconductrice (droite). Un électron arrivant de la partie gauche (métal normal) est réfléchi en trou. Dans la partie supraconductrice, la solution est évanescente. . . . .	221
A-2	Niveaux d'énergies des états liés d'Andreev . . . . .	224
B-1	Géométrie d'une expérience de spectroscopie de pertes d'énergies pour un tube creux anisotrope . . . . .	227

# Chapitre 1

## Introduction

### 1.1 Les nanotubes: des systèmes unidimensionnels modèles

Les nanotubes sont des objets nanométriques cylindriques de compositions variables : carbone [2], nitrure de bore (BN) [3], disulfure de tungstène ( $WS_2$ ) [4], entre autres. De tels objets peuvent être considérés comme créés à partir d'une bande tracée dans un plan d'un composé lamellaire (graphite, nitrure de bore hexagonal, disulfure de tungstène pour les nanotubes précédemment cités) que l'on aurait repliée pour former un tube de rayon de l'ordre du nanomètre et de longueur de l'ordre du micromètre (voir figure 1-1). De tels tubes se trouvent sous la forme de tubes monofeuillet, multifeuillet (un emboîtement de 2 à une trentaine de tubes) ou de faisceau de monofeuillets comportant de 2 à 1000 tubes. Chaque feuillet peut être composé d'un plan monoatomique (cas du carbone et du BN) ou de plusieurs plans (cas du  $WS_2$ ). Comme nous le verrons, leur faible dimension et leur géométrie leur confèrent des propriétés électroniques à basse énergie ( $< 1 \text{ meV}$ ) et haute énergie (de 1 à 50  $eV$ ) remarquables.

En quoi les propriétés de nanotubes *uniques* diffèrent-elles de celles de systèmes macroscopiques ou d'ensemble de nanoparticules en nombre macroscopique? Quels concepts macroscopiques sont encore valides pour des systèmes nanométriques, et comment sont modifiés les autres? Si des différences existent, il est donc nécessaire de s'intéresser à des nanotubes *isolés*. Comment mesurer les propriétés de systèmes nanométriques, et avoir expérimentalement accès dans le même temps à leur caractéristiques structurales? Les expériences décrites dans la suite de ce manuscrit ont toutes été menées sur des systèmes nanométriques -nanotubes monofeuillets, multifeuillets et cordes- *isolés*. De plus, les nanotubes mesurés, que ce soit au cours d'expériences de transport à basse température ou de spectroscopie de pertes d'énergie électroniques (EELS) étaient *caractérisés* structurellement

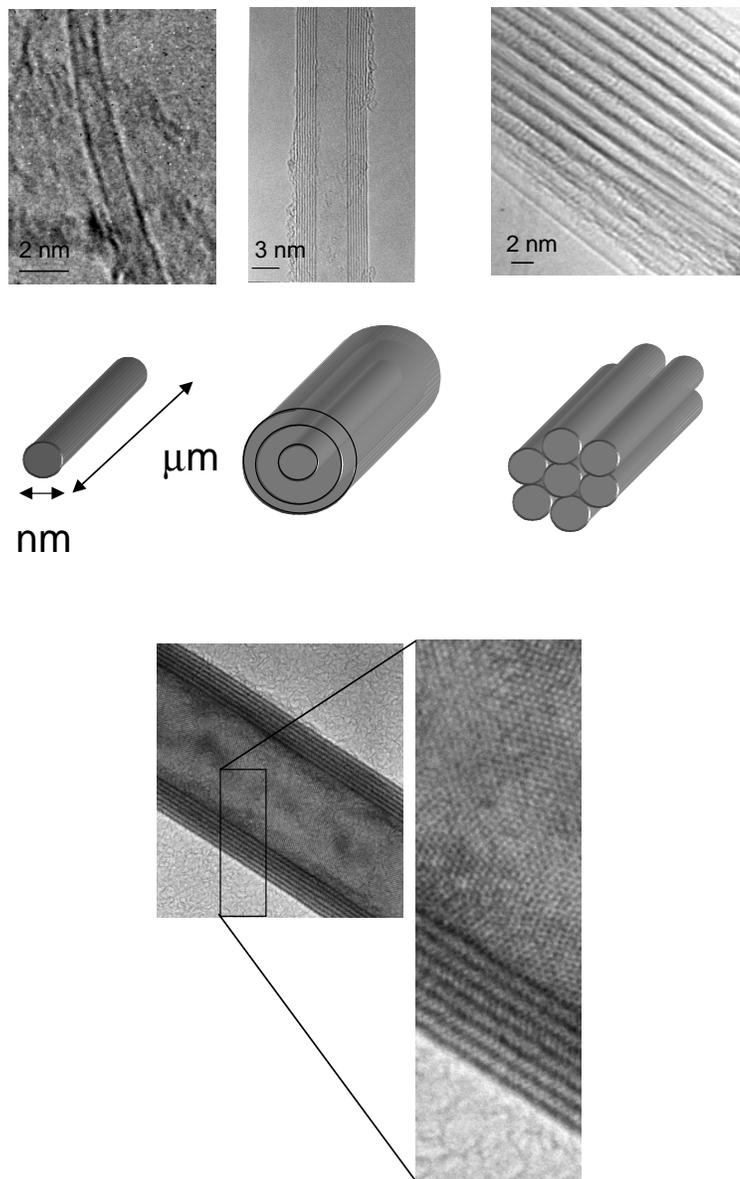


FIG. 1-1 – Les nanotubes. Panneau haut. Images hautes-résolution acquises en microscopie électronique en transmission des différents types nanotubes de carbone. De gauche à droite: un nanotube de carbone monofeuillet, multifeuillet et une corde de nanotube. Panneau bas. Image haute résolution d'un nanotube multifeuillet de  $WS_2$ . Le réseau hexagonal du  $WS_2$  apparaît clairement, ainsi que les feuillets du tube.

par microscopie électronique en transmission. Ces deux avantages -isolation et caractérisation structurale- ont permis de relier systématiquement l'information déduite du transport ou de l'EELS sur une nanoparticule à la structure de la même nanoparticule.

Les nanotubes de carbone forment l'un des rares exemples de conducteurs unidimensionnels. Or, un tel système a de fortes chances d'être isolant. En effet, à une dimension, le moindre désordre conduit un système électronique à la localisation, même en l'absence d'interactions [5]. De plus, il est théoriquement instable vis-à-vis des interactions coulombiennes [6, 7], ce qui le conduit également à un état isolant.

Dans ce contexte, peut-on tester l'existence d'un état conducteur à basse température? Que devient alors la cohérence de phase? Pour tenter de répondre à ces questions, nous avons voulu mesurer la résistance à basse température (de 50 mK à 4 K) de jonctions métal/nanotube/métal. Mais comment effectuer une mesure de transport sur un système de la taille d'un nanotube? Au début de ce travail de thèse, la manière de réaliser des contacts métaux/nanotubes ne permettaient pas d'obtenir de jonctions ohmiques à basse température. Nous avons donc utilisé des jonctions conçues par A. Yu Kazumov [8] qui permettaient d'obtenir des contacts ohmiques à basse température.

Dans le cas où le métal est supraconducteur, nous avons mis en évidence l'existence d'un supercourant traversant la jonction, que le nanotube soit un monofeuillet, multi-feuillet ou un faisceau de monofeuillets. Dans le cas où le métal est normal, et le nanotube un faisceau de monofeuillets, nous avons mis en évidence l'existence de supraconductivité. Ces résultats montrent qu'un transport métallique et cohérent est possible dans les nanotubes de carbone à basse température. C'est ce qui est décrit dans la partie 1.2

D'autre part, la mesure et l'interprétation de la réponse diélectrique d'un nanotube à haute énergie (de 1 eV à 50 eV) est *a priori* très différentes de celle d'un système macroscopique. En effet, la faible dimension des nanotubes laisse supposer que la réponse de la surface va être prépondérante. De plus, l'anisotropie locale de la réponse électromagnétique et le couplage entre les modes électromagnétiques des surfaces internes et externes vont probablement jouer un rôle important. Enfin, l'adéquation des concepts des théories électromagnétiques macroscopiques à des objets qui se réduisent à un feuillet monoatomique est sujet à caution.

Des mesures sur des échantillons de nanotubes en quantités macroscopiques peuvent être effectuées [9]. Cependant, dans ce cas, ce sont des propriétés moyennées sur l'ensemble des nanotubes de l'échantillon qui sont obtenues. Plusieurs équipes [10, 11, 12] se sont intéressées à la réponse électromagnétique de nanotubes unique, mesurée par EELS dans un microscope électronique en transmission à l'aide d'un faisceau délocalisé sur l'ensemble du tube. Cependant, dans de telles expériences, la réponse d'une nanoparticule *localement* anisotrope est moyennée, conduisant à des résultats difficilement interprétables. Une expérience de champ proche optique souffrirait du même défaut.

Pour s'affranchir de ces effets de moyenne, nous avons mené des expériences de spectroscopie des pertes d'énergies électroniques (EELS) résolues spatialement dans un STEM (microscope électronique à balayage en transmission) sur des nanotubes uniques monofeuillet ou multifeuillets de carbone, de nitrure de bore et de disulfure de tungstène. L'étude de nanotubes multifeuillets de carbone et de nitrure de bore nous a permis de valider le modèle du continuum diélectrique, dans lequel la réponse d'un tube est localement celle du matériau lamellaire à partir duquel il est formé. Nous avons alors mesuré cette même réponse sur des multifeuillets de  $WS_2$ , dont la géométrie nous a permis de mettre en évidence l'existence de couplage entre les modes électromagnétiques des surfaces internes et externes des tubes. Nous avons ainsi enfin pu comprendre dans un modèle classique la réponse d'un tube de carbone monofeuillet. C'est ce qui est décrit dans le partie 1.3.

La suite de cette introduction a pour but de présenter un bref survol de l'ensemble des résultats de la présente thèse.

## **1.2 Supraconductivité induite et intrinsèque de nanotubes de carbone**

### **1.2.1 Conduction et cohérence de phase dans un nanotube de carbone**

La structure de bande des nanotubes de carbone dépend fortement de la façon dont le feuillet de graphène (un plan de graphite) est enroulé (hélécité). Pour certaines hélicités, ces nanotubes sont conducteurs tandis que pour d'autres, ils sont isolants. Si l'on néglige l'effet de courbure, on peut en effet considérer que la structure de bande d'un nanotube se déduit de celle d'un plan de graphène. Un nanotube de rayon et d'hélécité donnée est alors entièrement déterminé par un couple d'entiers  $(n,m)$ . Le graphène, qui est un semi-métal, possède une structure de bande particulière. Le gap s'annule en un nombre fini de points, donnant naissance à une "surface" de Fermi réduite à 6 points (figure 1-2). En repliant la feuille de graphène pour former un tube, on impose des conditions aux limites à la fonction d'onde électronique. Le vecteur d'onde transverse à l'axe du tube est alors quantifié. Les vecteurs d'onde autorisés forment alors une famille de droites parallèles dans l'espace réciproque, chacune de ces droites correspondant à une valeur discrète du vecteur d'onde transverse. Si une ou plusieurs de ces droites rencontrent un des six points du demi-remplissage -ce qui dépend de l'orientation relative de ces vecteurs d'onde avec l'axe du tube-, le tube sera conducteur. En fait, seul un type d'hélécité donne un tube conducteur. De tels tubes ne présentent que deux points au niveau de Fermi

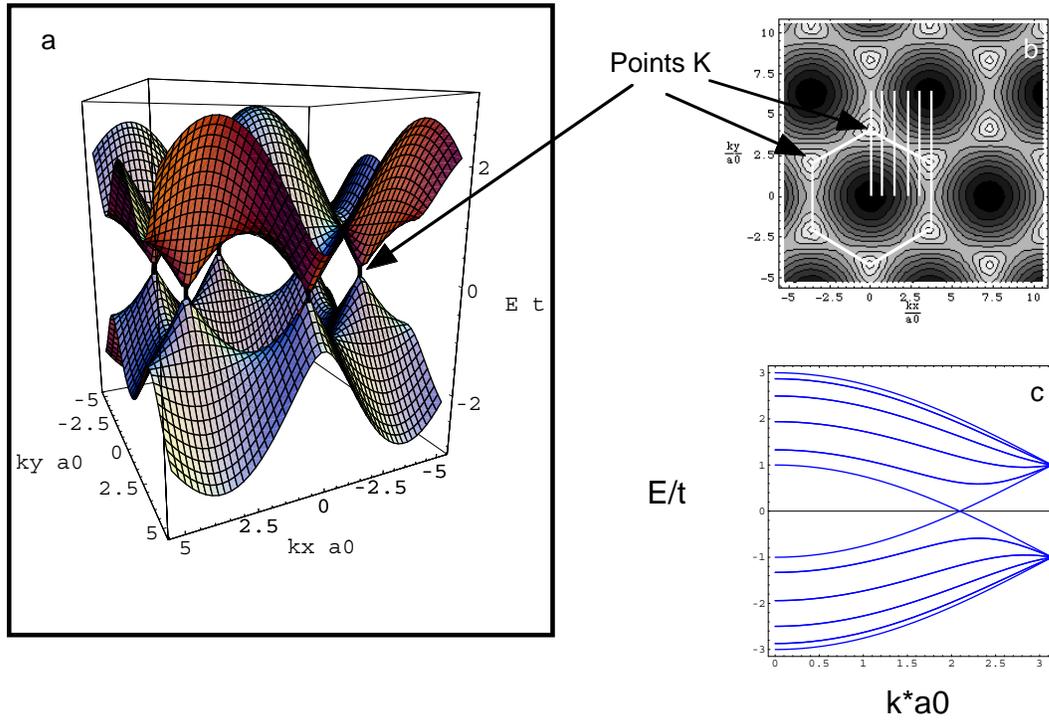


FIG. 1-2 – Structure de bande d'un nanotube conducteur. a. Structure de bande du graphène. La bande d'énergie interdite s'annule en 6 points, appelés points K. b. En première approximation, la structure de bande d'un nanotube est déduite de celle du graphène en sélectionnant des lignes de vecteurs d'onde autorisées. Dans cet exemple, une ligne passe par un point K: le nanotube est conducteur. c. Structure de bande d'un nanotube conducteur.

(voir figure 1-2). Un tube conducteur est donc unidimensionnel (il ne possède que deux canaux de conduction).

La description usuelle d'un liquide électronique en présence d'interactions coulombiennes est, à trois dimensions, celle du liquide de Fermi [13]. Dans une telle description les interactions sont très fortement écrantées, et les propriétés du liquide sont déduites de celles d'un gaz de quasiparticules aux caractéristiques très semblables à celles des électrons. A une dimension, une telle description se révèle fautive [6, 7]. Une interaction répulsive entre électrons, aussi faible soit-elle, induit des corrélations très fortes. Les excitations élémentaires d'un fluide électronique unidimensionnel sont alors des ondes de densité de charge et de spin plutôt que des excitations électron-trou. En conséquence, la densité d'états locale présente une anomalie en loi de puissance au niveau de Fermi et s'annule pour des interactions répulsives. Ceci conduit à une résistance tunnel divergeant en loi de puissance à basse température. Si au contraire il existe des interactions attractives,

on peut s'attendre à des fluctuations supraconductrices, mais sans transition à température finie (car la création de défauts est toujours thermodynamiquement plus favorable que l'établissement d'un état ordonné à température non-nulle). Les considérations précédentes ont motivé l'exploration du transport électronique à très basse température dans un nanotube de carbone. Peut-on observer un état cohérent et conducteur? Peut-on mettre en évidence des interactions attractives?

Dans la plupart des expériences, les mesures de transport effectuées à ce jour sur des nanotubes individuels correspondent à un régime de transport tunnel. La physique à basse température est alors dominée par le blocage de Coulomb [14] qui apparaît à des températures de l'ordre de 10 K [15]. Cependant, la conductance augmente en loi de puissance entre la température ambiante et 10 K [16]. Ceci tend à prouver l'existence d'un état non-liquide de Fermi qui s'extrapole vers un état isolant à température nulle.

Les mesures de transport qui seront exposées dans cette thèse ont été effectuées sur des jonctions métal-tube-métal. Le tube, un monofeuillet, ou un faisceau de nanotubes de carbone, est suspendu entre deux contacts. Une image par microscopie électronique en transmission ainsi qu'une coupe schématisée d'un échantillon sont présentées sur la figure 1-3. L'intérêt des échantillons est triple. Tout d'abord, ils permettent la constitution de jonctions ohmiques. Ensuite, étant suspendus, les tubes ne sont pas affectés par la présence d'un substrat. Enfin, cette même propriété rend possible la caractérisation des tubes mesurés en transport par microscopie électronique *en transmission*, et donne ainsi accès à une information tant structurale (par Haute Résolution et/ou diffraction) que chimique (par spectroscopie de pertes d'énergie électroniques sur des seuils profonds, technique qui donne le même type d'information que l'absorption X, mais à l'échelle du nanomètre).

Nous verrons comment de telles jonctions nous ont permis d'observer dans des nanotubes un transport ohmique et cohérent.

### 1.2.2 Supraconductivité induite par effet de proximité dans des nanotubes de carbone

Lorsque l'on place un conducteur normal entre deux réservoirs supraconducteurs, un supercourant peut traverser la jonction ainsi constituée. Le mécanisme sous-jacent est la réflexion d'un électron de la partie normale en trou qui s'accompagne de la formation d'une paire de Cooper dans la partie supraconductrice. A température finie, la différence d'énergie entre l'électron et le trou s'échelonne de 0 à l'énergie d'agitation thermique. Lorsque les paires évoluent dans la partie normale, une différence de phase va s'établir entre l'électron et le trou. Cette différence de phase est différente pour chacune des paires. Il en résulte une diminution exponentielle du supercourant sur une longueur,

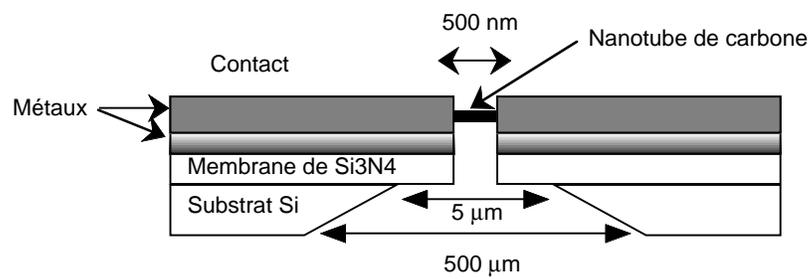
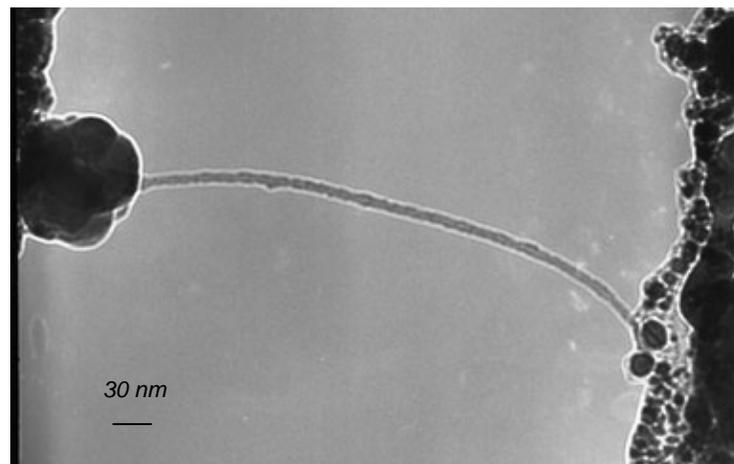


FIG. 1-3 – Echantillon typique utilisé au cours des expériences de transport. Panneau haut: Image haute résolution d'une corde constituée de quelques tubes, entre deux contacts. Panneau bas: Schéma de la coupe transverse d'un échantillon.

$L_T$ , appelée *longueur thermique*. De plus, tout autre processus qui modifie la phase de l'électron ou du trou (collision inélastique, retournement de spin sur une impureté magnétique) entre-temps va dégrader le supercourant, i. e. la longueur du conducteur normal doit être inférieure à la longueur de cohérence de phase  $L_\varphi$  pour observer un supercourant. L'étude de jonctions supraconducteur-nanotube-supraconducteur (S-NT-S) présente donc en principe l'intérêt de tester la cohérence de phase dans le conducteur moléculaire unidimensionnel qu'est le nanotube de carbone.

Nous présentons dans le présent résumé les résultats obtenus sur des jonctions Ta/Au-monofeuillet-Ta/Au. Plusieurs types de tubes (monofeuillets et cordes) et de contacts seront présentés en détail dans le corps du mémoire.

L'échantillon présenté à la figure 1-4 est constitué d'un tube monofeuillet en contact avec deux bicouches or-tantale. Sa résistance à l'état normal est de  $27\text{ k}\Omega$ , soit environ quatre fois la résistance minimale attendue pour un conducteur cohérent à deux canaux [17]. Comme indiqué sur la figure 1-4a, l'échantillon transite d'un état résistif à  $0.8\text{ K}$  vers un état de résistance nulle à  $0.3\text{ K}$  (la température de transition, définie au point d'inflexion de la courbe vaut  $T_C = 0.4\text{ K}$ ). Cet état est progressivement détruit par l'application d'un champ magnétique, et la résistance en fonction de la température ne change plus à partir d'un champ de l'ordre de  $H_C = 1.8T$ . La caractéristique tension-courant du même tube est présentée sur la figure 1-4b à  $50\text{ mK}$ . L'existence d'un supercourant est clairement mise en évidence. Le courant critique est de l'ordre de  $0.1\mu\text{A}$ . Notons que l'état ohmique n'est recouvert qu'à des courants de l'ordre de  $0.4\mu\text{A}$ . Ces résultats, corroborés par le fait que la longueur thermique est supérieure à la longueur du tube ( $L_T(1\text{ K}) \approx 10\text{ }\mu\text{m} > 0.3\text{ }\mu\text{m}$ ), prouve l'existence de supraconductivité par effet de proximité dans les nanotubes de carbone. Incidemment, ils indiquent que les tubes sont métalliques en dessous de  $1\text{ K}$ . De plus, ces résultats montrent que la longueur de cohérence de phase est, à ces températures, au moins égale à la longueur du tube.

Cependant, l'analyse des résultats précédents se révèle surprenante. Le courant critique mesuré est près de 10 fois supérieur à celui prédit par la théorie des jonctions S-N-S - d'ailleurs, le courant critique en fonction de la température ne suit nullement une loi classique. De plus, si la température de transition de la jonction est proche de celle des contacts (mesurée indépendamment), le champ critique de la jonction est supérieur à celui des contacts. Nous avons donc mesuré des jonctions Normal-faisceau-Normal, pour essayer de caractériser l'état des tubes à basse température.

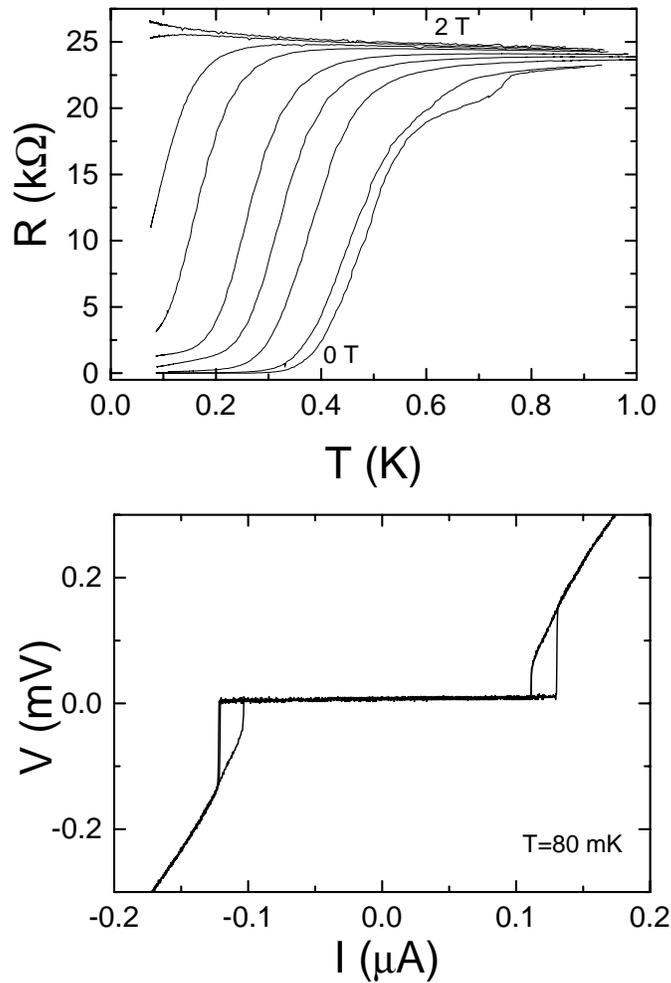


FIG. 1-4 – supraconductivité par effet de proximité dans un nanotube de carbone unique. a) Résistance en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués perpendiculairement au tube dans le plan des contacts. De bas en haut: 0 T, 0.1 T, 0.3 T, 0.5 T, 0.7 T, 1 T, 1.2 T, 1.5 T et 2 T. b) Caractéristique  $V(I)$  du même échantillon

### 1.2.3 Supraconductivité intrinsèque dans les cordes de nanotubes de carbone

Les expériences menées sur des faisceaux constitués d'approximativement 400 tubes monofeuillets et contactés entre deux bicouches d'or-platine (non supraconducteurs) montrent l'existence d'une transition supraconductrice (plus ou moins complète aux températures expérimentalement accessibles) pour plusieurs échantillons, alors que d'autres ne présentent pas de transition. La comparaison de la longueur de cohérence supraconductrice (estimée d'après la théorie BCS) et de la longueur de la corde permet d'expliquer qualitativement les différents comportements.

La figure 1-5 présente les résultats pour trois de ces jonctions, nommées PT1, PT2 et PT3. Lorsque la température est abaissée de 1 K à 50 mK, en champ magnétique nul, trois comportements se présentent: PT3 voit sa résistance augmenter légèrement alors que les résistances de Pt1 et Pt2 diminuent fortement à partir respectivement de  $T_1^* = 140 \text{ mK}$  et  $T_2^* = 550 \text{ mK}$ . Alors que la baisse de résistance de Pt1 n'est que de 30 %, la résistance de Pt2 passe de  $9,8 \text{ k}\Omega$  à  $74 \Omega$ , valeur à laquelle elle sature. Lors de l'application d'un champ magnétique, les températures  $T_1^*$  et  $T_2$  (température de transition de l'échantillon Pt2, définie au point d'inflexion des courbes de résistance en fonction de la température) diminuent progressivement, jusqu'à disparition de la transition pour des champs magnétiques de l'ordre de 1T. Si ces données suggèrent l'existence de supraconductivité intrinsèque, qui est théoriquement impossible à température finie pour un système unidimensionnel, comment interpréter l'existence d'un tel état dans les faisceaux de nanotubes?

Plusieurs aspects sont à prendre en compte si l'on veut analyser la supraconductivité dans les faisceaux de nanotubes: la présence des contacts normaux macroscopiques, le couplage entre tubes au sein d'une corde - couplage qui peut rendre tridimensionnel un système de canaux parallèles-, le caractère unidimensionnel de chacun des tubes et enfin leur taille finie -tant en diamètre qu'en longueur-, comparée aux grandeurs mésoscopiques et supraconductrices pertinentes.

Ainsi que l'a montré Landauer [17], la résistance "deux fils" d'un fil métallique, même supraconducteur, placé entre deux réservoirs normaux, ne peut être nulle, car le nombre de canaux au sein du fil est bien moindre que celui des contacts. Dans le cas d'un tube monofeuillet, la résistance minimum est  $R_Q$ , où  $R_Q = h/(e^2)$  est le quantum de résistance pour un canal. En supposant qu'il y a N tubes en parallèle, la résistance résiduelle de l'échantillon Pt2 nous permet d'estimer le nombre de tubes conducteurs dans la corde, qui est d'environ N=90. Cette valeur est compatible avec celle estimée par observation TEM. Cependant, un tel nombre de tubes conducteurs implique une résistance dans l'état normal de l'ordre de  $130R_Q$  par tube. Or  $R_Q$  est la résistance

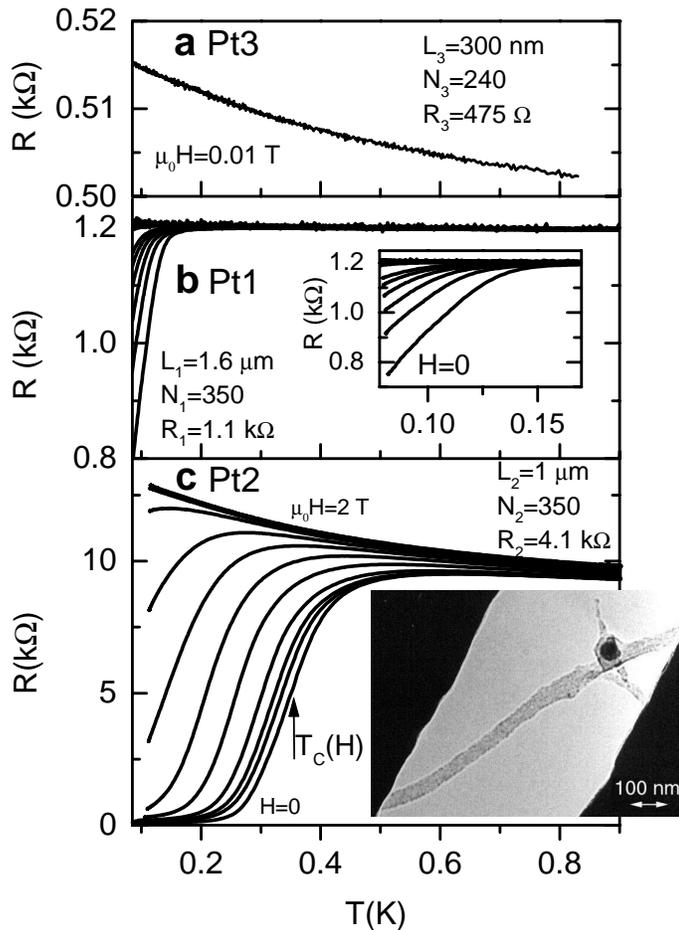


FIG. 1-5 – Résistance en fonction de la température pour différents champs magnétiques appliqués perpendiculairement à l'axe du tube et au plan des contacts. Les différentes caractéristiques des échantillons (longueur, nombre de tubes, résistance à température ambiante) sont présentés en insert de chaque échantillon a) Echantillon Pt3 (champ nul) b) Echantillon Pt1 pour les champs magnétiques 0 , 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1 T, de haut en bas. c) échantillon Pt2 pour les champs magnétiques 0 , 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.25, 1.5, 1.75, 2, et 2.5 T, de haut en bas. En insert est présenté une image haute-résolution de Pt2 comportant approximativement 300 monofeuillets.

maximale d'un système cohérent [18]. Au-delà de cette valeur, le système est isolant, car localisé. Il est donc nécessaire de supposer que les électrons sautent d'un tube à l'autre au sein du faisceau. Dans ce cas, la contrainte sur la valeur de la résistance ne tient plus, car le faisceau doit être considéré dans sa globalité (et la valeur de sa résistance est bien inférieure au quantum de résistance). Nous analysons donc Pt2 comme un conducteur diffusif anisotrope. Nous pouvons alors estimer, dans un modèle BCS, la longueur de corrélation supraconductrice,  $\xi_2 \approx 0.3\mu m$ , qui est environ dix fois supérieure au diamètre du faisceau. Le paramètre d'ordre supraconducteur est donc, a priori, unidimensionnel.

La résistance différentielle de Pt2 (figure 1-6) permet de corroborer cette interprétation. La résistance en fonction du courant est fortement non-linéaire, et minimale à courant nul. Elle ne présente pas de passage direct d'un état basse résistance à un état où la résistance normale serait recouverte, mais passe par une série de sauts en intensité avant de retrouver l'état normal. Dans le cas de Pt2, la variation de résistance du premier saut est de l'ordre de la résistance normale multipliée par la longueur de cohérence divisée par la longueur de l'échantillon, i. e, tout se passe comme si au premier saut il y avait nucléation d'une phase normale de longueur  $\xi_2$ . C'est ce qui est attendu pour un supraconducteur unidimensionnel où la phase supraconductrice peut varier discontinument de  $2\pi$  autour d'un défaut [19].

Si nous sommes en présence de supraconducteurs diffusifs unidimensionnels, nous pouvons estimer les longueurs de cohérence des échantillons Pt1 et Pt3. En effet, la comparaison de cette longueur à la longueur des faisceaux permet de comprendre pourquoi certains faisceaux transitent et d'autres non: tout comme la présence de contacts supraconducteurs induisait un supercourant dans les nanotubes (voir section 1.2.2), celle de contacts normaux peut inhiber le développement complet d'un état supraconducteur. On trouve en effet que le rapport  $\xi/L$  vaut pour les échantillons Pt1, Pt2, Pt3 respectivement:  $\xi_1/L_1 = 1/2$ ,  $\xi_2/L_2 = 1/3$ ,  $\xi_3/L_3 = 2$ , ce qui permet d'expliquer qualitativement pourquoi Pt2 transite complètement, pourquoi Pt1 transiterait à des températures non atteintes expérimentalement et Pt3 pas du tout.

L'origine microscopique de la supraconductivité est incertaine. D'une part, il pourrait s'agir d'une supraconductivité de volume, comme rencontrée dans le graphite intercalé (donc dopé) [20] ou les cristaux de fullérènes dopés [21, 22]. D'autre part, un nanotube unique constitue un système de deux canaux faiblement couplés. Une telle échelle peut présenter des fluctuations supraconductrices à basse température [23]. De plus, le couplage d'un liquide électronique unidimensionnel à des phonons de grandes longueurs d'onde peut favoriser l'apparition de fluctuations supraconductrices [24]. Alors, l'existence d'un couplage transverse (entre tubes du faisceau) pourrait stabiliser ces fluctuations.

Il nous reste à analyser dans quelle mesure ces résultats permettent une meilleure compréhension de la supraconductivité de proximité présentée au chapitre précédent.

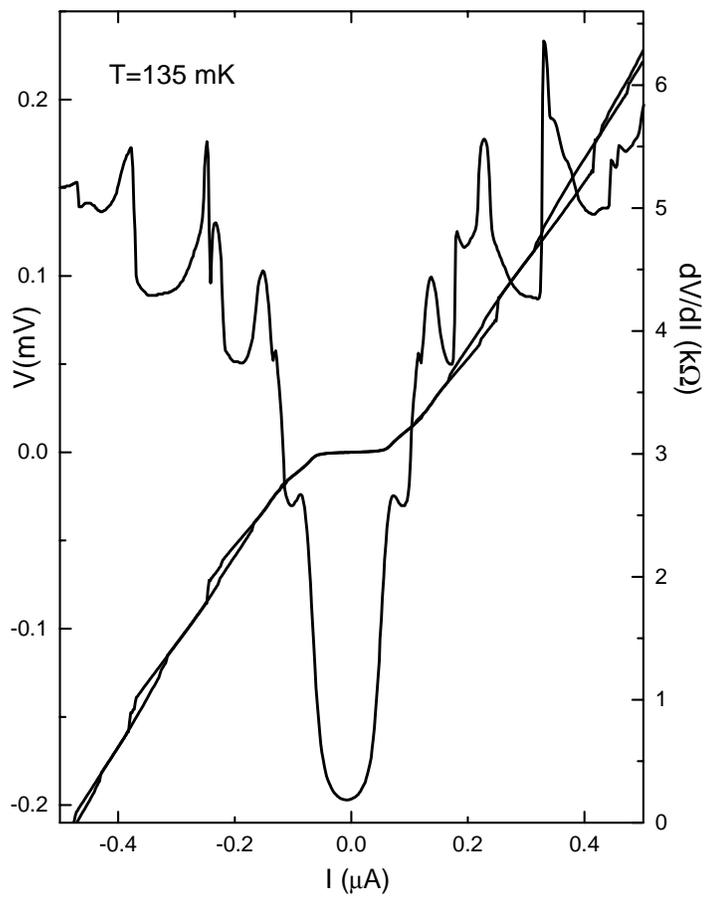


FIG. 1-6 – Tension en fonction du courant et résistance différentielle de Pt2.

## 1.3 Réponse diélectrique haute fréquence des nanotubes

### 1.3.1 Qu'est-ce que la réponse diélectrique d'un nanotube à haute énergie?

A basse température ( $< 1K$ ) et à basse énergie ( $< meV$ ), la réponse d'un nanotube dépend essentiellement des interactions et de la forme particulière de la structure de bande près du niveau de Fermi. De plus, la façon dont l'expérimentateur effectue sa mesure -dans notre cas sur des nanotubes uniques et en bon contact avec l'appareil de mesure- est essentielle. A température ambiante et à plus haute énergie (de 1eV à 50 eV), la réponse électromagnétique est dominée par la forme générale de la structure de bande, tandis que les interactions sont fortement écrantées. Cet écrantage donne lieu, dans un matériau volumique infini, à des excitations plasmons, en plus des excitations de type transition interbandes<sup>1</sup>. Lorsque le système devient spatialement limité, de telles excitations s'accompagnent d'excitations surfaciques appelées plasmons de surface. L'EELS dans un microscope permet de remonter à la réponse diélectrique [25] sur une large gamme spectrale d'un objet unique nanométrique, que l'on peut simultanément caractériser structurellement. Il est alors possible de discriminer entre excitations de surface et de volume. Les techniques optiques, de champ lointain comme de champ proche n'offrent pas ces avantages. La figure 1-8 montre un spectre de pertes d'énergie électronique (EELS) d'un tube de carbone mono-feuillet. Comment interpréter la réponse diélectrique d'un objet cylindrique constitué d'un feuillet mono-atomique?

Pour ce faire, il faut pouvoir discriminer entre différents effets. Quelle est l'influence de la *géométrie* de l'objet (planaire, sphérique, cylindrique)? La polarisation de la réponse d'un nanotube ne peut être définie que localement (car un nanotube possède deux axes principaux de polarisation qui sont définis en chaque point du tube, tout comme le tenseur diélectrique d'un matériau anisotrope,  $WS_2$ ,  $BN$  ou carbone est défini en tout point du solide). Quelle rôle joue donc l'*anisotropie locale* du tube (voir figure 1-7? Lorsqu'il est localement isotrope, un objet dont l'épaisseur est faible devant la longueur d'onde excitatrice présente deux modes d'excitations, résultant du couplage entre les plasmons de surface des deux surfaces (interne et externe) de la feuillet. L'un est symétrique, l'autre antisymétrique. Qu'en est-il pour un matériau anisotrope? Et quel sens donner à un tel couplage pour un système mono-feuillet?

Disposant d'un modèle diélectrique classique [26, 27, 28, 29] pour les structures

---

1. Notons qu'à ces énergies, le caractère métallique ou semi-conducteur du tube n'est pas pertinent pour définir ces modes.

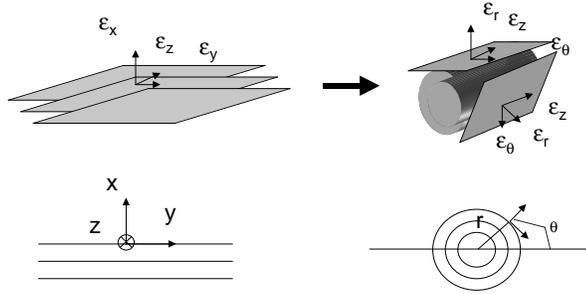


FIG. 1-7 – *Principe de l'anisotropie locale pour un nanotube. Alors que le tenseur diélectrique d'un matériau lamellaire plan est le même en tout point de l'espace (anisotropie globale), on peut considérer qu'un nanotube constitué d'un matériau lamellaire possède un tenseur diélectrique local diagonal dans la base  $(r, \theta, z)$ . Les axes principaux d'un tel tenseur varient donc continuellement le long de la circonférence du tube.*

localement anisotropes, nous avons d'abord cherché à le valider en étudiant des tubes multifeuillets de carbone et de BN. L'un des résultats est notamment que la réponse d'objets sphériques (hyperfullérènes) est quasiment identique à celle d'un tube. Nous avons alors étudié et analysé des tubes de  $WS_2$  qui présentent une géométrie plus adaptée à la mise en évidence d'effets de couplage entre les modes de surface. Tout comme dans le cas isotrope, il existe deux modes de symétries données. Plus encore, la symétrie de ces modes est directement reliée à l'anisotropie locale des objets. Nous avons également montré que les effets d'épaisseur prévalent sur ceux de courbure pour l'interprétation des spectres. La réflexion menée sur les deux précédents types d'échantillons s'est révélée importante pour finalement interpréter la réponse d'un nanotube de carbone monofeuillet, où seul un mode subsiste.

### 1.3.2 Réponse diélectrique de tubes multifeuillets de carbone

Nous résumons ici les résultats obtenus sur des tubes multifeuillets de carbone étudiés par spectroscopie de pertes d'énergie électroniques (EELS). Par souci de concision, les résultats obtenus sur des sphères de carbone et sur des tubes de Nitrure de Bore ne sont pas présentés dans ce résumé. Cependant, l'un des résultats de ce travail est précisément la faible importance de la symétrie (sphérique ou cylindrique) et du détail

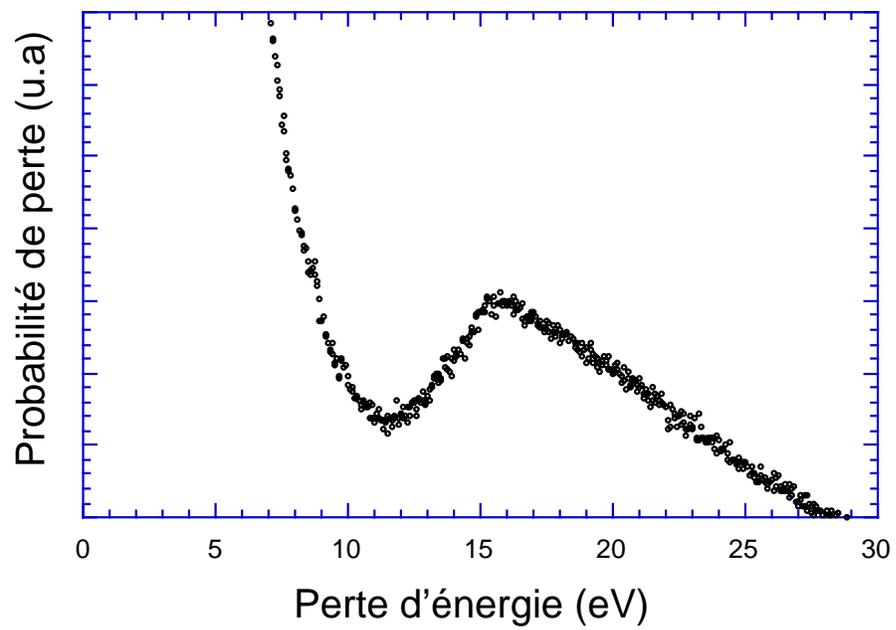


FIG. 1-8 – *Spectre de pertes d'énergie d'un tube carbone monofeuillet.*

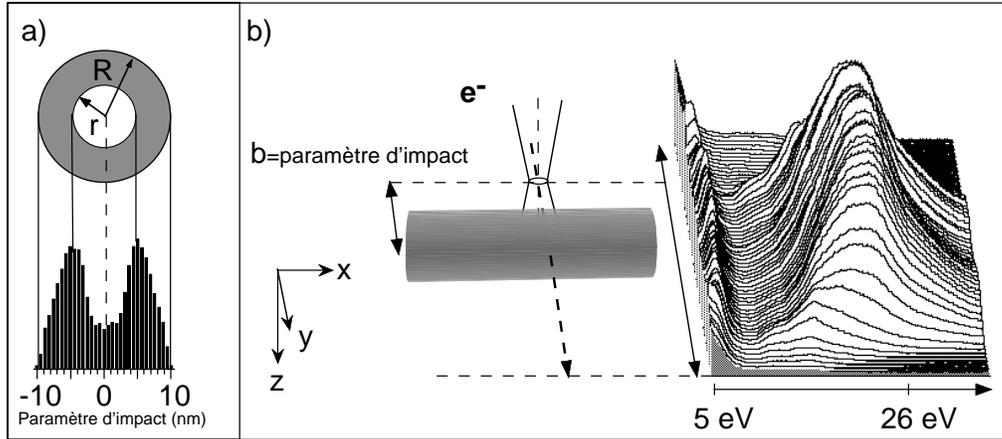


FIG. 1-9 – a) Définition du rayon interne et externe d'un tube multifeuillet. Le fond noir annulaire grand angle (HADF) permet de les mesurer avec précision. b) Spectre-ligne acquis perpendiculairement à un nanotube de 20 nm de diamètre, ainsi que la géométrie correspondante

de la structure de bande (loin du niveau de Fermi, les structures de bandes du graphite et du BN sont relativement similaires) sur la réponse de ces nanoobjets. Ceci permet d'utiliser des géométries sphériques pour simuler la réponse d'un tube. La figure 1-9 présente la géométrie de l'expérience. Dans un microscope électronique en transmission à balayage (STEM), formant une sonde électronique de diamètre gaussien de l'ordre de 5 Angstrom, on place une grille de carbone amorphe trouée supportant des nanotubes de carbone dispersés. Les tubes possèdent typiquement 20 à 30 feuillet. La sonde est balayée perpendiculairement au tube. La perte d'énergie des électrons-sonde est mesurée simultanément, ainsi que le fond noir annulaire grand angle, dont le signal, proportionnel au volume projeté sous la sonde, permet de remonter à la forme du tube. L'enregistrement d'une série de spectres, appelé spectre-ligne, permet d'établir une cartographie locale de la réponse diélectrique des nanotubes, le paramètre d'impact (distance de la sonde au centre du tube) étant défini à mieux que 2 Å. On remarque immédiatement sur la figure 1-9 que des modes d'excitations sont présents dans les spectres de pertes d'énergie même lorsque la sonde ne pénètre pas le tube.

La figure 1-10 montre une sélection de tels spectres. Cinq modes apparaissent clairement. Les deux modes de haute énergie sont uniquement présents lorsque la sonde pénètre le nanotube. Nous remarquons également que le mode à 17 eV se déplace de 1eV en fonction du paramètre d'impact, alors que le mode à 13 eV ne se déplace pas.

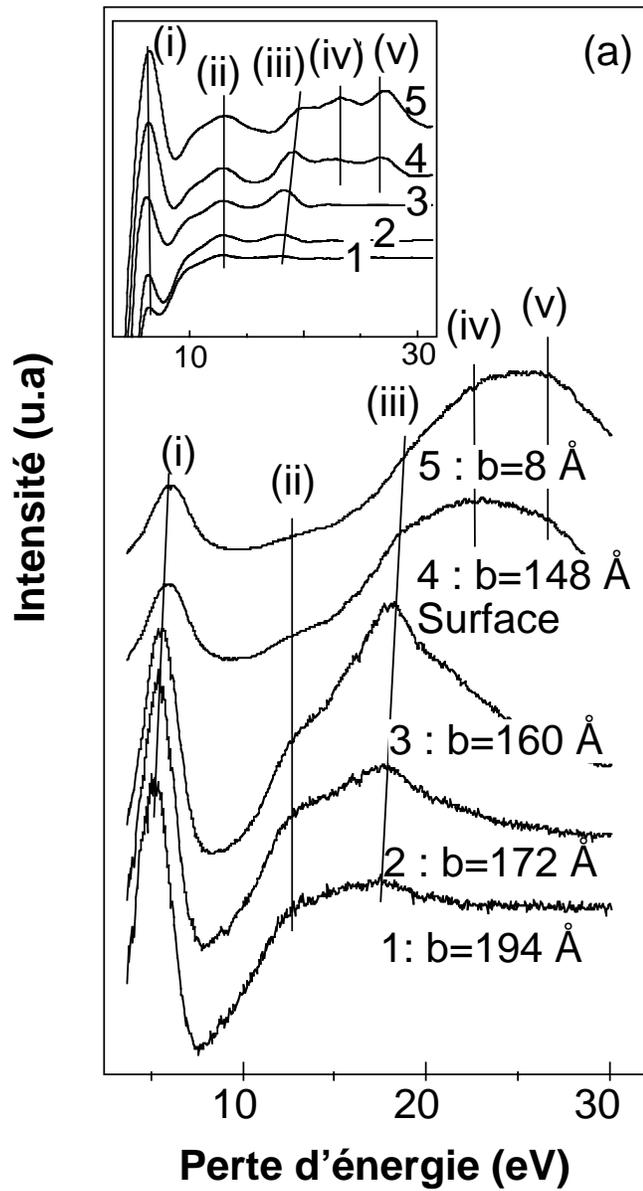


FIG. 1-10 – Sélection de spectre extrait d'un balayage perpendiculaire à un tube de rayon interne 11 nm, externe 20 nm. Les valeurs du paramètre d'impact sont indiquées. En insert: Les mêmes spectres représentés en mode seconde dérivée pour plus de clarté.

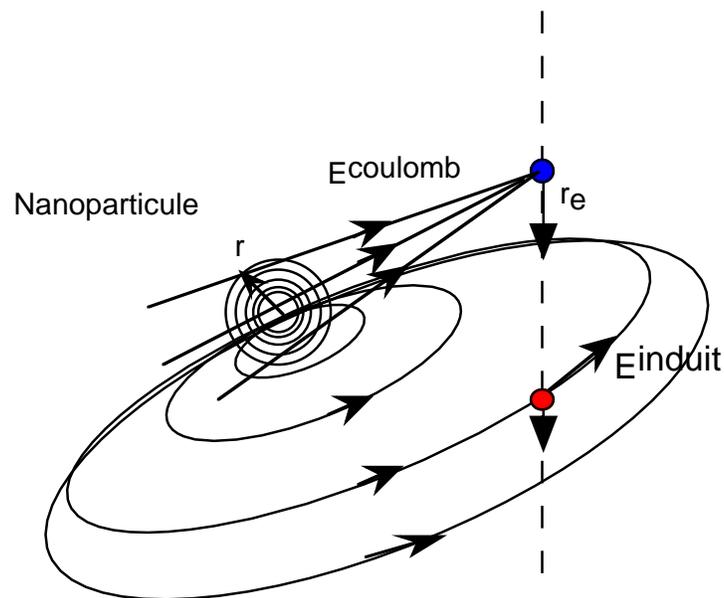


FIG. 1-11 – Perte d'énergie d'un électron rapide passant à proximité d'une nanoparticule.

Pour comprendre et interpréter ces spectres, nous avons utilisé le modèle diélectrique classique adapté aux structures anisotropes [28, 29]. Dans un tel modèle, l'interaction entre la sonde et la nanoparticule est modélisée comme suit (voir figure 1-11): le champ coulombien de l'électron sonde polarise le nanotube. Cette polarisation induit un champ qui agit sur l'électron sonde. Celui-ci perd alors de l'énergie.

Nous avons montré que la réponse d'un objet de symétrie cylindrique était quasiment identique à celle d'un objet sphérique de même épaisseur et rayon. La polarisabilité est alors analytiquement plus simple à calculer. Dans le cas d'une symétrie sphérique, la perte d'énergie est alors proportionnelle à la polarisabilité multipolaire multiplié par un facteur cinématique dépendant du paramètre d'impact. La polarisabilité est modélisée dans notre cas (modèle du continuum) à partir du tenseur anisotrope diélectrique du graphite de volume, dans l'hypothèse locale (le vecteur d'onde tend vers 0). Une des

hypothèses fortes du modèle du continuum est donc que la réponse diélectrique d'une nanoparticule est localement identique à celle du graphite. Cette modélisation a permis de relier simplement les différents modes de surface aux transitions dans la structure de bande du graphite, et de comprendre en termes simples leur évolution en fonction du paramètre d'impact. Les modes (iv) et (v) de la figure 1-10 sont les modes plasmons de volume associés aux transitions interbandes ( $\pi \rightarrow \sigma^*$ ,  $\sigma \rightarrow \pi^*$ ) et  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ; le mode (i) est associé aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et contient à la fois des contributions de volume et de surface, expérimentalement non discernables. Plus intéressants sont les deux modes (ii) et (iii). Nous avons montré qu'il s'agissait de modes de surface associés respectivement aux transitions  $\pi \rightarrow \sigma^*$  (et  $\pi^* \rightarrow \sigma$ ) et  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  respectivement. Nous avons également montré que ces modes étaient en fait une superposition de modes de moments cinétiques d'ordre différent. L'énergie des modes associés aux transitions  $\pi \rightarrow \sigma^*$  ne dépend pas du moment cinétique. En revanche, l'énergie de la résonance associée à la transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  peut varier de plus d'un eV entre la réponse dipolaire et celle d'ordre 5. Ceci explique le déplacement de l'énergie du mode (iii) en fonction du paramètre d'impact: lorsque l'électron sonde est loin de la particule, le champ vu par la particule est quasiment dipolaire, alors que lorsque la sonde est proche, le poids des composantes multipolaires d'ordre élevé du champ augmente. La résonance mesurée est donc déplacée de près d'un eV entre 10 nm et la surface de la nanoparticule.

Cette première étude nous a permis de valider le formalisme diélectrique et d'expliquer les différences entre les précédentes mesures effectuées sans l'aide d'une sonde locale sur les multifeuillets et répertoriées dans la littérature [10, 11, 12].

### 1.3.3 Couplage des plasmons de surface dans des nanoparticules anisotropes: le cas des tubes de $WS_2$

Le paramètre caractérisant le couplage entre les modes électromagnétiques des surfaces internes et externes d'une sphère creuse est, dans le modèle du continuum,  $(1-r/R)l$ .  $r$  et  $R$  sont les diamètres internes et externes de la sphère, et  $l$  le moment cinétique transféré. Cette estimation découle simplement de la comparaison entre le moment transféré et les dimensions typiques de l'objet considéré. Les tubes de  $WS_2$  possédant la propriété de présenter une grande variété de rayons interne/externe, nous avons sélectionné deux tubes dans deux limites opposées (voir figure 1-12).

Bien que très dissemblables expérimentalement, les deux spectres de pertes d'énergie (cf figure 1-12) sont reproduits assez fidèlement par le modèle du continuum diélectrique, laissant supposer que cette différence peut trouver une explication géométrique simple. Nous avons montré que dans le cas des tubes épais (quelques dizaines de parois de  $WS_2$ ), les contributions des excitations dans le plan et hors du plan ne peuvent être discriminées,

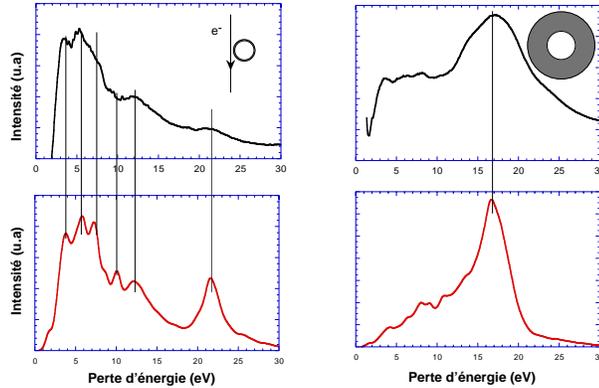


FIG. 1-12 – Spectres expérimentaux (panneau supérieur) et simulés (panneau inférieur) pour un tube de  $WS_2$  à paroi fine ( $r/R=0.81$ , gauche) et épais ( $r/R=0.5$ , droite). Les modes sont bien séparés dans le cas d'un tube à paroi fine.

alors que ces excitations sont clairement séparées en énergie dans le cas des tubes à paroi fine (trois feuillets). C'est ce dernier cas que nous allons maintenant examiner.

En prenant le modèle très simple d'une lame anisotrope, nous avons pu montrer que la perte d'énergie des tubes à paroi fine est directement proportionnelle à  $Im(-1/\epsilon_{\parallel} + \epsilon_{\perp})$ , où  $\epsilon_{\parallel}$  et  $\epsilon_{\perp}$  sont les composantes du tenseur diélectrique du  $WS_2$  telles que calculées ou mesurées pour un matériau volumique, respectivement parallèle et perpendiculaire à la direction d'anisotropie de celui-ci. Les domaines énergétiques des deux membres de l'expression ci-dessus sont totalement séparés (hautes et basses énergies respectivement, comme indiqué sur la figure 1-13). Nous avons donc interprété la différence entre spectres due au couplage électromagnétique entre surfaces, qui est expérimentalement visible dans un cas et non dans l'autre.

Les structures de basses énergies, associées aux transitions interbandes de la composante perpendiculaire du tenseur diélectrique, correspondent à des modes de surface antisymétriques, alors que le mode à haute énergie, associé au mode plasmon de la composante parallèle, est symétrique. On retrouve là les symétries "classiques" des modes de surface isotropes.

Nous avons montré que, dans le cas de parois fines, le couplage entre surfaces donne lieu à l'émergence de deux groupes de modes de symétrie bien définies et identifiables dans un modèle classique de continuum. Quelle est la validité d'un tel modèle dans le cas où le feuillet du tube est composé d'un plan monoatomique?

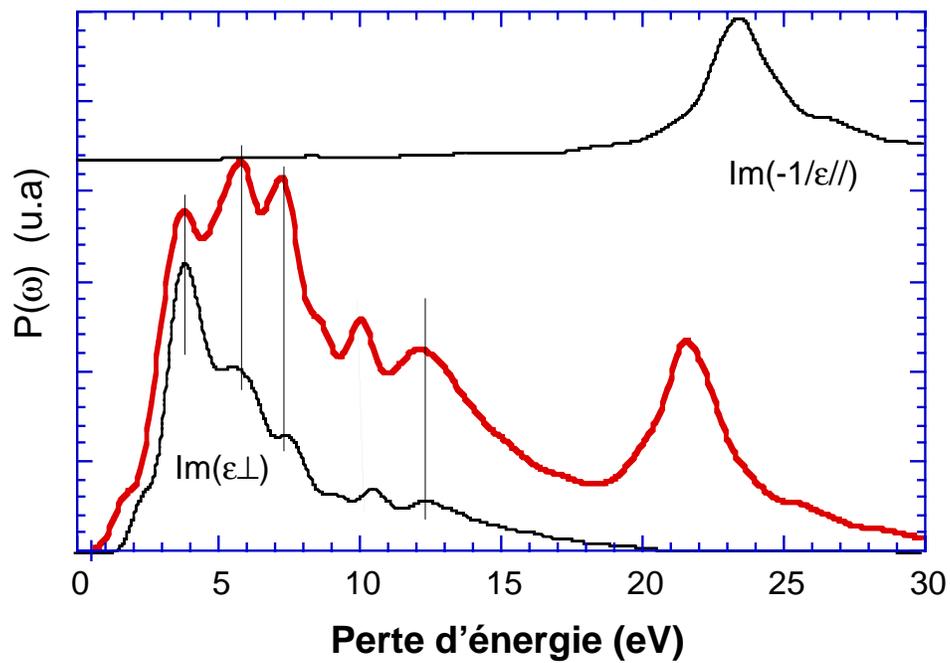


FIG. 1-13 – Simulation dans le modèle d'une sphère pour le tube fin et comparaison avec l'expression déduite du modèle de la lame anisotrope.

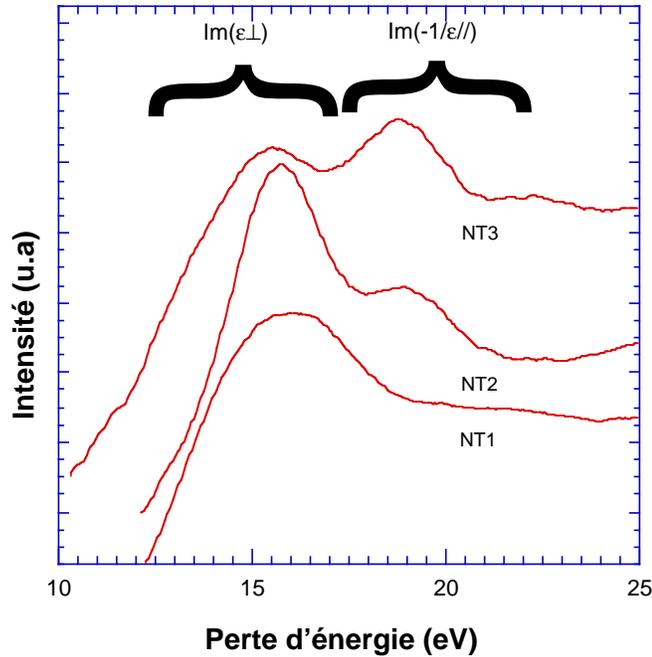


FIG. 1-14 – Spectre expérimentaux de perte d'énergie de nanotubes de carbone composé respectivement de 2 feuillets (NT2 et NT3) et un feuillet (NT1). Les spectres sont montrés en modes seconde dérivée pour plus de clarté.

### 1.3.4 Couplage des plasmons de surface: la limite de la couche monoatomique

Forts des résultats précédents, nous avons pu analyser les résultats d'expériences menées sur des tubes de carbone de 2 et 1 feuillets. Comme indiqué sur la figure 1-14, il est possible de décomposer les spectres d'énergies des nanotubes de carbone à paroi fine en deux parties, l'une de basse énergie associée aux transitions interbandes de la composante perpendiculaire du tenseur diélectrique du graphite, l'autre au plasmon de la composante parallèle. Cette décomposition reste valable pour un tube constitué d'un unique plan atomique. Lorsque l'épaisseur de la paroi diminue, le poids du mode de haute énergie diminue pour s'annuler dans le cas du monofeuillet (voir figure 1-14). Cette disparition du mode parallèle, parfaitement modélisé par le modèle du continuum, peut s'interpréter comme le fait que le mode de haute énergie correspond à une polarisation de volume (quoique excitée depuis le vide) du nanotube qui doit disparaître quand le volume disparaît.

Il est étonnant que le modèle diélectrique reste valide pour un tel objet. En effet

l'épaisseur d'un tube de carbone est réduite à une monocouche atomique, ce qui est bien loin de constituer un continuum.

## 1.4 Organisation du présent manuscrit

Le chapitre 2 présente les différentes techniques expérimentales exploitées au cours de la thèse.

Les chapitres 3 et 4 concernent les expériences de transport à basse température. Le chapitre 3 introduit les notions et les problématiques des conducteurs unidimensionnels appliquées aux nanotubes. Des expériences pour des températures supérieures à 4 K sont également présentées. Le chapitre 4 décrit les expériences de supraconductivité induite et intrinsèque sur des nanotubes de carbone.

Les deux chapitres suivants concernent quant à eux la réponse diélectrique de nanotubes. Dans le chapitre 5 nous nous intéressons plus particulièrement à la description théorique des modes d'excitations de surface et aux techniques expérimentales de spectroscopie de pertes d'énergie électronique permettant leur mise en évidence. Enfin, le chapitre 6 présente les résultats obtenus sur des nanotubes de carbone,  $WS_2$  et nitrure de bore, ainsi que leur interprétation dans le cadre du modèle du continuum diélectrique.

## Chapitre 2

# Techniques expérimentales

Ce chapitre a pour but de décrire les techniques expérimentales utilisées lors des expériences décrites dans ce mémoire. La première section décrit les jonctions Métal-Nanotube-Métal (M-NT-M) étudiées lors des mesures de transport présentées aux chapitres 3 et 4. Les conditions expérimentales dans lesquelles ces expériences ont été menées sont également présentées. Un des intérêts de ces jonctions est qu'elles peuvent être caractérisées par microscopie électronique. La seconde section décrit les microscopies et spectroscopie électroniques utilisées au cours du travail de thèse. Nous nous attacherons pour chacune de ces techniques à en montrer l'application sur les échantillons mesurés en transport. Un court résumé des informations accessibles par microscopie électronique sur ces échantillons sera donné à la fin de cette section. Enfin, la dernière section présente l'utilisation combinée de la microscopie et de la spectroscopie électronique pour l'investigation de la réponse diélectrique haute-fréquence de nanoparticule. C'est ce mode, appelé "spectre-ligne", qui a été utilisé lors des expériences présentées aux chapitres 5 et 6.

## 2.1 Fabrication de jonctions Métal-Nanotube-Métal et mesure de transport à basse température

### 2.1.1 Jonction Métal-Nanotube-Métal

Mesurer la résistance d'un nanotube de carbone isolé est très délicat. La très faible taille de ces objets rend difficile à la fois leur manipulation et leur connection à un environnement de mesure.

Les techniques couramment employées pour mesurer la résistance de nanotubes isolés consistent à disperser des nanotubes sur un substrat isolant sur lequel ont été au préalable

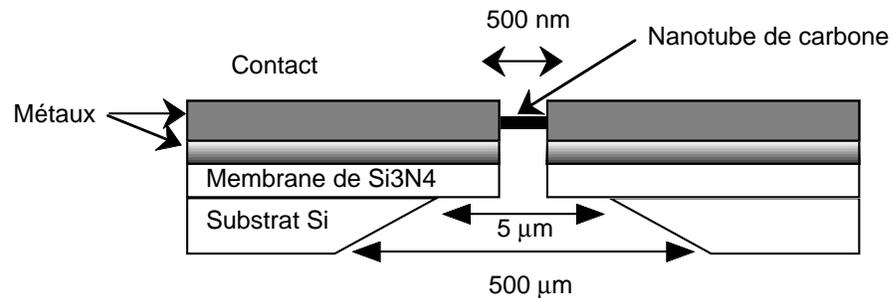


FIG. 2-1 – Coupe schématique d'une jonction Métal-Nanotube-Métal

lithographiés des contacts<sup>1</sup> (voir par exemple [15]). Au commencement de ce travail, de telles techniques ne permettaient pas d'obtenir de contacts ohmiques (voir chapitre 3) à basse température, même si ce problème semble depuis peu résolu [30]. La caractérisation de ces jonctions se fait en général par microscopie à force atomique, qui ne permet de remonter qu'à leur diamètre approximatif<sup>2</sup>.

C'est pour cela que les jonctions fabriquées par A. Yu. Kasumov [8] ont été utilisées dans ce travail. Elles permettent de réaliser des jonctions (M-NT-M) ohmiques et dont le nanotube (un monofeuillet *isolé*, une corde *isolée* ou un multifeuillet de carbone *isolé*) est observable et caractérisable par microscopie électronique en transmission. En effet, les nanotubes ne reposent sur aucun substrat, et un faisceau d'électrons rapides peut alors aisément les traverser. La qualité des informations tant structurales que chimiques dépasse largement celle qui est accessible par AFM. Une coupe schématique d'une telle jonction est présentée sur la figure 2-1.

1. A l'inverse, les contacts peuvent être lithographiés *a posteriori*. Voir par exemple [16].

2. Des jonctions ohmiques peuvent être obtenues en faisant croître des tubes par CVD (Chemical Vapor Deposition) à partir de plots catalytiques. Ces plots jouent ensuite le rôle de contacts pour des expériences de transport. Cette technique ne permet pas à l'heure actuelle d'isoler un tube ou une corde unique. De plus, la caractérisation doit encore se faire à l'AFM.

## 2.1.2 Fabrication de jonction Métal-Nanotube-Métal

La fabrication d'une telle jonction se fait en deux temps: préparation des contacts, et dépôt des nanotubes.

### Préparation des contacts

Sur une gaufrette de silicium (75 mm de diamètres et 0,7 mm d'épaisseur) sont déposées des lignes de résine formant un réseau de carrés de 3 mm sur 3 mm. Au centre de chaque carré est déposé un rectangle de résine de 1 mm sur 0,5 mm. La séparation entre rectangles est elle-même recouverte de résine (voir figure 2-2a)). Une couche de  $Si_3N_4$  de 100 nm est alors déposée par évaporation sur la gaufrette. La résine est ensuite ôtée à l'aide d'un solvant organique. La gaufrette résultante est donc recouverte entièrement par une membrane de  $Si_3N_4$ , excepté aux endroits où se trouvait la résine. La gaufrette est alors plongée dans un bain de potasse, qui va attaquer préférentiellement le silicium. L'attaque de la partie non protégée par le  $Si_3N_4$  est anisotrope. La potasse creuse un coin à l'emplacement de chaque rectangle (voir figure 2-2c) et d)). L'attaque est arrêtée lorsqu'une fente de environ 2 ou 3  $\mu m$  se forme de l'autre côté (la fente est encore recouverte de  $Si_3N_4$ ). Dans le même temps, les différents carrés vont être détachés.

Un ensemble de pastilles d'environ 3 mm de diamètre, recouvertes de  $Si_3N_4$  et creusées sont alors disponibles (figure 2-2c) et d)). Une fente de 0,5 à 2  $\mu m$  est alors percée à l'aide d'un faisceau d'ions focalisés au travers de la membrane de  $Si_3N_4$ . Sur les pastilles sont alors déposées successivement deux métaux<sup>3</sup>. Le résultat est présenté sur la figure 2-2 f). C'est sur ces échantillons que vont être montés les nanotubes.

### Soudure des nanotubes

Pour créer une jonction ohmique, on va littéralement "souder" le nanotube aux contacts métalliques. La figure 2-3 schématise le principe de l'expérience. Une membrane de carbone amorphe épaisse de quelques nanomètres, supportant un ensemble de nanotubes est placée sur une pastille. Un pulse laser est alors appliqué au niveau de la fente. Le laser est un laser à azote ou eximère de longueur d'onde 0,3 $\mu m$  focalisé sur quelques  $\mu m^2$ . Le pulse a une durée d'environ  $10^{-8}$  s, et une intensité de  $10^7$   $W.cm^{-2}$ . Le pulse va à la fois déchirer la membrane de carbone amorphe en provoquant la chute de nanotubes sur la fente, et fondre localement les contacts. Si le ou les nanotubes sont placés perpendiculairement à la fente, il (s) peut (peuvent) se trouver soudé(s) aux contacts. Une image haute-résolution d'un tube soudé à ses deux extrémités est présentée figure

---

3. Le métal déposé le premier est en général un matériau réfractaire. Ceci évite que le contact ne fonde complètement sous le faisceau laser.

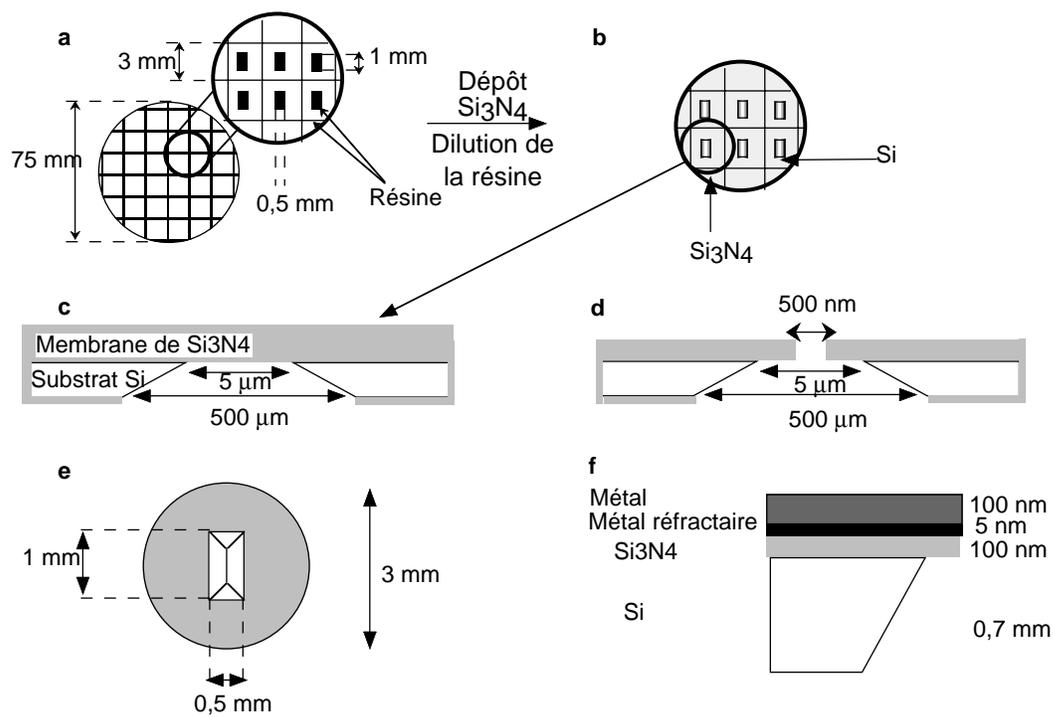


FIG. 2-2 – Préparation des échantillons avant dépôt de nanotubes. a) Vue d'ensemble de la gaufrette de silicium avec résine déposée et b) après dépôt de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  et retrait de la résine. c) Coupe transverse d'une pastille après attaque par la potasse d) et après utilisation du FIB pour former la fente. e) Même élément, vue arrière. f) Coupe d'un échantillon après dépôt des métaux.

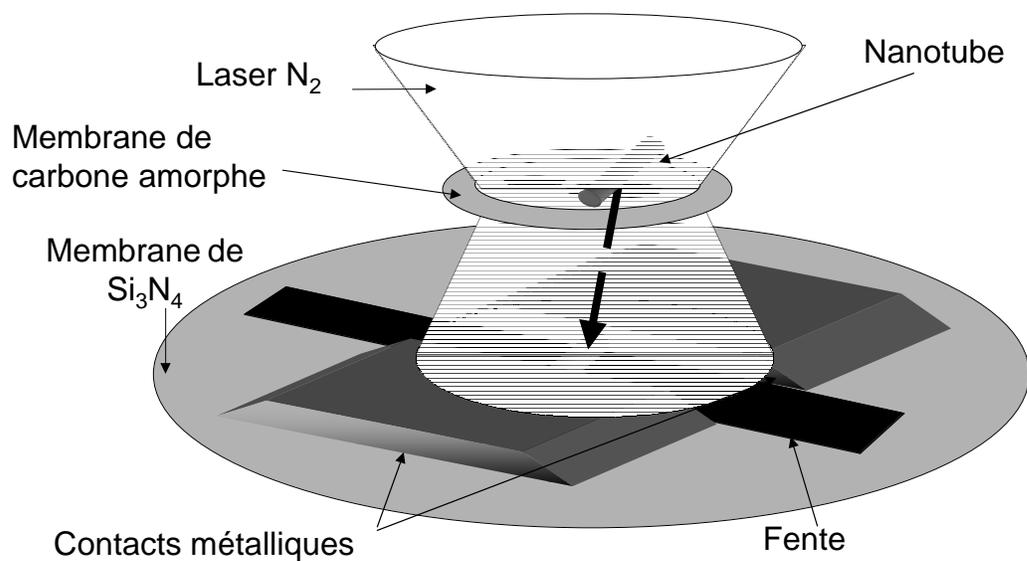


FIG. 2-3 – Dépôt des nanotubes. Initialement, des nanotubes sont déposés sur une membrane de carbone amorphe, elle-même posée sur une pastille préparée comme décrit à la figure 2-2. Un pulse laser focalisé va dans un même temps déchirer la membrane et fondre les contacts. On peut ainsi former une jonction métal-nanotube-métal. Si plusieurs jonctions sont formées en même temps, on peut aisément détruire les nanotubes surnuméraires à l'aide d'un faisceau électronique focalisé, dans un TEM. Les échelles ne sont pas respectées.

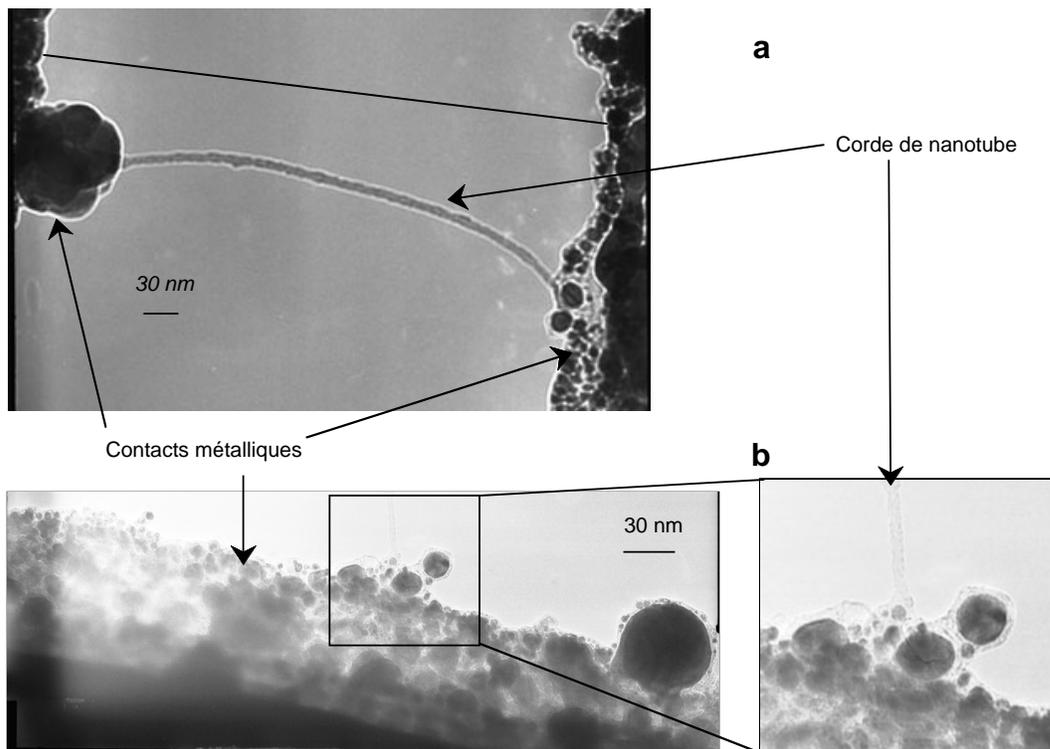


FIG. 2-4 – a) Image haute résolution d'une jonction M-NT-M. b) Image de microscopie en transmission d'un contact après soudure d'un nanotube. On remarque la grande inhomogénéité du métal près du nanotube.

2-4. Une image d'un des contacts montre l'effet du pulse laser sur le contact (figure 2-4). La surface du métal est très irrégulière, et des zones de très faibles épaisseurs (plus claires) peuvent se former à l'interface entre le nanotube et le métal.

Par construction, les mesures de résistance que nous pouvons effectuer sur les nanotubes sont donc des mesures "2 fils".

### 2.1.3 Mesure de transport

#### Sélection des jonctions

La résistance de la jonction est mesurée à température ambiante. Toutes les jonctions de résistance trop élevée (typiquement supérieure à la vingtaine de  $k\Omega$ ) ne sont pas utilisées par la suite<sup>4</sup>.

4. Il s'agit d'un critère empirique. Les jonctions dont la résistance est supérieure à une vingtaine de  $k\Omega$  pour une corde et 30 ou 40  $k\Omega$  pour des nanotubes individuels à température ambiante deviennent en général isolantes à basse température.

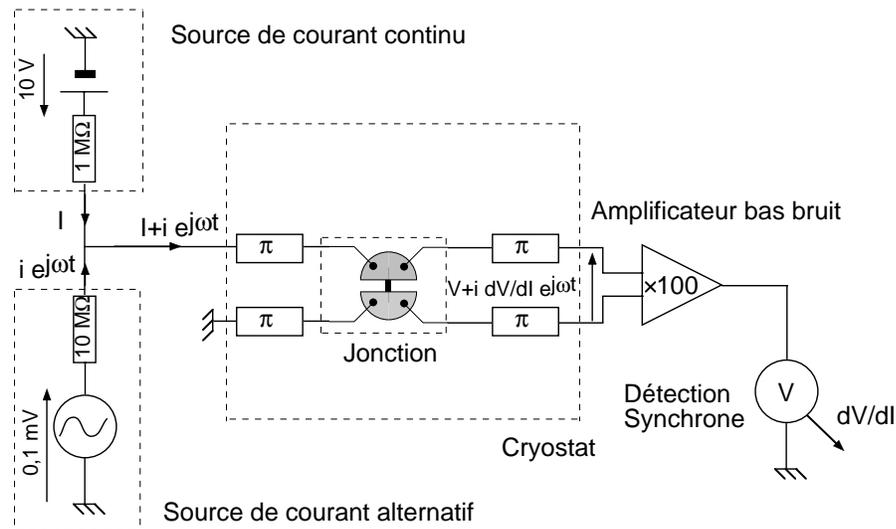


FIG. 2-5 – Mesure de la résistance différentielle d'une jonction M-NT-M. Les valeurs des résistances et des tensions dans les sources de courant sont données à titre indicatif. L'intensité du courant alternatif est typiquement de 0,1 à 1 nA, alors que l'intensité du courant continu varie de 0 à 10  $\mu$ A. Les "filtres en  $\pi$ " possèdent typiquement une fréquence de coupure de 1 MHz à 50  $\Omega$ , et servent à minimiser le bruit haute fréquence à l'intérieur du cryostat.

Les jonctions sélectionnées sont alors analysées au microscope électronique en transmission (voir plus loin dans cette partie pour plus de détails) pour déterminer leur nature (monofeuillet, corde...). Eventuellement, elles seront analysées plus en détail à nouveau après mesure à basse température.

Il se peut qu'après soudure, plusieurs cordes ou monofeuillets joignent les deux lèvres de la fente. Le but étant de former des jonctions contenant soit des tubes monofeuillets *isolés*, soit des cordes *isolées*, il est donc nécessaire d'éliminer les cordes ou monofeuillets surnuméraires. Lors de l'analyse dans le microscope électronique, il est possible, en focalisant la sonde, de couper les tubes indésirables.

Nous pouvons procéder alors aux expériences de transport à basse température.

## Techniques de mesure

**Mesure de la résistance différentielle** Le schéma d'une mesure de résistance est présenté sur la figure 2-5. Un courant de faible intensité (typiquement de 0.1 à 1 nA),

imposé par une source de courant alternatif (fréquence de l'ordre de 30 Hz) traverse la jonction par deux fils d'amenées, dont l'un est relié à la terre. La tension aux bornes de la jonction est détectée *via* deux autres fils d'amenées à l'aide d'une détection synchrone (SRS). Un courant continu peut être ajouté au courant alternatif.

La détection synchrone permet de remonter à la résistance différentielle, dépendant ou non du courant continu. En effet, si  $V$ ,  $I$ ,  $\delta i \cos(\omega t)$  sont respectivement la tension aux bornes de la jonction, le courant continu et le courant alternatif, et que  $i \ll I$ , alors

$$V(I + \delta i \cos(\omega t)) \approx V(I) + \delta i \cos(\omega t) \frac{dV}{dI}(I) \quad (2.1)$$

Le signal détecté en phase ( $\delta i \cos(\omega t) \frac{dV}{dI}(I)$ ) nous permet donc de déterminer la résistance différentielle en fonction du courant. Notons que nous mesurons ainsi au mieux la résistance "4-fils" de la *jonction*. Celle-ci nous permet de remonter à la résistance 2-fils du nanotube, plus la résistance carrée des contacts métalliques.

Les contacts métalliques sont très fragiles. De plus, la pastille de Silicium possède une fente et se clive facilement. Il est donc hors de question de souder directement un fil sur les contacts métalliques de la jonction. Nous avons donc utilisé de petits ressorts reliés aux fils d'amenées pour effectuer une faible pression sur les contacts. Cependant, il arrive qu'à basse température ces ressorts endommagent le métal des jonctions, ou ne forment plus un bon contact avec eux. C'est pourquoi certaines expériences présentées dans ce mémoire ont été menées dans une géométrie 3 ou 2 fils.

## Dispositif de refroidissement et champ magnétique

La jonction est placée sur le point le plus froid d'un réfrigérateur à dilution [31], placé dans un cryostat contenant de l' $He^4$  liquide et isolé thermiquement par une enceinte vide. Le réfrigérateur à dilution utilisé pendant ce travail permettait d'obtenir des températures de l'ordre de 50 mK<sup>5</sup>. Un thermomètre (résistance d'oxyde de ruthénium) et un chauffage (résistance de cuivre) sont placés à proximité de l'échantillon mesuré. Notons que le thermomètre n'est bien calibré que pour des températures inférieures à 4 K.

Enfin, un champ magnétique parallèle à la canne de dilution peut être appliqué à l'échantillon à l'aide d'une bobine supraconductrice placée au sein du cryostat. La direction du champ par rapport à la jonction est fixée au cours d'une expérience, mais peut être éventuellement modifiée entre deux expériences. La bobine peut fournir deux gammes de champs magnétiques. Une première gamme permet d'appliquer de forts champs magnétiques (jusqu'à 45000 G) avec une précision d'environ 10G. La seconde

---

5. Les mesures de résistances de l'échantillon Pt4 (partie 4) ont été effectuées à l'aide d'un réfrigérateur permettant de descendre à 14 mK.

permet l'application de faibles champs magnétiques (jusqu'à 2000 G) avec une précision de l'ordre du centième de Gauss.

## 2.2 Microscopie: image, diffraction et EELS

### 2.2.1 Principe d'un microscope électronique en transmission

Il existe deux grands types de microscopes électroniques en transmission. Les microscopes "conventionnels" (TEM ou Transmission Electron Microscope) et à balayage (STEM, pour Scanning TEM<sup>6</sup>) utilisent tous deux un faisceau d'électrons rapides (typiquement 100 à 400 keV) pour former l'image d'un échantillon mince (moins de 500 nm) par transmission. La différence entre ces deux types d'approche concerne la formation de l'image. Dans un TEM, l'image est formée à l'aide d'un faisceau d'électrons rapides parallèle et fixe. Dans un STEM, une sonde focalisée est balayée sur l'échantillon.

### 2.2.2 Conditions expérimentales d'étude de nanotubes de carbone sous un faisceau d'électrons rapides

Les nanotubes de carbone, et en particulier les nanotubes maintenus entre deux contacts peuvent être très sensibles aux dégâts d'irradiation. Il faut donc travailler à des tensions d'accélération inférieures à 100 keV (la tension de "knock-out", c'est-à-dire l'énergie minimale pour qu'un électron arrache un atome d'un réseau graphitique est estimée à 120 keV [32]). Pour une telle tension d'accélération, une sonde parallèle ne provoquera pas de dégâts visibles, même pour un tube monofeuillet après une heure d'exposition. En revanche, même pour une tension d'accélération inférieure à la tension de Knock-Out, la convergence de la sonde augmente le courant dans la sonde de façon dramatique. Par exemple, au-dessus d'une seconde, un tube monofeuillet est irrémédiablement endommagé dans le STEM VG avec un angle de convergence de 7.5 mrd. C'est d'ailleurs en focalisant la sonde qu'il est facile de supprimer d'éventuels tubes indésirables.

---

6. Attention à ne pas confondre le STEM avec le SEM. Ce dernier utilise des électrons plus lents (de l'ordre de 10 keV). En conséquence, il sert à l'étude des surfaces (les électrons ne sont pas assez énergétiques pour traverser une lame mince), et sa résolution spatiale est moins bonne.

### 2.2.3 Microscope électronique en transmission conventionnel

#### Images Haute-Résolution et Diffraction électronique

**Imagerie haute-résolution** La figure 2-7 décrit le schéma de principe d'un microscope électronique en transmission conventionnel. La formation de l'image est un processus cohérent. Une onde plane électronique est envoyée sur un échantillon mince. L'échantillon diffracte l'onde incidente, sous forme d'ondes planes associées à une fréquence spatiale donnée. Pour un échantillon idéalement mince dans un microscope sans aberrations, la phase de l'onde transmise et des ondes diffractées est constante pour toute fréquence spatiale. L'image obtenue dans le plan image (voir 2-7) ne possède donc pas de contraste! Ce sont les aberrations sphériques de la lentilles qui, en déphasant les ondes de fréquences spatiales différentes vont permettre l'obtention d'une image.

Une image haute-résolution (HR) est donc reliée au potentiel des atomes diffuseurs qui constituent l'objet analysé. Dans un cristal par exemple, ce ne sont *pas* les atomes que l'on image, mais les franges associées à la diffraction par les plans atomiques. La résolution spatiale est alors donnée par la plus petite distance interfrange mesurable. La résolution du microscope électronique conventionnel utilisé durant ce travail<sup>7</sup> est de 2 Å.

**Image haute-résolution sur des nanotubes de carbone** Avec une telle résolution, les franges associées au réseau nid d'abeille d'un nanotube monofeuillet sont en limite de résolution<sup>8</sup>. On peut en revanche remonter à un certain nombre de propriétés des tubes. Nous illustrons quelques-unes de ces propriétés à l'aide des nanotubes sur lesquels nous avons effectué des mesures de transport:

- Le diamètre d'un tube monofeuillet (typiquement de l'ordre de 12 Å) peut être déterminé (en principe à mieux que 0.1 Å).
- Le nombre de feuillets d'un tube multifeuillets. En effet, les franges associées aux plans concentriques qui forment un tube multifeuillets sont espacées de 3,4 Å.
- Le nombre approximatif de tubes monofeuillets constituant une corde (voir figure 2-6). Dans ce cas, nous considérons que la corde est cylindrique. Le nombre N de

---

7. Le TEM utilisé au cours de ce travail était un Akashi Topcon EM-002B, équipé d'un filament chauffé  $LaB_6$ .

8. Théoriquement, ces franges peuvent être imagées, puisqu'elles correspondent à une interfrange de 2,46 Å. Elles le sont d'ailleurs pour des nanotubes multifeuillets constitués épais. Cependant, comme dans le cas de la diffraction sur un tube monofeuillet, c'est essentiellement un problème de rapport signal sur bruit qui nous empêche d'observer ces franges.

tubes au sein d'une corde de rayon  $R$  constituée de tubes dont les centres sont espacés de  $t \approx 1,4nm$  [33] est donné approximativement par  $N = (2R/t)^2$ .

- La cristallinité d'une corde ou d'un tube monofeuillet (voir figure 2-6).
- La présence d'impuretés métalliques se trouvant éventuellement sur une corde ou un tube multifeuillets (voir figure 2-6).

**Diffraction dans un TEM** On comprend qu'il est également possible d'obtenir un cliché de diffraction dans un TEM. En effet, le cliché de diffraction se situe dans le plan focal de la lentille objectif. Concrètement, on obtient un cliché de diffraction en sélectionnant une zone d'intérêt dans le plan image à l'aide d'un diaphragme. Puis, on modifie la focale de la lentille projectrice (voir 2-7) pour obtenir non plus l'image mais le cliché de diffraction dans le plan photo. Sur l'Akashi, le diaphragme le plus petit disponible permet de sélectionner une zone de 500 nm de diamètre. Il est donc possible d'obtenir un cliché de diffraction sur les tubes des jonctions M-NT-M dont la fente est plus large que 500 nm. Avant de présenter les résultats obtenus sur des nanotubes de carbone, décrivons les caractéristiques principales d'un cliché de diffraction dans un TEM<sup>9</sup>. Pour pouvoir grossièrement analyser un cliché de diffraction d'un nanotube de carbone, commençons par décrire la diffraction par un cristal infiniment mince (cas proche d'une expérience de diffraction en TEM) d'une onde plane électronique. Comme il nous sera utile par la suite, nous prendrons pour exemple la diffraction par un plan de graphène. Le réseau réciproque du réseau nid d'abeille est un réseau triangulaire. Comme une feuille de graphène est infiniment mince, le réseau réciproque n'est pas formé de points, comme ce serait le cas pour un cristal tri-dimensionnel. Le réseau est formé de bâtonnets placés aux noeuds du réseau réciproque bidimensionnel du graphène, et infiniment longs dans la direction perpendiculaire (voir figure 2-8). Dans un microscope électronique, la sphère d'Ewald est plate, car la longueur d'onde typique de l'onde électronique incidente ( $10^{-2}\text{Å}$ ) est toujours beaucoup plus petite que n'importe quelle distance interatomique. On construit le cliché de diffraction d'un cristal mince en considérant l'intersection de la sphère d'Ewald et des "bâtonnets" du réseau réciproque. En conséquence, le cliché de diffraction est constitué de points placés aux noeuds du réseau réciproque. (figure 2-8)

**Cliché de diffraction d'un nanotube** Nous avons vu que l'imagerie haute résolution ne permet pas d'observer le réseau du plan de graphène constituant un tube monofeuillet.

---

9. Tout comme pour l'imagerie haute-résolution, nous simplifions à l'extrême. Le lecteur intéressé pourra lire la référence [34]

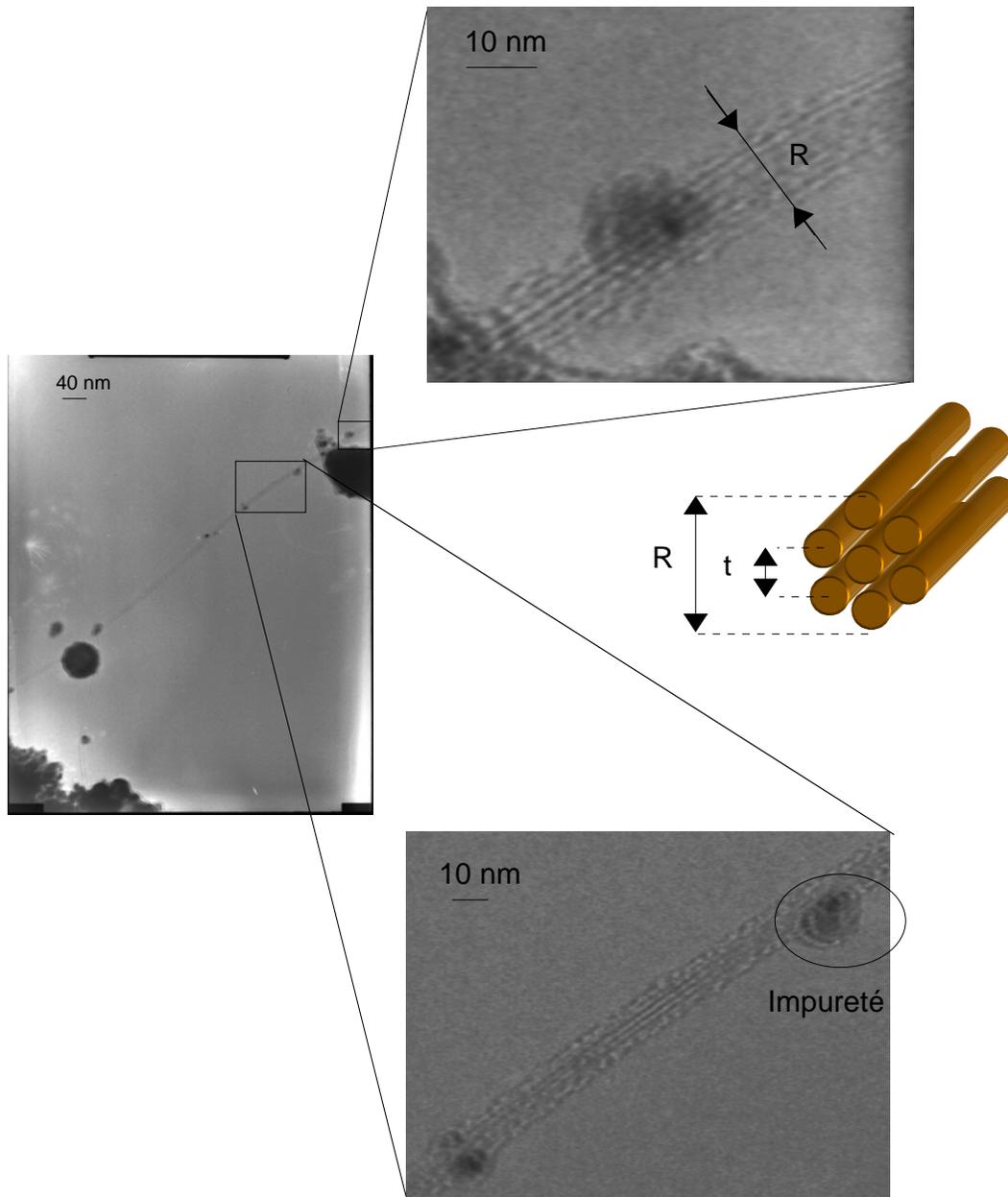


FIG. 2-6 – a) Image Haute-Résolution d'une corde de nanotube de carbone. Les franges associées au réseau de tubes monofeuillets peuvent être observées sur les parties de la corde au focus. La présence d'impuretés métalliques est également bien visible. b) Détermination du nombre de tubes constituant une corde.

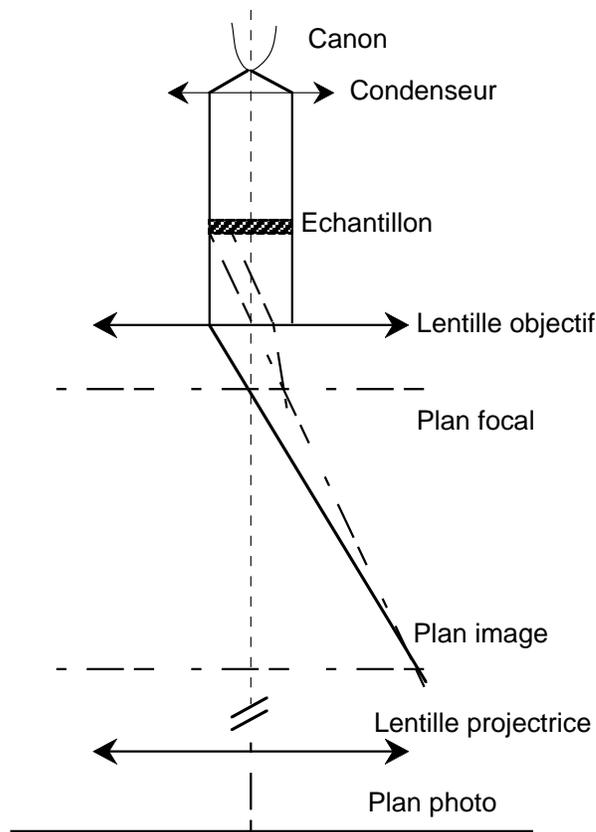


FIG. 2-7 – Schéma de principe d'un TEM "conventionnel". Un système de condenseurs permet d'obtenir une sonde parallèle après extraction des électrons du canon. Le plan photo est le plan où se fait l'observation (films photo, caméra CCD...). En modifiant le plan objet de la lentille projectrice, le plan photo est soit le conjugué du plan focal de la lentille objectif (mode diffraction), soit le conjugué du plan image de la lentille objectif (mode HR). En plaçant un diaphragme dans le plan image, on peut obtenir le cliché de diffraction d'une zone limitée de l'échantillon.

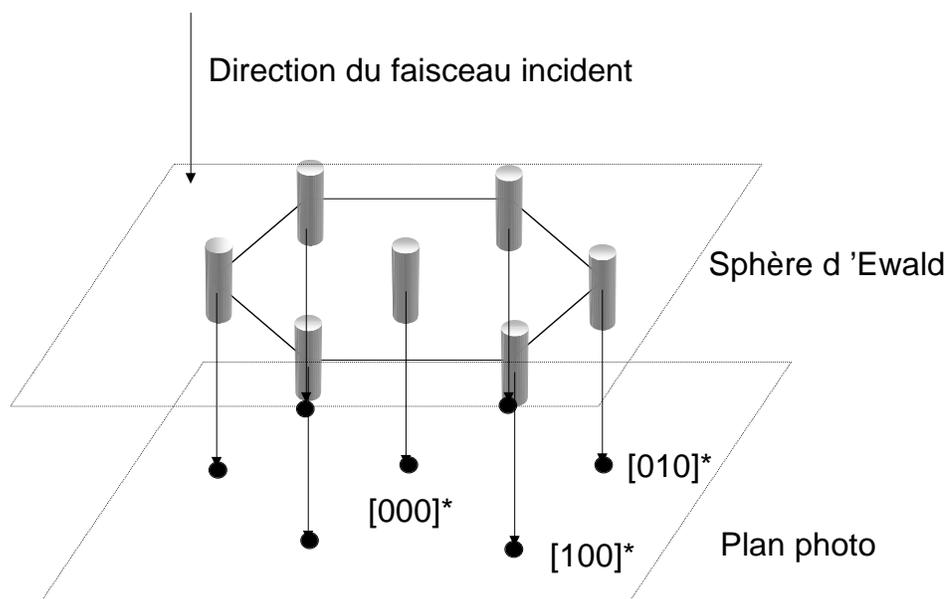


FIG. 2-8 – Principe de la diffraction électronique d'un plan de graphène par un faisceau d'électrons rapides arrivant perpendiculairement au plan. La sphère d'Ewald est plate car la longueur d'onde des électrons incidents est petite devant les distances interatomiques. Le réseau réciproque du plan de graphène est un réseau triangulaire. La feuille de graphène étant très mince, les "taches" de Braggs sont des bâtonnets de longueur finie, perpendiculaires au plan du graphène. L'intersection de la sphère d'Ewald et du réseau réciproque donne naissance à un réseau de tâches dans le plan photo, indexées comme montrées sur la figure.

En conséquence, la mesure de l'hélicité n'est pas envisageable par ce biais. Qu'en est-il pour la diffraction?

La détermination théorique d'un cliché de diffraction peut s'obtenir par des techniques traditionnelles de transformée de Fourier [35, 36], ou en tenant compte plus spécifiquement de la structure en hélice d'un nanotube [37]. Nous nous contenterons de décrire schématiquement le cliché de diffraction des nanotubes à partir du cliché de diffraction du graphène. La figure 2-9 explique comment construire le cliché de diffraction d'un tube monofeuillet à partir de celui d'un plan de graphène. Considérons qu'un monofeuillet est constitué de plans de graphènes infinitésimaux tangents au tube. Chacun de ces "plans" va posséder son propre réseau réciproque (comme décrit sur la figure 2-8). Dans un premier temps, considérons que ces réseaux réciproques sont formés par des points et non des bâtonnets. Ces réseaux réciproques se déduisent les uns des autres par une rotation autour de l'axe du tube. Le cliché de diffraction d'un tube (pour simplifier, considérons son axe perpendiculaire au faisceau incident) s'obtiendra donc par intersection du "plan" d'Ewald avec ces réseaux réciproques. Si le tube possède une chiralité, l'axe du tube n'est pas un axe de symétrie pour les réseaux réciproques des plans de graphène, et chaque point du réseau réciproque du plan de graphène va rencontrer la "sphère" d'Ewald en deux points. Le réseau réciproque d'un nanotube est donc formé de 12 points symétrique par rapport à l'axe du tube. Si le tube ne possède pas de chiralité le cliché de diffraction présentera 6 points.

*On voit donc que l'orientation relative de l'axe du nanotube par rapport à une des directions privilégiées du cliché de diffraction (voir la figure 2-9 pour une définition exacte) permet de déterminer l'hélicité d'un tube monofeuillet.*

En fait, le réseau réciproque d'un plan de graphène est bien sûr formé de bâtonnets qui ont une longueur et un diamètre finis. L'intersection du plan d'Ewald et d'un bâtonnet forme une "trainée". Ceci cause l'apparition de "moustaches" (appelée parfois "Streaking" dans la littérature anglophone) sur le cliché de diffraction (figure 2-9), orientées perpendiculairement à l'axe du tube. Si leur orientation permet de repérer facilement l'axe du tube, nous allons voir que l'apparition de ces "moustaches" brouillent considérablement l'information accessible sur l'hélicité des tubes au sein d'une corde. Le cliché de diffraction d'un multifeuillet se construit comme une somme de clichés de diffraction de monofeuillets. La diffraction des plans se trouvant parallèles au faisceau (ceux qui sont imagés en H-R) sont à l'origine d'une autre famille de taches perpendiculaires à l'axe du tube (appelées [002] en référence aux pics de Braggs [002] du graphite). Les monofeuillets constituant un multifeuillet possèdent en général plusieurs hélicités. Cependant, un certain nombre d'entre elles peuvent être privilégiées, comme présenté sur la figure 2-10. De même, le cliché de diffraction d'une corde peut se comprendre comme la superposition de clichés de diffraction de tubes monofeuillets, plus un réseau

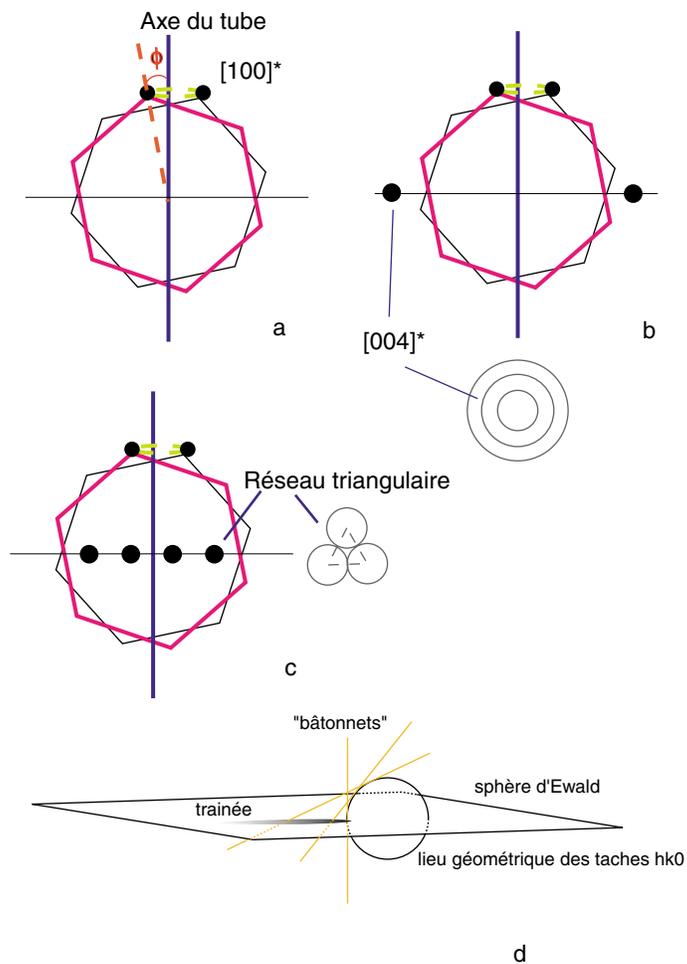


FIG. 2-9 – Construction du cliché de diffraction d'un nanotube . a. Le cliché de diffraction d'un nanotube mono-feuillet peut être reconstruit à partir de ceux des plans de graphène localement tangents au tube. Ceux-ci vont effectuer une rotation dans l'espace réciproque. Aux sommets des deux hexagones se situent l'intersection réseaux réciproques des plans tangents au tube et perpendiculaire au faisceau électronique. L'angle entre l'axe du tube et la tâche la plus proche définit l'hélicité. b. Cliché de diffraction d'un tube multi-feuillet dont les tubes n'auraient qu'une hélicité. Par rapport au cas du nanotube, des tâches associées à la diffraction par les plans tangents au faisceau électronique émergent. c. Cliché de diffraction d'une corde dont les tubes ne possèdent qu'une hélicité. L'existence du réseau triangulaire des tubes dans la corde se manifeste par une série de tâches perpendiculaire à l'axe du tube. d. En réalité, les "tâches" de Bragg du réseau réciproque du graphène ont une longueur finie. En conséquence, des trainées vont se former sur le cliché de diffraction d'un nanotube.

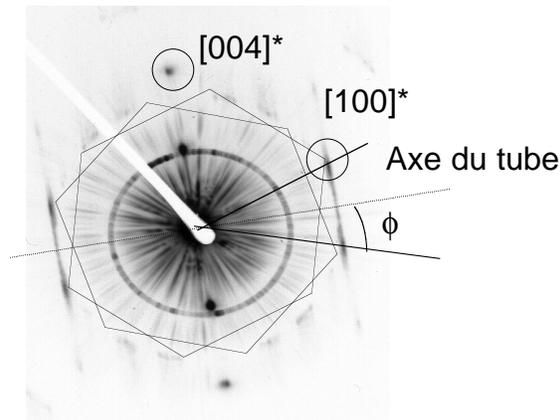


FIG. 2-10 – Cliché de diffraction d'un tube multifeuillet. Une hélicité principale se dégage.

linéaire de tâches associées à la diffraction par le réseau triangulaire des tubes dans la corde. Si la corde n'est pas droite, les tâches vont s'élargir proportionnellement à l'angle formé entre les deux directions extrêmes de l'axe de la corde.

Que peut-on réellement mesurer, en particulier sur les tubes des jonctions M-NT-M? La diffraction d'un unique nanotube monofeuillet n'a été effectuée, à ma connaissance, qu'une seule fois [38]. Nous n'avons jamais pu reproduire un tel cliché avec le microscope Akashi. Il s'agit essentiellement d'un problème de rapport signal sur bruit. L'utilisation d'un détecteur possédant plus de dynamique et de sensibilité que les plaques photos utilisées jusqu'à présent pourrait être envisagée.

L'obtention de clichés de diffraction de cordes est relativement aisée. Cependant, les cordes elles-mêmes présentent différents types de désordre: différentes hélicités, cordes non-droites, tubes non-alignés au sein de la corde, par exemple (voir figure 2-11). Le résultat est qu'il est pratiquement impossible de remonter aux hélicités au sein d'une corde. Cependant, l'usage systématique de méthodes quantitatives et de détecteurs sensibles et dynamiques permettrait en principe de discriminer entre désordre dû à l'alignement ou à la présence de plusieurs hélicités [39]. Notons cependant que l'observation d'un cliché de diffraction d'une corde permet de s'assurer de la cristallinité du "plan" de graphène de chaque tube au sein d'une corde. C'est donc une alternative très intéressante à l'imagerie

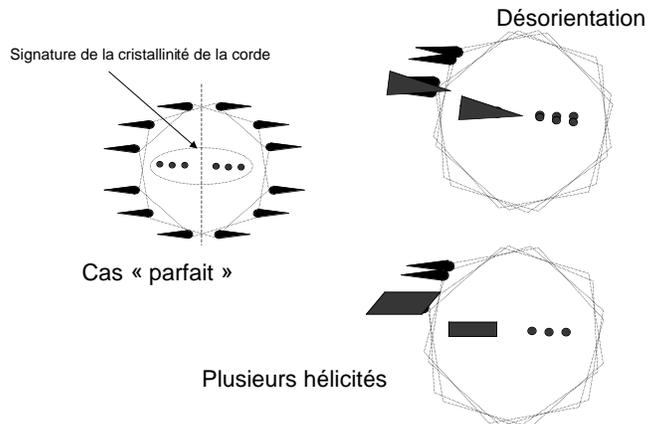


FIG. 2-11 – Les causes de perte d'informations structurales sur des cordes lors de l'enregistrement d'un cliché de diffraction. Dans le cas "parfait", il n'existe qu'une hélicité, et le cliché de diffraction est composé de 12 points (si les tubes sont chiraux) possédant des traînées perpendiculaires à l'axe commun à la corde et aux tubes, ainsi qu'une série de tâches associées au réseau triangulaire des tubes au sein de la corde. Une désorientation des tubes par rapport à l'axe moyen de la corde brouille à la fois toutes les tâches. En revanche, si la corde est droite, mais que les tubes possèdent plusieurs hélicités, les tâches associées au réseau triangulaire ne sont pas affectées.

haute résolution, d'une part parce que celle-ci nécessite des courants plus élevés dans la sonde, et d'autre part parce que l'observation des franges associées au réseaux des tubes monofeuillets est souvent altérée par la présence de couches amorphes en surface de la corde. Un exemple de cliché de diffraction d'une corde est montré sur la figure 2-12.

Enfin, le cas des multifeuillets est très intéressant. Bien que nous ne discutons pas dans ce mémoire des jonctions métal-multifeuillet-métal, l'étude structurale d'un multifeuillet est plus aisée que celle d'un monofeuillet ou d'une corde. Une image haute résolution permet de remonter facilement au nombre de feuillettes qui le constituent. Un multifeuillet est toujours droit, et un cliché de diffraction sera facilement analysable. En conséquence, même si plusieurs hélicités sont présentes, elles peuvent être déterminées de façon précise par rapport à l'axe commun à tous les tubes monofeuillets constituant le multifeuillet (ce qui n'est pas le cas pour une corde, l'orientation de son axe n'étant pas forcément la même dans la zone diffractée, et les monofeuillets pouvant eux-mêmes posséder des axes différents). Une telle étude devrait là encore se faire à l'aide d'un détecteur sensible, et en association avec des simulations (une collaboration a été initiée en ce sens avec P. Launois).

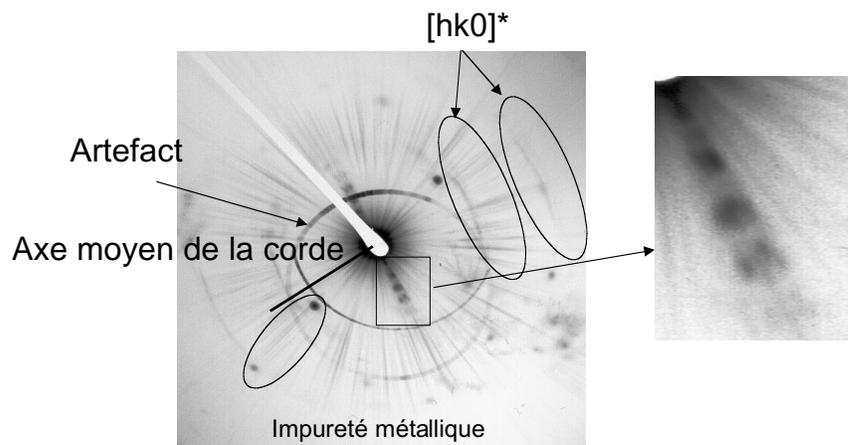


FIG. 2-12 – Cliché de diffraction de la corde présentée sur la figure 2-6. On remarque une désorientation des tubes par rapport à l'axe de la corde. Les tâches  $[hk0]$  forment des demi-lunes.

## 2.2.4 Images dans le STEM

### Principe

Le schéma de principe du microscope électronique en transmission à balayage (Scanning Transmission Electron Microscope, STEM) VG HB501, équipé d'un spectromètre GATAN 666 est décrit à la figure 2-13.

Le principe de ce microscope est de former, à la surface d'un échantillon, une sonde d'électrons focalisés de forte brillance (définie par le courant par unité de surface et d'angle solide, qui est la quantité conservée dans un microscope) et de dimension réduite (typiquement, la largeur gaussienne varie entre 5 Å et 1 nm suivant les conditions d'opération). Le système d'éclairement est constitué de deux condenseurs et d'une lentille objectif. Un diaphragme objectif introduit avant l'échantillon permet de définir l'angle d'éclairement. L'utilisation d'un canon de type émission de champ froid (cold Field Emission Gun en anglais) fournit à la fois une résolution en énergie maximale<sup>10</sup>, typiquement la largeur naturelle du faisceau incident est de 0,3 eV, et une finesse de sonde que l'on ne peut pas reproduire avec un canon classique à filament chauffé<sup>11</sup>. Le balayage de la sonde à la surface de l'échantillon est assuré à l'aide de deux bobines placées dans la lentille objectif. Le faisceau incident ainsi défini, peut être représenté schématiquement par un cône de demi-angle au sommet "élevé" (en comparaison à un microscope conventionnel) compris entre 7,5 mrad et 15 mrad. Contrairement à un microscope conventionnel, aucune optique n'est utilisée à la suite de l'objectif. Un ensemble de détecteurs permet de détecter une partie des composantes élastiques et inélastiques du faisceau diffusé à différents angles par l'échantillon. Dans le cas d'un processus de diffusion incohérent la résolution spatiale est limitée par la largeur de la sonde<sup>12</sup>, même s'il est possible de déplacer la sonde sur des distances inférieures à la taille de sonde (sur-échantillonnage).

---

10. En particulier, la source d'électron est *virtuelle* dans la pointe du canon, ce qui réduit l'effet Boerstch (élargissement de la distribution en énergie des électrons dû à la répulsion coulombienne)

11. Il est possible maintenant de former dans un microscope en transmission conventionnel des sondes du même ordre de grandeur. Cependant, le faisceau d'électrons issu d'un FEG est *cohérent*, dans le sens où la sonde résulte d'un processus d'interférences quantiques. Dans le cas d'un FEG chaud, ou d'un filament chauffé, cette propriété est partiellement ou totalement perdue. La conséquence pratique est la perte de *brillance* de ce type de source par rapport à une émission de champ froide. La formation de sondes convergentes de faibles diamètres augmente la résolution spatiale. D'autre part, un courant maximum dans la sonde accroît le rapport signal sur bruit du signal spectroscopique. On comprend en quoi la brillance de la source du STEM ( $10^9 \text{ \AA}^2 \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1}$ ) constitue un atout.

12. La largeur de la sonde est elle-même déterminée par le coefficient d'aberration sphérique de la lentille objectif. Bien que la formation de l'image soit très différente dans les deux cas, c'est la même aberration qui diminue la résolution spatiale dans un microscope électronique en transmission classique et un STEM

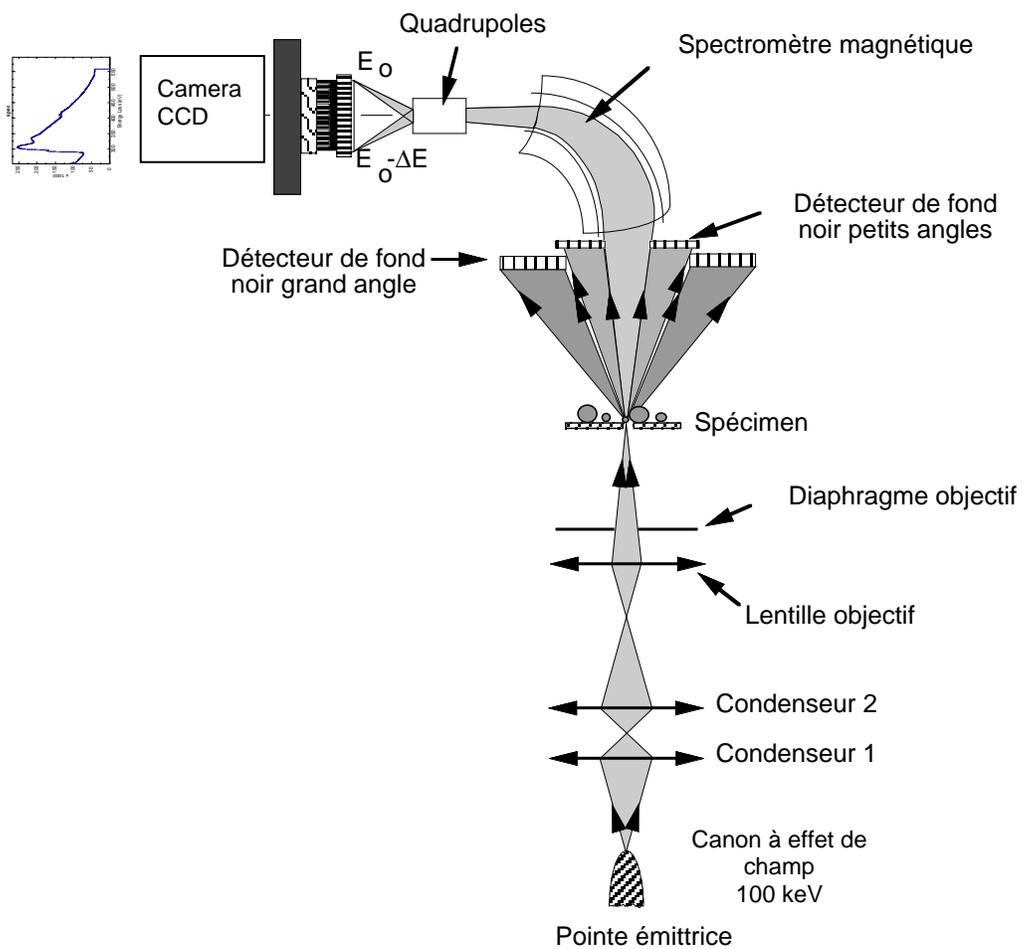


FIG. 2-13 – Schéma du STEM et du spectromètre GATAN utilisé au cours des expériences présentées dans ce mémoire. Le système de détection post-scintillateur à été modifié pendant la durée de ce travail.

## Les différents types d'images

Quelle que soit la nature du signal collecté, le principe de formation de l'image en STEM est le suivant. Le signal diffusé à partir du nanovolume d'interaction défini par la dimension latérale de la sonde et l'épaisseur locale de l'échantillon est intégré sur un détecteur (non positionnel) et une image est acquise séquentiellement en balayant la sonde à la surface de l'échantillon.

**Image de fond noir grand angle** Le signal diffusé élastiquement à grand angle (High Annular Dark Field en anglais, HADF), est proportionnel à la fois au nombre d'atomes par unité de surface dans le volume analysé et à la puissance  $4/3$  du numéro atomique. Un tel signal permet donc d'obtenir dans le cas d'éléments lourds une image chimique de l'échantillon et dans le cas d'un échantillon homogène de réaliser une topographie précise de l'échantillon. Plus précisément, dans les expériences présentées dans la suite, ce signal permettra de connaître la masse projetée des nano-objets regardés. Il a été par exemple utilisé pour la recherche de particules lourdes dans les échantillons étudiés en transport. En effet, les potentialités de l'utilisation de ce signal pour la détection d'un faible nombre d'atomes lourds (jusqu'à un atome dans les cas favorables d'atomes lourds supportés par des éléments légers) ont été démontrées [40].

## Image de fond clair

Lorsqu'un diaphragme collecteur définissant un angle suffisamment faible d'intégration du signal sur le détecteur est utilisé, le signal diffusé élastiquement à petit angle peut être utilisé pour une image de contraste de phase. Cependant, dans le STEM-VG qui n'est pas dédié à l'imagerie, l'image obtenue est moins résolue que celle obtenue à l'Akashi. En particulier, les plans (002) du graphite ou du nitrure de bore ne sont pas résolus. Cette image sera cependant utilisée afin de déterminer les paramètres structuraux (diamètres internes et externes) de nanotubes composés d'un faible nombre de feuillets (inférieur à 5) pour lesquels une image de fond noir ne donne pas accès à une résolution spatiale suffisante (voir chapitre 6).

### 2.2.5 Spectroscopie de pertes d'énergies

Réaliser une expérience de spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons dans le cadre d'un microscope électronique en transmission consiste à mesurer la perte d'énergie que subit un faisceau d'électrons rapides à la traversée d'un échantillon mince. Le spectre ainsi obtenu présente les caractéristiques suivantes. Si l'échantillon est suffisamment mince (typiquement inférieur à 50 nm), la contribution principale à l'intensité détectée

est un pic étroit, appelé pic de pertes nulles, ou abusivement pic élastique, et qui résulte de la détection d'électrons n'ayant pas interagi avec l'échantillon. Les électrons diffusés inélastiquement donnent lieu à un spectre d'allure complexe dont un exemple est montré sur la figure 2-14. Sur ce spectre, acquis sur un nanotube multifeuillets d'une quinzaine de feuillets, on distingue deux régions d'intérêt correspondant à des gammes dynamiques très différentes. La région de basse énergie (typiquement de 1 à 50 eV) est composée de deux résonances notées BP1 et BP2 (à 6 eV et 27 eV respectivement, voir encart). Ces résonances sont habituellement appelées modes de plasmons de volume dans la littérature et correspondent à l'excitation collective des électrons de valence du matériau. Superposé au fond décroissant créé par ces modes, on trouve à plus haute énergie la présence de signaux de section efficace plus faible de plusieurs ordres de grandeur et qui correspondent à l'excitation individuelle d'électrons de coeur du matériau. Ces signaux sont appelés seuils d'absorption ou signaux de coeur. Sur la figure 2-14 on distingue le seuil d'absorption K du carbone à 284 eV (excitations des électrons 1s). Les différents signaux observés résultent donc de processus d'excitation différents (excitations collectives ou individuelles) et mettent en jeu différentes catégories de populations d'électrons du solide (les électrons de coeur ou les électrons de valence). De chaque type de signal, il est possible d'extraire des informations de nature différente concernant la structure cristalline, la composition chimique ou encore les propriétés électroniques du solide analysé. Plus spécifiquement, au cours de ce mémoire, nous nous focaliserons sur l'étude des propriétés diélectriques à partir d'une exploitation approfondie des signaux de pertes proches.

## Géométrie de diffusion

La cinématique de diffusion au cours d'une expérience EELS peut être décrite de la façon suivante: un électron rapide, entrant en collision avec un cristal interagit par forces de Coulomb avec les électrons du cristal et leur transfère une certaine quantité d'énergie  $dE$  et de moment cinétique  $q$ . La géométrie de diffusion est illustrée sur la figure 2-15 en faisant l'hypothèse que les ondes, incidente et diffusée, sont des ondes planes d'énergie cinétique et de vecteur d'onde respectifs  $E_i$ ,  $E_f$ ,  $k_i$  et  $k_f$ . En pratique, lorsqu'on réalise une expérience EELS, on compte le nombre d'électrons diffusés inélastiquement dans un angle solide  $d\Omega$ . La quantité mesurée est donc la section inélastique de diffusion  $d\sigma$  (ou la section inélastique différentielle de diffusion  $d^2\sigma/dEd\Omega$ ) définie par:

$$dj_f = d\sigma(E, \Omega).j_i = \frac{\partial^2}{\sigma \partial E \partial \Omega}.dEd\Omega.j_i \quad (2.2)$$

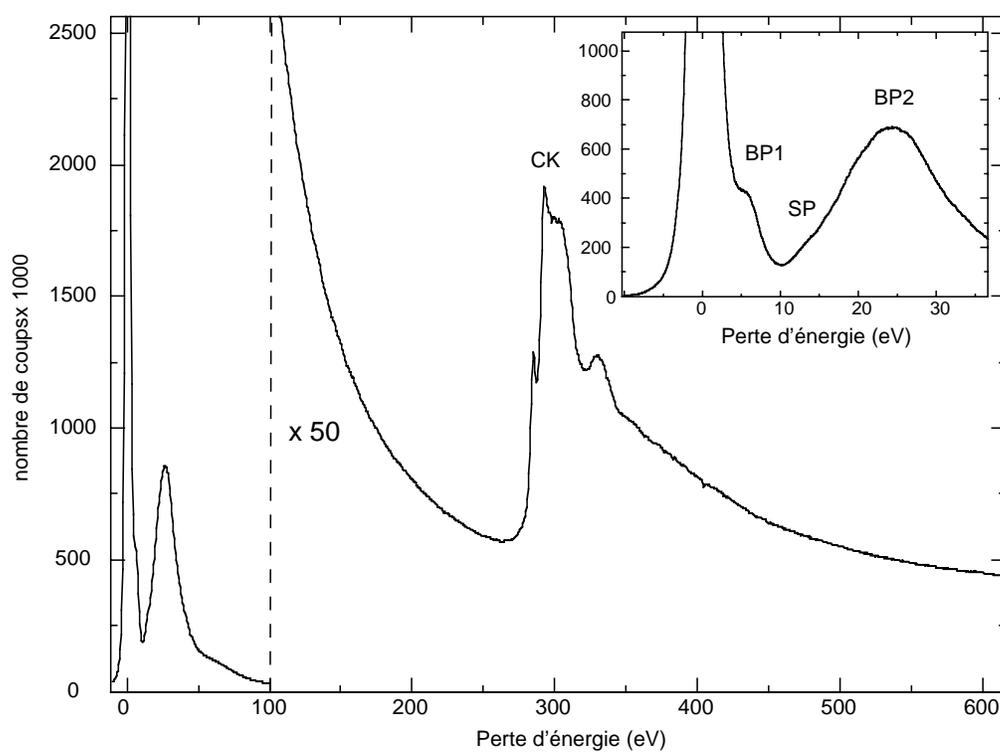


FIG. 2-14 – Spectre *EELS* acquis sur un tube multifeuillets de carbone. La signification des différents symboles est explicitée dans le corps du texte.

où  $j_i$  est la densité de courant incidente et  $dj_f$  est la densité de courant diffusée dans l'angle solide  $\Omega$ . Dans le cas de matériaux isotropes, on peut montrer que cette section efficace de diffusion inélastique différentielle peut s'exprimer simplement en fonction de la constante diélectrique [25] :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \approx \frac{\text{Im}[-1/\epsilon(q, E)]}{\pi^2 a_0 m_0 c^2 n_a} \left( \frac{1}{\theta^2 + \theta_E^2} \right) \quad (2.3)$$

$\theta$  est l'angle au sommet du cône tel que  $d\Omega = 2\pi \sin(\theta) d\theta$ .

$\text{Im}[-1/\epsilon(q, E)]$  est appelée *fonction de pertes d'énergie*. C'est la quantité centrale mesurée dans une expérience de spectroscopie de pertes d'énergie standard. En général, le moment transféré est très faible par rapport au moment incident (car l'électron incident est très énergétique), et on fait l'approximation des petits angles.  $\theta_E = \frac{E}{\gamma m_0 v^2}$ <sup>13</sup> est relié au moment transféré dans la direction de la trajectoire de l'électron incident par  $q_{\parallel} = k_0 \theta_E$ . Le moment transféré est donc, toujours dans l'approximation des petits angles, donné par  $q^2 = k_0^2 (\theta^2 + \theta_E^2)$ , où  $k_0$  est moment de l'électron incident<sup>14</sup> (voir 2-15). En pratique, dans un microscope électronique en transmission, le signal détecté résulte de l'intégration suivant  $\theta$  de l'expression précédente. La valeur de l'angle solide de détection est fixée par la taille du diaphragme de collection placé avant le spectromètre et par la distance entre l'échantillon et ce diaphragme (longueur de caméra). En général, l'entrée du spectromètre est placée dans le plan de diffraction du microscope. Le diaphragme collecteur sélectionne ainsi un échange de vecteur d'onde donné (pratiquement, on fait varier le vecteur moment transféré sélectionné en déplaçant le plan de diffraction par rapport à l'entrée du spectromètre), et la précision sur ce vecteur d'onde est fixée par la largeur du diaphragme à l'entrée du plan de diffraction. Dans un microscope standard, l'angle d'acceptance est compris entre 0.5 mrad et 30 mrad. Pour les pertes proches ( $dE \approx 10 - 20 \text{ eV}$ ) et pour ces angles de collections, le moment transféré est donc toujours perpendiculaire à la direction incidente ( $\theta_E \ll \theta$ ). Ceci correspond à des moments cinétiques échangés compris entre 0.1 et  $2 \text{ rd} \cdot \text{\AA}^{-1}$ <sup>15</sup>.

---

13. Pour un électron incident de 100 keV et une perte d'énergie de 10 eV,  $\theta_E = 0.1 \text{ mrd}$

14.  $k_0 = 2\pi/\lambda = 169.7 \text{ rd} \cdot \text{\AA}^{-1}$  à 100 keV, où  $\lambda$  est la longueur d'onde de l'électron incident.

15. Ces valeurs peuvent être diminuées d'un ou deux ordres de grandeur en modifiant la géométrie du microscope[41] ou en faisant une expérience de perte d'énergie en dehors d'un microscope [42]. Cependant, ceci se fait au détriment de la résolution spatiale.

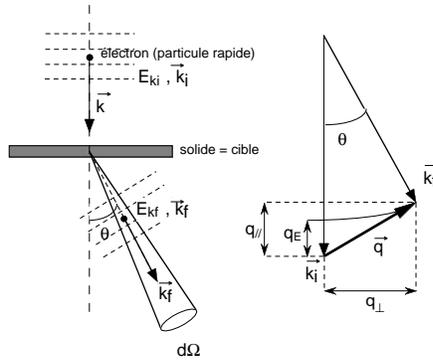


FIG. 2-15 – Géométrie d'une expérience de perte d'énergie de volume dans un microscope électronique en transmission. La géométrie de diffusion est indiquée, ainsi que les valeurs typique des angles de diffusion.

### Région des signaux de coeur

A haute énergie ( $dE > 50 \text{ eV}$ ), l'expression précédente 2.3 devient

$$\text{Im}\left(\frac{-1}{\epsilon}\right) = \frac{\epsilon_2}{\epsilon_2^2 + \epsilon_1^2} \approx \epsilon_2 \quad (2.4)$$

car  $\epsilon_2 \rightarrow 0$  et  $\epsilon_1 \rightarrow 1$  à haute énergie. La fonction de perte ne s'exprime alors plus qu'en fonction de la partie imaginaire de  $\epsilon$  seule. Cette région ne décrit donc qu'un processus d'absorption. Le phénomène d'absorption mesuré est relatif au processus d'excitation dans lequel un électron de coeur est excité individuellement vers des états inoccupés du solide (états de Bloch). L'allure générale des seuils d'absorption peut donc s'interpréter de la manière suivante: leur forme générale est grossièrement décrite par la section efficace d'ionisation d'un atome isolé, les structures fines superposées à ce profil général décrivent les effets du solide et peuvent être directement corrélées à la densité d'états inoccupés. Par exemple, le seuil du carbone (figure 2-14) présente une allure en dent-de-scie caractéristique des seuils d'ionisation 1s modulée par des structures fines révélant le dédoublement des états de conduction en deux familles de bandes d'énergie: les bandes  $\pi^*$  et  $\sigma^*$  du graphite (autour de 285 eV et au dessus de 291 eV respectivement). En première application, la région des seuils d'absorption est communément utilisée pour réaliser une analyse chimique de l'échantillon. Dans cette approche, seule la position en énergie et l'intensité des différents seuils sont prises en compte. Une étude approfondie de la forme des seuils permet d'extraire des informations sur la structure cristalline (distances entre voisins) et sur la structure électronique (nature de la liaison chimique

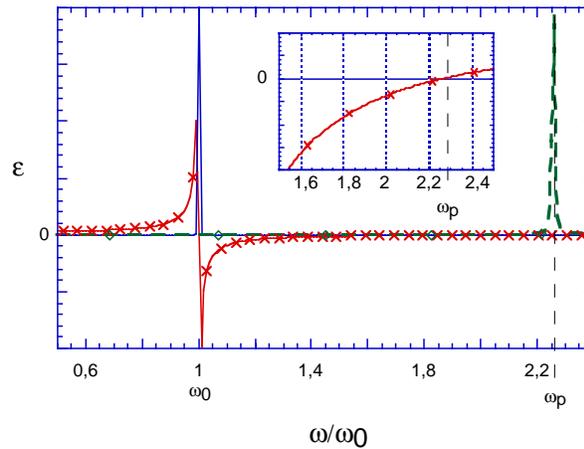


FIG. 2-16 – Constante diélectrique dans le modèle de Lorentz. L'échelle des énergies est normalisée à l'énergie interbande  $\omega_0$ . La partie réelle est représentée en trait fin avec des croix, la partie imaginaire en trait fin et la fonction de perte en pointillée. Insert: Partie réelle dans la région de l'énergie plasmon  $\omega_p$ .

en particulier) de l'échantillon. Au cours de ce travail, nous nous sommes limités à l'exploitation de ce domaine de pertes d'énergie à des fins d'analyse chimique. Une telle analyse s'est révélée primordiale pour une caractérisation fiable des échantillons de nanotubes contactés. Nous avons ainsi mis en évidence que s'il y avait un dopage en éléments légers (N,O), il était indécélable par EELS. Cela signifie que s'il y a dopage en éléments légers, celui-ci est inférieur à 2 pourcents.

### Région des faibles pertes

La région de faibles pertes (en dessous de 50 eV), aussi appelée région de pertes proches, reflète les processus d'excitation des électrons de valence, excitations individuelles (transitions inter-bandes des bandes de valence vers les bandes de conduction) ou collectives (modes de plasmons). Dans cette gamme d'énergie, la fonction diélectrique s'écrit sous la forme d'une partie réelle ( $\epsilon_1$ ) et d'une partie imaginaire ( $\epsilon_2$ ) présentant des variations rapides en fonction de E. En théorie, les variations de  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  peuvent se déduire de celles de la fonction pertes d'énergie à l'aide des relations de Kramers-Krönig. En pratique, la faible résolution en énergie et la présence du pic de perte nulle rend la procédure très instable.

Une des finalités d'une telle analyse est la déduction de la nature des différentes excitations impliquées à partir des variations de  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$ . Ainsi, de façon usuelle, on identifie un mode de plasmon à un zéro de  $\epsilon_1$  (par valeurs négatives) associé à une valeur faible de  $\epsilon_2$  et une transition interbande à un maximum dans  $\epsilon_2$  (voir figure 2-16). Au chapitre 5 nous reviendrons plus longuement sur la nature de ces excitations en nous attachant à une description microscopique. Si un traitement approprié est donc nécessaire pour détecter les transitions interbandes impliquées lors du processus d'excitation, les excitations plasmons sont elles directement observables sur le spectre de pertes d'énergie. La spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons constitue donc un outil particulièrement approprié à l'étude des excitations collectives dans les solides. Lorsque l'objet analysé est de dimension finie, aux excitations de volume se superposent des excitations de surface dont la contribution au spectre peut devenir prépondérante dans le cas d'objets nanométriques. Un tel mode de surface est visible sur la 2-14 (mode SP).

Dans le cas de matériaux anisotropes uniaxes, il est nécessaire de reformuler légèrement l'expression 2.3 de la fonction pertes d'énergie. La constante diélectrique doit être remplacée par un tenseur:

$$\epsilon(q, \omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp}(q, \omega) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp}(q, \omega) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel}(q, \omega) \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

L'expression 2.3 s'écrit alors<sup>16</sup> (voir par exemple [43]):

$$Im\left(\frac{-2}{\epsilon_{\parallel} \sin^2(\gamma) + \epsilon_{\perp}(1 + \cos^2(\gamma))}\right) \quad (2.6)$$

où  $\gamma$  est l'angle formé par la trajectoire électronique et l'axe d'anisotropie du matériau. Etant donnée la géométrie de diffusion utilisée dans le contexte d'un microscope électronique, il est donc difficile expérimentalement, de mesurer  $Im\left(\frac{-1}{\epsilon_{\parallel}}\right)$  en éliminant toute contribution de  $Im\left(\frac{-1}{\epsilon_{\perp}}\right)$ . L'accès aux composantes du tenseur diélectrique par une analyse de Kramers-Kronig est pour cette même raison peu fiable.

## 2.2.6 Que peut-on déduire des jonctions M-NT-M à l'aide de la microscopie électronique en transmission?

Rappelons ici quelques caractéristiques structurales et chimiques des jonctions M-NT-M déductibles de mesures en microscopie électronique en transmission. Seule l'imagerie

---

16. Dans cette estimation, le moment transféré dans la direction du faisceau est négligé. Une telle approximation est fautive pour l'estimation des pertes lointaines.

haute-résolution a été utilisée systématiquement pour toutes les jonctions. En effet, outre leur fragilité mécanique qui en limite la manipulation, l'exposition d'une jonction sous le faisceau électronique altère ses propriétés.

Une partie des images haute-résolution ont été prises dans le laboratoire de micro-technologie de Chernogolovka par A. Kasumov. En particulier, je n'ai personnellement caractérisé que des jonctions Métal-corde-Métal.

- L'imagerie haute-résolution nous permet de détecter la présence de métaux à la surface ou à l'intérieur<sup>17</sup> d'un tube monofeuillet ou d'une corde. La présence ou l'absence de métaux peut éventuellement être confortée par imagerie de fond noir annulaire dans le STEM. En particulier, aucune des jonctions présentées au chapitres 3 et 4 n'étaient recouvertes ni remplies de métaux.
- La diffraction électronique sur des cordes permet de s'assurer de la cristallinité des tubes monofeuillets qui la composent.
- Enfin, l'acquisition de spectres de perte d'énergie dans la région des pertes lointaines permet de d'affirmer que des éléments légers (O, N) éventuellement présents<sup>18</sup> le sont à moins de 2 pourcents.

## 2.3 Spectre-Image

### 2.3.1 Intérêt du STEM pour la spectroscopie de pertes d'énergie

L'originalité d'un STEM repose sur le fait qu'il permet une multidétection de différents signaux<sup>19</sup>. Ainsi à chaque nanovolume d'analyse, il est possible d'associer une information spectroscopique à une information topographique par exemple, donnée par le signal de fond noir acquis en parallèle.

### 2.3.2 Le mode spectre-ligne

Le mode spectre-ligne (à une dimension) ou spectre-image (à deux dimensions), développé il y a une dizaine d'années, combine la possibilité d'acquérir un signal depuis un

---

17. Parce qu'il s'agit d'une microscopie *en transmission* ce qui n'est ni le cas du STM, ni de L'AFM.

18. Les échantillons bruts sont ont été purifiés à l'aide de  $HNO_3$ . C'est pourquoi la question peut se poser.

19. Cette possibilité est une conséquence directe du principe d'un tel microscope qui repose sur la détection des signaux diffusés à partir d'un volume d'interaction défini par une sonde de dimension nanométriques. Le principe d'un TEM conventionnel dans lequel une large zone est illuminée et l'image est formée à travers une optique électronique n'autorise pas cette approche.

nanovolume d'analyse à celle de déplacer la sonde à la surface de l'échantillon [44, 45]. Ainsi dans le mode spectre ligne la sonde est balayée suivant une ligne définie à la surface de l'échantillon et, pour chaque pixel d'analyse, un spectre complet de pertes d'énergie (dans le domaine de pertes d'énergie choisi) est acquis parallèlement au signal de fond noir. La figure 2-17 montre un exemple de spectre-ligne enregistré à travers un nanotube multifeuillet de 25 nanomètres de diamètre externe, dans la région des pertes proches et dans la région du seuil K du carbone. Chaque collection de 64 spectres a été acquise avec une sonde de 1 nm et un incrément spatial de 0.6 nm. Une telle figure met en évidence l'évolution des spectres (structures fines sur le seuil CK ou structures des modes plasmons à basse énergie) en fonction de la position de la sonde. Si on s'intéresse à la variation en intensité des structures d'intérêt, il est possible de calculer à partir d'un tel spectre-ligne, des profils d'intensité. Il s'agit de représenter un signal caractéristique en fonction de la position de la sonde, et ainsi obtenir une information sur la dépendance spatiale de ce signal. Nous utiliserons ces profils, en parallèle au profil de fond noir, pour cartographier la dépendance spatiale des excitations de surface/volume dans les nanotubes). Sur la figure 2-17, il est notable par exemple que certains modes de basse énergie sont excités à l'extérieur du nanotube alors que le signal d'absorption est lui confiné dans le nanotube. En raison du grand nombre de données acquises simultanément, le traitement d'un spectre-image est lourd et la visualisation des données traitées requiert des outils informatiques appropriés. Une avancée significative dans cette voie a été effectuée avec le développement dans le cadre de mon travail de thèse d'un logiciel permettant la représentation simultanée des informations HADF et spectrales, représentation auparavant effectuée par deux programmes en parallèle<sup>20</sup>.

### 2.3.3 Détection du signal de perte d'énergie dans le STEM

En mode spectroscopie, le détecteur de fond clair est escamoté et le signal diffusé inélastiquement aux petits angles est collecté pour être analysé par un spectromètre de pertes d'énergie. Comme nous l'avons évoqué précédemment, le diaphragme de collection placé à l'entrée du spectromètre définit la gamme de transferts de moment sélectionnés. Le spectromètre est composé d'un secteur magnétique simplement focalisant (dans le plan perpendiculaire au champ magnétique) qui disperse en vitesse les trajectoires électroniques et d'un scintillateur YAG qui convertit en photons les électrons détectés. Les photons sont ensuite focalisés sur un détecteur parallèle. Au cours de ce travail de thèse, deux systèmes de détection se sont succédés. Au départ, le couplage scintillateur/détecteur était assuré par un réseau de fibres optiques et le spectre détecté sur une barrette de

---

20. SPIM DOCTOR (M. Kociak, T. Sikora, M. Tencé) est disponible sur le site [www.savantic.se](http://www.savantic.se).

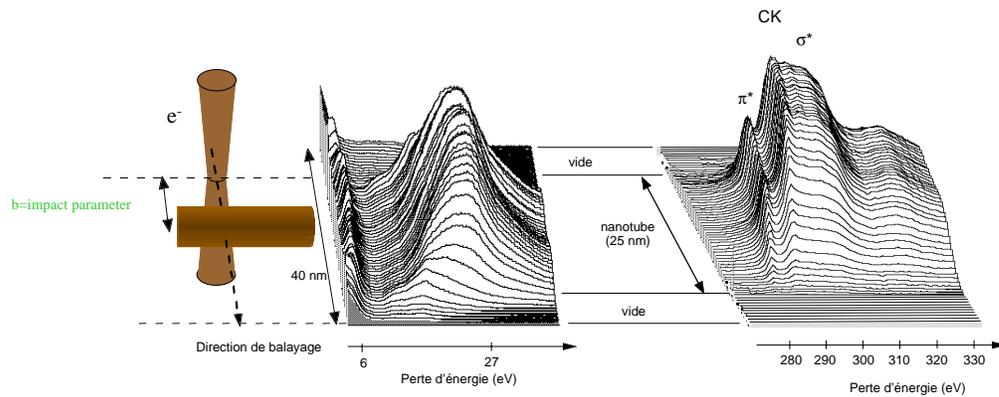


FIG. 2-17 – *Spectre-image acquis sur un tube multifeuillets de carbone*

photodiodes. La mise en place récente d'un couplage purement optique (assuré par un système de lentilles) et d'une détection par caméra CCD a permis un gain en résolution en énergie (initialement dégradée par des fuites latérales de signal) et en sensibilité (l'utilisation d'une barrette de photodiodes impliquait une perte de signal selon sa direction perpendiculaire, effet corrigé par l'utilisation d'un détecteur bidimensionnel). La résolution en énergie actuellement accessible est de l'ordre de 0.4 - 0.5 eV sur le pic de perte nulle et de 0.7 eV sur les seuils d'absorption. Les temps typiques d'acquisition varient de quelques millisecondes à quelques centaines de millisecondes dans la région des pertes proches et de l'ordre de la seconde dans la région des seuils d'absorption.

## Chapitre 3

# Transport quantique dans les nanotubes de carbone

### 3.1 Introduction

Le propos de ce chapitre est de présenter quelques aspects remarquables du transport dans les nanotubes. En effet, en fonction de son hélicité, un nanotube peut posséder ou non une bande d'énergie interdite au demi-remplissage. Dans ce dernier cas, il existe alors théoriquement 2 points au demi-remplissage. Nous nous intéresserons donc à comprendre les propriétés de transport d'un tel système "unidimensionnel" en présence de désordre et/ou d'interactions, et en fonction de la façon dont sa résistance est mesurée.

Nous définirons tout d'abord les notions de résistance de Landauer et de canaux, qui permettent de définir et de décrire un système unidimensionnel. Nous verrons en particulier l'effet du désordre à une dimension. Nous chercherons comment ces notions peuvent s'appliquer à une corde de nanotubes dans laquelle le transport est très anisotrope. La résistance théorique attendue pour un tube ou un monofeuillet en l'absence d'interactions électrons-électrons sera alors présentée.

L'effet de ces interactions sera alors envisagé dans des systèmes unidimensionnels, et nous verrons comment la notion de Liquide de Luttinger s'applique au cas particulier des nanotubes de carbone.

Enfin, je décrirai rapidement quelques mesures de résistances effectuées par d'autres équipes dans des géométries où les contacts sont tunnels et où la densité locale d'états est sondée. Je finirais en présentant nos propres travaux dans la limite opposée, c'est-à-dire lorsque la jonction formée par les tubes monofeuillets ou les cordes est ohmique. Ces résultats permettront de mieux interpréter ceux présentés au chapitre suivant.

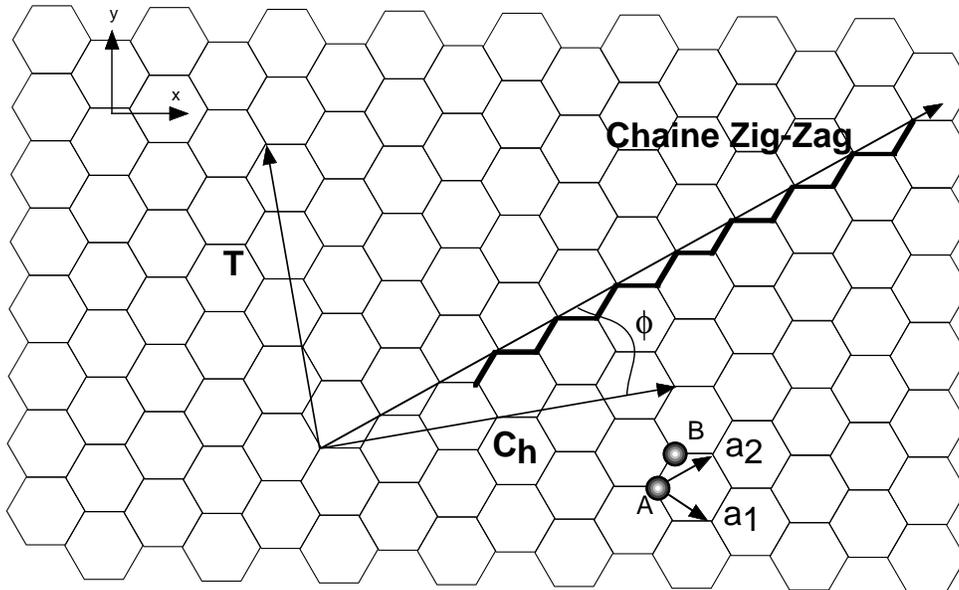


FIG. 3-1 – Représentation d'un plan de graphène. Le vecteur chiral  $C_h = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$  est défini sur le réseau nid d'abeille des atomes de carbone à l'aide des vecteurs unités de la maille du graphène  $\vec{a}_1$  et  $\vec{a}_2$  ou par l'angle de chiralité  $\phi$  entre sa direction et celle d'une chaîne zig-zag. Le vecteur  $\vec{T}$  est le vecteur unidimensionnel de la cellule unité du nanotube. La maille du graphène comporte deux atomes, A et B.

## 3.2 Structure de bande des nanotubes

### 3.2.1 Tubes monofeuillets

Essentiellement, un nanotube de carbone peut être envisagé comme une feuille de graphène repliée sur elle-même pour former un tube. En première approximation, on peut déduire la structure de bande d'un nanotube à partir de celle d'un plan de graphène. La prise en compte de conditions aux limites périodiques sur le vecteur d'onde perpendiculaire à l'axe du tube permettra d'obtenir une bonne idée de la forme de la structure de bande d'un nanotube.

#### Structure de bande du graphène

Commençons par brièvement décrire la structure de bande du graphène. La maille conventionnelle du graphène contient deux atomes par maille (voir figure 3-1). Chaque atome de carbone possède quatre électrons de valence. Trois d'entre eux, appelés électrons

$\sigma$ , occupent les états de plus basses énergies issus de l'hybridation des états  $s_2$  et  $p_1$  du carbone et sont responsables de la liaison chimique. Comme dans la suite nous ne nous intéresserons qu'à des phénomènes de basse énergie, nous négligerons leur influence, pour nous concentrer sur le dernier état,  $\pi$ , formé de l'orbitale  $p_z$  de l'atome de carbone. La structure de bande du graphène sera donc déduite de l'hamiltonien simplifié en liaisons fortes:

$$H = \sum_{i,j} t c_{(i,j),A}^\dagger c_{(i,j),B} + t c_{(i+1,j),A}^\dagger c_{(i,j),B} + t c_{(i,j),A}^\dagger c_{(i,j+1),B} + C.C \quad (3.1)$$

où la sommation sur  $(i, j)$  porte sur toutes les mailles du graphène,  $A$  et  $B$  sont les deux types d'atomes au sein d'une maille et  $c_{(i,j),A}^\dagger$  crée un électron sur l'orbitale  $p_z$  de l'atome  $A$  de la maille  $(i, j)$ . Cet hamiltonien décrit les trois façons pour un électron situé sur un atome  $A$  de passer sur un atome  $B$  avec une amplitude de probabilité proportionnelle à  $t^1$ . En prenant la transformée de Fourier sur réseau des opérateurs création sur un site  $A$  ( $B$ )  $c_{\vec{k},A}^\dagger$  ( $c_{\vec{k},B}^\dagger$ ), avec  $\vec{k} = (k_x, k_y)$  le vecteur d'onde, on retrouve facilement:

$$H = \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} \gamma_{\vec{k}}^\dagger \gamma_{\vec{k}} - \sum_{\vec{k}} E_{\vec{k}} \delta_{\vec{k}}^\dagger \delta_{\vec{k}} \quad (3.2)$$

avec:

$$\gamma_{\vec{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{\vec{k},A}^\dagger + \frac{\alpha(\vec{k})}{E(\vec{k})} c_{\vec{k},B}^\dagger) \quad (3.3)$$

$$\delta_{\vec{k}}^\dagger = \frac{1}{\sqrt{2}} (c_{\vec{k},A}^\dagger - \frac{\alpha(\vec{k})}{E(\vec{k})} c_{\vec{k},B}^\dagger) \quad (3.4)$$

et

$$E(\vec{k}) = t \sqrt{1 + 4 \cos^2(\frac{k_y a_0}{2}) + 4 \cos(k_x a_0 \frac{\sqrt{3}}{2}) \cos(\frac{k_y a_0}{2})} \quad (3.5)$$

$$|\frac{\alpha(\vec{k})}{E(\vec{k})}| = 1 \quad (3.6)$$

où  $a_0$  est la distance entre deux chaînes zig-zag (norme du vecteur translation de la maille du graphène). Les états propres sont des combinaisons linéaires d'états d'électrons  $A$  et  $B$  de même poids ( $|\frac{\alpha(\vec{k})}{E(\vec{k})}| = 1$ ), mais de phases relatives différentes en fonction du vecteur d'onde. On voit apparaître les deux bandes des électrons  $\pi$  du graphène, l'une d'énergie positive (antiliante) et l'autre d'énergie négative (liante). La structure de bande est représentée figure 3-2. On voit que les deux bandes sont séparées en énergies, excepté pour les 6 points  $K$  de haute symétrie, en lesquelles les deux nappes se rejoignent au demi-

---

1.  $t$  est l'intégrale de recouvrement des atomes de carbone plus proche voisin, et est égale à 2,5 eV.

remplissage. Il existe donc uniquement 6 points où le gap s'annule au demi-remplissage, ce qui fait du graphène un semi-métal.

### Structure de bande de tubes monofeuillets

Le vecteur joignant deux atomes de carbone qui se retrouveront superposés après repliement de la feuille de graphène est appelé vecteur chiral (noté  $\vec{C}_h$  sur la figure 3-1). La projection de ce vecteur dans la base des vecteurs de la maille du graphène permet de définir les entiers  $(n, m)$ . Ce sont les coordonnées du vecteur chiral dans le repère formé par les vecteurs unités de la maille du graphène. La connaissance de ces deux entiers détermine entièrement les tubes, nous donnant à la fois l'orientation des chaînes zig-zag par rapport à l'axe du tube (l'hélicité) et le diamètre du tube [46]. L'enroulement de la feuille de graphène pour former un tube quantifie les valeurs autorisées du vecteur d'onde perpendiculaire à l'axe du tube (si  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde, le repliement impose une condition du type  $\vec{k} \cdot \vec{C}_h = q * 2\pi$  avec  $n$  entier). Ces restrictions sont différentes pour chaque couple  $(n, m)$ , c'est-à-dire pour chaque hélicité et diamètre du tube. On peut retrouver la structure de bande d'un tube en sélectionnant sur les nappes d'énergie les lignes de vecteurs d'onde autorisées. Ces lignes constituent les bandes d'énergie dans une représentation où l'énergie ne dépend que du vecteur d'onde le long de l'axe du tube. Si aucune de ces lignes ne rencontre de points où le gap du graphène s'annule (les points  $K$ ), la structure de bande du tube résultant possède une bande interdite. A l'inverse, lorsqu'une de ces lignes rencontre un point  $K$ , la structure de bande possède au moins un point où la bande d'énergie interdite s'annule. La structure de bande dépend donc intimement de la géométrie du tube. La condition pour obtenir un tube possédant un gap nul est donné par  $2n + m = 3q$ . On classe généralement les nanotubes de carbone en trois groupes en fonction de leur hélicité (voir figure 3-3):

- Les tubes armchair ( $n = m$ ). Il s'agit des tubes dont l'axe est parallèle aux chaînes zig-zag. Quel que soit leur diamètre, ils possèdent un gap non-nul au demi-remplissage. En effet, la droite passant par le centre de la première zone de Brillouin et le point  $K$  (la droite  $k_y = 0$ ) est toujours une droite de vecteurs d'onde autorisés. La structure de bande de ces nanotubes a la particularité de posséder deux points au demi-remplissage, au vecteur d'onde  $k_x = \pm \frac{2\pi}{3a_0}$  (voir figure 3-4a).
- Les tubes zig-zag. Il s'agit des tubes dont l'axe du tube est perpendiculaire aux chaînes zig-zag. Un tiers d'entre eux possèdent théoriquement un gap non-nul (voir figure 3-4b).
- Les tubes chiraux. Statistiquement, un tiers d'entre eux possède un gap nul.

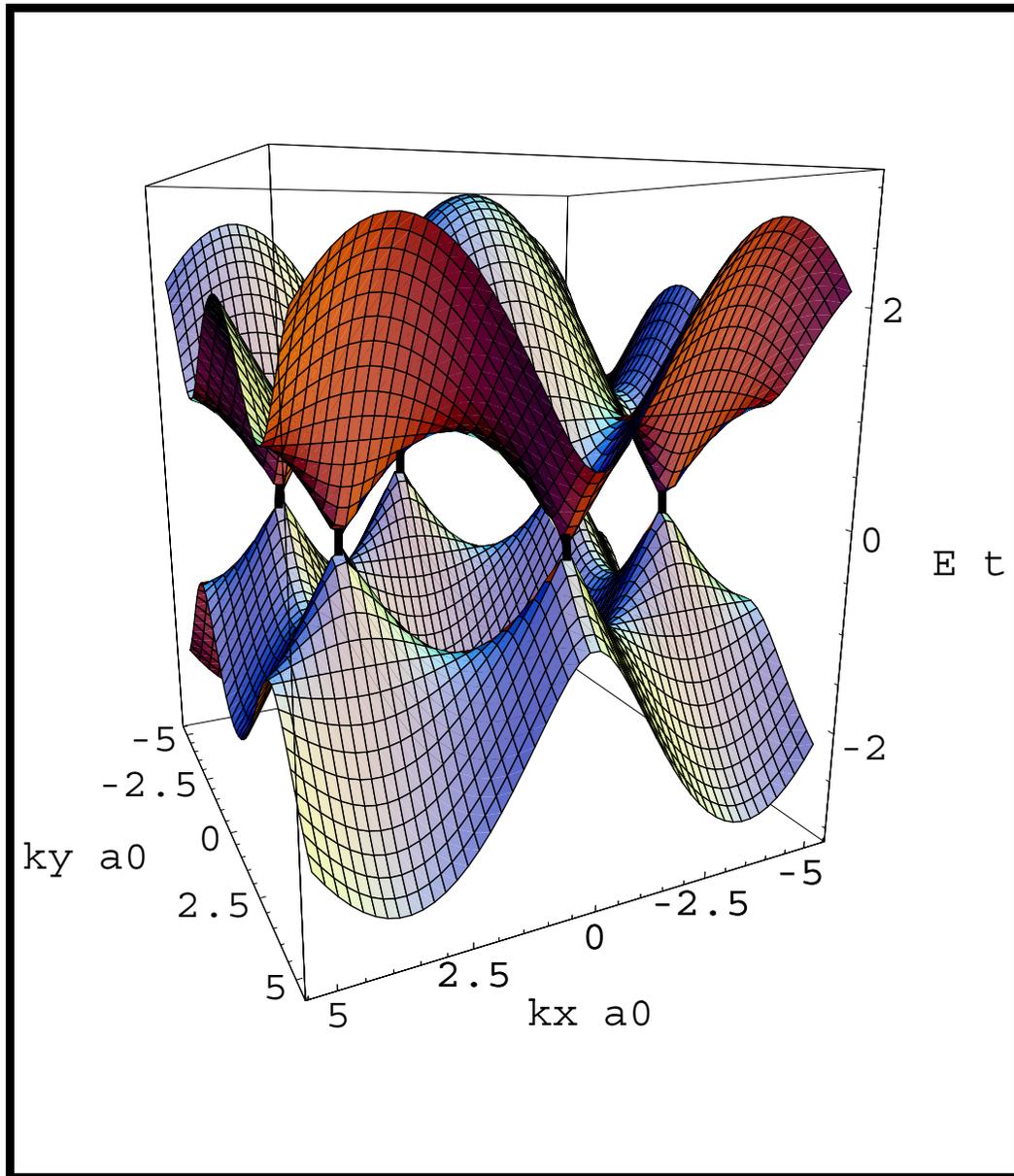


FIG. 3-2 – Structure de bande du graphène. Les vecteurs d'ondes sont exprimés en unité de  $1/a_0$  où  $a_0$  est la constante du réseau du plan de graphène. L'énergie est exprimée en unité de l'intégrale de recouvrement premier voisin carbone-carbone  $t$ .

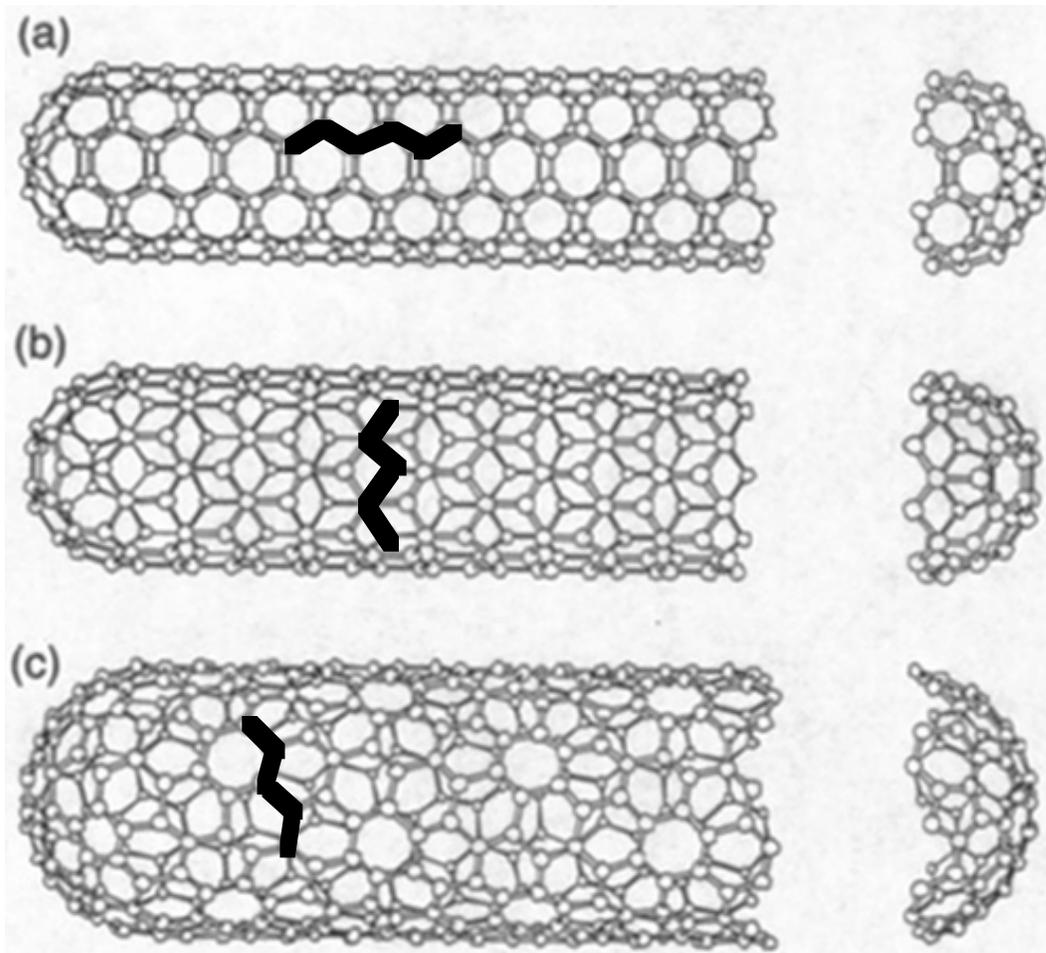


FIG. 3-3 – Les trois types de monotubes de carbone. La direction des chaînes zig-zag a été mise en gras. a. Tube armchair (l'axe du tube est colinéaire aux chaînes zig-zag). b. Tube zig-zag (l'axe du tube est perpendiculaire aux chaînes zig-zag). c. Tube chiral. D'après [46].

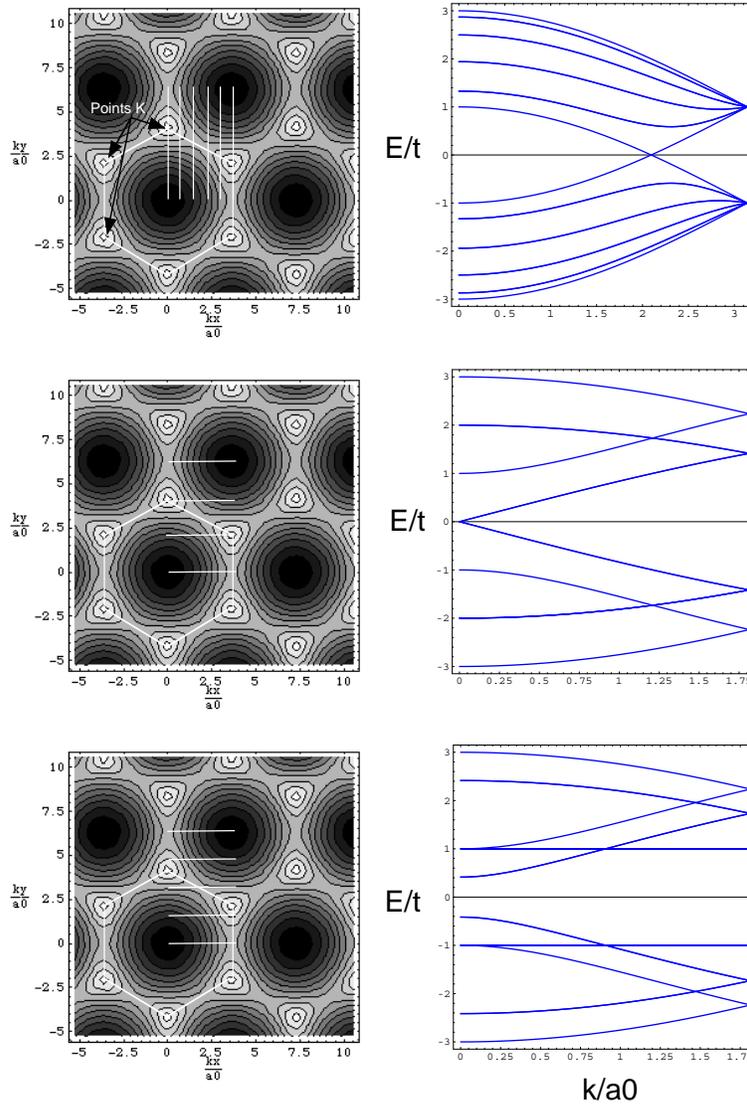


FIG. 3-4 – Structure de bande des nanotubes de carbone. A gauche est représentée une projection de la structure de bande du graphène. L'hexagone surligné en blanc délimite la première zone de Brillouin du graphène. Les lignes blanches correspondent aux vecteurs d'onde autorisés pour: a. Un tube armchair (5,5) b. Un tube zig-zag (3,0): on voit que les lignes de vecteur d'onde autorisés peuvent rencontrer un point K du graphène. c. Un tube zig-zag (4,0). Les lignes de vecteurs d'onde ne rencontrent jamais de point K. Les structures de bande correspondantes sont montrées à droite.

L'intégrale de saut  $t = 2.5 \text{ eV}$ , est ajustée de manière à pouvoir comparer les calculs en liaisons fortes avec des calculs *ab-initio* [46]. La vitesse au niveau de Fermi peut être estimée en prenant celle du graphite:  $v_f \approx 0.8 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ . Lorsqu'il en possède un, le gap des tubes est inversement proportionnel au diamètre des tubes. Il est de l'ordre de 0.4 eV pour les diamètres des tubes généralement rencontrés (de 1 à 1,4 nm). De même, dans la même gamme de diamètres, pour les tubes à gap nul, la distance en énergie entre l'état au demi-remplissage et le bas de la bande la plus proche est de l'ordre de 1 eV.

En fait, bien que la courbure n'affecte pas beaucoup l'hybridation des atomes de carbone [47] (la structure de bande d'un nanotube peut être décrite en ne considérant que des orbitales  $p_z$ ), elle modifie légèrement la position des points  $K$  par rapport à leur emplacement dans le graphène, car elle allonge les liaisons entre atome de carbone dans les directions perpendiculaires à l'axe du tube. En première approximation, l'allongement des liaisons est le même pour chacune des liaisons pour un tube armchair, ne modifiant pas son caractère métallique. En revanche, les tubes zig-zag possèdent une liaison parallèle à l'axe du tube et deux autres qui ne le sont pas. Ces dernières sont affectées par la courbure alors que la première ne l'est pas. Ceci entraîne qu'aucune ligne de vecteur d'onde ne rencontre un point  $K$ , induisant un léger gap dans ces tubes (comme pour les tubes chiraux). De même, une courbure légère du tube va ouvrir un gap de quelques meV dans la structure de bande des tubes chiraux et zig-zag, sans affecter les tubes armchair. On peut également se demander si un tube monofeuillet n'est pas susceptible d'encourir une transition de Peierls, i.e l'ouverture d'une bande interdite due au couplage des électrons au niveau de Fermi avec les phonons. Les calculs montrent que pour des diamètres expérimentalement accessibles, ce gap est inférieur à  $0.1 \text{ eV}^2$  [48, 49].

Ce lien intime entre structure de bande et géométrie a été expérimentalement mis en évidence indépendamment par deux équipes [50, 51]. Dans ces études, la densité locale d'état d'un nanotube déposé sur un substrat d'or était mesuré à l'aide d'un STM. Ceci permettait également de visualiser la structure électronique du même échantillon. Ils mirent en évidence l'existence de singularités de Van Hove, confirmant ainsi le caractère unidimensionnel de la structure de bande. L'écart entre ces singularités était en accord avec les prédictions théoriques [52] et la structure (hélicité et diamètre) des tubes. Dans le cas de tubes possédant un gap au demi-remplissage, notons que le niveau de Fermi était décentré<sup>3</sup> par rapport au demi-remplissage. Ce dopage, dû à la différence de travail de sortie entre le tube et le métal, semble suffisant pour rendre conducteur un tube intrinsèquement semi-conducteur.

---

2. Une telle transition n'a jamais été, à ma connaissance, mise en évidence expérimentalement.

3. Le déplacement en énergie est de l'ordre de 0.2-0.3 eV dans les références [50, 53].

Lors d'une expérience de transport, ou lors de l'établissement d'une théorie sur la conduction des nanotubes, on considère donc en général qu'un tube conducteur est un tube armchair, et possède deux états remplis (4 en comptant le spin) au niveau de Fermi. Il est en général impossible de connaître l'hélicité d'un tube connecté pour des mesures de transport, que ce soit pour celles que nous présenterons ou celles menées par d'autres équipes. Il est possible que les tubes étudiés soient des tubes zig-zag ou chiraux pourvus d'un gap résultant d'une faible distorsion du tube<sup>4</sup>, mais dopés (chimiquement et/ou électroniquement), ce qui rend le tube métallique. Cependant, n'oublions pas que les états proches du demi-remplissage (dans le cas des tubes sans gap) ont une même origine physique, puisqu'ils sont construits à partir des états proches des points  $K$  du plan de graphène. Les caractéristiques essentielles des tubes que nous considérons par la suite restent donc les mêmes, indépendamment de l'hélicité ou du diamètre:

- Il existe deux points au niveau de Fermi (tant que celui-ci n'est pas trop éloigné du demi-remplissage).
- Dans la gamme de diamètre des tubes mesurés expérimentalement, la séparation entre le niveau de Fermi et la prochaine bande est de l'ordre de l'eV.
- La densité d'état par unité de longueur, par spin et par canal au niveau de Fermi est donnée par  $\frac{\pi}{\hbar v_f}$

Nous affirmerons souvent par la suite que les tubes sont "unidimensionnels". Ceci doit évidemment se comprendre dans l'espace réciproque, où seuls deux états, décrits par un vecteur d'onde unidimensionnel, se trouvent au niveau de Fermi. Dans l'espace réel (et tridimensionnel), les fonctions d'onde des tubes peuvent être vues comme le produit d'une fonction d'onde moléculaire (délocalisée sur la circonférence du tube) et d'une onde plane de vecteur d'onde orienté selon l'axe du tube. Chacune des bandes sera alors une bande de moment orbital et de parité donnés<sup>5</sup>.

---

4. Nous ne parlons pas ici des tubes dont la structure de bande déterminée en liaisons fortes possède un gap, car celui-ci est de l'ordre de 0.4 eV. Si un comportement conducteur peut être induit par dopage, cela nécessite de le faire intentionnellement, soit par dopage chimique, soit en utilisant une grille.

5. Par exemple, la "fonction d'onde moléculaire" d'un tube armchair au demi-remplissage aura pour moment orbital  $m = 0$  (dans l'espace du plan de graphène,  $k_x = 0$ .) et sera la somme des fonctions d'ondes sur une chaîne zig-zag pour l'orbitale liante (pour l'orbitale antiliante, il existera une phase égale à  $\pi$  entre chaque atome de la chaîne). Aux bandes d'ordres supérieurs correspondront des fonctions d'onde moléculaires définies sur une chaîne zig-zag, mais avec la phase entre chaque couple d'atome  $A$  et  $B$  modulée. Dans le cas des tubes chiraux, la fonction d'onde moléculaire est plus complexe, mais le principe reste le même.

### 3.2.2 Cordes

Nous allons dans la suite considérer des cordes. Leur structure de bande dépend bien sûr des tubes qui la constituent. Cependant, la structure de bande près du niveau de Fermi sera essentiellement la superposition des structures de bandes de chaque tube, avec levée de dégénérescence et ouverture de gap aux croisements entre niveaux de tubes différents. Maarouf et coll. [54] ont considéré plusieurs cas. Lorsque la corde forme un cristal de tubes métalliques, les états au niveau de Fermi sont fortement dégénérés, et leur répulsion entraîne l'existence d'un pseudo-gap au niveau de Fermi. Ils considèrent ensuite une corde possédant un "désordre de composition", i.e composée de tubes de rayon et chiralité différents, mais tous métalliques, et trouvent un effet négligeable sur la densité d'état au niveau de Fermi. La présence de tubes non-conducteurs au sein de la corde diminue le nombre d'états au niveau de Fermi ainsi que le couplage entre tubes métalliques.

Ils estiment l'intégrale de transfert entre deux tubes de l'ordre de 7 meV (à comparer à l'intégrale de transfert le long du tube de 2,5 eV). On sera amené à considérer les cordes comme des conducteurs fortement anisotropes, avec possibilité de transfert électronique d'un tube à l'autre.

## 3.3 Transport à une dimension sans interactions

Dans cette section, nous discutons la résistance d'un conducteur "unidimensionnel" mesurée entre deux contacts lorsque l'interaction coulombienne entre électrons est négligée, mais que le système peut être désordonné. Ceci nous permettra de déduire les résistances théoriques attendues lors d'une mesure deux fils sur un tube monofeuillet et une corde, dans l'hypothèse où les interactions sont négligées. Les mécanismes de diffusion seront évoqués pour ces systèmes. Dans la suite,  $l_e$  est le libre parcours moyen élastique,  $L$  est la longueur du conducteur 1D considéré. De plus, les considérations qui suivent valent pour des longueurs sur lesquelles le transport est quantiquement cohérent. Cela signifie que l'évolution de la phase des excitations est prédictible, au moins sur le temps de traversée de celles-ci au sein de l'échantillon. En conséquence, nous considérerons dans la suite qu'il n'y a ni diffusion inélastique avec des phonons, ni renversement de spin par diffusion avec une impureté magnétique.

### 3.3.1 La formule de Landauer

#### La formule de Landauer sans désordre

Comme nous l'avons vu au chapitre 2, la résistance des jonctions M-NT-M qui sont présentées dans ce mémoire peut être mesurée en "4 fils". Cependant, les nanotubes eux-mêmes sont toujours mesurés en "2 fils". C'est une situation où le (s) tube (s) est (sont) placé (s) entre deux réservoirs macroscopiques. Que se passe-t-il lorsque l'on place un système possédant un seul point au niveau de Fermi (canal de conduction) entre deux électrodes macroscopiques? Prenons le cas d'un conducteur balistique (i.e de longueur très faible devant le libre parcours moyen élastique  $L \ll l_e$ ). Si l'on applique une différence de potentiel  $U$  entre deux électrodes, le courant traversant la jonction ainsi formée sera simplement égal à la différence du nombre d'électrons provenant de chaque électrode:

$$I = \int_0^{eU} d\epsilon (T(\epsilon)n(\epsilon)[f(\epsilon) - f(\epsilon - eV)]ev(\epsilon) = Te^2v_f n(\epsilon_f)U \quad (3.7)$$

où  $f$  est la distribution de Fermi-Dirac,  $v$  la vitesse,  $n$  la densité d'état par unité de longueur,  $T(\epsilon)$  la probabilité de passage d'un électron d'un contact à l'autre et  $e$  la charge de l'électron. Or, la densité d'états par unité de longueur dans un fil unidimensionnel est:

$$n(\epsilon_f) = 1/hv_f$$

d'où la conductance d'un canal (sans tenir compte de la dégénérescence due au spin)

$$G = dI/dU = Te^2/h = TG_Q$$

où  $G_Q$  est le quantum de conductance (sans spin). Cette conductance est celle qui serait expérimentalement mesurée en deux fils.

Que signifie cette valeur finie de la conductance maximale, mesurée dans plusieurs géométries (fils quantiques [55], jonctions cassées [56])? Une hypothèse sous-jacente à 3.7 est que les électrons ne sont pas thermalisés sur la longueur du fil (l'expression 3.7 ne fait intervenir que les fonction de distribution à l'équilibre dans *chacun des deux contacts*) et que les électrons sont balistiques. Deux observations découlent de cette hypothèse: (1) bien qu'il existe une résistance pour le fil, il n'y a pas d'énergie dissipée dans celui-ci! (2) La dissipation a lieu dans les contacts.

Si donc la dissipation a lieu dans les contacts et que l'échantillon est balistique, une mesure 4 fils (où un courant serait imposé au travers de la jonction, et la tension mesurée entre deux points proches des contacts mais sur le fil) devrait conduire à une tension nulle pour une intensité non nulle traversant l'échantillon. C'est effectivement ce qui a été mis en évidence sur des fils quantiques balistiques [57]. Ceci montre que la chute de potentiel s'effectue au niveau des contacts. Bachtold et coll. [58], quant à eux, ont montré que la chute de potentiel aux bornes d'un nanotube (ici, d'une petite corde) s'effectuait de façon

abrupte au contact, le potentiel étant à peu près constant le long du tube (alors qu'il décroît de façon linéaire dans le cas diffusif). Ils ont utilisé pour cela un microscope à force électrostatique, i.e un microscope à force atomique permettant de mesurer localement le potentiel électrostatique. Ils ont alors imagé le potentiel électrostatique le long d'une corde polarisée à ses deux extrémités.

La valeur maximale de la conductance pour un canal cohérent, appelée quantum de conductance, sera notée  $G_Q$  dans la suite ( $G_Q = \frac{e^2}{h}$ ). La résistance minimale d'un canal sera notée  $R_Q$  et vaut  $25,9k\Omega$ .

### Canaux effectifs et désordre

En fait, l'existence d'une résistance minimale mesurée dans une expérience "deux-fils" sur un conducteur unidimensionnel peut se généraliser pour tout conducteur de section finie, et ceci même en présence de désordre. Dans ce cas, les dimensions transverses du fil étant finies, le vecteur d'onde transverse est quantifié<sup>6</sup>, et le nombre d'états au niveau de Fermi (appelés canaux de conduction) est fini<sup>7</sup>. En tenant compte de la dégénérescence de spin, le nombre  $M$  de canaux d'un fil métallique de section  $S$  est:

$$M = \frac{2\pi S}{\lambda_F^2} \quad (3.8)$$

Une onde électronique  $|\Psi_{in_i}\rangle$  incidente dans l'état  $i$  sur l'échantillon est partiellement transmise et réfléchi. L'onde transmise dans l'état  $j$  peut s'écrire en fonction des coefficients de transmission de l'échantillon:  $|\Psi_{t_{i,o}}\rangle = \sum_j t_{i,j} |\Psi_{in_j}\rangle$ . La formule de Landauer 2 fils [17, 59] exprime la conductance d'un système mésoscopique en fonction des coefficients  $t_{i,j}$ :

$$G = \frac{2e^2}{h} Tr(t^\dagger t) = \frac{2e^2}{h} \sum_{i,j} t_{i,j} t_{i,j}^\dagger = \frac{2e^2}{h} \sum_n T_n \quad (3.9)$$

où  $t$  est la matrice constituée des éléments  $t_{i,j}$  et  $T_n$  les valeurs propres de  $t^\dagger t$ . Celle-ci dépend du potentiel de désordre dans le fil ainsi que de la qualité des interfaces entre le fil et ses contacts. En présence de désordre, les canaux sont définis comme les vecteurs propres de cette matrice<sup>8</sup>. Dans le cas d'une conduction parfaite (pas de

---

6. En présence de désordre, le vecteur d'onde n'est plus un bon nombre quantique. Cependant, comme nous le verrons, la notion de canaux reste encore valable dans ce cas.

7. Tout comme le vecteur d'onde transverse d'une *onde électromagnétique* est quantifié dans un guide d'onde et donne naissance à la notion de modes. Par analogie, les canaux sont donc des modes *électroniques*.

8. Pour les conventions utilisées dans cette thèse, à chaque vecteur propre correspond deux canaux pour tenir compte du spin

désordre interfacial ni au sein du fil),  $T_n = 1$  pour tous les canaux. On a alors  $G = M \frac{e^2}{h}$ : la conductance est quantifiée, ce qui a été vérifié expérimentalement [55]. En fait, tout se passe comme si  $M$  canaux de conductance  $G_Q = \frac{e^2}{h}$  conduisaient en parallèle. On est donc tenté, par analogie, de définir un nombre de canaux effectifs  $M_{eff}$  pour un conducteur unidimensionnel tel que  $T_n \neq 1$ , tel que la relation  $G = M_{eff} \frac{e^2}{h}$  soit toujours vérifiée. Imry a montré [60] que ce nombre de canaux effectifs était donné par:

$$M_{eff} = M \frac{l_e}{L} \quad (3.10)$$

Cette expression permet d'identifier la formule 3.9 à la formule classique de Drude pour un barreau métallique<sup>9</sup>.

Comment généraliser ces notions dans un tube monofeuillet et dans une corde? Dans un monofeuillet, le vecteur d'onde transverse est toujours quantifié, mais la différence avec le traitement précédent est que le *nombre de canaux de conduction (2 sans compter le spin) est indépendant du rayon du tube*. Dans une corde, le nombre de canaux sera égal au nombre de tubes conducteurs multiplié par 4. Notons que, en l'absence de désordre, les deux états au niveau de Fermi dans un monotube ne sont *pas couplés*<sup>10</sup>. La résistance attendue pour un tube monofeuillet sans désordre est donc de  $R = \frac{R_Q}{4} \approx 6,2 \text{ k}\Omega$ , et  $N$  fois moins dans le cas d'une corde possédant  $N$  tubes conducteurs. Pour discuter l'influence du désordre dans les tubes, revenons tout d'abord à un système à un canal.

### Localisation par le désordre

Dans un système strictement unidimensionnel infini et sans interactions, la présence de désordre conduit le système vers un état localisé, donc isolant, et ce pour une valeur arbitraire du désordre [5]. En d'autres termes, la résistance d'un système unidimensionnel se comporte comme suit:  $R \approx e^{-L/L_{loc}}$  où, par définition,  $L_{loc}$  est la longueur de localisation. Dans le cas d'un désordre faible, Thouless [63] a montré que pour un canal conducteur cohérent,  $L_{loc}$  s'identifie au libre parcours moyen élastique  $l_e$ .

Considérons maintenant  $M$  canaux (i.e conducteurs 1D) en parallèle, cohérents et en présence de désordre mais sans couplage les uns aux autres. Alors, la longueur de localisation est toujours la même,  $l_{loc} = l_e$ , où  $l_e$  est le libre parcours moyen de chaque canal (qui est considéré être le même pour tous les canaux). En revanche, si les canaux

---

9. En effet, soit  $\sigma = ne^2\tau_e/m$  la conductance d'un métal, avec  $n = 2 * \frac{4}{3}\pi k_f^3 / (2\pi)^3$  la densité électronique, et  $\tau_e = l_e/v_f = ml_e/\hbar k_f$  le temps de collision élastique. Alors  $G = \sigma S/L = e^2/h (2/3\pi) k_f^2 S l_e/L$ . On retrouve  $G = e^2/h 4/3 M l_e/L$ , qui est équivalent à la formule d'Imry, au facteur 4/3 près.

10. En présence d'interactions coulombiennes, la question reste posée. Egger et coll. [61] trouve un couplage très faible (inférieur au meV), en accord avec Yoshioka et Odinstov [62].

sont parfaitement couplés (i.e l'intégrale de saut entre canaux est de l'ordre de l'énergie de Fermi),  $l_{loc} = Ml_e$ . Pour un système infini ( $M \rightarrow \infty$ ), la longueur de localisation diverge. On retrouve le fait qu'à trois dimensions un désordre faible ne conduit pas le système vers un état isolant [64].

De plus, comme l'a montré Thouless [18] un fil diffusif cohérent de longueur infini, mais de section finie et cohérent ne pourra avoir une résistance *due au désordre* très supérieure à 10 à 20  $k\Omega$ , faute de quoi le système tendra vers un état isolant. (Cette condition sera appelée dans la suite "critère de Thouless"). Ceci est vrai lorsque le couplage entre canaux est de l'ordre de l'énergie de Fermi, ce qui n'est pas le cas dans les cordes ou les multifeuillets. Voyons à quoi nous devrions nous attendre dans des systèmes 1D couplés anisotropiquement.

Pour essayer de comprendre l'effet de cette anisotropie, commençons donc par considérer un système anisotrope infini diffusif. Un tel système sera modélisé par un ensemble de canaux unidimensionnels couplés (énergie de transfert ( $T_{\perp}$ ). Dans le cas où la constante de couplage transverse,  $T_{\perp}$  ne dépend pas du désordre, on peut comparer celle-ci au temps de collision élastique de chaque canal  $\tau_e$ . Lorsque  $T_{\perp}\tau_e \ll 1$ , les électrons diffusent chacun dans leur canal, et la longueur de localisation est donnée par le libre parcours moyen d'un canal. En revanche, dans le cas où le couplage est très grand devant le désordre, un électron qui aurait tendance à localiser sur un canal peut diffuser dans les deux autres directions et éviter de localiser. Il y a passage d'un état localisé à un état délocalisé à  $T_{\perp}\tau_D = 1$ . Pour un système fini, il n'y a pas de transition à proprement parler car  $l_{loc}$  est toujours finie. Cependant, il y aura un passage d'un état très localisé ( $l_{loc} = l_e$ ) à un état peu localisé ( $l_{loc} = Ml_e$ ) en fonction de la force du couplage entre chaînes et du temps de collision élastique.

Par ailleurs, Stahl et coll. ont montré [65] que, au sein d'une corde dont certains tubes étaient fortement endommagés par irradiation ionique, la résistance 4-fils *diminuait* à basse température, indiquant une délocalisation des électrons d'un tube à un autre par effet tunnel. A l'idée expliquée ci-dessus s'ajoute ici celle que le couplage transverse peut augmenter avec le désordre. C'est également l'idée sous-jacente au travail théorique de Maarouf et coll. [54] qui ont calculé la structure de bande de corde, dans un modèle de liaison forte pour chaque tube et de saut tunnel pour le transport perpendiculaire aux tubes. Le désordre est ici compositionnel, c'est-à-dire que les tubes au sein d'une ont une distribution de diamètres et de chiralité (une situation proche de la réalité, voir par exemple [39]). Cette étude présente une certaine analogie avec celle réalisée par Roche et coll. [66] sur des tubes multifeuillets. Dans cette étude, du désordre peut être induit par l'incommensurabilité des tubes au sein d'un même tube multifeuillet. Dans ces deux études, c'est la perte de l'invariance par translation dans la direction des "plans" de graphène qui, en relaxant les conditions de conservation du vecteur d'onde, induit à la

fois du désordre (i.e écart à la cristallinité) et une possibilité de transfert électronique transversal.

Il semble donc que le couplage dépende du désordre, et même soit augmenté par celui-ci. Si, à partir des résultats dans l'état normal sur des cordes nous ne pouvons que constater que nous observons un transport ohmique, sans pouvoir vérifier s'il est diffusif et/ou tri-dimensionnel, nous verrons dans le chapitre suivant comment la discussion précédente et les résultats sur les tubes supraconducteurs permettent de conclure à un transport diffusif anisotrope dans nos cordes lorsqu'elles sont très résistives.

### 3.3.2 Quel est le libre parcours moyen d'un nanotube?

Voyons maintenant quel peut être le libre parcours moyen dans un nanotube monofeuillet. L'observation de transport ohmique, et donc d'un état non localisé (à l'échelle de la longueur du tube) dans des tubes monofeuillets de carbone laisse à supposer que le libre parcours moyen peut être élevé dans un nanotube de carbone unique ( $l_e$  de l'ordre de  $\mu m$ ). Cependant, plusieurs formes de désordre peuvent affecter un nanotube. Un nanotube n'est pas exempt de défauts structuraux, comme les défauts "5-7" -un couple d'hexagone du réseau nid d'abeille du tube est remplacé par un couple d'heptagone et de pentagone qui, placés de part et d'autre du tube, créent un coude [67]. Un nanotube peut également receler à sa surface des impuretés, provenant par exemple d'une mauvaise purification des échantillons. Un autre type de désordre, à plus longue portée celui-ci, peut être introduit: courbure du tube ou présence de charge sur le substrat sur lequel le tube est éventuellement placé par exemple. Comment concilier ces observations avec l'existence d'un libre parcours moyen élevé?

Actuellement, deux explications, non exclusives, peuvent être mises en avant. McEuen et coll. ont montré [68] qu'un nanotube semi-conducteur *dopé* à l'aide d'une grille afin de le rendre conducteur se comporte comme une série de boîtes quantiques en série, indiquant un libre parcours moyen élastique de l'ordre de 100 nm. En revanche, un nanotube conducteur présente un libre parcours moyen de l'ordre de 8  $\mu m$  (taille du tube). Les auteurs se fondent sur l'hypothèse que le désordre est à longue portée. Pour comprendre en quoi la portée du potentiel de désordre est important, considérons la position des états au niveau de Fermi dans chacun des deux cas: tube "métalliques" et "semi-conducteurs dopés" (voir la figure 3-5).

On peut décrire la structure de bande près du niveau de Fermi à l'aide d'un hamiltonien effectif:

$$H = \hbar v_f \sigma k$$

où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde mesuré à partir du point  $\mathbf{K}$  ( $\mathbf{K}'$ ), et les  $\sigma$  sont les matrices de Pauli. Les états propres et énergies propres sont alors:

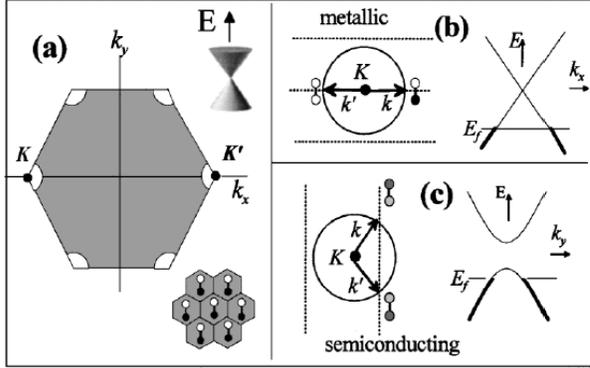


FIG. 3-5 – (a) États occupés (grisé) dans la première zone de Brillouin des électrons  $\pi$  du graphène. Les relations de dispersion près du niveau de Fermi sont des cônes, comme indiqué dans l'insert en haut à droite, dont les sommets sont les points  $K$  et  $K'$ . (b) et (c): "cercle de Fermi" près du point  $K$ , ainsi que les vecteurs d'ondes autorisés et les relations de dispersion pour les tubes métalliques et semi-conducteurs. Les petites haltères représentent les orbitales moléculaires formant les ondes de Bloch, avec des orbitales liantes, antiliantes et mixtes (haltère blanches/blanches, blanches et noires et grisées, respectivement). D'après [68].

$$|k\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} e^{ik \cdot r} \begin{pmatrix} -ib e^{-i\theta_k/2} \\ e^{i\theta_k/2} \end{pmatrix}$$

et

$$E = b\hbar v_f |k|$$

avec  $\theta_k$  l'angle formé par le vecteur  $\vec{k}$  et l'axe  $y$  de la figure 3-5, et  $b = 1$  ( $-1$ ) pour les états au-dessus (en-dessous) du point  $\mathbf{K}$ . Les deux composantes du vecteur  $|k\rangle$  donnent l'amplitude de probabilité de l'onde électronique sur les atomes des deux sous-réseaux. En d'autres termes, dans ce modèle, les orbitales composant les ondes de Bloch des nanotubes métalliques sont purement liantes ou antiliantes, alors que celles des tubes semi-conducteurs sont mélangées. Le calcul du libre parcours moyen élastique va faire intervenir la règle d'or de Fermi, et en particulier les transitions entre états au niveau de Fermi. En présence d'un désordre à longue distance (représenté par un potentiel de désordre  $V(q)$  non nul pour  $q \ll K$ ), les éléments de matrices suivants vont intervenir:

$$|\langle k' | V(r) | k \rangle|^2 = |V(k - k')|^2 \cos^2\left(\frac{\theta_k - \theta_{k'}}{2}\right) \quad (3.11)$$

il est clair que si  $|k - k'| \ll K$  et  $\theta_k - \theta_{k'} = \pi$ , ce qui est le cas d'un tube métallique en présence d'un désordre à longue portée, la diffusion est nulle et le transport n'est pas affecté par le désordre à longue portée. En revanche, dès que l'angle  $\theta_k - \theta_{k'}$  s'éloigne de  $\pi$  (i.e, les orbitales ne sont plus strictement liantes ou antiliantes), comme c'est le

cas pour les tubes semi-conducteurs, l'élément de matrice (3.11) n'est plus nul, et il y a diffusion. Des simulations numériques effectuées par les auteurs corroborent cette hypothèse. Notons qu'aucune expérience n'a pu discriminer entre les deux types de désordre (à courte ou à longue portée).

On voit que dans le cas d'un potentiel localisé (i.e  $V(q) \neq 0$  pour tout  $q$ ), l'expression 3.11 est non nulle même pour les tubes conducteurs, car le potentiel peut maintenant coupler deux états de même symétrie, situés de part et d'autre du centre de zone. White et Todorov [69] ont calculé le libre parcours moyen dans un tube armchair à l'aide de la règle d'or de Fermi, en liaison forte, dans un modèle de type Anderson où l'énergie sur site et l'énergie de saut sont aléatoires. Ils considèrent dans leur calcul uniquement les deux bandes qui se croisent au niveau de Fermi, arguant du fait que pour les rayons généralement rencontrés dans les nanotubes, l'écart entre ces bandes et les premières bandes inoccupées est de l'ordre de 1 à 2 eV (mais varie en  $1/R$ ). Sous cette condition et en supposant un désordre faible (i.e l'écart quadratique moyen de la perturbation due au désordre, sur l'énergie de site et sur l'énergie de saut est faible devant l'intégrale de saut du modèle liaison forte,  $\gamma_0 = 2.7$  eV), ils déduisent ( $N_B$  est le nombre d'hexagones le long de la circonférence):  $l_e \propto N_B$ .

Ce résultat est remarquable. En effet, dans un fil quantique usuel, le libre parcours moyen élastique est indépendant des dimensions transverses du fil. Grossièrement, si l'on compare le libre parcours moyen d'un tube et d'un fil quantique de même vitesse de Fermi, de même nombre de canaux (2), et pour un désordre comparable, le libre parcours moyen sera  $N_B$  fois supérieur à celui du fil! Les auteurs interprètent cela comme un moyennage des défauts ponctuels (*à l'échelle du plan de graphène*) sur la circonférence du tube. Autrement dit, du point de vue d'une onde de Bloch au niveau de Fermi, qui est délocalisée sur l'ensemble de la circonférence, un défaut ponctuel (de la taille d'un atome) n'est pas l'équivalent d'un défaut ponctuel pour, par exemple, une chaîne atomique (l'équivalent serait alors un défaut de la taille d'un anneau d'hexagone de carbone).

### 3.4 Le monotube de carbone: un système électronique unidimensionnel idéal?

Les considérations précédentes s'appliquaient à des systèmes en l'absence d'interactions. La section suivante s'attache à décrire le transport dans les tubes en présence d'interactions.

### 3.4.1 Qu'est-ce qu'un "liquide de Luttinger"?

Landau a montré que l'on pouvait décrire un ensemble d'électrons en interaction à trois dimensions en termes de liquide de quasiparticules presque indépendantes, le liquide de Fermi. Les quasiparticules composant ce liquide, souvent décrites comme des électrons habillés par un nuage d'autres électrons, possèdent une charge unité et un spin bien définis. En ajustant convenablement leur masse, les propriétés thermodynamiques peuvent être calculées à l'aide d'un modèle sans interactions. Les propriétés de transport, quant à elles, doivent tenir compte d'une interaction résiduelle.

Qu'en est-il à une dimension? Tomonaga [6], puis Luttinger [7] mirent en évidence que les interactions électroniques conduisaient à un échec de la description du liquide électronique en terme d'excitation quasi-électrons/trous du liquide de Fermi.

Les excitations élémentaires d'un liquide d'électrons unidimensionnel (liquide de Luttinger, ou LL) sont des ondes de densité de charge et de spin plutôt que des excitations électrons-trous. Ceci peut se comprendre en première approximation dans un formalisme classique de sphères dures: pour transporter de l'énergie dans un système en interaction à une dimension, il suffit de créer une onde acoustique. Pour un système de particules chargées et pourvues d'un spin, cela conduit à deux conséquences.

Tout d'abord, les excitations élémentaires ne portent pas de charge unité<sup>11</sup>. Il n'est donc pas évident qu'une mesure de conduction électrique permette de mettre en évidence un tel état, alors qu'une mesure de conduction thermique, mettant en jeu les porteurs d'énergie que sont les excitations élémentaires, devrait en être capable [72]. En effet, en créant un trou dans un LL, on va pouvoir créer deux excitations se propageant en sens opposé. Ensuite, les excitations en spin et en charge se découplent, i. e. se propagent à des vitesses différentes. Ceci se formalise dans le langage de la bosonisation comme suit: en linéarisant près du niveau de Fermi les relations de dispersion des particules sans interactions, on peut montrer [73] que l'hamiltonien se met sous une forme bilinéaire, même en présence d'interaction, ce qui permet de résoudre exactement le problème d'un gaz d'électrons en interaction à une dimension:

$$H = \frac{\hbar v_f}{2} \int dx (\Pi^2(x) + \frac{1}{g^2} [\partial_x \theta(x)]^2) \quad (3.12)$$

où  $\rho(x) = \pi^{1/2} d_x \theta(x)$  est la densité (de charge ou de spin),  $\theta(x)$  le champ de déplacement et  $\Pi(x)$  le moment canoniquement associé au champ de déplacement. Le système est donc maintenant décrit par un hamiltonien harmonique. Les fonctions propres

---

11. De manière analogue à l'effet hall quantique fractionnaire [70]. Dans le cas d'un LL la charge n'est pas obligatoirement fractionnaire ou entière [71]. Cette charge dépend directement de la force et de la portée du potentiel d'interaction, et est égale au facteur  $g$  discuté un peu plus loin.

d'un tel hamiltonien se décomposent en deux types de solutions, les unes se propageant vers la droite et les autres vers la gauche. Leur vitesse est donnée par  $v = v_f/g$ <sup>12</sup>. La valeur du paramètre  $g$  permet d'estimer la force et le type des interactions. En effet, il vaut, dans la limite des grandes longueurs d'onde:

$$g = [1 + \frac{V_0}{\pi\hbar v_f}]$$

où  $V_0 = \tilde{V}(0) - \tilde{V}(2k_f)$  et  $\tilde{V}$  est la transformée de Fourier du potentiel d'interaction.  $g$  vaut donc 1 dans le cas sans interactions (*gaz* de Fermi), est inférieur à un dans le cas d'interactions répulsives et supérieur à un dans le cas d'interactions attractives. L'équation 3.12 est valable tant pour les degrés de liberté de charge que de spin, avec un coefficient  $g$  différent, en général, dans les deux cas. En conséquence, des ondes de densité de charge et de spin se propageant à des vitesses différentes peuvent être créées dans un LL.

Les excitations électrons-trous n'étant plus les modes propres de l'hamiltonien, la densité d'états va s'annuler en loi de puissance au niveau de Fermi. L'exposant de cette divergence dépend explicitement du paramètre  $g$ . Une mesure de conductance tunnel permet donc en principe de remonter à la force des interactions.

Voyons comment les principes précédents se généralisent pour le système à deux canaux que constitue le nanotube de carbone.

### 3.4.2 Les monofeuillets: des liquides de Luttinger idéaux?

La validité d'un modèle de type LL s'étend sur une vaste gamme d'énergie. En effet, les bandes contenant le niveau de Fermi (moment orbital  $m=0$ ) sont intrinsèquement linéaires dans un nanotube, et cela sur une gamme d'énergie de l'ordre de l'eV. De plus, la première bande de moment orbital supérieur est également espacée de plus d'un eV<sup>13</sup>. Les nanotubes peuvent donc être *a priori* de bons LL, et ce même à température ambiante.

Comparé au cas précédent, le nanotube présente deux canaux de conduction dégénérés pour chacun des deux points à la surface de Fermi. La prise en compte des interactions pour un tel système a donné lieu à de nombreux travaux théoriques: Kane et Fischer [74] pour les interactions à courte portée, Egger et Gogolin [61] ainsi que Kane et coll. [75] dans le cas d'interactions à longue portée analysées hors du demi-remplissage, et enfin Yoshioka et Odinstov [62] pour des interactions à longue portée hors et au demi-remplissage. Ces derniers prédisent un état isolant de Mott à demi-remplissage et une fluctuation de densité de charge en dehors du demi-remplissage. Egger et Gogolin [61]

---

12. On peut passer de cette convention à celle utilisée plus communément à l'aide de :  $v_f = gu$ , où  $u$  est la vitesse de l'excitation en charge ou en spin

13. L'espacement entre ces deux bandes est de l'ordre de  $\hbar v_f/R$ , où  $R$  est le rayon du tube.

prédissent un comportement LL dont les excitations de charge sont caractérisées par le paramètre:

$$g = \left(1 + \frac{8e^2}{\pi\kappa\hbar v_f} \ln\left(\frac{L}{2\pi R}\right)\right)^{-\frac{1}{2}} \quad (3.13)$$

$\kappa$  est la constante diélectrique statique due aux électrons  $\sigma$ . On peut réexprimer l'expression précédente à l'aide de l'énergie de charge  $E_C$  et l'espacement moyen entre niveaux d'énergies  $\Delta$ :

$$g = \left(1 + \frac{2E_C}{\Delta}\right) \quad (3.14)$$

Ils déduisent ainsi une valeur comprise entre 0.2 et 0.3 pour ce paramètre, indiquant de fortes corrélations au sein du tube [75]. Une des conséquences importantes de ce traitement est qu'il permet de déduire une forme universelle pour la conductance tunnel:

$$G(V, T) = AT^\alpha \cosh\left(\frac{eV}{2k_B T}\right) \left| \Gamma\left(\frac{1+\alpha}{2} + \frac{i eV}{2\pi k_B T}\right) \right|^2 \quad (3.15)$$

ce qui fait que la quantité  $T^{-\alpha}G(V, T)$  suit une loi d'échelle universelle en fonction de la variable  $\frac{eV}{k_B T}$ . A tension nulle, la conductivité tunnel suit donc une loi de puissance en fonction de la température, ainsi qu'en fonction de la tension à forte tension ( $eV \gg k_B T$ ), avec le même exposant  $\alpha$ . La valeur de l'exposant  $\alpha$ , directement reliée au paramètre  $g$ , dépend de la manière dont la conductance est mesurée. Elle sera discutée plus loin.

### 3.5 Mesures de résistance dans des nanotubes

Les considérations précédentes valent pour un nanotube infini, sans défauts ni désordre et monofeuillets. De plus, l'équation 3.15 nous indique que la mesure de la conductance *tunnel* peut nous renseigner, sur la nature de l'état des électrons du nanotube (via la forme "universelle" de la conductance) et la force des interactions, via la détermination de l'exposant  $\alpha$ . Plusieurs arguments vont à l'encontre de cette "universalité".

Tout d'abord, la façon dont on va coupler un tube aux contacts va influencer la mesure. Le couplage est caractérisé par un coefficient de transmission  $t_c$  qui varie entre 0 et 1. Les électrons du nanotube ne sont pas à la limite thermodynamique. Un nanotube isolé de longueur finie possède des états électroniques discrets, qui vont d'autant plus se coupler au continuum des états des réservoirs (les contacts) que  $t_c$  est proche de 1. Dans cette limite, on ne peut plus parler de spectre discret pour le nanotube (l'écart moyen entre niveaux d'énergie du tube est inférieur à leur largeur due au couplage avec les réservoirs). Ainsi, la longueur finie d'un tube va induire une quantification du vecteur

d'onde longitudinal, induisant une séparation entre niveaux d'énergie au niveau de Fermi de l'ordre de  $\hbar v_f/L \approx 10^{-34} * 0.8 * 10^5 / 10^{-6} / 1.6 * 10^{-19} \approx 0,1 - 1 meV = 1 - 10 K$ . Cette valeur est importante, et cette quantification a été observée sur des tubes mesurés à l'aide de contacts tunnel.

Qu'advient-il à la résistance d'un LL qui serait en bon contact avec deux électrodes? Théoriquement, la conductance ohmique d'un ensemble de  $M$  canaux unidimensionnels (en comptant le spin) en présence d'interaction devrait être donné par [76]:

$$G = Mge^2/h = MgG_Q \quad (3.16)$$

i.e la conductance est renormalisée par les interactions. Cependant, Safi et Schulz [77] ont montré que lorsque le liquide de Luttinger en question est couplé à un liquide de Fermi<sup>14</sup>, la renormalisation disparaît et

$$G = Me^2/h = MG_Q \quad (3.17)$$

De manière équivalente, Fazio et coll.[72] retrouve le résultat précédent. Pour mesurer le facteur  $g$ , il propose une expérience de mesure de conductance *thermique*. En effet, celle-ci mettant en jeu les porteurs d'énergie, il devrait dépendre des coefficients Luttinger (ce qui n'est pas le cas pour la conductance *électrique*, car les excitations élémentaires ne portent pas la charge).

Il semble donc qu'une mesure à l'aide de contacts ohmiques ne puisse pas mettre en évidence de caractère LL dans un nanotube (à moins de disposer d'au moins une impureté placée au sein du nanotube et à travers laquelle les électrons peuvent tunneler, reflétant alors les densités d'états des deux côtés de l'impureté [76]).

Nous allons décrire dans la suite brièvement les résultats obtenus dans une géométrie tunnel par différents auteurs. Nous présenterons ensuite les expériences que nous avons menées sur des cordes et des tubes monofeuillets, pour des températures ou des champs magnétiques tels que les jonctions ne présentent pas les caractères supraconducteurs discutés dans le chapitre suivant.

### 3.5.1 Expériences de transport dans des nanotubes de carbone

#### Transport tunnel

---

14. Pour être plus précis, les auteurs considèrent un système 1D d'électrons en interactions entre deux "contacts" (systèmes 1D d'électrons sans interactions). Ils retrouvent la conductance de Landauer *même en présence d'interactions attractives* dans le fil.

**Blocage de Coulomb dans des monofeuillets** Lorsqu'un système métallique ("île") de faible capacité est relié à des contacts métalliques *via* des barrières tunnels, l'énergie de charge du système métallique peut être telle que le transport est inhibé pour toute polarisation des contacts métalliques inférieure à cette énergie. C'est le *blocage de Coulomb* [14].

Qu'entend-on par "faible capacité" et "résistance tunnel"? La capacité  $C$  est considérée comme faible si l'énergie de charge d'un électron associée  $E_C = e^2/2C$  est inférieure à l'énergie thermique  $E_C \ll k_B T$ . Pour un nanotube d'un micromètre de long,  $E_C \approx 7.5 \text{ meV}$  [15]. Le blocage de Coulomb est donc observable dès 10 K [16]. D'autre part, l'électron doit pouvoir être considéré comme étant localisé sur l'île, c'est-à-dire la durée de vie de l'état "électron sur île" doit être très grande devant l'énergie de charge. Le temps de vie associé à l'effet tunnel étant  $\tau = RC$ , la condition de localisation conduit à considérer comme tunnel les résistances vérifiant:  $(RC E_C / 2\pi)\hbar = (RC \frac{e^2}{2C})/h \gg 1$ , soit  $R \gg 2h/e^2$ . Sous ces deux conditions, le blocage de Coulomb est observable. Tans et coll. [15] ont effectivement mis en évidence un tel effet sur un tube monofeuillet mesuré entre deux électrode de platine sur un substrat de Si/SiO<sub>2</sub>. Cette expérience a également permis de mettre en évidence la quantification des niveaux d'énergie due à la longueur finie du tube. Ceci conduit à deux conclusions : lors d'expériences tunnel, le blocage de Coulomb doit être pris en compte pour un nanotube. De plus, les énergies près du niveau de Fermi sont quantifiées.

L'espacement entre niveaux expérimentalement mesuré est celui d'un système *sans* interactions. Ceci pose la question de l'existence de liquide de Luttinger dans les tubes.

**Comportement liquide de luttinger** C'est pourtant dans ce type de géométrie (contacts tunnels), mais à plus haute température (de l'ambiante à 1K) que différents auteurs prétendent avoir mis en évidence un caractère LL d'abord dans des cordes, puis dans des tubes monofeuillets.

Bockrath et coll. [16] ont mesuré des cordes de nanotubes (de 1 à 10 nm de diamètre, soit de 1 à 100 nanotubes) connectés de deux façons différentes: en déposant les cordes directement sur des contacts (Chrome-Or), comme en [15], ou en déposant les contacts sur les cordes, par lithographie électronique. A partir de l'analyse des spectres de Coulomb, les auteurs affirment comme en [15] que les électrons sont délocalisés sur la longueur du (des) tube(s) dans la première géométrie, alors que dans la seconde les électrons sont localisés entre les contacts. La première géométrie est alors logiquement appelée par les auteurs "contactée en volume", la seconde "par les bouts". Ils mesurent alors les conductances pour des températures allant de 1 à 300 K, ainsi que les conductances différentielles pour différentes températures (3 ou 4) en fonction de la tension de polarisation. Les conductances dépendent bien en loi de puissance de la température et de la

tension, comme prédit en 3.15. Le lien entre l'exposant de la loi de puissance,  $\alpha$ , est théoriquement différent<sup>15</sup> dans les deux géométries, ce que retrouvent les auteurs. Sachant que théoriquement  $g = (1 + \frac{2E_c}{\Delta}) \approx 0.28$  les auteurs déduisent les valeurs théoriques pour les exposants:

$$\alpha_{bout} = (g^{-1} - 1)/4 = 0.65 \quad (3.18)$$

$$\alpha_{volume} = (g^{-1} + g - 2)/8 = 0.24 \quad (3.19)$$

La comparaison entre ce résultat théorique et ceux déduits de leur conductance en température est bon:

$$0,33 < \alpha_{volume}(exp.) < 0,38 \text{ et } 0,5 < \alpha_{bout} < 0,7$$

En revanche, les valeurs déduites des lois en tension sont plus mauvaises:

$$\alpha_{volume}(exp.) \approx 0,38 \text{ et } \alpha_{bout} \approx 0,87 \quad (3.20)$$

L'existence d'un hypothétique état LL dans les nanotubes de carbone fut confortée 8 mois plus tard par Yao et coll. [78], qui ont retrouvé la même valeur du paramètre  $g$  pour un nanotube monofeuillet.

Ces résultats plaident en faveur de l'existence d'un état liquide de Luttinger, du moins pour des températures supérieures à 10 K, dans le cas où le système est contacté de manière tunnel. De plus, la valeur du paramètre  $g$ , mesuré par plusieurs auteurs indique que les interactions répulsives sont dominantes.

### 3.5.2 Mesures de transport deux fils dans l'état normal de tubes monofeuillets et de cordes

Nous montrons dans la suite les résultats de mesures de jonctions métal-monofeuillet-métal et métal-corde-métal que nous avons effectuées pour des températures allant de l'ambiante à 50 mK (voir le chapitre 2 pour des détails sur les conditions expérimentales). Comme nous le verrons, certains de ces échantillons présentent des transitions vers des états de basse résistance. Ces transitions disparaissent lors de l'application d'un champ magnétique élevé. Pour les échantillons présentés dans cette partie, un champ magnétique a été appliqué.

Il faut noter que le dispositif expérimental est prévu initialement pour effectuer des mesures à des températures inférieures à 1 K. Ceci explique la mauvaise qualité des données entre 300 K et 1 K, qui ne sont montrées qu'à titre indicatif.

---

15. L'idée sous-jacente est la suivante: un électron injecté au "bout" d'un LL ne peut se désintégrer qu'en une forme d'excitations (celles qui vont à droite, par exemple), alors que si un électron est injecté "en volume", il se désintègre en excitations allant à droite et à gauche.

Les jonctions que nous avons étudiées permettent de faire des mesures 2,3 ou 4 fils sur la *jonction* elle-même, et non sur le tube ou la corde, dont on mesure toujours la résistance deux fils. La résistance totale mesurée est donc la somme de la résistance carrée des contacts métalliques et de la résistance du tube ou de la corde. Eventuellement, lorsque la jonction est mesurée en deux ou trois fils, la résistance, connue, des fils d'amenée est alors soustraite à la résistance totale. La résistance "du tube" ou de la "corde" a plusieurs contributions. A haute température, on s'attend à une contribution de phonons, qui disparaît à basse température. Reste la résistance "de Landauer",  $R = \frac{h}{4e^2}1/T$  (donnée ici pour un monofeuillet, i.e 4 canaux). Une transparence différente de 1 peut avoir deux causes: l'une ou l'autre (ou les deux) interface tube/contacts est désordonnée, et/ou le tube lui-même (ou la corde) est désordonné ( $l_e < L$ ). Nos mesures dans l'état normal ne permettent pas de distinguer clairement entre ces deux types de désordres. De plus, dans le cas de cordes, nous ne pouvons pas connaître le nombre de tubes conducteurs<sup>16</sup>. Cependant, l'existence d'un supercourant dans les échantillons supraconducteurs par proximité incite à penser que la transparence des interfaces est bonne, au moins pour les canaux conducteurs.

Nous estimerons donc le libre parcours moyen élastique en faisant l'hypothèse que la formule

$$G = G_Q M l_e / L \quad (3.21)$$

avec  $M = 4N$  s'applique aux faisceaux de nanotubes contenant  $N$  tubes conducteurs. Le libre parcours moyen déduit sera sous-estimé (*inférieur à sa valeur réelle dans le tube ou la corde*), car la contribution de l'interface est inconnue ainsi que le nombre de tubes conducteurs<sup>17</sup>.

Enfin, l'ensemble de ces expériences ont été menées sans grille.

### monofeuillets individuels

La figure 3-6 présente les résistances en fonction de la température pour différents tubes monofeuillets individuels montés sur Au/Ta. Ils ont été sélectionnés pour la valeur de résistance à l'ambiante inférieure à  $100 \text{ k}\Omega$ . De nombreux tubes isolants ont été mesurés à température ambiante, que nous n'avons pas par la suite étudiés à basse température.

Si l'on peut effectivement déduire une loi de puissance pour la résistance en fonction de la température, les coefficients  $\alpha$  associés sont très faibles (on pourrait tout aussi bien effectuer un ajustement logarithmique plutôt qu'en loi de puissance), et ne peuvent

---

16. Sauf pour la corde Pt2 présentée dans le chapitre suivant.

17. Avec bien sûr la condition  $N > 1$ .

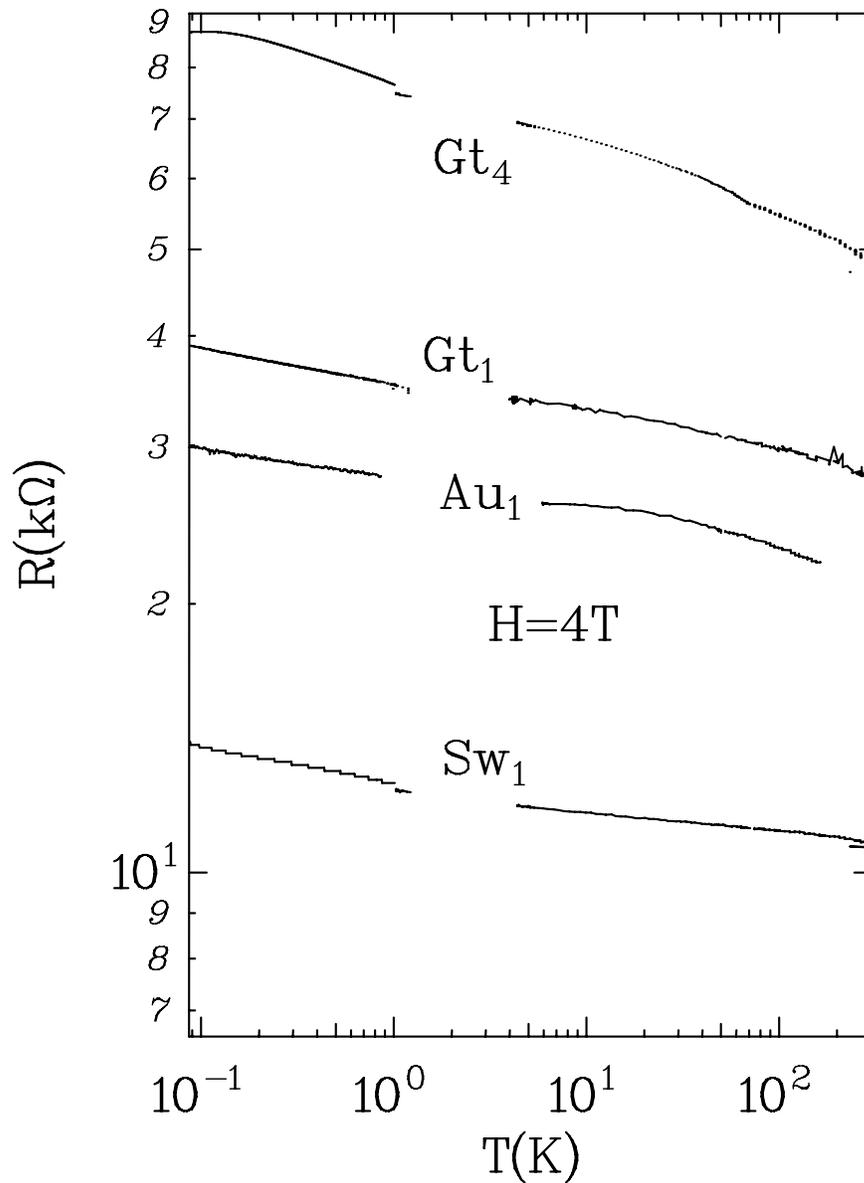


FIG. 3-6 – Résistance en fonction de la température pour des nanotubes de carbone individuels dans l'état normal, tracées en échelle log-log. Un champ magnétique perpendiculaire aux nanotubes et parallèle aux contacts a été appliqué. En effet, ces échantillons présentent tous une transition supraconductrice à basse température qui peut être évitée par application d'un champ de l'ordre de 4 T.

Echantillon	Contact	longueur	R(T=290 K)	R(4,2 K)	$l_e$
Sw1	In/Cr	300 nm	10,7k $\Omega$	11,5k $\Omega$	190 nm
Gt4	Au/Ta	300 nm	45k $\Omega$	66k $\Omega$	50 nm
Gt1	Au/Ta	300nm	31k $\Omega$	33k $\Omega$	62 nm
Au1	Au/Ta	300nm	22,1k $\Omega$	33k $\Omega$	90 nm

TAB. 3.1 – Récapitulatif des caractéristiques principales de 4 tubes monofeuillets dans l'état normal. Le libre parcours moyen est estimé en considérant que la transparence des interfaces est parfaite. Il s'agit d'une limite inférieure pour le libre parcours moyen.

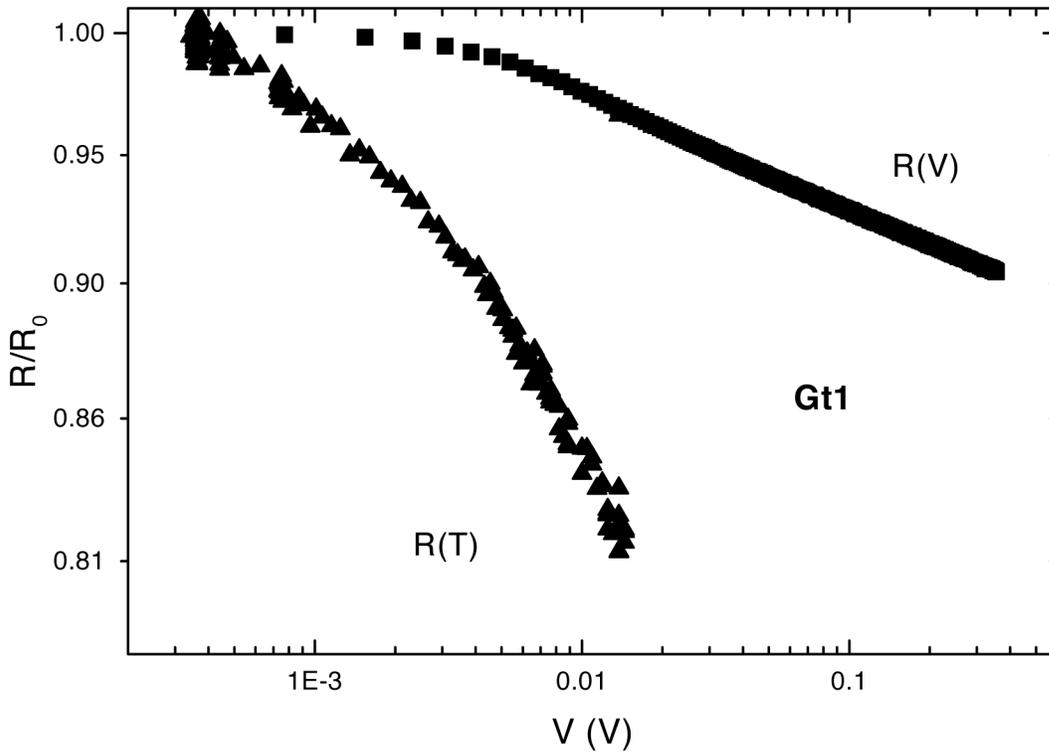


FIG. 3-7 – Résistance en fonction de la tension et de la température (réexprimée en Volt) du monofeuillet isolé Gt1. La résistance  $R_0 = 31 \text{ k}\Omega$ . Un champ magnétique de l'ordre de 4 T est appliqué pour éviter que la jonction ne se trouve dans un état supraconducteur.

en aucune mesure être comparés aux exposants trouvés en [16, 78]. Dans le cas d'Au1, par exemple, le coefficient  $g$  estimé (formule 3.18) serait de 0,9, c'est-à-dire un cas sans interaction! Une telle valeur ne peut s'expliquer par un écrantage dû au substrat, car justement, les échantillons ne possèdent pas de substrat! En revanche, nous pouvons noter que la valeur de la pente de la loi de puissance augmente systématiquement lorsque la résistance des échantillons augmente. Nous avons vu que qu'en l'absence de désordre, un LL connecté à des réservoirs possédait une résistance identique à celle d'un système unidimensionnel sans interaction. Cependant, si des impuretés sont présentes, la sensibilité d'une mesure de conductance à l'effet des interactions répulsives peut être partiellement recouverte. Ceci se manifeste par l'existence d'une loi de puissance<sup>18</sup> pour la résistance en fonction de la température, l'exposant de cette loi étant d'autant plus élevé que le désordre est élevé [79]. Une telle interprétation, qualitative, peut être invoquée pour expliquer le comportement des monofeuillets. Si une telle hypothèse est fondée, l'effet des interactions n'est pas tout à fait négligeable, puisque la résistance de GT4, par exemple, est doublée entre la température ambiante et 50 mK.

Comme le montre la figure 3-7, la résistance en fonction de la tension suit également une loi de puissance, avec un exposant encore plus faible que l'exposant en température. La loi en température, exprimée en volts, est présentée sur la même courbe pour comparaison. De plus, la résistance ne suit pas de loi universelle (voir figure 3-9) de  $eV/k_B T$ . Cela confirme que les mesures se font dans un régime loin du régime tunnel, dû à des contacts relativement transparents (ce qui est corroboré par l'observation d'effet de proximité dans les échantillons Gt1, Gt4 et Au1). Cependant, la transparence des contacts ne saurait être parfaite.

Les valeurs de libre parcours moyen sont assez faibles (de l'ordre de 100 nm). Comme la longueur de localisation (de l'ordre de 400 nm, si nous considérons que les 4 canaux d'un tube sont couplés), est supérieure à la longueur des tubes, ce résultat reste cohérent. Notons que la résistance de Gt4 dépasse d'un facteur 2 la valeur maximale autorisée par le critère de Thouless [18] pour un conducteur cohérent. Cette condition est cependant une estimation grossière qui pourrait être rediscutée pour les nanotubes de carbone. Notons enfin qu'aucun accroissement de la résistance à haute température n'est rencontré: l'effet des phonons sur la résistance semble donc négligeable.

## Les cordes

La figure 3-8 présente les résistances de cordes en fonction de la température. Comme dans le cas précédent, les jonctions de résistance à température ambiante supérieure à

---

18. Ceci peut se comprendre comme la manifestation du passage par effet tunnel des électrons aux travers de la barrière formée par les impuretés

Echantillon	Contact	longueur	N (approx.)	R(T=290 K)	R(4,2 K)	$l_e$
Pt1	Au/Pt	1,6 $\mu m$	300	1,1 $k\Omega$	1,2 $k\Omega$	40 nm
Pt2	Au/Pt	1 $\mu m$	350	4,2 $k\Omega$	9,2 $k\Omega$	18 nm
Pt3	Au/Pt	0,3 $\mu m$	240	475 $\Omega$	500 $\Omega$	9 nm
Pt4	Au/Pt	1 $\mu m$	450	620 $\Omega$	620 $\Omega$	23 nm
Pt5	Au/Pt	2 $\mu m$	300	16 $k\Omega$	21 $k\Omega$	3 nm
Pt6	Au/PT	0,3 $\mu m$	200	223 $\Omega$	240 $\Omega$	30 nm
G3	Sn	0,3 $\mu m$	300	2,2 $k\Omega$	3,0 $k\Omega$	3 nm
G5	Sn	0,3 $\mu m$	300	700 $\Omega$	3,0 $k\Omega$	9,2 nm
Cr2	Au/Cr	0,3 $\mu m$	300	415 $\Omega$	280 $\Omega$	23 nm
Cr1	Au/Cr	0,3 $\mu m$	300	500 $\Omega$	500 $\Omega$	13 nm
N3	Au/Ta	0,5 $\mu m$	200	1750 $\Omega$	2 $k\Omega$	6 nm
P7	Au/Ta	0,5 $\mu m$	200	650 $\Omega$	700 $\Omega$	18 nm
M6	Au/Ta	1,7 $\mu m$	200	65 $\Omega$	65 $\Omega$	572 nm

TAB. 3.2 – Récapitulatif des caractéristiques principales de cordes dans l'état normal. Le nombre de tubes dans une corde ( $N$ ) est estimé à partir du diamètre de la corde. Les libres parcours moyens donnés sont des estimations pessimistes.

la vingtaine de  $k\Omega$  n'ont pas été mesurées à plus basse température. De plus, certaines cordes de résistance inférieure à la vingtaine de  $k\Omega$  à température ambiante peuvent présenter un caractère isolant à basse température et ne sont pas présentées ici. Si certaines (les plus résistives à température ambiante) suivent bien une loi de puissance avec un exposant négatif (en résistance), d'autres voient plutôt leur résistance augmenter légèrement lorsque la température augmente, indiquant un possible couplage aux phonons (cet effet n'est jamais observé pour les monofeuillets individuels). Le tableau 3.2 résume les données concernant ces cordes.

Notons que nous sommes en présence de transport ohmique, c'est-à-dire que la résistance est à peu près constante en intensité pour des intensité allant jusqu'à la dizaine de  $\mu A$ . Les estimations des parcours moyens élastiques (très faibles) sont à prendre avec précaution. Ils sont donnés par la formule:  $l_e = \frac{\hbar}{4e^2} L/N$ . Non seulement, comme dans le cas des monofeuillets, nous supposons que les interfaces sont transparentes, mais également que tous les tubes participent au transport. Or, statistiquement seul un tiers des tubes sont conducteurs<sup>19</sup> [46], et la distribution des diamètres et des hélicités dans une corde est en générale assez large [39]. Les libres parcours moyens peuvent donc être au moins trois fois supérieurs à la valeur indiquée. On peut observer un large spectre de valeurs de résistance et de libre parcours moyens.

De plus, le problème de la localisation ne se pose pas dans les cordes dans les mêmes

19. Nous verrons que, dans l'état supraconducteur, on peut déduire la même proportion -un tiers- de tubes conducteurs dans l'échantillon.

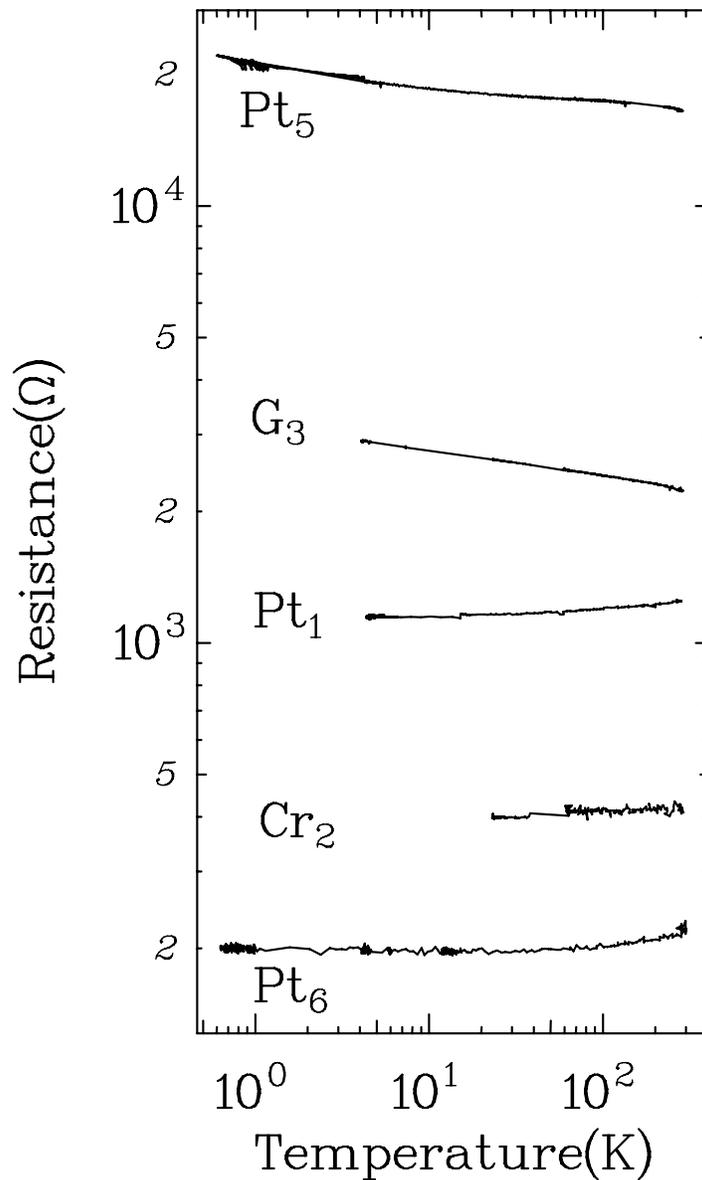


FIG. 3-8 – Résistance en fonction de la température pour des cordes dans l'état normal, tracées en échelle log-log. Les échantillons Pt<sub>5</sub>, G<sub>3</sub> et Pt<sub>1</sub> ont été mesurés en présence d'un champ magnétique de l'ordre de 4 T. Notons l'inversion des pentes entre les trois échantillons les moins résistifs et les deux autres. Pt<sub>6</sub>, Cr<sub>2</sub> et Pt<sub>1</sub> présentent une augmentation de résistance lorsque la température augmente, ce qui n'est jamais rencontré pour des mono-feuillets et peut s'interpréter comme une contribution des phonons à la résistance.

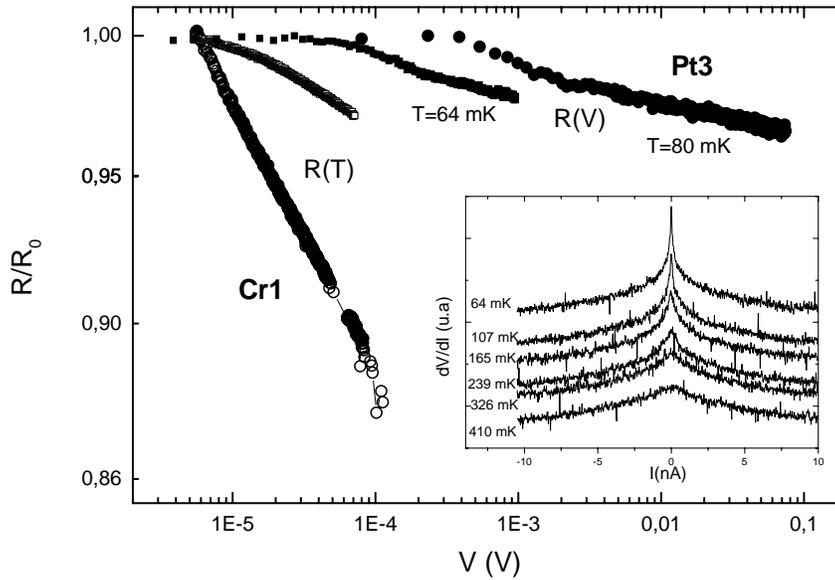


FIG. 3-9 – Résistances normalisées en fonction de la tension (symboles pleins) et de la température (réexprimée en Volt, symboles évidés) des cordes Cr1 (ronds) et Pt3 (carrés). On voit que la résistance n'est pas fonction du rapport  $eV/k_B T$ . Les échelles sont logarithmiques sur les deux axes. En insert: Résistance de Cr1 en fonction de l'intensité de Cr1 pour différentes températures.

termes que dans les monofeuillets. En effet, la longueur de localisation est environ  $N$  fois supérieure au libre parcours moyen, ce qui donne des longueurs de localisation toujours plus grandes que la longueur des cordes (sauf peut-être pour Pt5). Enfin, notons que la résistance des cordes est toujours inférieure au quantum de résistance, et que les cordes remplissent toutes le critère de Thouless.

Comme dans les tubes monofeuillets, les cordes que nous avons mesurées ne présentent pas de loi universelle en fonction de  $eV/k_B T$ . (voir figure 3-9)

Enfin, notons que dans la littérature, si un transport ohmique est quelque fois observé, la nature de celui-ci (ballistique ou diffusif) dépend fortement des auteurs.

Il est clair que le propos de cette thèse n'était pas l'étude de monofeuillets ou de cordes à des températures supérieures à 1 K. Ceci demanderait un dispositif expérimental différent. Cependant, les mesures à haute température nous donnent quelques renseigne-

ments sur les systèmes que nous étudions, et qui seront utiles par la suite:

- Ils sont ohmiques, et l'effet des interactions répulsives n'a pas de conséquence dramatique sur leurs propriétés de conduction.
- Ils sont probablement diffusifs, en ce qui concerne les cordes.

## Chapitre 4

# Supraconductivité et supraconductivité induite dans des nanotubes de carbone

### 4.1 Introduction

Cette partie expose les résultats obtenus à des températures inférieures à 1 K sur les jonctions présentées au chapitre précédent.

Au début de ce travail, la question était de savoir ce que devenait le transport à basse température pour des jonctions M-NT-M ohmiques à haute température. Le transport reste-t-il ohmique à basse température? Le désordre et les interactions répulsives ne conduisent-ils pas irrémédiablement les tubes vers un état isolant? Et si ce n'est pas le cas, que devient la cohérence de phase pour un nanotube?

La première série d'expériences a été menée sur les jonctions dont les contacts étaient supraconducteurs. Elle avait pour but de tester la cohérence de phase dans les nanotubes en essayant de mettre en évidence la présence d'un supercourant au travers d'une jonction. Le succès de cette série d'expériences nous a poussés à franchir un pas supplémentaire en nous demandant ce que nous observerions si les contacts n'étaient pas supraconducteurs.

L'interprétation de ces résultats nécessite l'introduction de concepts et grandeurs en rapport avec la supraconductivité dans des systèmes mésoscopiques. C'est ce qui est fait au début de cette partie.

## 4.2 Supraconductivité intrinsèque et induite dans des fils

### 4.2.1 Supraconductivité intrinsèque

#### Supraconductivité de volume

**Quelques manifestations de la supraconductivité** Nous rappelons ici quelques définitions relatives à la supraconductivité et qui seront utiles dans la suite. Un rappel de la théorie Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) est fait dans l'annexe A. A basse température, un métal peut subir une transition d'un état résistif vers un état supraconducteur, dont les caractéristiques principales sont présentées ci-après:

- En champ magnétique nul, le système opère une transition du deuxième ordre (i.e sans chaleur latente) entre un état résistif ( $R \neq 0$ ) vers un état non-dissipatif ( $R = 0$ ). La température à laquelle s'effectue la transition, appelée température critique ( $T_C$ ), dépend du champ magnétique appliqué, et diminue lorsque le champ magnétique augmente.
- Pour une certaine valeur du champ, appelé champ critique ( $H_C$ ), l'état supraconducteur est détruit.
- Le fondamental est décrit par une superposition cohérente d'états du métal dans l'état normal, où chaque niveau d'énergie de quasiparticule est soit doublement occupé, soit doublement vide. On parlera en général de superposition cohérente de paires d'électrons (dites paires de Cooper). Le spectre des excitations comporte un gap, qui est le paramètre d'ordre de la transition de phase.
- La symétrie brisée par la transition est l'invariance de jauge *locale*. La cohérence de la superposition des paires de Cooper en est une conséquence. Un courant, dit supercourant, peut s'écouler entre deux régions supraconductrices de phases différentes. Au-delà d'une certaine valeur de courant, dépendant à la fois de la température et du champ, appelée courant critique  $I_C$ , un matériau supraconducteur redevient normal.

Un certain nombre de quantités utiles par la suite peuvent être calculées [19]:

- La différence d'énergie entre l'état fondamental BCS et "mer de Fermi" nous permet de fixer le champ critique thermodynamique  $H_c = (n(E_F)/2\mu_0)\Delta$

- Le gap est relié à la densité d'état (dans l'état normal) au niveau de Fermi par  $\Delta \approx 2\hbar\omega_D e^{-1/n(E_f)U}$  dans le cas de couplage faible. Ceci montre que l'on peut augmenter fortement la valeur du gap en augmentant même faiblement la valeur du couplage électron-phonon, ou la densité d'état au niveau de Fermi.
- Le gap est relié à la température de transition (à champ nul) par  $\Delta = 1,76k_B T_C$ .
- le calcul de la fonction de corrélation position-position permet de déduire la longueur de cohérence supraconductrice à température nulle:  $\xi = \frac{\hbar v_f}{\pi\Delta}$  dans le cas d'un supraconducteur ballistique.
- Dans le cas d'un conducteur diffusif, la théorie BCS reste valide, à condition de remplacer les états  $k$  et  $-k$  du système "propre" par des couples d'états propres  $j, -j$  du système, conjugués par renversement du temps. Dans ce cas  $\xi = \sqrt{\hbar D/\pi\Delta}$
- Le courant critique d'un fil de longueur  $L$  possédant  $M$  canaux est relié à la vitesse maximum du superfluide par  $I_C = n_S V_C e$ , où  $V_C = \frac{\Delta}{\hbar k_F}$  est la vitesse critique du superfluide et  $n_S = M k_F / 2\pi$  est la densité de paires de Cooper par unité de longueur.  $I_C$  peut se mettre sous la forme  $M \frac{e^2}{h} \frac{\Delta}{e}$ .

### Supraconductivité unidimensionnelle

Lorsque le diamètre d'un fil supraconducteur est inférieur à la longueur de cohérence supraconductrice, le fil peut être considéré comme supraconducteur unidimensionnel (mais le liquide électronique est, lui, tridimensionnel). Le paramètre d'ordre est tel que sa phase est non uniforme le long du fil. Dans ce cas, l'énergie libre du système possède un certain nombre de minima locaux en fonction de la phase  $\varphi(x)$  le long du fil [19, 80]. Lorsque le système passe d'un minimum à un autre, la phase est modifiée. Or une variation de phase (sauts de phase, ou Phase Slip) supraconductrice dans le temps induit une tension [19]  $V = \frac{\hbar}{2e} \frac{d\varphi}{dt}$ . La résistance n'est plus nulle. Le passage d'un minimum à un autre peut être thermiquement activé, on parlera alors de TAPS (Thermally Activated Phase Slips), ou se faire par effet tunnel, et on parlera alors de QPS (Quantum Phase Slips).

De plus, la forme de l'énergie libre dépend du courant traversant le fil. Un état plus stable pour un courant donné peut devenir instable à partir d'un certain courant. Le système retombe alors dans un autre minimum en voyant sa résistance augmenter subitement.

En conséquence, un fil supraconducteur verra ses caractéristiques modifiées par l'existence de sauts de phase de trois façons:

- La transition en température est adoucie par les TAPS. La résistance en fonction

de la température décroît à partir de la température de transition du volume. Elle tend ensuite vers 0 (ou vers une valeur finie en présence de QPS) en suivant une loi d'activation:

$$R \approx R_0 \exp(-\Delta F/k_B T)$$

La barrière d'activation  $\Delta F_0 = \sqrt{2} H_c^2 \xi A / 3\pi$ , où  $A$  est la section du fil, correspond à l'énergie de condensation d'une partie de taille  $\xi$  du fil. Ceci correspond à la nucléation d'une région normale de taille  $\xi$  au sein du fil.

- La présence de QPS implique que même à température nulle, le système peut passer d'un état à un autre. Il existe donc dans ce régime une résistance finie à température nulle.
- Le système va transiter vers l'état normal au travers de plusieurs sauts de la tension en fonction du courant, pour exhiber la loi d'ohm pour un courant égal au courant critique.

Ceci a été vérifié expérimentalement sur des fils de Plomb-Indium de diamètre inférieur à la longueur de cohérence supraconductrice par Giordano [80], et dans des "whiskers" d'étain par Meyer et Minnigerode [81].

### 4.2.2 Que se passe-t-il lorsque l'on place un fil conducteur entre deux supraconducteurs?

#### Effet de proximité

Pour comprendre ce qui se passe lorsque l'on place un fil conducteur entre deux contacts supraconducteurs, commençons par considérer une interface métal normal/supraconducteur (NS) séparant deux fils semi-infinis.

La présence d'un supraconducteur près d'un métal normal va modifier ses propriétés. C'est ce qu'on appelle de façon général l'effet de proximité. L'effet de proximité a été analysé dans le cadre de la théorie de Ginzburg-Landau [19]. Dans cette analyse la fonction de corrélation de paires, relié au paramètre d'ordre supraconducteur complexe  $\Psi(r)$  de la théorie de Ginzburg-Landau est non-nulle dans la partie normale, et décroît sur une longueur typique appelée longueur thermique  $L_T$ . Une telle analyse ne prend pas en compte la dépendance en énergie de ces corrélations.

Le rôle de cette dépendance peut être comprise de la façon suivante. Le fondamental de la partie supraconductrice consiste en une superposition d'états d'énergies  $\epsilon$  soit doublement occupés, soit doublement vides. La phase relative des états vides ou occupés est indépendante de l'énergie: c'est la phase supraconductrice. Lorsqu'une telle superposition

pénètre la partie normale, l'interaction attractive qui maintenait la cohérence de phase dans la partie supraconductrice a disparu. On parlera dans le métal normal de paire d'Andreev. Les deux états (le vide et l'occupé) se propagent maintenant avec une phase relative dépendant du temps,  $\varphi = 2et/\hbar$ . On peut donc définir une longueur de déphasage caractéristique pour chaque énergie,  $L_\epsilon = \sqrt{\hbar D/\epsilon}$  ( $L_\epsilon = \hbar v_f/\epsilon$ ) dans le cas d'une propagation diffusive (ballistique).

On voit que les corrélations de paires peuvent se propager dans le métal normal, et donc modifier les propriétés du métal normal sur des longueurs  $L_\epsilon$ . Cette longueur peut être bien plus grande que la longueur de cohérence supraconductrice (il suffit que  $\epsilon < \Delta$ ). Cependant, un certain nombre de processus détruisent cette cohérence. En particulier, l'agitation thermique, qui définit la longueur thermique  $L_T = L_{\epsilon=k_B T} = \sqrt{\hbar D/k_B T}$  qui était la seule cause de déphasage envisagée dans la théorie de Ginzburg-Landau. De plus, les collisions avec des impuretés magnétiques ainsi que les interactions inélastiques avec les autres électrons vont provoquer des déphasages. Plusieurs types de théories peuvent rendre compte de ces effets. La théorie de Bogoliubov-de-Gennes, dont nous présentons une version unidimensionnelle dans l'annexe A, utilise une équation de type Schrödinger pour la paire d'Andreev. Les systèmes diffusifs hors équilibre sont décrits efficacement par la "théorie de la supraconductivité hors-équilibre" (voir en particulier l'application de ces théories à l'interprétation des expériences sur des interfaces NS diffusives [82]). Enfin, une extension de la théorie des matrices de transfert aux interfaces NS permet de calculer la conductance d'un interface NS diffusive (formule de Landauer-Buttiker [83]).

Si les corrélations de paires peuvent se propager dans la partie normale, on est tenté de penser qu'un supercourant peut s'établir lorsque l'on place un métal normal entre deux supraconducteurs.

**Jonction S-N-S** En fait, lorsqu'un métal normal est placé entre deux électrodes supraconductrices, il va se former des états liés, tout comme la fonction d'onde d'un électron dans une boîte forme des états stationnaires. La différence est que dans le cas d'une jonction S-N-S, les états stationnaires sont construits à partir d'une paire d'Andreev plutôt que d'un électron. On parlera d'états liés d'Andreev (pour une description simplifiée de ces états à l'aide des équations de Bogoliubov de Gennes, voir annexe A) d'énergie  $E_n$ . Lorsqu'une différence de phase supraconductrice  $\chi$  existe entre les deux électrodes, un supercourant porté par les états d'Andreev s'instaure:

$$I = -\frac{\partial E}{\partial \chi} = -\sum_n \frac{\partial E_n}{\partial \chi} \quad (4.1)$$

Dans le cas d'une jonction de longueur finie  $L$ , il va exister une énergie caractéristique  $E_c$  mesurant la sensibilité des niveaux d'Andreev à la différence de phase appliquée à la

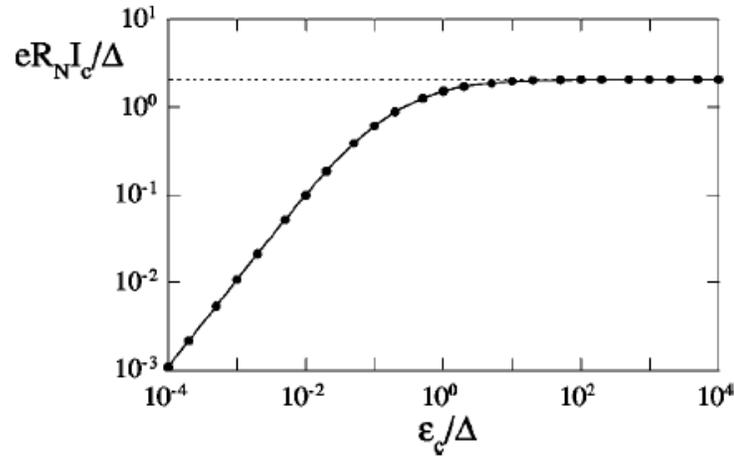


FIG. 4-1 – Dépendance calculée à température nulle du produit  $eR_N I_C$  en unité de  $\Delta$  en fonction du rapport de l'énergie de Thouless par le gap supraconducteur. Le régime de jonction longue se situe dans la partie gauche du graphe, lorsque l'énergie de Thouless est plus faible que le gap. La ligne pointillée correspond à la formule de Kulik-Omel'yanchuk (jonctions courtes). Extrait de [1].

jonction. Cette énergie vaut

$$E_c = \hbar D / L^2 \quad (4.2)$$

dans le cas diffusif et

$$E_c = \hbar v_f / L \quad (4.3)$$

dans le cas balistique. Cette énergie est parfois appelée énergie de Thouless.

A température non nulle, le courant peut se mettre sous la forme  $I = I_C(T) \sin(\varphi)$ . Nous rappelons ci-après quelques cas limites pour le courant critique  $I_C$  [1]:

Dans le cas de jonctions courtes ( $\Delta \ll E_c$ ) [84], la théorie de Kulik-Omel'yanchuk donne  $R_N I_C \approx 2\Delta$  dans le cas diffusif et  $R_N I_C \approx \pi\Delta$  dans le cas balistique.

Dans le cas de jonctions longues ( $E_c \ll \Delta$ ) [1]:  $R_N I_C \approx 10E_C$ . Dans ce cas, la loi en température est, dans le cas diffusif:  $I_C(T) \approx e^{-\alpha k_B T / E_c}$ . On voit l'effet de l'agitation thermique sur l'intensité du courant critique.

La figure 4-1 montre à température nulle, l'évolution du courant critique en fonction du rapport de l'énergie de Thouless et du gap supraconducteur.

On distinguera donc grossièrement deux régimes, celui des jonctions longues ( $E_c \ll \Delta$ ) et celui des jonctions courtes ( $E_c \gg \Delta$ ). Dans tous les cas, le courant critique multiplié par la résistance de la jonction à l'état normal doit être comparé soit au gap, soit à l'énergie de Thouless ( $eR_N I_C \approx \min(\Delta, E_C)$ ). Dans le cas des jonctions courtes,  $\Delta$  est

l'énergie de liaison d'une paire, et  $eR_N I_C$  est l'énergie nécessaire pour casser une paire. Par analogie, dans le cas long, on peut comprendre  $E_C$  comme étant l'énergie nécessaire pour rompre la cohérence au sein de la paire (énergie de corrélation).

Enfin, les prédictions précédentes ne s'appliquent que si le transport est cohérent au sein de la jonction. L'observation d'un supercourant dans une jonction S-N-S implique donc que les processus détruisant la cohérence de phase (retournement de spin et collisions inélastiques avec les autres électrons ou les phonons) sont inefficaces dans la partie normale. *C'est donc un des meilleurs tests de cohérence en physique mésoscopique.*

## 4.3 Supraconductivité induite par effet de proximité dans les nanotubes de carbone

### 4.3.1 Résultats

Nous présentons ci-après les résultats concernant des jonctions où les contacts sont des supraconducteurs (jonctions S-NT-S). Après avoir exposé les résultats obtenus par mesure de transport linéaire et non linéaire sur des tubes monoparois individuels et des cordes, et mis en évidence une transition supraconductrice, nous essayerons d'analyser ces résultats en termes de jonctions S-N-S (supraconducteur-Normal-supraconducteur). A moins que le contraire soit explicitement écrit, les échantillons (cordes et monoparois<sup>1</sup>) présentés sont orientés de telle manière qu'un champ magnétique éventuellement appliqué est parallèle aux contacts et perpendiculaire au(x) nanotube(s).

#### Transport linéaire

Nous analyserons dans la suite trois jonctions supraconducteur/corde/supraconducteur (S-C-S), ainsi que trois jonctions supraconducteur/monoparoi isolé/supraconducteur (S-M-S). La jonction S-C-S "M6" est montée sur une bicouche Or-Rhenium, alors que G3 et G5 sont montées sur étain. Les jonctions S-M-S Au1, Gt4, Gt1 sont montées sur Or-Tantale. Le tableau 4.1 reprend les principales caractéristiques de ces jonctions.

**Cordes** Commençons par analyser les cordes montées sur Or-Re (une bicouche de 30 nm de Rhenium et de 50 nm d'or). Les résistances en fonction de la température de 3 cordes sont représentées figure 4-2. Ces cordes sont composées d'approximativement 200 tubes. Ces contacts sont supraconducteurs, avec une température de transition

---

1. Nous avons également mis en évidence de la supraconductivité induite dans des tubes multiparois montés sur étain. Nous ne présenterons pas ces résultats ici.

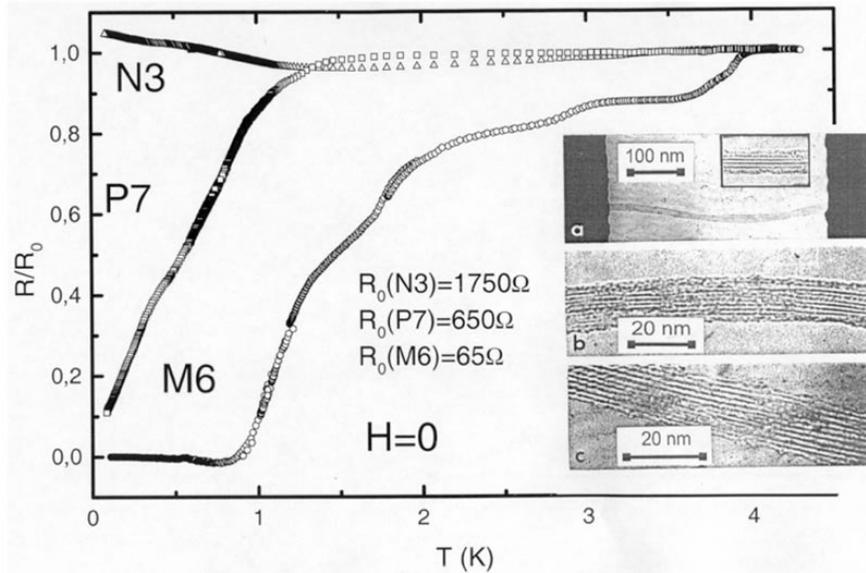


FIG. 4-2 – Dépendance en température des résistances des échantillons M6, N3 et P7. Il s'agit de cordes entre des contacts or/rhenium. En insert: Micrographie haute-résolution de M6.

$T_{C_{Au/Re}} = 1,1K$ . . Alors que la résistance de l'échantillon N3 est à peu près constante en fonction de la température en dessous de 1 K, l'échantillon P7 voit sa résistance chuter de 80% à partir entre  $T_C$  et 50 mK. Quant à M6, il exhibe une transition d'un état dissipatif à un état de résistance nulle. Une telle transition est observée également pour les échantillons G3 et G5. Il s'agit de cordes montées sur des contacts en étain ( $T_{C_{Sn}} = 4K$ ). La figure 4-3 présente la résistance de G3 pour différents champs magnétiques. On observe une diminution de la température de transition lorsque le champ appliqué augmente (ce qui est vrai également pour G5 et M6). Notons qu'aux champs expérimentalement accessibles (4,5 T), et à basse température, la résistance de G3 présente encore une valeur inférieure à sa valeur dans l'état normal. La valeur de champ critique, définie comme le point d'inflexion des courbes de magnétorésistance est élevée, de l'ordre de 3 T dans la configuration parallèle (c'est également vrai pour les autres S-C-S montées sur étain).

La température de transition des échantillons (voir le tableau 4.1 pour un récapitulatif), définie au point d'inflexion des courbes de résistance en fonction de la température, est inférieure à la température de transition des contacts. Notons que l'effet du champ est fortement anisotrope. La magnétorésistance de l'échantillon G3 a été mesurée dans deux géométries de champs magnétiques différentes. La figure 4-4 montre les magnétorésistances dans les deux géométries. Lorsque le champ magnétique est perpendiculaire

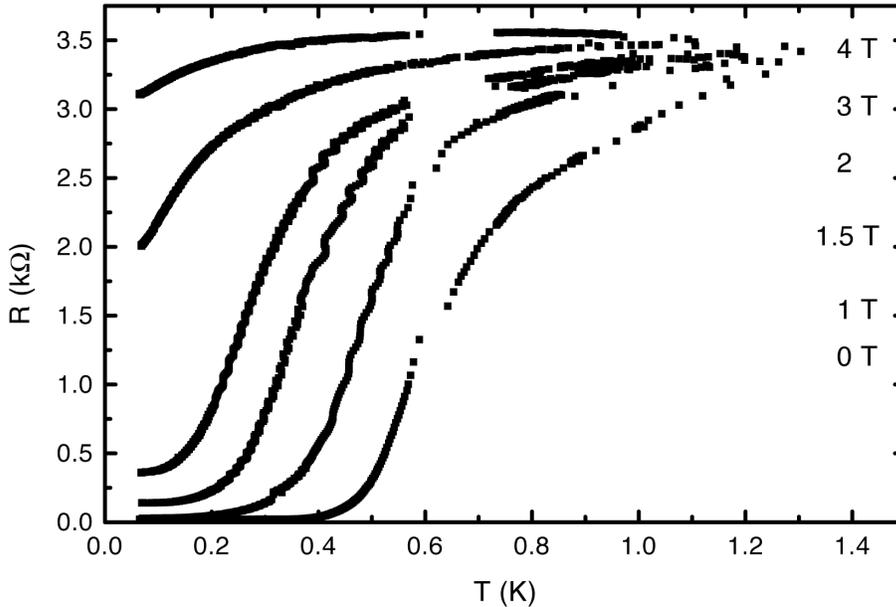


FIG. 4-3 – Dépendance en température des résistances de l'échantillon *G3* (corde entre deux contacts d'étain) pour différents champs magnétiques appliqués parallèlement au plan des contacts et perpendiculairement à la corde).

à la fois au contact et à la corde, la résistance croît quasi-linéairement<sup>2</sup> avec le champ, alors que lorsque le champ est perpendiculaire à la corde mais dans le plan des contacts, l'échantillon transite lentement en fonction du champ.

**Monoparois individuels** Nous présentons sur la figure 4-5 les dépendances en température des résistances de trois tubes monofeuillets pour différents champs magnétiques appliqués. Les échantillons sont montés sur des contacts or-tantale (5 nm de tantale, 100 nm d'or). Tout comme les cordes, les monofeuillets exhibent un comportement supraconducteur. Les températures de transition sont là encore du même ordre de grandeur que les températures de transition des contacts. Ces dernières ont été mesurées indépendamment, en utilisant deux des quatre fils de la jonction situés de part et d'autre de la jonction. Il est intéressant de noter que l'épaisseur de la couche d'or (non supraconducteur) comparée à celle du rhénium est *a priori* trop grande pour que l'on puisse observer de l'effet de proximité sur le bicouche, et en conséquence une transition supraconductrice sur l'ensemble de celui-ci. Ceci suggère une inhomogénéité de l'ensemble du contact. De plus, nous savons (voir le chapitre 2) que les contacts sont fortement inhomogènes à l'endroit

<sup>2</sup> Le champ critique, mesuré dans cette géométrie est de 50 mT, ce qui correspond au champ critique de l'étain en volume.

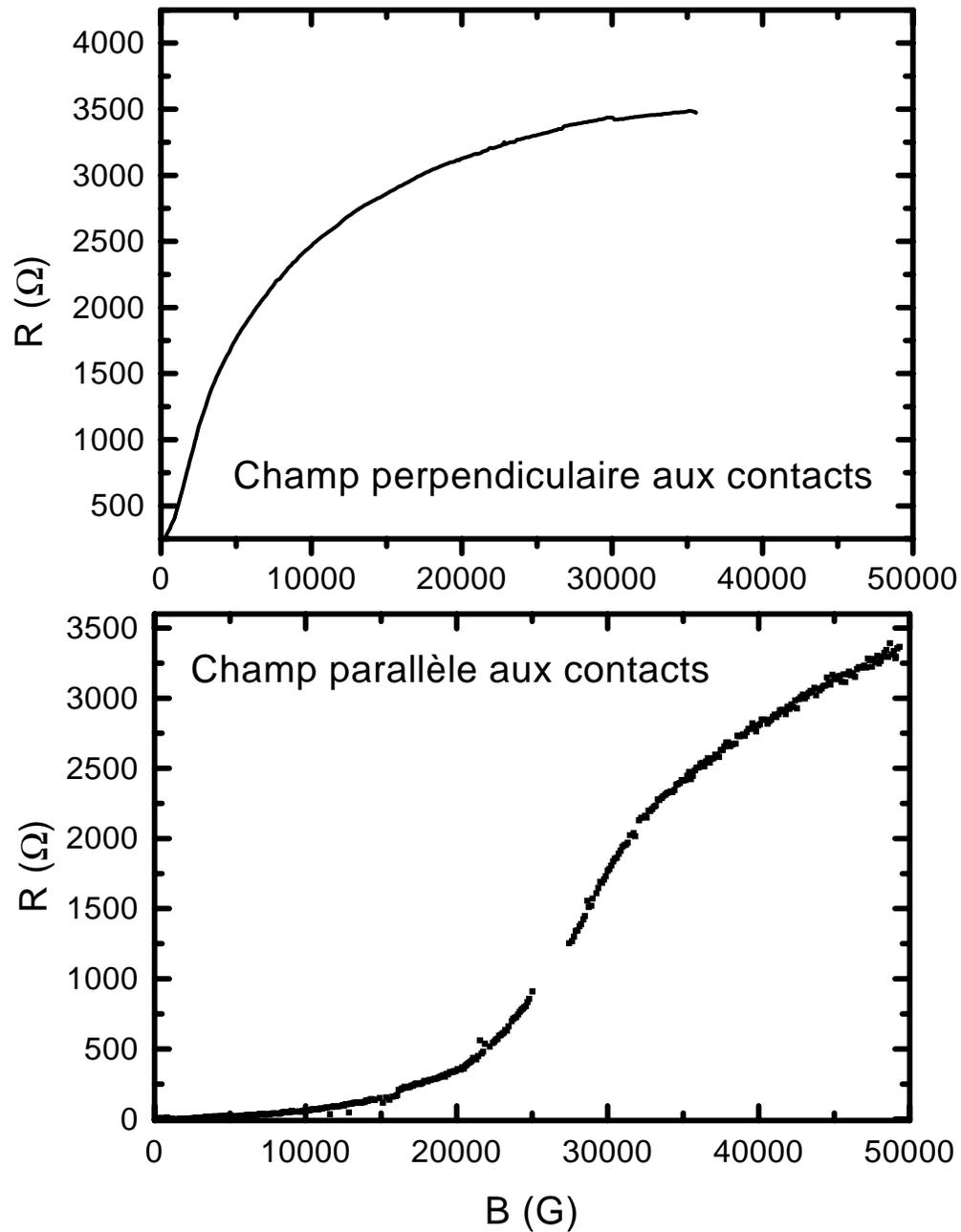


FIG. 4-4 – Anisotropie de la magnétorésistance de la G3 (corde entre deux contacts d'étain. Haut: magnétorésistance de G3 lorsque le champ magnétique est perpendiculaire aux contacts (et donc à la corde). Bas: Le champ magnétique est parallèle aux contacts et perpendiculaire à la corde.

où ils rencontrent les tubes, et il est possible que la température de transition y soit plus élevée. Ceci pourrait expliquer la différence de températures de transition mesurées loin du tube, et celle de la jonction elle-même. De même, ces inhomogénéités pourraient rendre compte des paliers observés lors de la transition de Au1 en température (figure 4-5). Notons enfin que la température de transition mesurée sur les contacts ou la jonction est fortement plus faibles que celle du Tantale (de l'ordre de 4 K).

Les magnétorésistances, indiquant des champs de saturation supérieurs aux champs critiques des contacts sont montrées sur la figure 4-6. La transition se fait par morceaux (les flèches indiquent le premier décrochement d'une valeur de résistance nulle à une valeur finie, mais très faible). Le champ critique est de l'ordre de 1,2 T.

### Transport non-linéaire: supercourant

**Jonctions S-M-S** La figure 4-7 (haut) présente la caractéristique tension courant de l'échantillon Au1. Elle montre clairement l'existence d'un supercourant jusqu'à des intensités de l'ordre de 100 nA. On observe un cycle d'hystérésis, d'autant plus grand que la vitesse de balayage de l'intensité est grande. A chaque cycle d'hystérésis est associé un pic dans la résistance différentielle (voir le panneau bas de la figure 4-7). La résistance à l'état normal n'est recouverte qu'après de nombreux sauts. On peut le voir clairement sur la figure 4-8 qui présente les résistances différentielles des deux autres jonctions S-M-S, pour différents champs magnétiques appliqués.

La valeur du courant critique est prise au premier maximum des courbes des résistances différentielles, en courant montant. La dépendance en température (très plate) et en champ magnétique (linéaire) du courant critique de Au1 est présentée sur la figure 4-9.

Enfin, notons la valeur des sauts en tension (figure 4-7, panneau haut) de Au1, qui sont supérieurs au meV.

**Jonctions S-C-S** Des comportements équivalents se présentent pour les cordes: il existe un courant critique et des cycles d'hystérésis.

La figure 4-10 montre les résistances différentielles de G3 (le champ est parallèle aux contacts) pour différents champs magnétiques appliqués. Les résistances différentielles pour différentes températures (figure 4-11) montrent la difficulté de définir un courant critique à des températures pourtant inférieures à la température de transition<sup>3</sup>. Contrairement aux jonctions S-M-S, le courant critique en fonction de la température décroît rapidement avec la température (figure 4-12). Plus étonnant est le comportement des courants critiques en fonction du champ magnétique (figure 4-13). En effet, celui-ci

---

3. C'était d'ailleurs le cas pour les jonctions S-C-S Gt1 et Gt4.

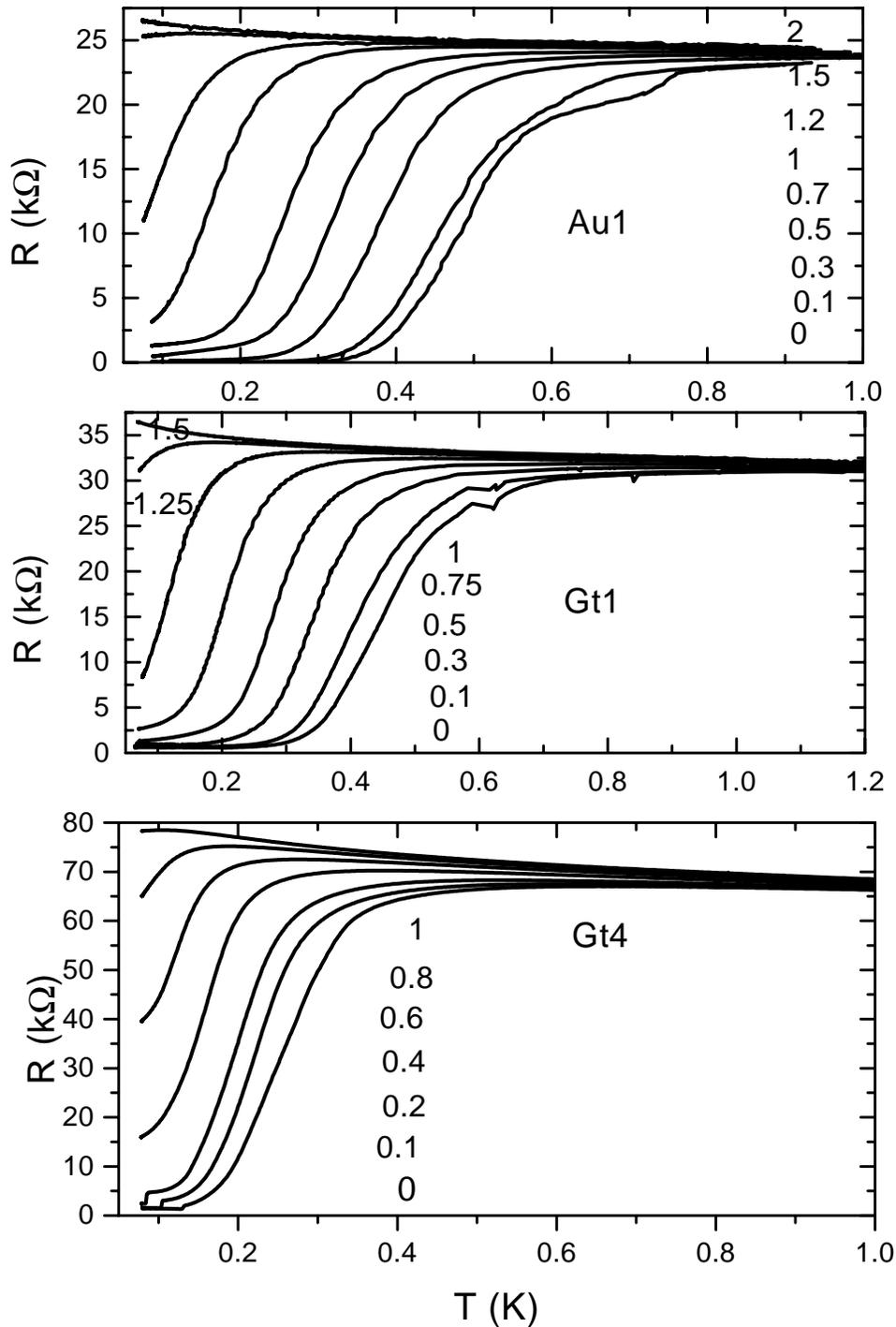


FIG. 4-5 – Dépendance en température des résistances des échantillons Au1, Gt1 et Gt4 pour différents champs magnétiques appliqués. Les valeurs des champs sont indiquées en Teslas à côté des courbes. Il s'agit de tubes monoparois isolés entre des contacts or/tantale. Notez que la transition de Au1 en champ nulle présente des paliers, ce qui suggère une inhomogénéité des contacts. En insert: Micrographie haute-résolution de Au1.

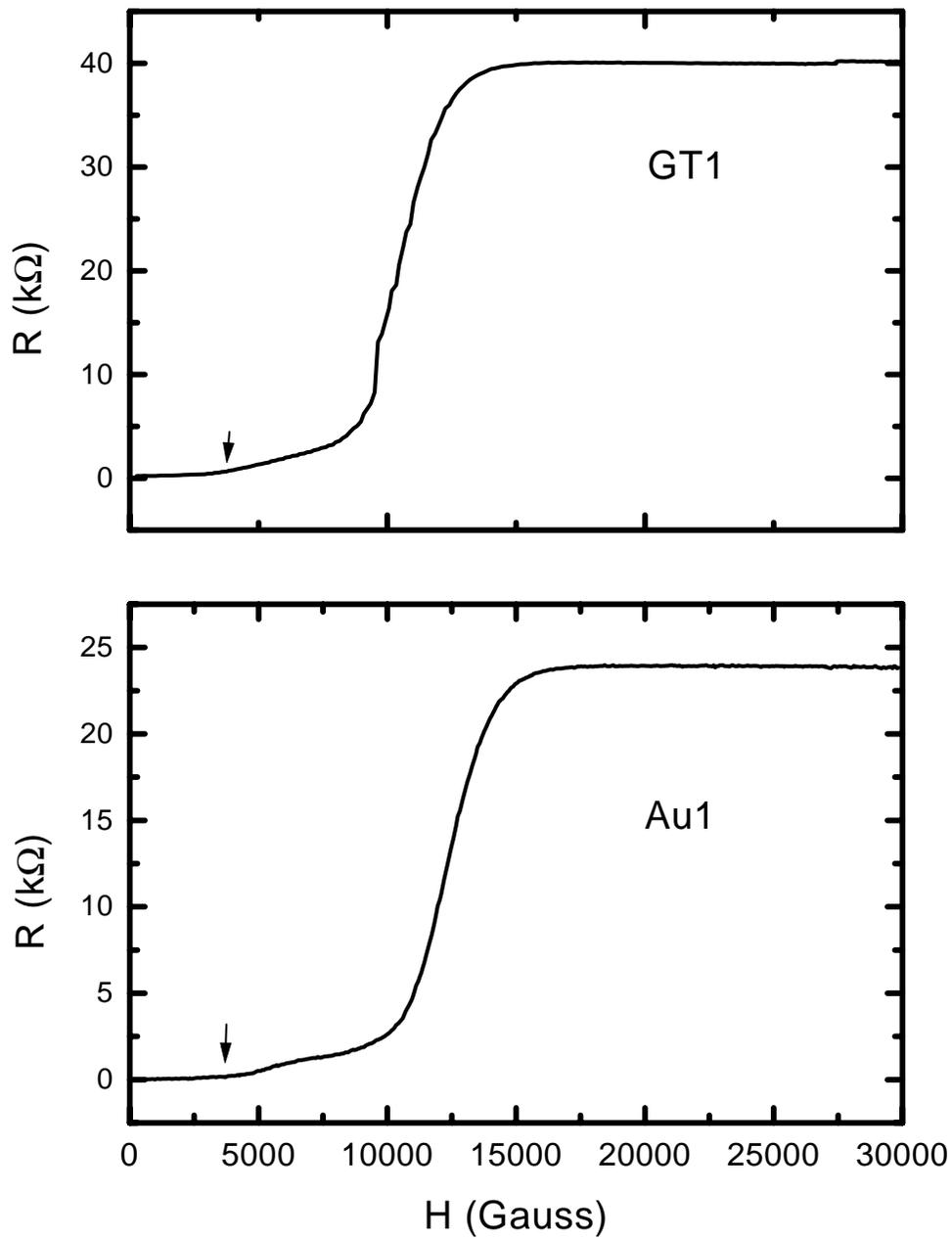


FIG. 4-6 – Magnétorésistance des tubes monoparois *Gt1* et *Au1* à 50 mK. Le champ magnétique est perpendiculaire au nanotube mais parallèle au plan des contacts. La flèche indique le champ critique des contacts.

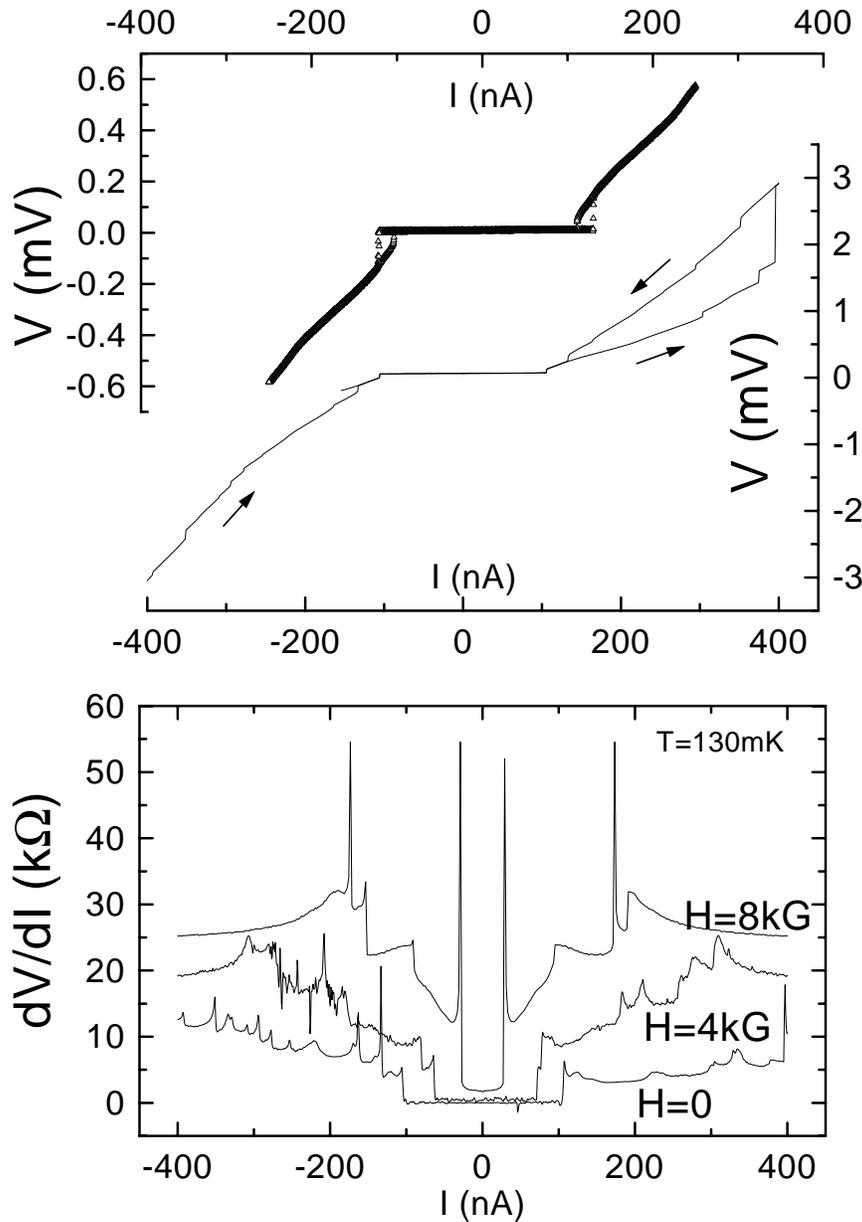


FIG. 4-7 – Mesure de transport non-linéaire d'une jonction S-M-S. Haut: Caractéristique Tension-courant de Au1, pour deux vitesses de balayage de l'intensité. Les flèches indiquent le sens de balayage. Bas: Résistance différentielle de Au1 pour différents champs magnétiques appliqués. A chaque pic dans la résistance différentielle correspond un cycle d'hystérésis dans la caractéristique  $V(I)$ .

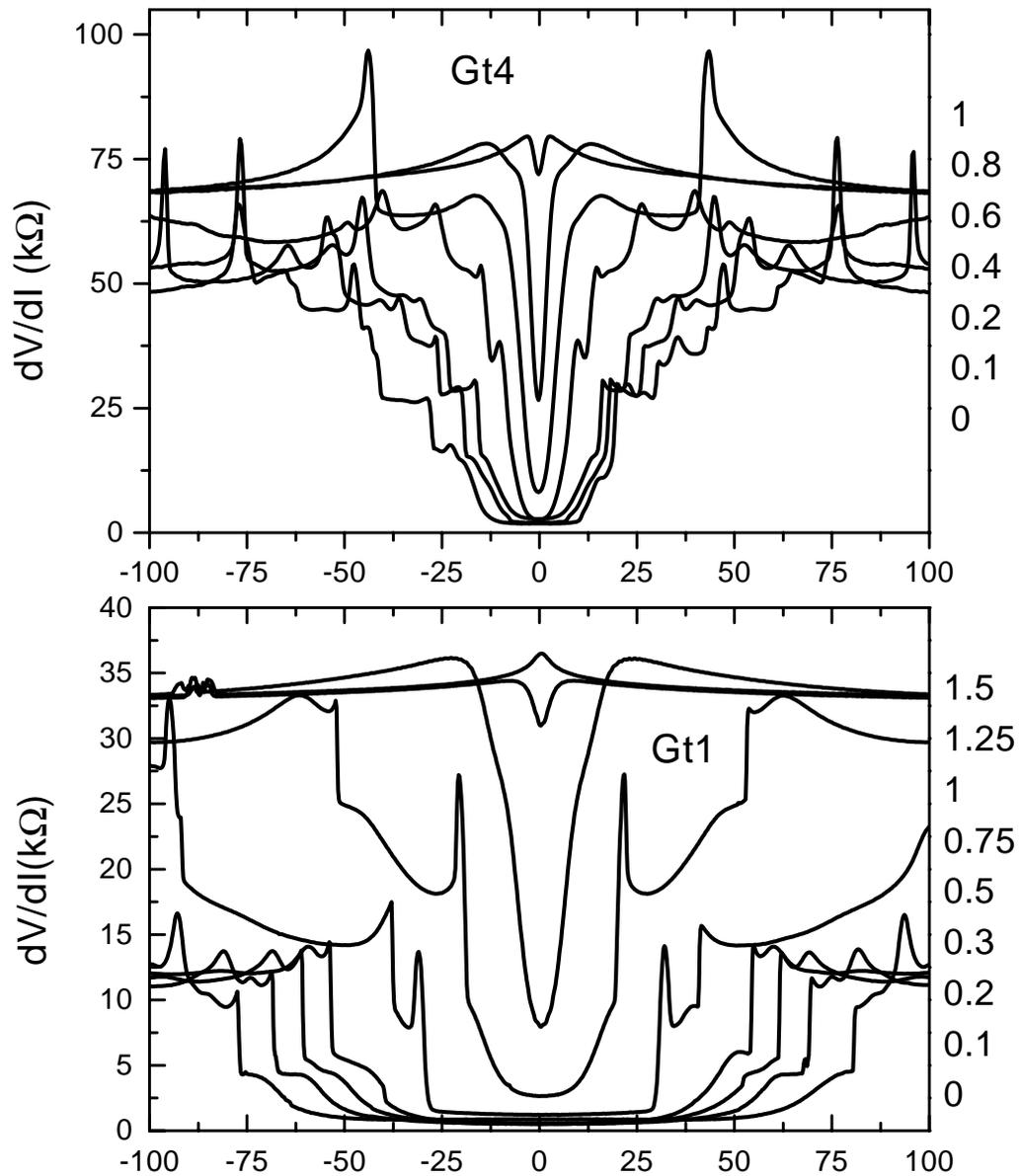


FIG. 4-8 – Résistance différentielle de jonctions *S-M-S* en fonction du courant continu traversant l'échantillon. Différents champs magnétiques ont été appliqués (indiqués en tesla à droite des panneaux). La valeur de la résistance à l'état normale n'est recouvrée qu'après plusieurs sauts de résistance en fonction du courant. Haut: Gt4. Bas: Gt1.

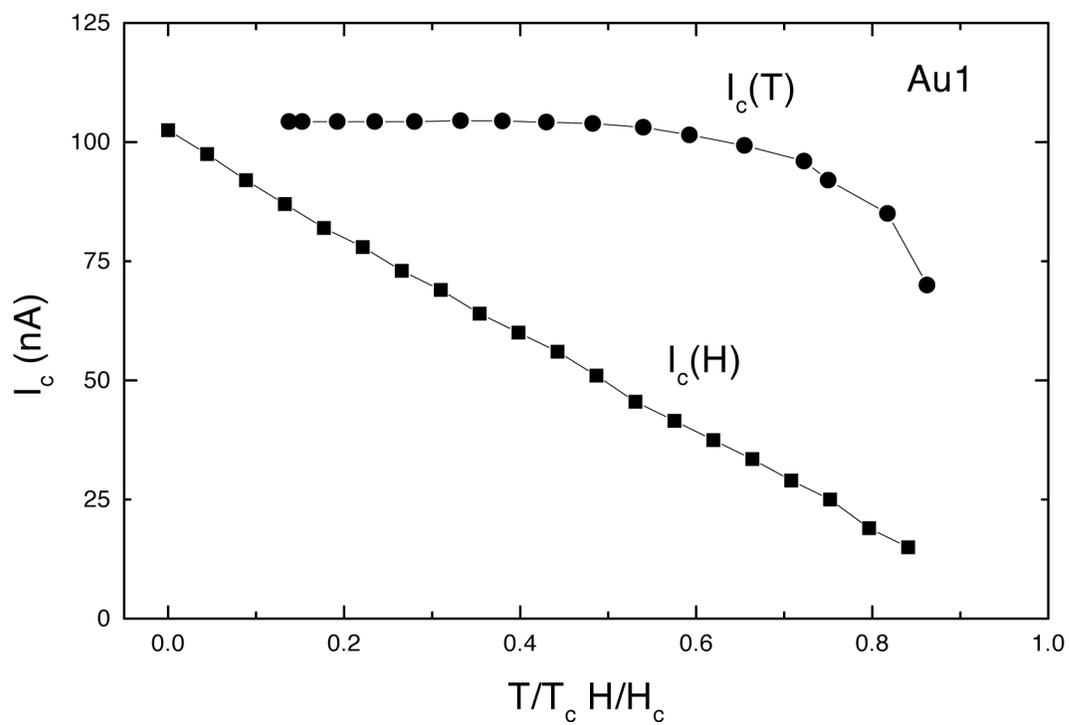


FIG. 4-9 – Courant critique d'une jonction S-M-S (Au1) en fonction de la température et du champ magnétique. La température de transition est 0,4 K, le champ critique 1 T.

augmente à bas champ magnétique, passe par un maximum vers 2000 Gauss et décroît à fort champ magnétique.

### 4.3.2 Analyse et discussion

L'observation d'un supercourant dans les jonctions S-C-S et S-M-S, ainsi qu'une forte dépendance de la transition en champ magnétique nous incite à interpréter nos résultats par l'observation de supraconductivité par effet de proximité. Nous allons dans la suite en discuter les grandes lignes. Dans le tableau ci-après, nous reproduisons les principales caractéristiques des tubes.

	longueur	$T_C$	$R_N$	$I_C$	$\Delta$	$R_N I_C$	$E_C$
N3	0,5 $\mu m$	non	1750 $\Omega$	non	0,01 meV	non	0,01 meV
P7	0,5 $\mu m$	non	650 $\Omega$	non	0,04 meV	non	0,03 meV
M6	1,7 $\mu m$	1 K	65 $\Omega$	2,7 $\mu A$	0,12 meV	0,175 mV	0,13 meV
G3	0,4 $\mu m$	0,7 K	2200 $\Omega$	0,54 $\mu A$	0,6 meV	1,5 mV	0,01 meV
G5	0,4 $\mu m$	0,6 K	700 $\Omega$	0,7 $\mu A$	0,6 meV	0,63 mV	0,03 meV
Au1	0,3 $\mu m$	0,4 K	25 k $\Omega$	0,1 $\mu A$	0,06 meV	2,5 mV	0,4 meV
Gt1	0,3 $\mu m$	0,5 K	33 k $\Omega$	0,075 $\mu A$	0,07 meV	2 mV	0,3 meV
Gt4	0,3 $\mu m$	0,3 K	65 k $\Omega$	0,025 $\mu A$	0,04 meV	1,6 mV	0,16 meV

TAB. 4.1 – Récapitulatif des caractéristiques principales des jonctions supraconductrices. M6, G3 et G5 sont des jonctions S-C-S. Au1, Gt1 et Gt4, des jonctions S-M-S.  $T_C$  est la température de transition de la jonction, alors que  $\Delta$  est le gap des contacts.  $R_N$  est la résistance à 4,2 K et  $I_C$  est le courant critique de la jonction. L'énergie de Thouless  $E_C$  est calculée en utilisant les libres parcours moyen  $l_e$  déduits au chapitre précédent.

### Les jonctions S-NT-S sont elles longues ou courtes?

Considérons tout d'abord les jonctions S-M-S. L'énergie de Thouless, calculée dans le régime diffusif à l'aide des libres parcours moyens élastiques déterminés au chapitre précédent, est toujours supérieure au gap des contacts. Nous sommes donc dans le cas de jonctions courtes. De plus, la longueur thermique

$$L_T = \sqrt{\frac{\hbar v_f l_e}{k_B T}} > 300 \text{ nm}$$

à 1 K pour les trois échantillons ( $L_{1K} = 800 \text{ nm}$  pour Au1) et est donc toujours plus grande que la longueur des échantillons. Ceci est une estimation pessimiste, puisque le libre parcours moyen est estimé à sa valeur minimum et que la température de transition est inférieure à 1 K pour les jonctions S-M-S. Cependant, de telles valeurs sont cohérentes avec l'observation d'un supercourant.

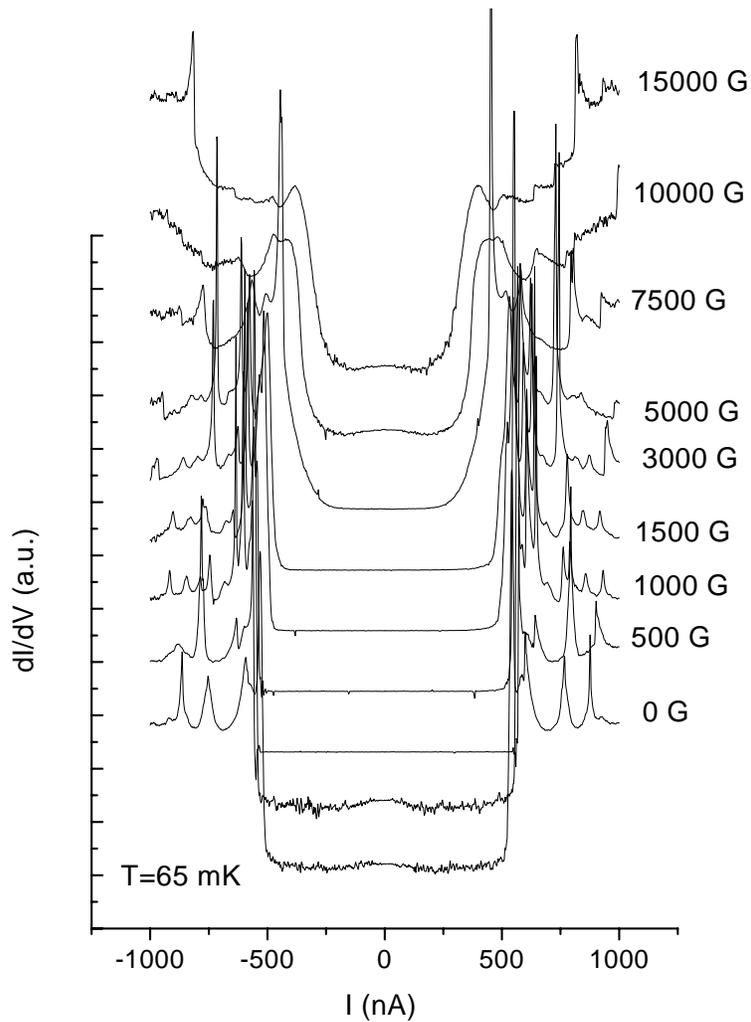


FIG. 4-10 – Résistance différentielle de  $G\beta$  (jonction S-C-S) en fonction du courant continu pour différents champs magnétiques (indiqués à droite des courbes). Les courbes sont décalées pour plus de lisibilité. On peut encore définir un courant critique pour des champs magnétiques de l'ordre de 1,5 T.

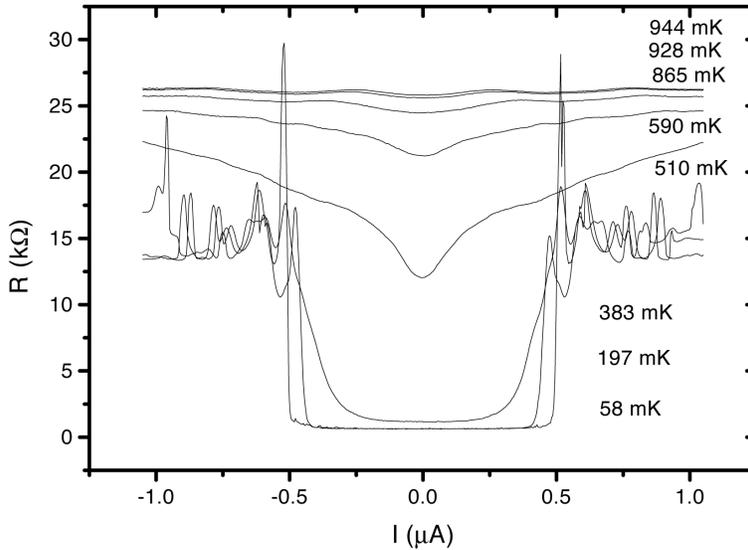


FIG. 4-11 – Résistance différentielle de G3 (jonction S-C-S) à différentes températures (indiquées à droite des courbes). La définition d'un courant critique devient difficile pour des températures supérieures à 200 mK.

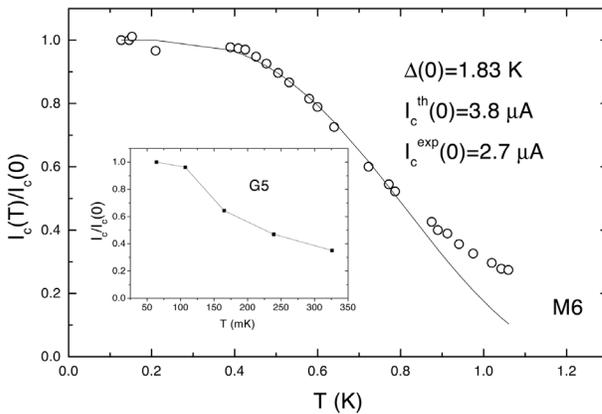


FIG. 4-12 – Courant critique en fonction de la température de jonction S-C-S. Panneau principal: M6. Le courant critique à température nulle vaut  $2,7 \mu\text{A}$ . Insert G5. Le courant critique à température nulle vaut  $0,7 \mu\text{A}$ .

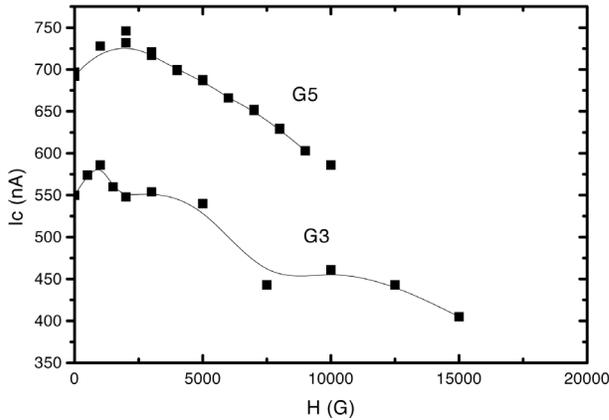


FIG. 4-13 – Courant critique en fonction du champ magnétique de jonctions S-C-S (G5 et G3). Notons que dans les deux cas le courant critique n'est pas maximum en champ magnétique nul.

Le cas des cordes est plus contrasté. En effet, M6 est très certainement balistique (composée de 200 tubes environ, sa résistance est de environ  $200 * 60 = 12000 \Omega$  par tube, soit à peine le double du quantum de résistance, si nous considérons que tous les tubes conduisent!), et telle que  $L_T \gg L$  et  $\Delta \ll E_C$ . Il s'agit d'une jonction courte. En revanche, G3 et G5, sont plutôt dans une limite de jonction longue, car  $E_C \ll \Delta$ . Ceci est en partie confirmé par le fait que la température de transition de ces jonctions ne semble pas imposée par les contacts. En effet, G5 transite lorsque l'énergie thermique ( $k_B T_C \approx 0.05 \text{ meV}$ ) vaut à peu près deux fois l'énergie de Thouless (l'agitation thermique détruit la cohérence des états liés d'Andreev). De même, G3 ne transite pas à la température de transition des contacts (0,6 meV), mais pour une température ( $T_C = 0,7 \text{ K} = 0,06 \text{ meV}$ ) environ 6 fois supérieure à l'énergie de Thouless, ce qui place cette jonction dans une situation intermédiaire. L'analyse de N3 et P7 est plus difficile à entreprendre. N3 ne transite pas et P7 incomplètement. Or, ces deux cordes sont également des jonctions longues ( $E_C > \Delta_{\text{contact}}$ ), et leurs longueurs thermiques, comparables *a priori* à celles de G3 et G5, sont supérieures à leurs longueurs à basse température. L'absence de supercourant est peut-être due à de mauvaises transmissions à l'interface.

La température de transition de la jonction est parfois (faiblement) supérieure à celle des contacts. Du fait de la granularité des contacts au niveau des tubes, il est de toute façon probable que la température de transition de la partie du métal supraconducteur en contact avec le tube est modifiée par rapport à la température du matériau volumique. Remarquons également que l'anisotropie de la magnétorésistance de G3 nous conforte dans l'idée que ce sont la supraconductivité des contacts est différentes de celle du matériau volumique: le champ critique est quasi-nul dans le cas où le champ est per-

pendiculaire aux contacts, alors qu'il a une valeur plus élevée dans le cas où le champ est dans le plan des contacts. Une telle anisotropie dans la valeur du champ critique est réminiscente de celle d'une lame supraconductrice, pour laquelle le champ critique est beaucoup plus élevée dans le cas où il est orienté parallèlement à la lame. Cette anisotropie très forte est probablement due à l'amincissement local du contact après soudure par le laser (voir chapitre 2).

### Les courants critiques

Plus troublantes sont les valeurs de courants critiques. Comme nous l'avons vu, la valeur maximale théorique du courant critique d'une jonction SNS est donnée par:

$$\pi \min(\Delta, E_C) / e R_N$$

Pour les cordes, deux cas se présentent. Pour M6, le courant critique est bien de l'ordre de grandeur du gap divisé par la résistance à l'état normal, ce qui est en accord avec le fait que M6 est une jonction courte. Pour ce qui concerne G3 et G5, qui se trouvent plutôt dans une limite de jonction longue, le produit  $R_N I_C$  doit être de l'ordre de  $10 E_C$ . C'est quasiment le cas pour G5 ( $10 E_C \approx 0.3 \text{ meV} \approx R_N I_C / 2$ ), même si pour G3 l'énergie de Thouless est un ordre de grandeur trop faible par rapport à la prédiction théorique. Cependant, n'oublions pas que le libre parcours moyen est sous-estimé (certainement d'au moins un facteur 3), et en conséquence l'énergie de Thouless également. Cela pourrait expliquer cette différence entre prédictions et résultats.

En revanche, les valeurs de courants critiques sont systématiquement bien plus élevées que prévu pour les monotubes individuels. Notons que ceux-ci ne sont pas montés sur le même type de matériau supraconducteur, et que la température de transition du bicouche Au/Ta est beaucoup plus faible que celle de l'étain et du Rhénium. De plus, les comportements des courants critiques en fonction de la température ne suivent pas une loi de type Kulik-Omalyanchuk, attendu dans le cas de jonctions courtes, que ce soit dans le cas des jonctions S-C-S ou S-M-S.

Remarquons également le comportement étrange des courants critiques de G3 et G5 en champ. Leurs valeurs sont en effet maximales pour une valeur finie du champ magnétique. Cette valeur correspond à un quantum de flux ( $h/e$ ) dans la surface de la corde. Ceci pourrait suggérer une réduction du courant critique due à des interférences entre chemins conjugués par renversement du temps, comme dans le cas de la localisation faible pour des métaux non-supraconducteurs.

Dans toutes les jonctions, les résistances différentielles présentent une série de sauts en fonction du courant. Cela rappelle le comportement d'un fil supraconducteur au sein duquel il y aurait des sauts de phases. Ceci est intéressant, car à notre connaissance des sauts de phases n'ont jamais été observés au sein de jonctions S-N-S. Plus intrigant

encore, la valeur de ces sauts peuvent dépasser le meV. Dans le cas de la jonction Au1, le gap supraconducteur *a priori* le plus élevé est celui du Tantale (de l'ordre de 0.7 meV). En admettant même que celui-ci impose la supraconductivité dans le nanotube, on comprend difficilement qu'il soit possible d'observer des sauts en tension de valeurs supérieures à son gap.

Enfin, nous pouvons noter la valeur élevée des résistances des jonctions S-M-S dans l'état normal. Par exemple, la résistance de Gt4 est de  $65 k\Omega$ . Or, Tinkham et coll. présentent dans la référence [85] une série d'expériences sur des fils supraconducteurs désordonnés unidimensionnels tendant à prouver qu'une jonction de résistance supérieure à  $6,5 k\Omega$  (le quantum de résistance pour un fil supraconducteur) ne peut transiter vers un état supraconducteur. Les auteurs s'appuient sur l'idée qu'au-delà d'une telle valeur pour un fil unidimensionnel cohérent, la nucléation de sauts de phase conduit systématiquement le système vers un état isolant à basse température plutôt que vers un état supraconducteur. Les expériences présentées démentent une telle assertion (notons que la même équipe semble maintenant plus nuancée dans son analyse, voir [86]).

### Effet de proximité dans un Liquide de Luttinger

Nous avons observé de l'effet de proximité dans des jonctions S-M-S. Si nous considérons que les monoparois sont des LL, les fortes interactions répulsives permettent-elles l'observation d'un supercourant? Le cas d'un LL mesuré entre deux électrodes normales a été envisagé par Fazio et coll. [87] et Maslov et coll. [88]. Ces deux études théoriques déduisent qu'un courant Josephson peut encore exister au travers d'une jonction S-LL-S. Maslov et coll. considèrent les deux cas limites d'interfaces transparentes et tunnel. Dans le premier cas, le supercourant traversant une jonction S-LL-S à température nulle est exactement le même que dans le cas S-N-S. Dans le cas de jonctions tunnels, le supercourant est diminué (augmenté) en présence d'interactions répulsives (attractives).

Ces résultats théoriques ne nous donnent pas réellement d'informations sur les jonctions S-M-S. En revanche, ils montrent que même si les interactions répulsives sont fortes dans les nanotubes, cela n'empêche pas *a priori* un supercourant de s'écouler au travers d'un nanotube.

### Quelles informations pouvons nous tirer de l'observation de supraconductivité induite?

L'observation d'un supercourant nous indique que, dans les jonctions S-M-S et S-C-S, les interfaces sont très transparentes. En effet, dans le cas contraire, le courant critique serait fortement diminué, voir par exemple [89].

Enfin, l'observation de supraconductivité induite par effet de proximité nous indique qu'un transport cohérent, c'est-à-dire sans collisions inélastiques et/ou avec des impuretés magnétiques, est possible dans des cordes sur des longueurs supérieures à  $1\mu m$ , et à  $0,3\mu m$  dans des monoparois individuels.

### 4.3.3 Conclusion

Nous avons donc observé un effet de proximité dans des jonctions S-M-S et S-C-S. Dans le cas des jonctions S-M-S, le courant critique est plus élevé que celui attendu dans une jonction S-N-S de même résistance à l'état normal. Ceci indique qu'un transport cohérent est susceptible d'exister au sein d'un nanotube monoparoi isolé ou d'une corde de monoparois.

La valeur élevée des supercourants dans les jonctions S-M-S a éveillé l'espoir que des fluctuations de supraconductivité au sein de nanotubes pouvaient en être la cause. C'est pourquoi nous nous sommes alors penchés sur l'étude de jonction N-NT-N.

Cependant, la nature et le comportement précis de l'effet de proximité restent à explorer. En premier lieu, le rôle de la nature des contacts sur le courant critique mériterait d'être étudié. En particulier, nous n'avons pas de systématique pour les monoparois, qui n'ont été montés que sur Au/Ta. Ensuite, la qualité des interfaces contacts/nanotubes devrait être étudiée. Il serait en particulier très intéressant de savoir si dans le cas de barrières tunnels, le courant critique est modifié dans une jonction S-M-S comme prédit pour une jonction S-LL-S. La modification (dégradation) de celles-ci à l'aide d'un faisceau électronique est envisageable. Enfin, mais c'est peut-être le point le plus difficile expérimentalement, modifier la longueur des tubes permettrait de comprendre les différences entre les régimes de jonctions longues (qui n'a pu être exploré pour les monoparois) et courtes.

## 4.4 Supraconductivité intrinsèque dans des cordes de nanotubes de carbone

Nous allons décrire dans cette section les résultats obtenus sur des cordes de nanotubes dont les résistances linéaires et non-linéaires ont été mesurées entre deux contacts normaux, pour des températures allant de 20 mK à 1K, des champs magnétiques appliqués entre 0 et 4,5 T, et des intensités allant jusqu'à  $3\mu A$ . Les résultats obtenus suggèrent fortement l'existence de supraconductivité dans les cordes de nanotubes de carbone [90].

### 4.4.1 Présentation des résultats

Les échantillons présentés ici sont tous des cordes montées sur des contacts normaux constitués d'une tricouche  $Al_2O_3/Pt/Au$  d'épaisseur respective 5, 3 et 200 nm. Non seulement personne n'a jamais mesuré de supraconductivité sur des bicouches Or-Platine, mais nous n'avons nous-même mis en évidence aucune supraconductivité dans les contacts (les magnétorésistances des contacts sont plates). Les expériences présentées sont donc dans leur principe radicalement différentes des précédentes, car aucune supraconductivité ne peut être induite par les contacts dans les tubes.

#### Transport linéaire

Les figures 4-14 et 4-15 présentent les résistances en fonction de la température pour 5 différents échantillons.

A champ nul, les résistances de Pt3 et Pt6 augmentent légèrement (voir le chapitre 3) lorsque la température décroît, alors que celles de Pt1, Pt2, Pt4 et Pt5 se comportent de façon très différente. A partir d'une température  $T^*$ , ( $T^*1=140$  mK,  $T^*2=550$  mK,  $T^*4=110$  mK,  $T^*5=130$  mK), les résistances commencent à chuter. La résistance de Pt5 diminue très faiblement, alors que celles de Pt1 et Pt4 décroissent de près de 30% (80%), et celle de Pt2 de deux ordres de grandeur, passant de environ  $9,2$  k $\Omega$  à une valeur de saturation, non nulle, de  $R_r = 74$   $\Omega$ . Remarquons que les températures minimales accessibles pour Pt5 et Pt2 (de l'ordre de 50 mK) sont plus élevées que celles accessibles lors des expériences menées sur Pt4 (de l'ordre de 23 mK), ce dernier échantillon ayant été mesuré dans un cryostat différent des autres. Il est donc possible que la décroissance de la résistance de Pt5 et Pt2 se serait maintenue si on avait pu descendre aux mêmes températures. Pour Pt2, on peut définir une température de transition ( $T_{C_2}$ ) au point d'inflexion de  $R(T)$ . Cette température de transition est de 370 mK en champ nul, et décroît lorsqu'on applique un champ perpendiculairement au plan des contacts et aux tubes. Elle extrapole à 0 pour un champ de l'ordre de  $H_{C_2} = 1,35T$ , valeur à laquelle le champ ne modifie plus la résistance et que nous définirons comme champ critique. Les résistances de Pt1, Pt4 et Pt5 suivent la même tendance,  $T^*1$ ,  $T^*4$  et  $T^*5$  décroissant régulièrement quand le champ magnétique augmente.

#### Transport non-linéaire

Les résistances différentielles des échantillons Pt1 et Pt2 sont représentées à basse température sur la figure 4-16 pour différents champs magnétiques appliqués, et sur la figure 4-18 pour différentes températures en champ nul (pour Pt2). Les résistances différentielles de Pt5 et Pt4 sont représentées sur la figure 4-17. Dans les domaines de

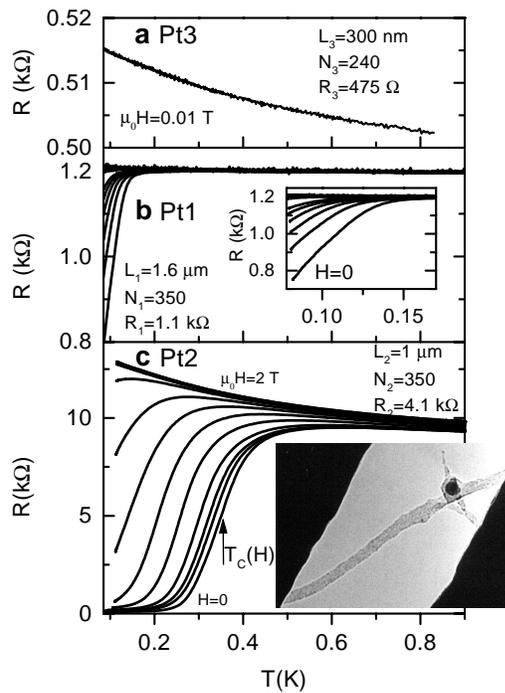


FIG. 4-14 – Résistance en fonction de la température pour les cordes Pt1, Pt2 et Pt3 montées sur contacts normaux. Les longueurs  $L$ , nombres de tubes  $N$  et résistances  $R$  à température ambiante sont indiquées. a. Jonction Pt3. b. Résistance de Pt1 pour des champs magnétiques appliqués perpendiculairement aux tubes et aux contacts de 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8 et 1 T de bas en haut. En insert: Agrandissement de la partie basses températures. c. Résistance de Pt2 pour les champs 0, 0.05, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 0.6, 1.25, 1.5, 1.75, 2 et 2.5 T de bas en haut. En insert: Micrographie Haute-Résolution de l'échantillon Pt2. La tâche noire est une particule de catalyseur Ni/Y.

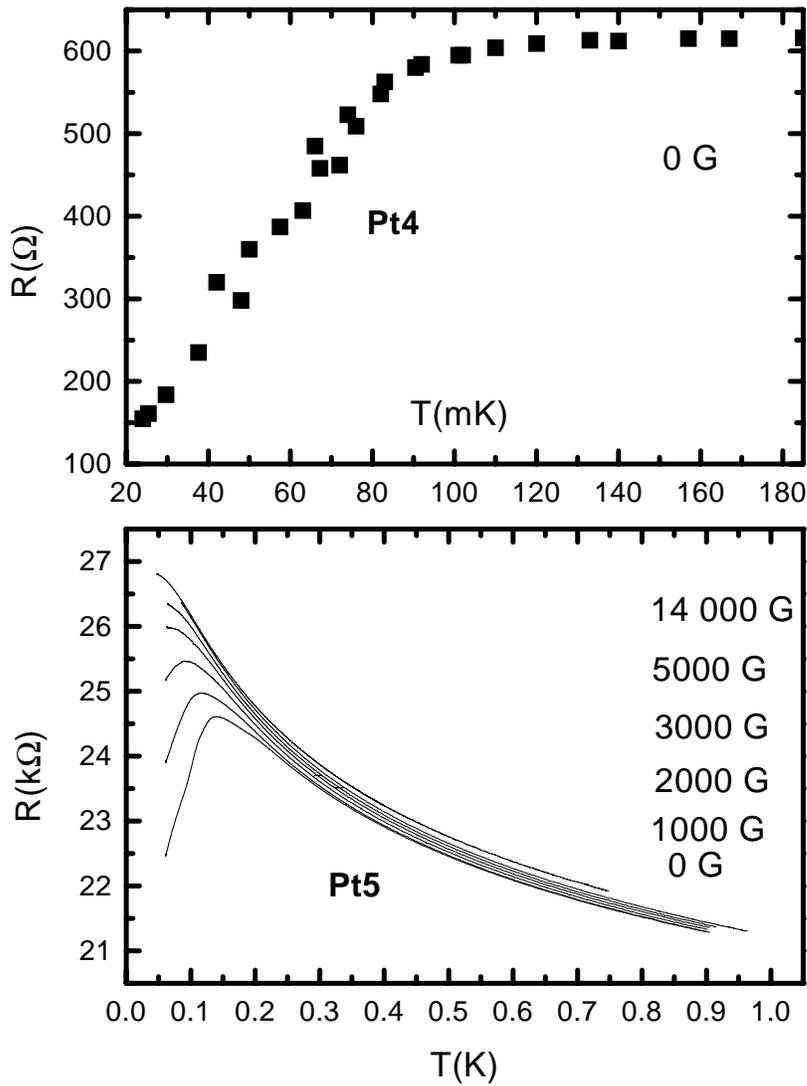


FIG. 4-15 – Résistance en fonction de la température pour des cordes montées sur contacts normaux. Panneau haut: échantillon Pt4 à champ nul. Cet échantillon a été mesuré dans un réfrigérateur à dilution atteignant des températures plus faibles (de l'ordre de 20 mK) que celles atteintes dans le réfrigérateur utilisé pour les autres échantillons présentés dans ce manuscrit (50 mK environ). Panneau bas: échantillon Pt5 pour différents champs magnétiques appliqués.

températures et de champs où la résistance statique diminue, les résistances dynamiques dépendent fortement du courant pour tous ces échantillons (les résistances de Pt3 et Pt6 ne présentent aucune structure particulière). Comme dans le cas de la supraconductivité par effet de proximité, la résistance est toujours minimale à intensité nulle, et ne recouvre sa valeur à l'état normal qu'après plusieurs sauts consécutifs. Un champ magnétique appliqué perpendiculairement au plan des échantillons et des cordes détruit peu à peu les non-linéarités des résistances différentielles. Le champ auquel ces non-linéarités disparaissent est le champ pour lequel la résistance des échantillons ne dépend plus de la température. Nous définirons deux courants caractéristiques pour ces échantillons. Le premier,  $I_c$  correspond au premier pic de la résistance différentielle. Le second,  $I_c^*$  correspond à l'intensité du courant nécessaire pour que la résistance différentielle retrouve sa valeur à l'état normal.

Ces données suggèrent fortement l'existence de supraconductivité, au moins dans Pt2. Dans la suite, nous analyserons donc les résultats obtenus dans l'hypothèse d'un état supraconducteur. Il est cependant nécessaire d'analyser ces résultats en prenant en compte les spécificités de nos systèmes, évoqués au chapitre précédent ainsi qu'au début de celui-ci: présence de contacts macroscopiques et unidimensionnalité d'un tube unique, conduction diffusive anisotrope, unidimensionnalité probable du paramètre d'ordre et donc existence de sauts de phase. Avant de conclure cette partie en évoquant les mécanismes microscopiques sous-jacents à l'observation de supraconductivité, nous essayerons de justifier l'existence ou l'absence de transition dans les échantillons en comparant la taille des cordes aux grandeurs mésoscopiques et supraconductrices d'intérêt.

#### 4.4.2 Analyse et discussion: supraconductivité intrinsèque

##### Existence d'une résistance résiduelle

Concentrons notre analyse sur Pt2. On peut schématiser un tel échantillon comme un ensemble de canaux conducteurs en nombre fini entre deux réservoirs normaux.

	L	N	$R_{290K}$	$R_{4,2K}$	T*	$I_c$	$I_c^*$
Pt1	$2 \mu m$	350	$10,5 k\Omega$	$1,2 k\Omega$	140 mK	$0,1 \mu A$	$0,360 \mu A$
Pt2	$1 \mu m$	350	$4,2 k\Omega$	$9,2 k\Omega$	550 mK	$0,750 \mu A$	$3 \mu A$
Pt3	$0,3 \mu m$	350	$400\Omega$	$450\Omega$	*	*	*
Pt4	$1 \mu m$	450	$620\Omega$	$620\Omega$	120 mK	*	$100 nA$
Pt5	$2 \mu m$	300	$16 k\Omega$	$21 k\Omega$	130 mK	$20 nA$	$0,120 \mu A$
Pt6	$0,3 \mu m$	200	$240\Omega$	$240\Omega$	*	*	*

TAB. 4.2 – Récapitulatif des caractéristiques principales de 6 cordes.

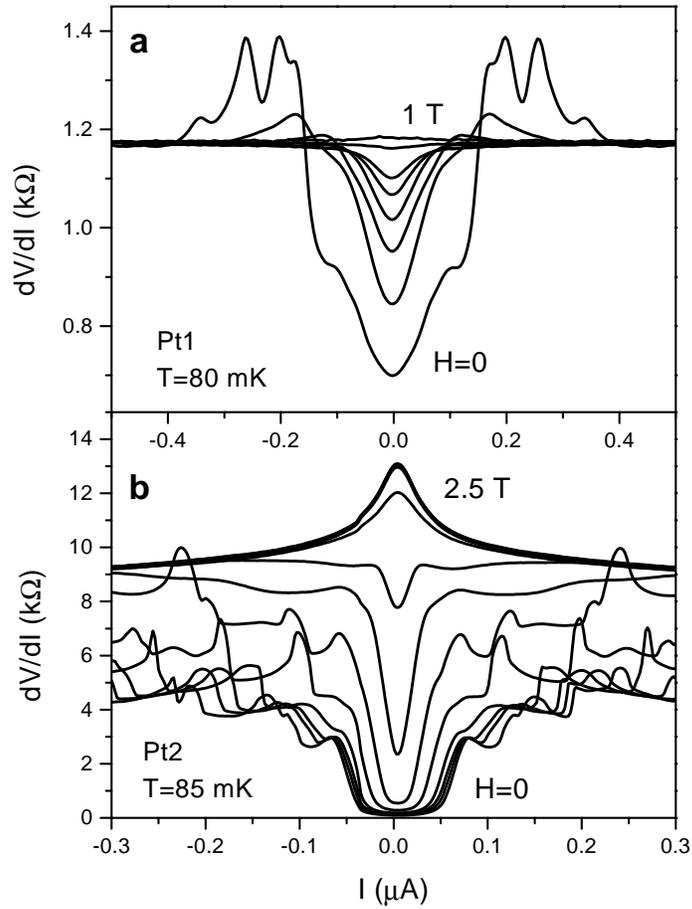


FIG. 4-16 – Résistance différentielle en fonction du courant des échantillons Pt1 et Pt2 pour différents champs magnétiques appliqués. a. Échantillon Pt1. Les champs sont, pour les courbes de bas en haut: 0, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.2 et 1 T. b. Échantillon Pt2 pour les champs: 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1, 1.25, 2 et 2.5 T.

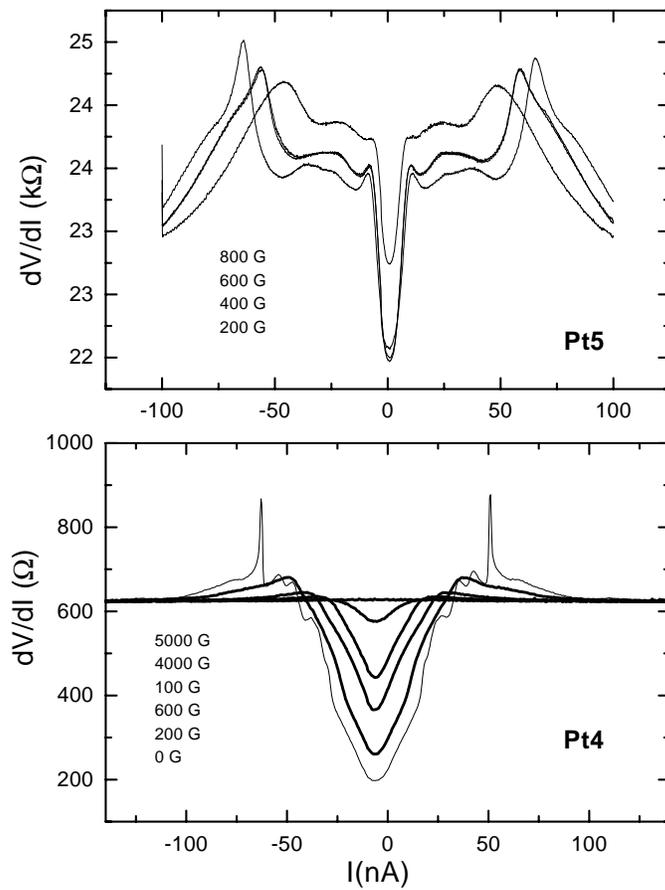


FIG. 4-17 – Résistance différentielle en fonction du courant pour les échantillons Pt4 et Pt5 pour différents champs magnétiques appliqués. Panneau du haut: Echantillon Pt5 à 80 mK. Panneau du bas Echantillon Pt4 à 35 mK.

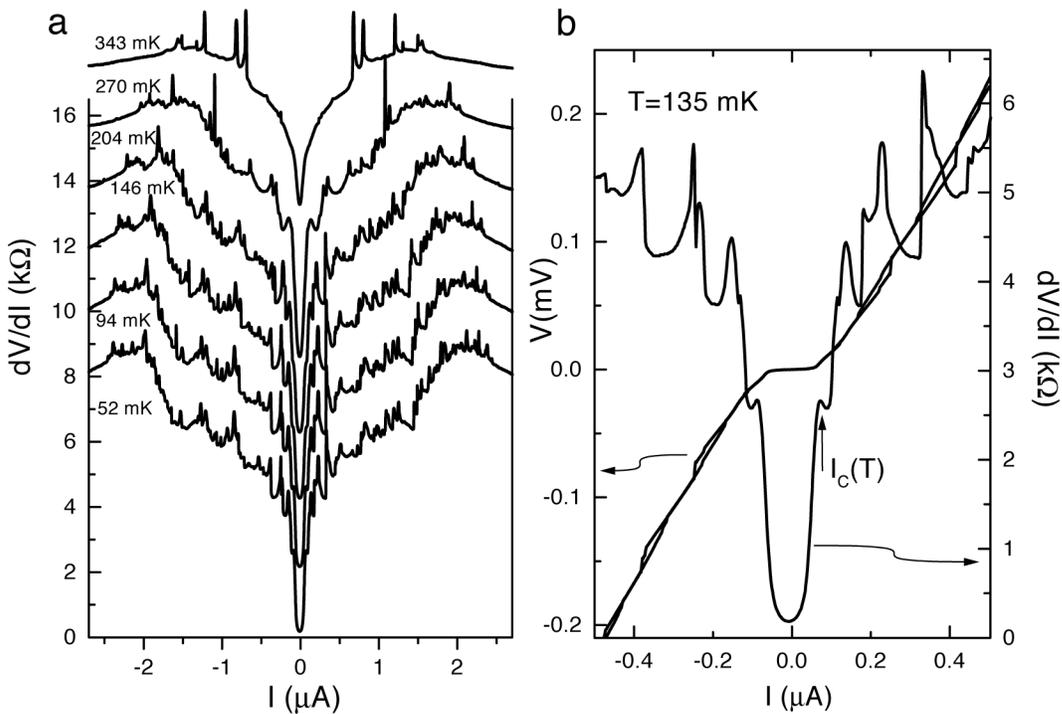


FIG. 4-18 – Non-linéarité de la résistance différentielle de Pt2. a. Résistance différentielle en fonction du courant de Pt2 pour différentes températures. L'échelle des intensités est 10 fois supérieure à celle de la figure 4-16 afin de mettre en évidence les multiples sauts nécessaires pour que Pt2 retourne à l'état normal. Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de lisibilité. b. Caractéristique Tension-Courant et résistance différentielle de Pt2. A chaque cycle d'hystérésis de la caractéristique Tension-courant est associé un pic dans la résistance différentielle.

Le nombre maximum de ces canaux d'une corde est quatre fois le nombre de tubes conducteurs ( $2 * 2N$  canaux, avec  $N$  le nombre de tubes dans la corde). Dans notre cas, cela représente au plus 2000 canaux. Une hypothèse fondamentale dans le raisonnement qui va suivre est que même dans le cas de l'existence de supraconductivité dans un système à nombre de canaux fini, la résistance mesurée entre deux contacts normaux n'est pas nulle, mais limitée par le quantum de résistance (par canal).

Un tel effet a été mis en évidence dans des jonctions nanoscopiques constituées de plomb par Suderow et coll. [91]. En étirant un fil de plomb à l'aide d'un STM, les auteurs obtiennent une constriction atomique constituée de 3 canaux uniquement. Le plomb est supraconducteur en dessous de 7.16 K. Pour créer une jonction N-S-N, les auteurs ont joué sur la différence de champs critiques du matériau de volume et d'un fil du même composé. Le champ critique de ce dernier peut être jusqu'à 20 fois plus important que celui du matériau de volume. Ils ont mesuré les caractéristiques courant-tension de telles jonctions à des températures inférieures à la température de transition supraconductrice du plomb, et pour des champs magnétiques tels que les contacts sont normaux et la constriction supraconductrice. Ils mesurent alors une résistance finie de l'ordre du quantum de résistance par canal. D'un point de vue théorique, I. Safi et H. Schulz [77] ont montré que la conductance deux fils d'un canal sans impuretés mais en interaction est toujours donné par le quantum de conductance, tant que les interactions dans les contacts peuvent être négligées. Dans ce cas - ni les interfaces contacts/fils, ni le fil lui-même ne sont désordonnés -, la transmission de l'ensemble est parfaite (égale à 1), et l'existence d'une résistance finie provient uniquement de la différence d'hamiltoniens décrivant les contacts et le fil. Dans cette approche, un fil en interaction se comporte comme un fil sans interactions<sup>4</sup>. En présence de désordre, la valeur de la conductance est moins claire, mais toujours de l'ordre du quantum de conductance<sup>5</sup> [79]. Nous ferons à partir de maintenant l'hypothèse que la résistance par canal est  $R_Q$ , bien qu'elle puisse être plus élevée.

La résistance résiduelle de Pt2 va donc nous donner une estimation du nombre minimum de canaux participant au transport. Nous allons considérer que les interfaces contacts/cordes sont transparentes, ce qui est cohérent avec le fait que nous observions un transport ohmique et pas de blocage de Coulomb dans l'état normal. En présence de désordre, la résistance "4-fils" d'un supraconducteur de volume est toujours nulle. La présence de désordre se manifeste essentiellement par la modification de certaines

---

4. Ce que les auteurs interprètent comme un accroissement de transmission "à la Fabry-Perrot" dû aux réflexions multiples des modes propres du fil aux interfaces. Lors de ces réflexions multiples, les modes propres du fil en interaction se recombinaient pour redonner des charges spatialement séparées.

5. En fait, dans le cas d'interaction attractive au sein du fil, la conductance par canal est comprise entre sa valeur à l'état normale et deux fois cette valeur, comme dans le cas de la formule BTK.

grandeurs, comme la longueur de cohérence supraconductrice. Si maintenant la résistance du même supraconducteur est mesurée en "2-fils", via des contacts normaux et des fils d'amenées, la résistance n'est plus nulle car elle contient la contribution des contacts et des fils. Cependant, l'état supraconducteur implique que la transmission de la jonction ne dépend plus du désordre dans le fil, mais uniquement de la transparence des interfaces. Autrement dit, la résistance mesurée en "4-fils" sur le fil supraconducteur serait nulle, tout comme pour un supraconducteur de volume. Une mesure "2-fils" contient la contribution des résistances des fils d'amenées et des contacts, et, plus important, la contribution de la résistance de Landauer, qui dans le régime supraconducteur ne dépend plus que des transparences des interfaces. Nous pouvons ôter directement les deux premières contributions à la résistance mesurée, pour obtenir la résistance résiduelle  $R_r$ . Si nous considérons que les transparences des interfaces contacts-corde sont proches de l'unité, alors

$$R_r = \frac{h}{e^2}/M \quad (4.4)$$

et le nombre de canaux est alors  $M = \frac{h}{e^2}/R_r = 370$ . Ceci correspond à environ  $N = 90$  tubes conducteurs, ce qui est cohérent avec le nombre de tubes déduit de l'observation TEM (environ 400), sachant que statistiquement seulement un tiers des tubes sont conducteurs [46].

Nous pouvons donc maintenant essayer de comprendre le transport à l'état normal. Lorsque la corde n'est plus supraconductrice, le désordre au sein de la corde va alors accroître la résistance de la jonction. Il est difficile de connaître les contributions des interfaces et de la corde dans la résistance de la jonction, parce qu'elles ne sont pas additives et que le nombre de canaux est élevé. Cependant, si nous considérons que la transparence des interfaces est toujours proche de 1 dans l'état normal, et que le nombre de canaux est conservé, nous pouvons estimer la résistance par canal de la corde. Elle sera estimée en considérant que la corde est constituée de  $M=4N$  canaux en parallèle:

$$R_{1\ canal} = 9,2\ k\Omega * 4 * N = 830\ k\Omega \approx 4 * 130\ R_Q \quad (4.5)$$

Ceci implique que, bien que le transfert électronique de monoparois à monoparois soit faible, et donc le transport très anisotrope, une corde se comporte comme un système diffusif. En effet, si nous supposons que le transport est si anisotrope que les électrons sont localisés sur chaque tube de la corde, chaque tube aurait une résistance dans l'état normal de  $130\ R_Q$ . Or, nous avons vu que la résistance maximale d'un système cohérent est de l'ordre du quantum de résistance [18], sans quoi le système doit devenir isolant. A moins de considérer que la longueur de cohérence de phase est extrêmement faible ( $L_\varphi(1K) \approx 8\ nm$ ), le résultat précédent ne peut s'expliquer qu'en considérant qu'il

existe un transfert électronique entre tubes. Dans ce cas, la résistance par tube n'a plus de sens, puisque les électrons peuvent diffuser librement au sein de la corde. C'est alors la résistance de la corde dans son ensemble, qui est bien inférieure au quantum de résistance, qu'il faut considérer. Dans ce cas, la valeur du libre parcours moyen est donnée par  $l_{e2} \approx \frac{L}{R_2} \frac{R_Q}{4N} \approx 18 \text{ nm}$  [60].

Nous pouvons remarquer également que l'hypothèse d'un libre parcours moyen faible essentiellement déterminé par la diffusion intertube semble plus raisonnable qu'une longueur de cohérence faible [54, 65, 92] (cf. discussion du chapitre précédent).

Nous concluons donc que nous sommes en présence d'un conducteur diffusif anisotrope constitué d'environ 200 canaux. Dans la suite, cette conclusion nous permet de considérer grossièrement que les électrons diffusent dans les trois directions de l'espace au sein de la corde.

### Longueur de cohérence et supraconductivité unidimensionnelle

Cette constatation nous permet, en première approximation, d'utiliser un modèle de type BCS pour estimer le gap supraconducteur, et la longueur de cohérence supraconductrice. Mais quelle température de transition prendre pour estimer le gap? Comme nous l'avons vu, la transition dans un système où la supraconductivité est unidimensionnelle (ce que l'on peut supposer *a priori*, vu le faible nombre de canaux, et que nous allons vérifier dans quelques lignes) est très arrondie et débute à la température critique du supraconducteur de volume. Nous devons donc prendre comme température  $T^*2$ , et non  $T_c2$ , si nous voulons calculer le gap dans le modèle BCS. Nous le déduisons alors de la relation  $\Delta = 1,76 k_B T$ , soit  $\Delta \approx 85 \mu\text{eV}$  pour Pt2. La longueur de cohérence supraconductrice peut être alors calculée en tenant compte du fait que la corde est diffusive:  $\xi_2 = \sqrt{\hbar v_f l_e / \Delta} \approx 0,3 \mu\text{m}$ .

La longueur de cohérence supraconductrice étant environ 10 fois plus grande que le rayon d'une corde, nous sommes donc bien en présence de supraconductivité unidimensionnelle, comme attendu. Par supraconductivité unidimensionnelle, il faut comprendre que le paramètre d'ordre ne varie pas dans la direction transverse à la corde, mais l'hypothèse d'un liquide électronique tridimensionnel est maintenue. Dans ce cas, nous pouvons qualitativement attribuer les sauts de résistances (figure 4-16, panneau bas et figure 4-18) à la signature de sauts de phase. Une telle hypothèse est renforcée par l'existence de cycles d'hysteresis (mesurés également sur l'échantillon Pt4) pour chaque pic de la résistance différentielle, indiquant l'existence de passage entre différents états métastables en fonction de l'intensité.

Remarquons que les résistances différentielles de Pt1, Pt4 et Pt5 (figure 4-16 panneau haut et figure 4-17), bien que moins structurées, ressemblent à celle de Pt2 près de

la transition (figure 4-18). De plus, le premier saut en résistance  $\delta R$  pour Pt2 est de environ  $4k\Omega$ , ce qui correspondrait à l'apparition d'une région normale de taille  $\xi_2$  dans l'échantillon:  $\delta R \approx R_{N_{Pt2}} * \xi_2 / L_2 \approx 9,2 * 0,3 \approx 3 k\Omega$ .

L'existence de sauts de phase activés par le passage d'un courant dans l'échantillon pose la question de l'existence de sauts de phases thermiquement activés (TAPS) et du tunneling quantique de sauts de phase (QPS) [80]. On peut voir sur la figure 4-19 la dépendance exponentielle de la résistance de Pt2 en champ nul en fonction de la température. Un ajustement des données expérimentales fournit une valeur de 0,8 K pour l'énergie de la barrière d'activation. Nous pouvons interpréter ce résultat comme preuve de l'occurrence de sauts de phase activés thermiquement. L'existence de QPS n'est pas à exclure, et se manifesterait comme une contribution supplémentaire à la résistance résiduelle, diminuant d'autant la valeur de la résistance résiduelle due à la présence de contacts normaux. En fait, ils pourraient à eux seuls expliquer une résistance non-nulle dans l'état supraconducteur. Cependant, comme nous l'avons expliqué plus haut, on ne pourrait alors pas rendre compte de l'influence des contacts normaux sur la valeur de la résistance, démontrée expérimentalement en [91]. Néanmoins, une contribution non-nulle des QPS impliquerait, en diminuant la résistance résiduelle due à la présence de contacts normaux, qu'un plus grand nombre de tubes participent au transport. Si on admet que tous les tubes participent au transport, ce qui n'est pas très réaliste, la contribution maximale des QPS est alors de  $45 \Omega$ . Ceci est faible en comparaison de ce qui est obtenu dans la littérature [80] pour des échantillons contenant un nombre de canaux bien supérieur.

### Courant critique

Remarquons tout d'abord que les courbes représentant la résistance différentielle en fonction du courant sont beaucoup plus arrondies pour ces échantillons que dans le cas de supraconductivité par effet de proximité. A cause de la résistance résiduelle et de la présence de sauts dans la résistance différentielle, nous ne pouvons observer de super-courant. Cependant, en présence de TAPS, le courant critique est la valeur du courant pour laquelle la résistance différentielle retourne à la valeur de la résistance à l'état normal. Nous avons appelé cette valeur  $I_{C_2}$ . Pour PT2, le courant critique attendu serait  $I_C = \Delta / R_{re} \approx 1\mu A$ , ce qui est du même ordre de grandeur que  $I_{C_2} = 2,5\mu A$ .

### Origine du champ critique

Afin de terminer la description de Pt2 en tant que supraconducteur, détaillons le comportement en champ de cet échantillon. Le champ pour lequel la résistance de Pt2 sature et auquel le courant critique s'annule (à 100 mK), 1,25 T correspond au champ

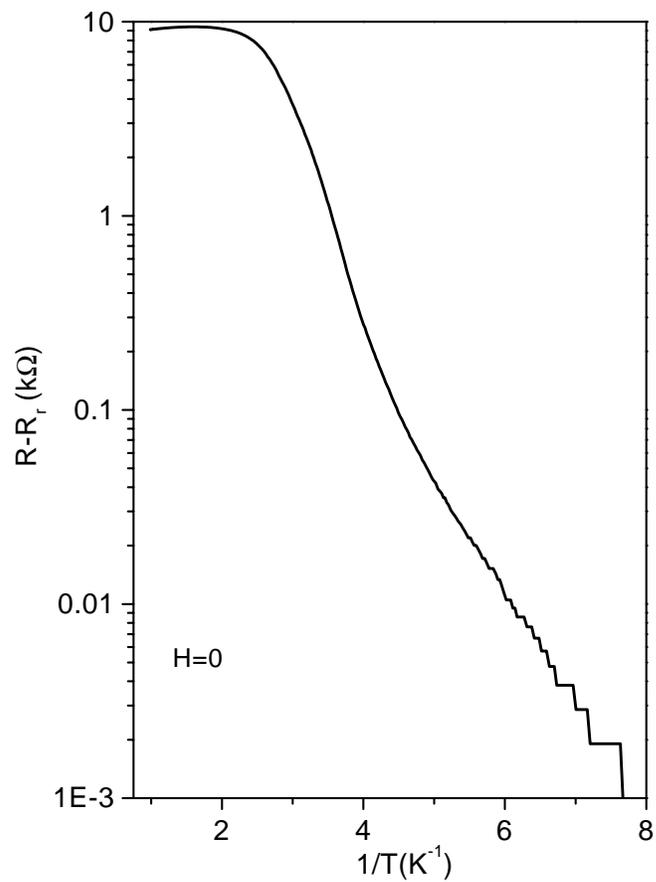


FIG. 4-19 – Présence de sauts de phase activés thermiquement dans l'échantillon Pt2. La résistance de Pt2 soustraite de la résistance résiduelle est montrée en échelle semi-log en fonction de l'inverse de la température afin de mettre en exergue la présence de TAPS.

obtenu par extrapolation de  $T_C(H)$ . Il est difficile d'indiquer ce qui cause la disparition de la supraconductivité sous champ au vu des seules données recueillies sur Pt2. La valeur du champ critique ainsi défini correspond à un quantum de flux pénétrant sur une longueur  $\xi$  un multifeuillet de diamètre  $d$ ,  $\mu_0 H_C = \frac{\Phi_0}{2\sqrt{\pi d \xi}} = 1,35 \text{ T}$ , si nous considérons qu'au voisinage du champ critique les supercourants restent confinés dans les tubes. Cependant, cette valeur est également proche du champ  $\mu_0 H_P = \Delta/\mu_B = 1,43 \text{ T}$  pour lequel un état paramagnétique devient plus favorable qu'un état supraconducteur.

Une expérience où l'orientation du champ magnétique est modifiée sur un même échantillon est donc nécessaire pour trancher. Nous avons effectué pour cela des mesures de résistances sur Pt4 dans deux configurations de champs différentes (voir schéma sur la figure 4-20). Dans la première configuration ("perpendiculaire"), le champ est perpendiculaire à la fois aux contacts et à la corde. Dans la deuxième configuration ("parallèle"), le champ est dans le plan des contacts et forme un angle d'environ 45 degrés avec la corde. Le panneau du bas de la figure 4-20 montre clairement une différence entre les deux géométries. On s'attend *a priori* à ce qu'un effet de spin ne dépende pas de l'orientation du champ. Si l'on considère alors qu'il s'agit d'un effet orbital, on peut faire l'hypothèse que seule la projection du champ perpendiculairement au tube est significative, le diamètre d'un tube étant très inférieur à sa longueur. Le champ effectif  $H_{eff}$  à considérer dans la configuration "parallèle" sera donc la projection du champ appliqué  $H_{app}$  dans la direction perpendiculaire à la corde. Une valeur du champ effectif de

$$H_{eff} = H_{app} * 0,625 \approx H_{app} * 0,7 \approx H_{app} * \cos\left(\frac{\pi}{4}\right)$$

permet d'obtenir un bon recouvrement des résistances de Pt4 mesurées dans les deux configurations. Nous pouvons dès lors supposer une origine orbitale à l'existence d'un champ critique.

Toutes les explications précédentes allant dans le sens de l'existence de supraconductivité dans Pt2, essayons maintenant de comprendre pourquoi certains des autres échantillons ne transitent pas complètement aux températures expérimentalement accessibles, tandis que d'autres ne transitent pas du tout.

### Quel paramètre pilote la transition supraconductrice?

Comment expliquer que deux échantillons (Pt3 et Pt6) ne transitent pas alors que les quatre autres transitent (Pt1, Pt2, Pt4 et Pt5)? Expérimentalement, on peut distinguer les échantillons essentiellement par leur longueur et leur résistance à l'état normal. En effet, le nombre de tubes par corde est essentiellement le même dans tous les échantillons.

A première vue, les échantillons qui transitent sont à la fois plus longs et plus résistifs (à l'état normal...) que ceux qui ne transitent pas. On est donc tenté de trouver une

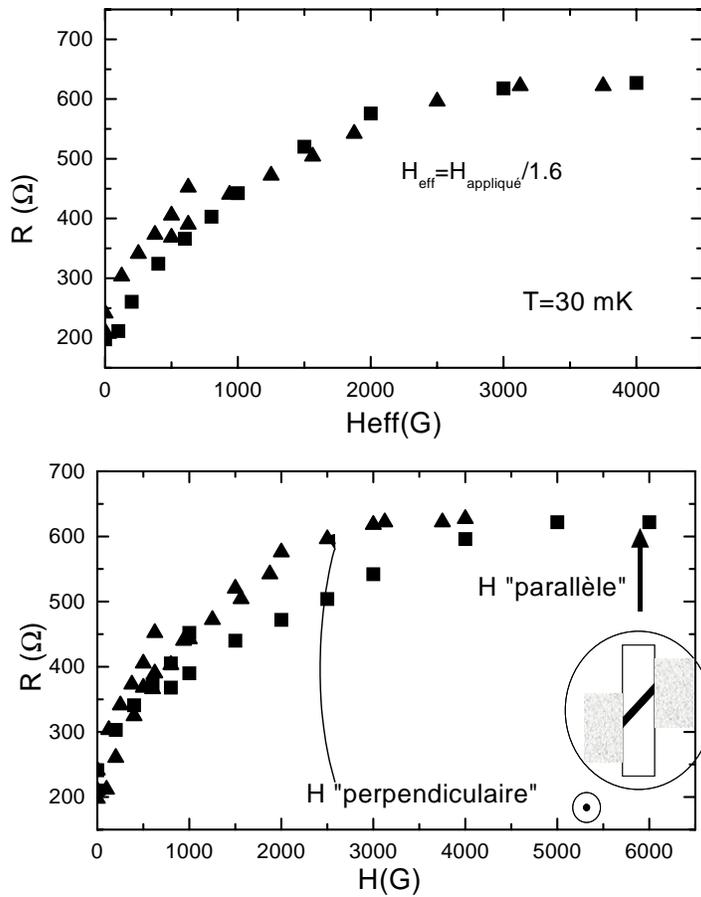


FIG. 4-20 – Anisotropie de la magnéto-résistance d'une corde supraconductrice, Pt<sub>4</sub>. Panneau du bas: Magnéto-résistance de Pt<sub>4</sub> mesurée dans les deux configurations schématisées en insert. Panneau du haut: Magnéto-résistance de Pt<sub>4</sub>. Triangles: Configuration perpendiculaire. Le champ effectif est le champ appliqué. Carré: configuration parallèle, le champ effectif est calculé de manière à ce que les deux courbes se recouvrent

explication prenant en compte ces deux paramètres. Pour cela, nous allons comparer la longueur de cohérence supraconductrice à la longueur de l'échantillon.

Nous ferons l'hypothèse que le nombre de tubes conducteurs est le même dans l'ensemble des cordes (ce qui paraît raisonnable, puisque ces cordes, de même diamètre, proviennent de la même source. On peut espérer que les cordes possèdent statistiquement le même nombre de tubes, et que les transparences des interfaces sont élevées (toujours pour la raison que nous n'observons pas de blocage de Coulomb). Enfin, nous prendrons comme gap supraconducteur celui déduit de Pt2. En effet, la valeur déduite des températures  $T^*$  auxquelles les résistances des échantillons commencent à chuter sont peut-être diminuées par la présence des contacts normaux (voir la discussion plus loin), donnant une sous-estimation du gap calculé dans un modèle BCS<sup>6</sup>. Nous utiliserons donc cette valeur pour estimer les longueurs de cohérence supraconductrice dans un système, en estimant le libre parcours moyen à l'aide de la résistance dans l'état normal et du nombre de canaux transmis (environ 360). Ce faisant, nous obtenons les rapports suivants:

$$\xi_3 = 2L_3 \text{ et } \xi_6 \approx 3L_6$$

$$\xi_2 \approx L_2/3, \xi_1 \approx L_1/2, \xi_4 \approx 4/5L_4, \xi_5 \approx L_5/20$$

Nous constatons que, qualitativement, il y a transition lorsque le rapport  $\xi/L$  est supérieur à un, et que la température de transition est d'autant plus haute (si l'on omet Pt5) que ce rapport est faible. Nous interprétons ceci en terme d'effet de proximité "inverse". Comme nous l'avons vu dans la partie précédente, la fonction de corrélation de paire est non nulle dans la partie normale d'une jonction NS, et nous avons parlé d'effet de proximité. En fait, cet effet existe également dans l'autre sens, c'est-à-dire que la fonction de corrélation de paire dans la partie supra est diminuée. Mais alors que la longueur de décroissance caractéristique de la fonction de corrélation de paire dans la partie normale est donnée par la longueur thermique,  $L_T$ , la distance sur laquelle la fonction de corrélation de paire est affectée dans la partie supraconductrice est la longueur de cohérence supraconductrice  $\xi$  [93]. Si la longueur de la partie normale est inférieure à  $\xi$ , on s'attend donc à ne pas observer de transition, comme nous l'observons avec Pt3 et Pt6. Ensuite, plus le rapport  $\xi/L$  est faible, plus la chance d'observer de la supraconductivité sera grande. C'est ce que nous observons sur les autres échantillons. Il est également probable que dans le cas où  $\xi/L \approx 1$ , la température de transition puisse être diminuée.

Enfin, il semble que Pt5, pour lequel le rapport  $\xi/L$  est de loin le plus faible, ne cadre pas complètement dans cette description. Cependant, bien que nos estimations soient grossières, on peut essayer de comprendre cette variation de comportement. Le rapport  $\xi/L$  est diminué, à longueurs de cohérence supraconductrices comparables, par la

---

6. Sous-estimation qui est d'ailleurs peut-être déjà présente dans le cas de PT2.

longueur de l'échantillon. En ce sens Pt4 et Pt3, de  $\xi$  semblables, donnent un bon exemple de transition visible en fonction de la longueur des cordes. En revanche, à longueur égale, c'est essentiellement le désordre qui, en diminuant le libre parcours moyen élastique, permet l'établissement de supraconductivité à l'intérieur des cordes. Il est cependant probable qu'un trop grand désordre conduit la corde vers un régime trop localisé pour observer de la supraconductivité.

Cependant, nous pouvons faire l'hypothèse que l'observation d'une transition est principalement gouvernée par le rapport  $\xi/L$ .

### 4.4.3 D'où provient la supraconductivité?

Jusqu'ici, nous n'avons rien dit des mécanismes microscopiques pouvant donner lieu à un état supraconducteur dans des cordes de nanotubes de carbone. Il ne s'agit là que de suppositions, l'étude que nous avons menée ne pouvant jeter pour l'instant aucun éclairage sur ces différents mécanismes. Deux voies peuvent être explorées pour remonter à l'origine microscopique de la supraconductivité. La première consiste à considérer la supraconductivité dans les cordes comme la limite unidimensionnelle d'une supraconductivité "de volume" telle que rencontrée dans les graphites intercalés ou dans les fullérènes dopés. La seconde est de considérer la limite inverse où la supraconductivité existerait déjà, au moins sous forme de fluctuations, dans les tubes, et serait stabilisée par le couplage entre chaînes.

### Supraconductivité de volume dans les matériaux carbonés dopés

Le graphite intercalé (un composé où des atomes prennent place entre les plans de graphène) par des métaux peut être supraconducteur [20]. Tel est le cas des graphites dopés K ( $C_8K$ ), Rb ( $C_8Rb$ ) et Cs ( $C_8Cs$ ). Les températures de transitions supraconductrices sont comprises entre 0,2 et 0,55 K. La présence des intercalants dope le graphite en augmentant significativement la densité d'états au niveau de Fermi, et on peut rendre compte de la supraconductivité dans ces matériaux à l'aide d'une théorie BCS où "l'attraction" entre les électrons est due aux phonons. Ces composés possèdent des champs critiques fortement anisotropes, passant même d'un comportement de type I à un comportement de type deux suivant l'orientation relative du champ magnétique appliqué et des plans de graphène.

Les fullérites (cristaux de fullérènes dopés) présentent quant à eux également de la supraconductivité, mais les températures de transition sont plus élevées, allant jusqu'à 30 K pour  $RbCs_2C_{60}$  (pour une revue des propriétés supraconductrices de ces matériaux, voir [21]). Là encore, les métaux vont doper la structure de bande des cristaux de fullérènes, augmentant la densité d'états au niveau de Fermi. C'est le couplage des

électrons aux modes de phonons intra-moléculaires (les modes de vibration de chaque fullérène du cristal) qui est responsable d'une interaction effective électron-électron attractive. Moyennant cela, une théorie de type BCS peut rendre compte de la supraconductivité dans ces matériaux.

Notons que les résultats publiés postérieurement par Tang et coll. [94] semblent abondés dans le sens d'une supraconductivité de type BCS. Les auteurs ont observé des fluctuations de supraconductivité (effet Meissner anisotrope et fluctuations de supercourant) dans des nanotubes monoparois de 4 Å de diamètre immergés dans une matrice de zéolithe. Leurs données sont cohérentes avec l'existence d'une supraconductivité 1D de type BCS. La température de transition est évaluée à environ 15 K. Comparé à nos résultats, ceci est cohérent avec l'accroissement de la température avec l'augmentation de la courbure des tubes-comme discuté plus haut pour les fullérènes. Cependant, notons que leurs échantillons n'ont pas été dopés chimiquement, même s'il est très difficile de connaître l'influence de la matrice sur le dopage des tubes. Enfin, ces résultats tendent à prouver l'existence de supraconductivité pour des nanotubes monofeuillets individuels.

### Fluctuations de supraconductivité dans les systèmes unidimensionnels

Un système électronique unidimensionnel ne peut encourir de transition de phase en présence d'interactions à courte portée. En effet, dans ce cas, la création d'un défaut dans une structure ordonnée est toujours thermodynamiquement favorisée<sup>7</sup>. A température nulle, donc en l'absence de fluctuations thermiques, les fluctuations quantiques peuvent également détruire l'ordre à longue portée [95]. Cependant, s'il ne peut exister d'ordre à longue distance, des *fluctuations* peuvent exister, qui se manifestent par des fonctions de corrélations associées (de paires, pour la supraconductivité, par exemple) décroissant lentement dans l'espace. Etudier les décroissances relatives des différentes fonctions de corrélations (toutes les fluctuations sont présentes) permet de déterminer la fluctuation dominante. On peut alors comprendre le diagramme de phase de systèmes réels où les fluctuations peuvent être stabilisées, par exemple par couplage entre différents systèmes 1D. C'est le cas par exemple des conducteurs organiques 1D, où les prédictions pour des systèmes 1D modèles peuvent rendre compte des riches diagrammes de phases de ces composés [22].

Schématiquement, dans un liquide unidimensionnel, trois types de fluctuations existent, onde densité de charge, de spin et supraconductivité. Leurs secteur de prédominances

---

7. On peut voir ceci simplement sur une chaîne de spins d'Ising en interaction premiers voisins. La création d'un défaut (i.e deux spins ne sont pas alignés) coûte une énergie de surface  $\sigma$ , indépendante du nombre de sites  $N$ . L'énergie libre associée à la création du défaut s'écrit donc  $F = \sigma - T \ln(N)$ , qui est toujours négative pour une chaîne infinie à température finie.

dépend de la force et du signe de l'interaction (le facteur " $g$ " des liquides de Luttinger) et du remplissage du système. Un système au demi-remplissage est un isolant de Mott [95], alors que hors du demi-remplissage l'une ou l'autre des fluctuations peut dominer.

Cependant, pour décrire des cordes de nanotubes, il est peut-être plus judicieux de considérer des systèmes unidimensionnels couplés. Le couplage peut concerner les deux canaux au sein du tube (mais le couplage est très faible), ou entre tubes au sein de la corde (le couplage est là de l'ordre de 7 meV [54]). Dans des systèmes à deux canaux couplés (échelles) au demi-remplissage, là encore, il est prédit un comportement isolant de Mott [23]. En revanche, hors du demi-remplissage, des trous ou des électrons peuvent se déplacer librement dans chaque "barreau" de l'échelle et même donner lieu à des fluctuations de supraconductivité (couplage de deux trous ou deux électrons situés en vis-à-vis sur chaque barreau) alors même que l'interaction au sein de chaque barreau est répulsive ( $g < 1$ , mais  $g < 1/2$ ) [96]. Yoshioka et Odinstov [62] ont montré que dans un nanotube, le couplage entre les deux canaux est très faible. Le paramètre  $g$  étant inférieur à  $1/2$  [16], un tube devrait être un isolant de Mott s'il est demi-rempli, et présenter des fluctuations de densité de charge hors du demi-remplissage. Cependant, les auteurs n'ont ni considéré l'effet du couplage entre différents tubes au sein d'une corde, ni envisagé que la présence de phonons puisse modifier l'interaction effective entre électrons.

Ce dernier point a été étudié par Loss et Martin [97] et amplement détaillé par Martin [24]. Les phonons de *grande* longueur d'onde<sup>8</sup> se couplent aux modes propres d'un LL et renormalisent le coefficient  $g$ . Ils conduisent à température nulle le liquide de Luttinger vers un état supraconducteur (toujours en dehors du demi-remplissage). Il est intéressant de noter que des modes élastiques de grandes longueurs d'onde ont été observés sur des tubes [98], et que nous avons pu les mettre en évidence dans notre géométrie suspendue [99], par étude d'effets électro-acoustiques.

Quel que soit le mécanisme proposé, il semble nécessaire de doper les systèmes, que ce soit pour augmenter la densité d'états au niveau de Fermi (graphite dopé et fullérènes) ou se placer hors du demi-remplissage (chaînes et échelles) pour amoindrir l'effet des interactions répulsives. Nous avons vu qu'il n'y avait, dans les échantillons présentés ici, pas de dopage chimique, au moins en quantité expérimentalement mesurable. En revanche, un dopage électronique dû aux contacts est envisageable [53]. Dans ce cas, le déplacement du niveau de Fermi ainsi induit est de l'ordre du dixième d'eV, et est donc trop faible pour peupler les prochaines sous-bandes. Il serait bien sûr intéressant d'intentionnellement doper chimiquement les échantillons pour essayer de modifier les propriétés des cordes. De plus, on peut penser à alourdir les cordes par injection de

---

8. Ces phonons sont donc complètement différents de ceux responsables de la supraconductivité dans les fullérènes qui sont intramoléculaires, donc de très faible longueur d'onde.

gaz au niveau des échantillons pour modifier les fréquences de vibrations des phonons de grande longueur d'onde. On pourrait ainsi juger de l'effet de ceux-ci sur la supraconductivité. Remarquons que la géométrie des jonctions que nous avons utilisée est particulière, puisque les tubes sont suspendus. Des mesures de tubes déposés sur un substrat permettraient certainement de mieux comprendre l'influence des phonons de grande longueur d'onde. Enfin, une expérience de transport menée sur des jonctions normal-corde-normal, où le nombre de tubes au sein de la corde varieraient de un à plusieurs tubes ainsi que des expériences menées sur des jonctions N-Multifeuillets-N permettrait de comprendre l'importance du transfert électronique dans l'établissement de la supraconductivité. De plus, il est plus aisé de caractériser un tube multifeuillet (voir chapitre 2). En particulier, le nombre de feuillets peut être connu exactement. Les rayons accessibles pour un multiparoi isolé peuvent être très importants<sup>9</sup>. L'énergie des phonons de haute énergie dépendant de ce rayon, de telles expériences permettraient de comprendre plus finement l'origine microscopique de la supraconductivité (s'il s'avère que les tubes multifeuillets présentent une telle transition!).

#### 4.4.4 Peut-on invoquer la supraconductivité intrinsèque dans les expériences de supraconductivité de proximité?

Pour comprendre la forte valeur du courant critique dans les tubes monofeuillets présentés dans la section 4.3, il est tentant de penser qu'il existe des fluctuations supraconductrices en leur sein<sup>10</sup>. Pour cela, essayons d'estimer le gap  $\Delta_{S'}$  du tube en fonction de la valeur maximale du courant traversant un monofeuillet avant de passer dans le régime dissipatif,  $I_C = \Delta_{S'}/e(4R_Q)$ . Une température de transition est alors déduite de la valeur du gap  $\Delta_{S'}$ . Pour Au1, cela signifierait un gap de l'ordre de 1 meV, et donc une température de transition de l'ordre de 4 K. Ceci est un ordre de grandeur supérieur à la température de transition de Pt2, et paraît donc élevé. Bien sûr, l'utilisation des formules BCS est déjà hasardeuse dans le cas des cordes, et n'est certainement pas adaptée pour un tube monoparoi. Cependant, la question de fluctuations supraconductrices dans un monoparoi est toujours posée.

---

9. Que ce soit le rayon interne ou externe. Le rayon interne peut excéder les 10 nm (voir 6).

10. Dans ce cas, on pourrait imaginer expliquer la présence de résistance non-nulle pour Gt4 et Gt1, à champ et intensité nuls, ou les sauts de résistance en fonction du champ magnétique de ces échantillons comme une transition des contacts, le tube lui-même restant supraconducteur. Cependant, la valeur de ces résistances résiduelles sont bien inférieures au quantum de résistance pour un tube, et doivent donc trouver une autre explication.

#### 4.4.5 Conclusion

Nous avons donc présenté des expériences menées sur des cordes de tubes monoparois suspendus entre deux électrodes normales. Nous avons interprété les comportements à basse température de ces jonctions comme étant dus à de la supraconductivité intrinsèque. Même si les mécanismes microscopiques responsables de la supraconductivité ne sont pas connus, nous avons pu analyser nos résultats en considérant que les cordes étaient des conducteurs diffusifs anisotropes. Dans cette hypothèse, le paramètre d'ordre supraconducteur est unidimensionnel.

A l'heure actuelle, de tels effets n'ont jamais été rapportés sur des expériences de transport effectuées par d'autres équipes. D'après notre interprétation, la supraconductivité intrinsèque ne peut s'observer que sous plusieurs conditions relativement contraignantes. (1) Les tubes de la jonction doivent être plus longs que la longueur de cohérence supraconductrice (typiquement supérieur à 300 nm), sans quoi la supraconductivité des tubes est annihilée par le caractère normal des contacts. (2) Dans l'état normal, la jonction doit être ohmique. (3) Enfin, les températures de transition sont faibles, et nécessitent l'usage d'un réfrigérateur à dilution. La réunion de ces trois conditions n'est pas rencontrée dans les expériences menées sur des cordes par d'autres équipes. De plus, le fait que les tubes sont suspendus, ce qui n'est en général pas le cas dans les travaux réalisés ailleurs, peut également jouer un rôle.

## Chapitre 5

# Réponse diélectrique haute énergie d'une nanoparticule

### 5.1 Introduction

Le présent chapitre est dévolu à la description de la réponse électromagnétique d'une nanoparticule. Nous nous attacherons à en dégager les spécificités. La mesure d'une telle réponse, ainsi que sa modélisation sera discutée.

Nous commencerons par évoquer l'origine microscopique des excitations dans un système électronique. Nous verrons en particulier le sens à donner aux notions de transitions interbandes et de plasmons dans les métaux et les isolants dont nous avons brièvement parlé dans le chapitre 2. Ceci nous conduira à une description purement électromagnétique des excitations dans un solide.

Nous discuterons ensuite l'existence des modes qui émergent lorsque le système n'est plus infini, mais se rapproche de ce qu'est une nanoparticule. C'est la *polarisabilité*, c'est-à-dire la fonction de réponse d'une nanoparticule à un champ électromagnétique qui nous renseigne sur les excitations de surface des nanoparticules, *via* les résonances de sa partie imaginaire. Nous discuterons en particulier les modes de surface d'une sphère et d'un tube. De plus, la notion de *couplage* entre modes de surface pour des particules creuses sera introduite, avec la définition des modes *radiaux* et *tangentiels*.

Enfin, nous décrirons la façon de mesurer expérimentalement la réponse électromagnétique d'une nanoparticule. Nous verrons en quoi le mode Spectre-ligne utilisé dans un STEM et dans une géométrie de champ proche est l'outil le plus approprié pour mener une telle étude. Nous discuterons alors du cadre théorique qui permet de rendre compte d'une telle expérience menée sur des nanoparticules *localement* anisotrope.

## 5.2 Réponse électromagnétique d'un solide volumique

### 5.2.1 Ecrantage dynamique: nature microscopique des excitations électroniques d'un solide

Les électrons d'un solide interagissent très fortement entre eux *via* l'interaction coulombienne. Cependant, un grand nombre de propriétés des métaux comme de nombreux isolants peut être décrit dans une approximation d'électrons indépendants. Comme nous l'avons déjà évoqué au chapitre 3 pour les métaux tridimensionnels, ceci résulte de l'écrantage de l'interaction coulombienne par le fluide lui-même. On peut alors décrire le fluide électronique comme composé de paires de quasi-électrons/trous, les quasi-électrons (trous) possédant une masse (renormalisée) et une charge unité  $-e$  ( $+e$ ) et n'interagissant plus entre eux que par une interaction résiduelle.

Pour être plus précis, commençons par la description d'un métal, dans le modèle le plus simple (modèle du Jellium) [13]. Considérons une assemblée d'électrons (interagissant *via* le champ coulombien) en présence d'un fond continu de charges positives, censé modéliser les ions du solide, qui assurent l'électroneutralité. Dans ce modèle où le fond positif est continu et le système infini, les fonctions d'ondes des électrons *en l'absence d'interactions coulombiennes* sont des ondes planes indexées par un vecteur d'onde  $k$ . Un tel système sans interactions est constitué d'électrons occupant tous les états jusqu'au niveau de Fermi (la surface de Fermi étant une sphère). L'énergie de ces électrons dépend alors quadratiquement du vecteur d'onde. Les *excitations* d'un tel système forment quant à elles un continuum de paires électrons-trous d'énergie  $\delta E_{k,q}$  où  $q$  est le moment transféré à l'excitation et  $k$  le moment de l'électron de la paire. Introduisons maintenant l'interaction coulombienne entre électrons, pour rendre compte du système plus réaliste d'électrons en interactions. On peut montrer que le spectre des excitations forme un continuum identique à celui des excitations électrons-trous du système sans interaction. Nous appellerons ces excitations "quasiélectrons-quasitrous", par analogie avec le cas sans interaction. La seule différence est l'existence d'une branche supplémentaire d'excitation appelée branche plasmon. La fonction d'onde du plasmon est la somme (cohérente) d'excitations électrons-trous. En ce sens, il s'agit d'une excitation collective longitudinale du liquide électronique (en présence d'un fond positif). Lorsque la branche plasmon rencontre le continuum quasiélectron-quasitrou, les excitations plasmons sont amorties. Une relation de dispersion typique est montrée figure 5-1. La relation de dispersion du plasmon s'écrit:

$$(\hbar\omega(q))^2 = \hbar^2\omega_{cl}^2 + 3/5v_f^2q^2 + o(q^4) \quad (5.1)$$

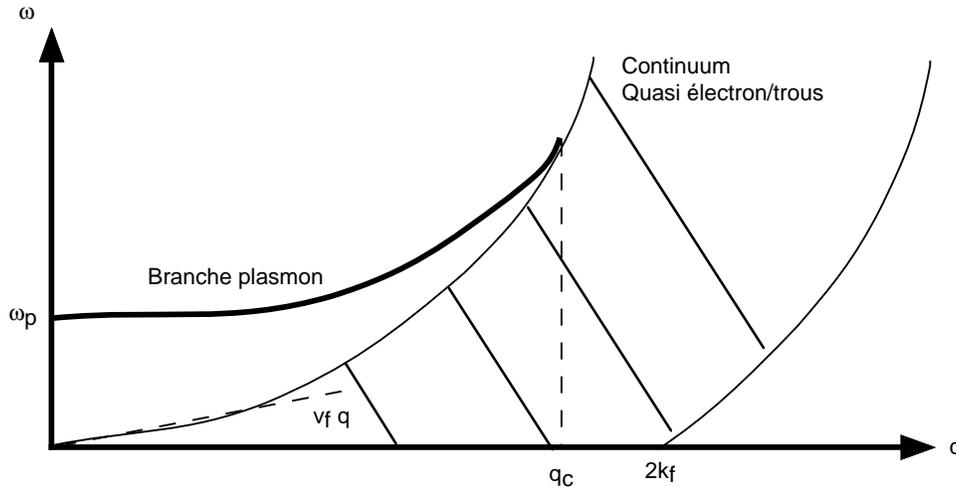


FIG. 5-1 – Relation de dispersion typique pour un métal.  $k_f$  est le vecteur d'onde au niveau de Fermi et  $q_c$  est le transfert de moment pour lequel le plasmon rencontre le continuum quasiélectron-quasitrou.

avec  $\omega_{cl} = \sqrt{\frac{4e^2 n}{m\epsilon_0}}$  la fréquence plasmon "classique",  $n$  la densité d'électrons et  $m$  la masse de l'électron. Un tel résultat est obtenu dans l'hypothèse où des excitations électrons/trous de moments cinétiques différents ne sont pas couplées et où le potentiel d'échange est négligé (approximation des phases aléatoires).

En fait, un tel raisonnement peut être suivi dans le cas d'un métal plus réaliste (où le potentiel ionique est discret et périodique), comme proposé par exemple par Erhenreich et Cohen [100]. Dans ce cas, la base des états décrivant le système d'électrons sans interaction est une base de fonctions de Bloch plutôt qu'une base d'ondes planes. La relation de dispersion des excitations électrons-trous est modifiée, entraînant une modification de celle des excitations quasiélectrons-quasitrous et plasmons. Cependant, cela n'affecte pas sensiblement les résultats précédents tant que l'on ne considère que des excitations de grandes longueurs d'onde. L'existence d'un réseau augmente cependant l'amortissement du mode plasmon en permettant le couplage aux excitations quasiélectrons-quasitrous par échange d'un transfert de moment égal à un moment du réseau réciproque.

Sous réserve que les états de Bloch soient délocalisés (cas du Silicium, "cristaux de

valence”), une telle description est également valable pour un cristal isolant [100, 101]. Suivant Horie [101], les excitations d'un tel cristal sont similaires à celle d'un métal. On retrouve un continuum d'excitations quasiélectrons-quasitrous appelées "transitions interbandes" (en lieu et place des transitions intrabandes des métaux). Ce continuum est identique à celui des transitions entre les états de valence et de conduction du problème sans interaction. On retrouve également une solution plasmon (onde de densité). L'énergie plasmon est alors donnée [101] par:

$$\hbar\omega_p = \hbar\omega_{cl}\sqrt{1 + (\Delta_{cv}/\hbar\omega_{cl})^2} \quad (5.2)$$

où  $\omega_{cl}$  est la fréquence plasma "classique" et la densité d'électrons est celle de la bande de valence<sup>1</sup> et  $\Delta_{cv}$  le "gap" de l'isolant. Dans cette approximation, la présence d'un gap fini tend à déplacer l'énergie plasmon par rapport à sa valeur dans un métal de même densité électronique. De plus, si l'énergie plasmon est telle qu'elle appartient à la gamme d'énergie de la bande d'excitations quasiélectrons-quasitrous supérieure, le plasmon s'amortit rapidement par couplage à cette bande. La relation de dispersion des plasmons est également moins simple que celle dans un métal.

Notons également que la présence d'autres bandes d'énergie ne jouent pas sur l'énergie plasmon des isolants uniquement. Elle peut influencer sévèrement celle de certains métaux nobles, comme l'argent [25]. Enfin, lorsque les états de Bloch sont peu délocalisés, l'interaction de Coulomb permet la formation d'autres types d'états liés que les plasmons, à savoir les excitons [101].

Nous considérerons dans la suite que les cristaux que nous décrirons possèdent (au moins) une branche plasmon ainsi qu'une branche de transitions interbandes. Notons que dans les descriptions différentes, chaque excitation plasmon est apparentée à une famille de transitions interbandes donnée.

## 5.2.2 Fonction de réponse diélectrique

### La "constante" diélectrique: réponse non retardée

La définition des modes plasmons et des transitions interbandes peut devenir floue lorsque la structure de bandes et les relations de dispersion se complexifient, que les modes se couplent et/ou acquièrent une durée de vie finie. En fait, ces modes caractérisent la polarisation du milieu, c'est-à-dire sa réponse à un champ électrique. Il est donc plus utile de discuter les fonctions de réponse à une excitation électromagnétique que les

---

1. Ce type de plasmon n'est donc pas à confondre avec celui d'un semi-conducteur dopé, dont l'énergie est beaucoup plus faible car la densité d'électrons lui donnant naissance dans la bande de conduction est très faible.

modes eux-mêmes. Définissons la polarisation comme étant le moment dipolaire par unité de volume  $P = e \langle r \rangle$ . Dans le cadre de la réponse linéaire, elle est proportionnelle au champ électrique:  $P = \epsilon_0 \chi E$  où  $\chi$  est la susceptibilité. En l'absence d'interactions coulombiennes entre électrons,

$$\chi = \chi^0 \approx \sum_k \frac{|\langle \psi_k | \nabla | \psi_{k+q} \rangle|^2}{\hbar\omega - (\epsilon_{k+q} - \epsilon_k)} \quad (5.3)$$

$|\psi_k\rangle$  est un état propre à un électron du système sans interactions. On voit que la susceptibilité calculée en l'absence d'interactions possède pour pôles le continuum des excitations électrons-trous. En présence d'interactions, le traitement de la partie précédente revient à renormaliser la susceptibilité qui s'écrit maintenant:

$$\chi = \frac{\chi^0}{1 - V(q)\chi^0(q, \omega)} \quad (5.4)$$

$V(q)$  est la transformée de Fourier du potentiel coulombien. Par rapport à la forme sans interactions, la susceptibilité possède maintenant un pôle supplémentaire, qui émerge à l'énergie du mode plasmon.

La quantité qui va nous intéresser dans la suite est plutôt la constante diélectrique, qui relie le déplacement électrique au champ électrique.  $D(q, \omega) = \epsilon(q, \omega)E(q, \omega)$ . En effet, comme nous l'avons vu au chapitre 2, la perte d'énergie de volume dans une expérience EELS lui est directement reliée. De plus, elle intervient directement dans l'équation de continuité de la composante perpendiculaire du déplacement électrique à une interface. Or, c'est la résolution de l'équation de Poisson et de cette dernière qui nous permettra de remonter aux excitations de surface des nanoparticules du chapitre 6.  $\epsilon$  se déduit de la susceptibilité par  $\epsilon = 1 + \chi$ .

Dans le cas où le mode plasmon et la transition interbande possèdent une durée de vie infinie, la constante diélectrique est réelle et  $\epsilon(q, \omega_p(q)) = 0$  et  $\epsilon(q, \Delta_{c,v}(q)) = +\infty$ . La connaissance de  $\epsilon$  nous permet de remonter aux excitations plasmons et transitions interbandes.

On peut donc, en première approximation et à  $q$  donné, caractériser une constante diélectrique par son énergie plasmon  $\omega_p(q)$  et son énergie interbande  $\omega_0(q)$ . Une description plus réaliste doit prendre en compte l'existence de dissipation et nécessite un troisième paramètre,  $\Gamma$ . Dans ce cas, la constante diélectrique devient complexe et la transition interbande est signalée par un maximum de la partie imaginaire de la constante diélectrique. Dans le cas d'un métal, l'énergie de transition interbande est nulle et on utilise le modèle de Drude, caractérisé par l'énergie plasmon  $\omega_p$  et une largeur finie,  $\Gamma$ . La constante diélectrique se met sous la forme:

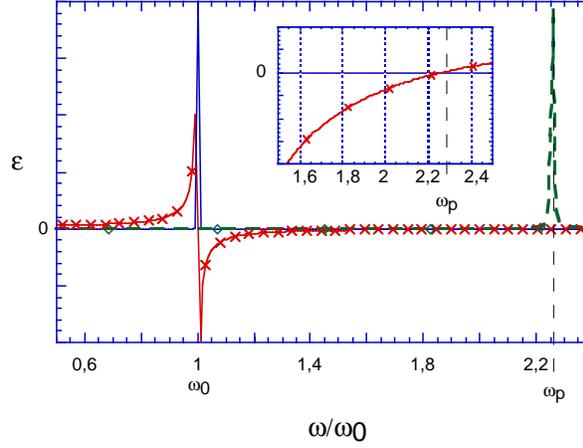


FIG. 5-2 – Constante diélectrique dans les modèle de Lorentz. L'échelle des énergies est normalisée à l'énergie interbande  $\omega_0$ . La partie réelle est représentée en trait fin avec des croix, la partie imaginaire en trait fin et la fonction de perte en pointillée. Insert: Partie réelle dans la région de l'énergie plasmon  $\omega_p$ .

$$\epsilon(\omega) = 1 - (\omega_p)^2/(\omega^2 + \Gamma^2) + i\Gamma\omega^2/(\omega(\omega^2 + \Gamma^2)) \quad (5.5)$$

Dans le cas d'un isolant, c'est le modèle de Lorentz qui est préféré (nous avons permis l'existence de plusieurs transitions interbandes aux énergies  $\omega_{0,i}$ ):

$$\epsilon(\omega) = 1 + \sum_i \frac{\omega_{cl,i}^2}{\omega_{0,i}^2 - \omega^2 - i\Gamma_i\omega} \quad (5.6)$$

On peut voir un exemple d'une telle constante sur la figure 5-2.

Notons que l'énergie  $\omega_{cl}$  de la formule 5.6 n'est pas l'énergie pour laquelle la constante diélectrique s'annule (l'énergie plasmon), mais l'énergie plasmon "classique" (voir plus haut). En particulier, en résolvant  $Re(\epsilon(\omega)) = 0$ , en l'absence d'amortissement, on retrouve pour l'énergie plasmon  $\omega_p = \sqrt{\omega_{cl}^2 + \omega_0^2}$ , si  $\omega_{cl} < \omega_0$ . En identifiant  $\omega_0$  à  $\Delta_{cv}$  on finit d'identifier ce modèle classique au modèle quantique présenté plus haut.

Pour un matériau anisotrope, la constante diélectrique devient un tenseur, et les notions de plasmons et de transition interbandes s'appliquent pour chaque composante du tenseur. Comme nous serons intéressés dans la suite par des matériaux uniaxes, nous

définirons le tenseur diélectrique dans une base cartésienne<sup>2</sup> comme suit:

$$\epsilon(q, \omega) = \begin{pmatrix} \epsilon_{\perp}(q, \omega) & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp}(q, \omega) & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\parallel}(q, \omega) \end{pmatrix} \quad (5.7)$$

### Comment estimer la constante diélectrique?

Comme le  $WS_2$  (chapitre 6) nous en fournira l'exemple, la constante diélectrique est parfois trop complexe pour être décrite par une constante diélectrique paramétrée. On peut alors soit la calculer, soit la mesurer.

On remonte à la constante diélectrique en connaissant une base propre du système sans interactions. On peut en effet alors calculer la susceptibilité à l'aide de l'équation 5.3, puis de l'équation 5.4. La constante diélectrique est alors déterminée par la relation  $\epsilon = 1 + \chi$ . Il est donc nécessaire de déterminer une base de fonctions d'ondes rendant le mieux compte de la physique des phénomènes étudiés. Si l'on veut modéliser la réponse de systèmes bien décrit par des ondes planes (des métaux près du niveau de Fermi par exemple, par exemple), on pourra utiliser un modèle hydrodynamique (voir par exemple [102]). En revanche, dès que l'on s'intéresse à des systèmes plus complexes, il faut pouvoir tenir compte de la structure de bande. Les méthodes de liaisons fortes se révèlent trop simples pour en rendre compte, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de calcul *ab-initio*. De telles méthodes sont fondées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (TDF) [103]. Cette théorie suppose que toutes les propriétés du fondamental d'un gaz d'électrons en interaction et en présence d'ions peuvent être calculées connaissant la densité électronique en tout point. La résolution pratique de ce problème se fait à l'aide de la résolution des équations de Kohn-Sham [104]. Il s'agit de  $N$  équations couplées décrivant des pseudo-fonctions d'ondes électroniques<sup>3</sup>. Bien qu'une telle théorie soit censée ne s'appliquer qu'à la description des propriétés du fondamental, et qu'il n'y ait *a priori* pas de rapport direct entre les solutions des équations de Kohn-Sham et la structure de bandes du matériau réel, la structure de bande déduite des calculs *ab-initio*

---

2. En particulier, la notion de "parallèle" ( $\parallel$ ) se référera, en ce qui concerne les matériaux anisotropes, à la composante parallèle à l'axe d'anisotropie du cristal. Dans le cas des nanoparticules où l'anisotropie est locale, il s'agira de la direction normale à leur surface. De même, la notion de "perpendiculaire" se rapporte encore une fois à l'axe d'anisotropie. Lorsque nous parlerons d'expériences dans un microscope, *en aucun cas ces notions ne se rapporteront à l'axe formé par la trajectoire de l'électron.*

3. Leur résolution doit se faire de façon auto-cohérente (l'hamiltonien de Kohn-Sham dépend de la densité électronique qui est déduite des pseudo-états électroniques). Il est nécessaire de pratiquer ce calcul de façon numérique. Pour résoudre ces équations, il faut pouvoir tenir compte des effets de corrélations, que la non-localité rend problématique. L'approximation habituellement faite consiste à modéliser le potentiel résultant des échanges et corrélations entre électrons comme celui d'un gaz d'électrons libres ayant localement la même densité (l'approximation de la densité locale (LDA)).

reproduit en général assez fidèlement ceux des matériaux réels [103]. La polarisabilité, et donc la constante diélectrique, peut alors être calculée à partir d'une formule similaire<sup>4</sup> à la formule 5.4 [105]. La meilleure justification de ces méthodes est leur comparaison aux expériences. On peut pousser plus loin ce type de raisonnement en recalculant de manière auto-cohérente le potentiel d'échange corrélation et ses modifications sur les fonctions d'onde de Kohn-Sham en présence de champ électrique (Time-Dependent DFT, TDFT) [106]. Nous réévoquerons cette méthode un peu plus loin pour le calcul des polarisabilités.

Comme nous l'avons déjà évoqué, la mesure de la constante diélectrique peut être effectuée grâce à des mesures de spectroscopie de pertes d'énergie. C'est par définition la constante diélectrique la plus fidèle que l'on puisse obtenir. Cependant, mesurée dans un microscope électronique, la résolution en énergie comme en anisotropie est en général assez médiocre (voir chapitre 2), comparé au résultat obtenu par des calculs *ab-initio*.

Dans le chapitre suivant, nous aurons besoin de la constante diélectrique tensorielle à plusieurs reprises comme paramètre d'entrée de nos simulations. Lorsqu'elle aura été mesurée dans de bonnes conditions expérimentales, et disponible dans la gamme d'énergie (0-30 eV) qui nous intéresse, c'est celle-ci que nous utiliserons. Un paramétrage sous forme de constante de Lorentz sera utilisé lorsqu'il sera possible afin de faire se dégager des traits physiques particuliers. Lorsque le tenseur diélectrique mesuré n'est pas disponible, nous utiliserons un calcul *ab-initio*, en vérifiant *in fine* son accord avec l'expérience.

## La réponse retardée: couplage avec la lumière

La description précédente ne tient pas compte du couplage des modes plasmons et des transitions interbandes avec les modes électromagnétiques de la "lumière" (modes propagatifs transverses de relation de dispersion  $\omega = qc$ ). Pour des vecteurs d'onde très faibles devant le vecteur d'onde critique  $q_c$  (voir figure 5-1), on peut considérer que  $\omega_p$  et  $\omega_0$  sont constantes en fonction du moment transféré dans un modèle non-retardé.

Comme le montre la figure 5-3, les modes de propagation lumineuse rencontrent les modes de transitions interbandes<sup>5</sup> qui sont transverses (contrairement aux modes plasmons). Bien sûr, la dégénérescence est levée, et donne naissance aux courbes de dispersion "standard" (i.e  $\omega = qc/\sqrt{\epsilon(\omega)}$ ) de la lumière dans un milieu [107, 108]. Dans un métal, seul un mode subsiste.

Il est frappant de constater que même si les modes de la lumière ne se couplent

---

4. Mais dans ce cas, le potentiel  $V(q)$  n'est plus le potentiel coulombien (une partie de celui-ci étant inclus dans les solutions des équation de Kohn-Sham).

5. Dans un métal, les modes transverses sont les transitions intra-bandes (paires quasiélectrons-quasitrous).

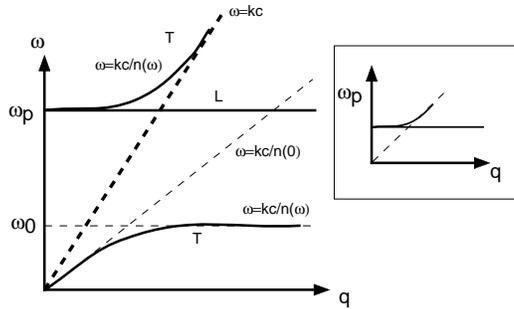


FIG. 5-3 – Relations de dispersion de volume dans un milieu. En gras sont indiqués les deux modes transverses (*T*) et le mode longitudinal (*L*). En insert, les mêmes relations pour un métal.

qu'aux excitations transverses, le mode de plus haute énergie possède pour énergie celle du plasmon longitudinal (mais une relation de dispersion très dissemblable). La figure 5-3 montre la modification des relations de dispersion due au couplage à la lumière.

### Approximation locale

Ces considérations sont valables lorsque la dispersion des plasmons et des transitions interbandes/intrabandes n'est pas sensible à l'échelle de la dispersion des modes lumineux. Il faut donc comparer la pente de la droite de lumière avec la pente caractérisant ces effets de dispersion, qui est donnée pour un métal par la vitesse de Fermi, et est donc de l'ordre de  $10^6 \text{ m.s}^{-1}$ . A l'échelle des phénomènes lumineux, cette dispersion est donc totalement négligeable.

D'une façon générale, lorsque les vecteurs d'onde sont tels que l'on peut négliger la dispersion des modes due soit au principe de Pauli, soit au réseau cristallin, on dira que l'on se place dans l'approximation locale. Dans ce cas, la constante diélectrique est égale à la constante diélectrique à vecteur d'onde nul pour tout vecteur d'onde:  $\epsilon(q, \omega) = \epsilon(0, \omega) = \epsilon(\omega)$ .

Une telle description oublie l'origine microscopique des phénomènes mis en jeu pour se concentrer sur des modes électromagnétiques se propageant dans un milieu caractérisé par une constante diélectrique locale. C'est ce type de description qui sera utilisé dans la suite de ce chapitre. Une justification "par les ordres de grandeur" sera donnée plus loin.

## 5.3 Réponse électromagnétique d'une nanoparticule

### 5.3.1 Que modifie la surface? La polarisabilité

La polarisabilité est par définition la fonction de réponse d'une particule à un champ électromagnétique<sup>6</sup>. Elle dépend fortement des symétries de la nanoparticule considérée, et donc d'un moment associé (moment cinétique orbital dans le cas d'une sphère, moment cinétique azimutal dans le cas d'un cylindre, par exemple). Nous verrons en particulier dans le cadre d'expériences EELS que la réponse d'une sphère dépend non seulement de sa polarisabilité dipolaire, mais également des polarisabilités d'ordres multipolaires plus élevés.

Cette quantité permet de remonter aux modes de surface. En effet, si  $E(\omega)e^{i\omega t}$  est un champ appliqué à une nanoparticule de polarisabilité  $\alpha(\omega)$ , le champ induit s'écrira  $E^{ind}(\omega)e^{i\omega t} = \alpha(\omega)E(\omega)e^{i\omega t}$ . L'énergie absorbée par la particule sera proportionnelle à  $E^*(\omega)*E^{ind}(\omega) = Im(\alpha(\omega))|E(\omega)|^2$ . Les maxima de la partie imaginaire de la polarisabilité fournissent une signature des modes électromagnétiques de la nanoparticule. Les systèmes modèles que nous allons décrire dans la suite possèdent une ou deux dimensions infinies, et en toute rigueur nous devrions parler de polarisabilité par unité de longueur. Cependant, comme nous ne nous intéresserons qu'à des maxima de cette fonction de réponse, nous omettrons de le préciser.

Enfin, les modes dont nous parlons dans cette section sont définis comme les résonances de la polarisabilité. Comme nous le verrons dans ce chapitre et le prochain, la forme de la polarisabilité peut être telle qu'il faille parler non plus d'un mode, mais d'une bande d'énergie sur laquelle la polarisabilité possède un certain nombre de caractéristiques.

### 5.3.2 Les modes de surface dans le cas du plan

Plusieurs types d'effets peuvent venir modifier les modes de volume lorsqu'une surface apparaît. Nous nous concentrerons sur la modification des modes électromagnétiques de volume dans la suite, en omettant en particulier les effets de taille quantique (lorsque la structure de bande est modifiée par des conditions aux limites<sup>7</sup>) et les problèmes de

---

6. Nous nous placerons dès la fin de cette section dans un cadre non-relativiste et identifierons donc la polarisabilité électromagnétique à la polarisabilité électrique.

7. Bien sûr, de tels effets sont visibles sur la structure de bande d'un monotube (voir l'introduction du chapitre 3). Cependant, l'écart entre les différentes sous-bandes sont inférieures à 1 eV. On peut montrer, lorsque l'on sort d'une description "classique" en termes de constante diélectrique locale, que la fonction de perte fait intervenir la densité jointe d'état, donc une convolution entre les bandes de valence et de conduction. La résolution expérimentale en énergie ne permet pas de mettre en évidence un tel phénomène.

reconstruction de surface et/ou d'états de surface.<sup>8</sup> Nous allons décrire phénoménologiquement les différents modes de surfaces apparaissant dans des géométries modèles isotropes. La façon dont on les excite sera décrite dans la section suivante.

### Demi-plan-infini

Pour schématiser les modes de surface, nous suivrons [107, 108]. Supposons un matériau caractérisé par une constante diélectrique  $\epsilon(\omega)$  réelle et dépendant des deux paramètres  $\omega_p$  et  $\omega_0$ . L'existence d'une surface libre introduit de nouveaux modes. Au vu des symétries, ces modes se propagent à l'interface vide/matériau. Leur comportement dans la direction perpendiculaire à l'interface nous permet de les classer. La figure 5-4 montre ces différents types de modes suivant leur position dans le plan énergie-vecteur d'onde de surface (plan  $\omega - q_s$ , où  $q_s$  est le vecteur d'onde du mode dans le plan de la lame). Dans le vide, à gauche de la droite de lumière, les modes sont radiatifs, et évanescents à droite. À l'intérieur du matériau, la propagation dépend du signe de la partie réelle de la constante diélectrique. Lorsque  $\epsilon$  est positif, l'indice est réel et la propagation est possible. Dans le cas contraire, la propagation est impossible et le champ est évanescent. Notons que les modes R1 et R'1 de la figure 5-4 (R1 n'existe pas dans les métaux) sont les modes de transmission tout à fait classiques de la lumière. L'existence des modes R2 correspond à la réflexion d'une onde électromagnétique de fréquence inférieure à la fréquence plasma. Ce sont ces modes qui sont excités lors d'expériences de effet tunnel optique ou de SNOM.

### Couplage des modes électromagnétiques de surface

La signification des modes se comprend mieux lorsque l'on considère non plus un demi-plan-infini, mais une lame mince. Les modes L1 sont les modes guidés usuels [109] (réflexion totale interne), le vecteur d'onde  $q_s$  étant le vecteur de propagation de ces modes. Lorsque l'épaisseur est inférieure à la longueur d'onde de l'onde excitatrice, la présence de conditions aux limites va quantifier le vecteur d'onde perpendiculaire à la surface, autorisant une infinité de modes.

Les modes se situant dans la zone L2 sont des modes évanescents à la fois dans le vide et dans le matériau. L'énergie de ces modes est comprise entre l'énergie de transition interbande et l'énergie plasmon. *C'est dans cette gamme d'énergie que se situent les modes que nous avons mis en évidence dans la suite de ce travail.* C'est pourquoi nous

---

8. Quelle que soit l'espèce chimique qui les constitue, les nanotubes sont tous formés à partir de matériaux lamellaires. Les différents feuillets qui formeront les limites extérieures et intérieures des tubes ne possèdent *a priori* pas de liaisons pendantes, le matériau de volume pouvant en première approximation être considéré comme une superposition de plans. On ne s'attend donc pas à voir apparaître de nouveaux états électroniques de surface.

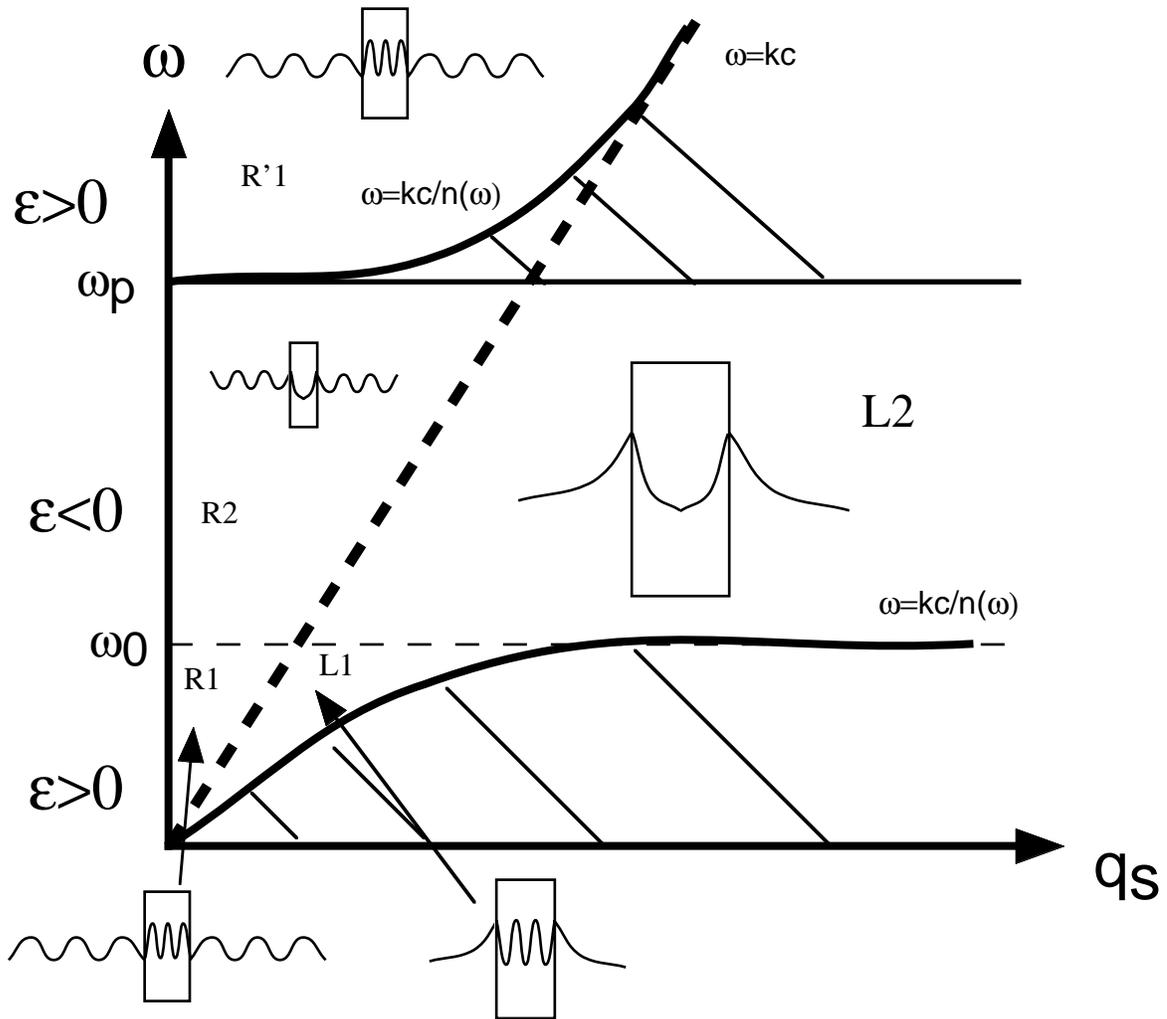


FIG. 5-4 – Régions d'existence des modes de surfaces d'une lame isotrope.  $q_s$  est le transfert de moment cinétique dans le plan de parallèle à la lame. En gras sont représentées les relations de dispersion des modes électromagnétiques de volume dans le matériau, et en gras pointillé le mode de propagation de la lumière dans le vide. Les modes de surface se répartissent entre ces courbes de dispersion. La forme du potentiel coulombien associé à ces modes est schématisée dans chaque région. Les régions hachurées sont interdites. La signification des différentes régions R1, L1, R2 et L2 est donnée dans le texte.

les décrivons un peu plus en détail ci-dessous. Il existe cependant des différences avec les modes que nous avons mis en évidence expérimentalement. Ceci sera discuté au prochain chapitre.

Dans cette zone L2, deux solutions existent, appelées modes de Fluchs-Kliever [110]. En termes de symétrie du potentiel par rapport au plan miroir de la lame, l'une est symétrique, l'autre antisymétrique. Les relations de dispersion de ces modes en fonction du vecteur d'onde de surface sont représentées sur la figure 5-5. A faible vecteur d'onde, les deux modes suivent la ligne de lumière comme indiqué sur la figure 5-5. A plus fort vecteur d'onde, les deux modes se séparent puis se recombinent asymptotiquement à l'énergie du mode de surface d'un demi-plan infini ( $\omega_p/\sqrt{2}$ ). Les solutions de très faible vecteur d'onde sont caractéristiques du couplage à la lumière et sont essentiellement transverses. Lorsque le vecteur d'onde  $q_s \gg q_0$  (où  $q_0$  est le vecteur d'onde tel que  $\omega_0 = q_0 c$ ), les modes peuvent être décrits par un comportement non-retardé (traits fins dans la figure 5-5).

En fait, la dispersion de ces modes dépend de l'épaisseur de la lame, i.e du couplage entre les modes évanescents des deux surfaces. A vecteur d'onde donné, ils vont disperser en fonction de l'épaisseur de la lame. Si le paramètre  $q_s d$  est petit devant 1 tout en respectant la condition  $q_s \gg q_0$ , la dispersion observée sera essentiellement celle représentée sur la figure 5-5 c). Dans le cas contraire, les deux modes seront quasiment dégénérés pour tout vecteur d'onde.

Rappelons les résultats classiques pour ces modes :

- le mode à haute énergie est un mode antisymétrique d'énergie  $\omega_p = \sqrt{\omega_{cl}^2 + \omega_0^2}$  à vecteur d'onde nul.
- le mode de basse énergie est le mode symétrique d'énergie  $\omega_0$  à vecteur d'onde nul.
- les deux modes fusionnent à grand vecteur d'onde à une énergie  $\omega_s = \sqrt{\omega_{cl}^2/2 + \omega_0^2}$

Expérimentalement, les modes guidés (L1) ont été mis en évidence dans des lames isotropes d'oxyde d'aluminium [111] et anisotrope de graphite [112]. Les modes évanescents (L2) ont été observés dans des lames d'oxyde d'aluminium [113] et de silicium [41]. Ces expériences ont été menées sur des lames possédant typiquement une épaisseur  $t \approx 100, 1000\text{\AA}$ . Le microscope électronique<sup>9</sup> utilisé permettait d'obtenir des résolutions en vecteur d'onde de l'ordre de  $10^{-3} \text{ rd.}\text{\AA}^{-1}$  et l'usage d'un monochromateur d'accéder à une résolution en énergie de 0.1 eV. Les mesures ont été effectuées pour des vecteurs d'onde transférés compris entre 0 et  $3.10^{-2} \text{ rd.}\text{\AA}^{-1}$ . Plusieurs commentaires s'imposent. 1) Pour de tels vecteurs d'ondes, il est évident que les effets relativistes ne peuvent

---

9. Il s'agit d'obtenir des longueurs de caméra de l'ordre de 25 m.

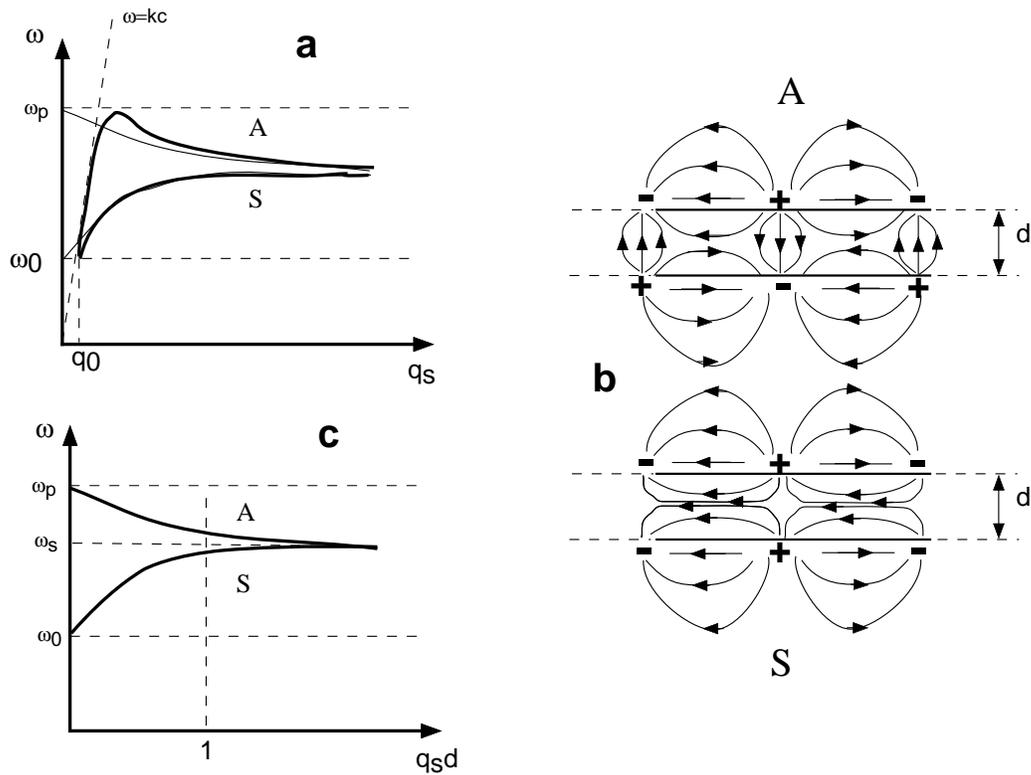


FIG. 5-5 – a. Relation de dispersion des modes de Fluchs-Kliwer dans le cas retardé. En traits fins sont indiquées les limites non-retardées, valables dès que  $q_s \gg q_0$ . b. Représentation schématique des modes symétrique (S) et antisymétrique (A) pour une lame mince. On remarque que le caractère transverse/longitudinal de l'onde est mal défini. c. Dispersion des modes de Fluchs-Kliwer dans un modèle non-retardé en fonction du paramètre de couplage sans dimension  $q_s d$ , où  $d$  est l'épaisseur de la lame.

pas être négligés. En particulier, comme nous l'avions vu précédemment dans le cas des modes évanescents, les courbes de dispersions des plasmons de surface ne suivent une loi non-retardée qu'à partir de valeurs de vecteurs d'onde très grandes devant  $q_0 = \hbar\omega_0/c \approx 5.10^{-3}rd.\text{\AA}^{-1}$ . 2) A ces échelles de vecteur d'onde, la dispersion quantique des transitions interbandes et des plasmons est totalement négligeable, car  $q \ll q_c$ . L'approximation locale est tout à fait légitime. 3) Enfin, la mise en évidence des effets de couplage dans des lames minces d'épaisseurs  $t$  nécessite que  $q * t < 2\pi$ , soit  $q < 6.10^{-2}rd.\text{\AA}^{-1}$ , condition qui est aisément atteinte dans ces travaux [111, 112, 41, 113]. Cependant, ces expériences dédiées où la résolution en vecteur d'onde est privilégiée ne peuvent être menées que sur des échantillons de taille (largeur et longueur) presque macroscopique, la résolution en vecteur d'onde s'obtenant au détriment de la résolution spatiale. Il est donc inconcevable de vouloir étudier la réponse électromagnétique de nanoparticules par ce biais. Nous verrons que la solution repose dans la détection des modes de surface dans une géométrie dite de champ proche où la résolution spatiale est de l'ordre du nanomètre. Néanmoins, là encore, l'accession à une haute résolution spatiale implique une faible résolution en vecteur d'onde (de l'ordre de  $1rd.\text{\AA}^{-1}$ ). Mentionnons au passage que dans cette gamme, les effets relativistes sont alors complètement négligeables. En conséquence de cette faible résolution en vecteur d'ondes, même pour les cas limites idéaux (peu réalistes) d'épaisseur de l'ordre de  $1nm$ , *une expérience de champ proche ne peut pas mettre en évidence un couplage électromagnétique sur une lame mince*. La situation est résumée sur la figure 5-6. En revanche, comme nous le verrons par la suite, il s'avère que pour des raisons géométriques, dans le cas de nanoparticules, ce type de couplage peut être mis en évidence même dans ces faibles gammes de résolution en vecteur d'onde.

### 5.3.3 Nanoparticules idéales isotropes

#### La sphère

La réponse électromagnétique d'une sphère est caractérisée par sa polarisabilité multipolaire,  $\alpha_l(\omega)$ , qui décrit la réponse de la sphère à un champ électrique multipolaire.  $\hbar l$  est le moment cinétique orbital.

Dans une sphère métallique ou diélectrique pleine, apparaissent des modes de surface indexés par un moment cinétique orbital  $\hbar l$  plutôt que par un moment  $q$ . Dans un modèle de Lorentz non-retardé pour la constante diélectrique, les énergies des modes sont données par [27]:

$$\omega_s(l) = \sqrt{\omega_0^2 + [l/(2l+1)]\omega_{cl}^2} \quad (5.8)$$

De même, une cavité creusée dans le même diélectrique aura pour fréquence de

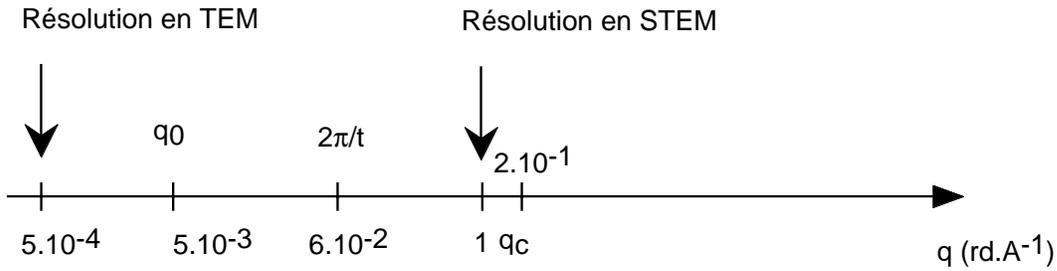


FIG. 5-6 – Résolutions en moment cinétiques d'une expérience EELS sur une lame d'épaisseur  $t \approx 100 \text{ \AA}$  et possédant une transition interbande à l'énergie  $\omega_0 \approx 10 \text{ eV}$ . Les effets relativistes disparaissent quand  $q \gg q_0$ . L'approximation locale pour la constante diélectrique cesse d'être valable pour  $q \approx q_c$ . Les résolutions indiquées pour un TEM sont celles de  $[111]$  où la longueur de caméra est très importantes. Pour une expérience réaliste sur un nanotube dans un TEM, une résolution en vecteur d'onde plus réaliste serait de plutôt de l'ordre de  $10^{-2} \text{ rd.Å}^{-1}$

résonance:

$$\omega_c(l) = \sqrt{\omega_0^2 + [(2l + 1)/l]\omega_{cl}^2} \quad (5.9)$$

Si la sphère est creuse de rayon interne  $r$  et externe  $R$ , les modes des surfaces internes et externes peuvent se coupler [27]. Pour chaque  $l$  apparaissent deux modes. A moment cinétique orbital donné, la position en énergie de ces deux modes dépend uniquement du rapport  $r/R$ . Lorsque  $r/R \rightarrow 0$ , leurs énergies tendent vers la limite d'une sphère pleine  $\omega_s(l)$  et d'une cavité isolée  $\omega_c(l)$  (ce dernier mode étant de poids nul pour  $r/R = 0$ ). Lorsque le couplage des surfaces diminue ( $r/R$  augmente), deux modes se forment, l'un *radial* (équivalent du mode anti-symétrique), l'autre *tangential* (équivalent du mode symétrique). La notion de radial et de tangential se rapporte à la direction des lignes de champs des modes dipolaires. Les limites respectives à fort couplage de ces deux modes sont, comme dans le cas du plan, respectivement  $\omega_p$  et  $\omega_0$ . La figure 5-7 montre une courbe de dispersion pour une couronne sphérique, ainsi qu'une représentation des modes radiaux et tangentiels dipolaires.

Tous les modes de surface des sphères sont radiatifs. Cependant, notons que leurs énergies se situent encore une fois entre  $\omega_p$  et  $\omega_0$

## Le nanotube

La polarisabilité d'un tube dépend du vecteur d'onde  $k$  le long de l'axe du tube et du moment cinétique azimutal  $m$ . Les modes de résonances de la polarisabilité sont maintenant indexés par deux nombres, le moment  $q$  dans la direction de l'axe et le

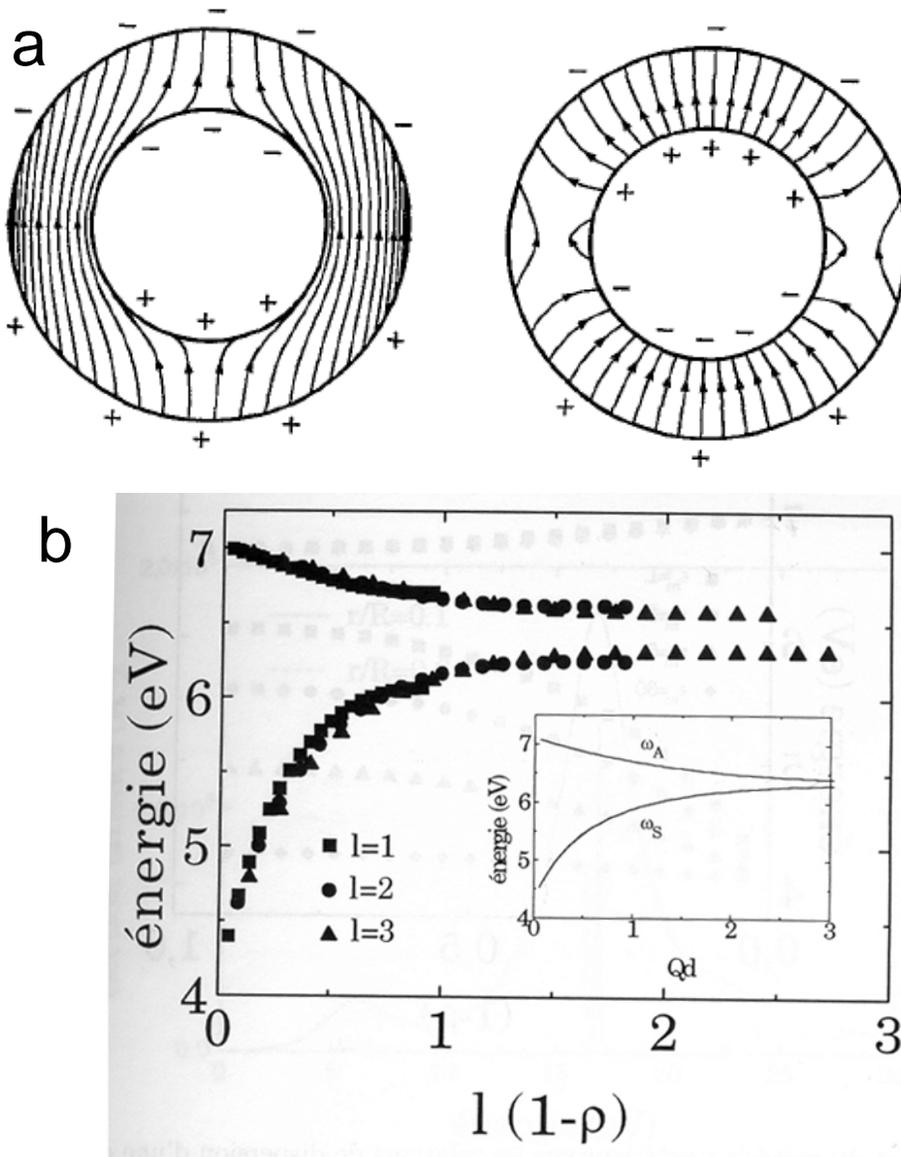


FIG. 5-7 – a. Représentation schématique des modes dipolaires radiaux et tangentiels. D'après [27]. b. Relations de dispersion des modes tangentiels (courbe du bas) et radiaux (courbe du haut) d'une sphère creuse isotrope en fonction du moment orbital  $l$  et du rapport des rayons  $\rho = r/R$ . En insert est rappelée la relation de dispersion d'une lame isotrope en fonction du moent transféré et de l'épaisseur. D'après [29]

moment angulaire  $m$ .

Même dans le cas d'un tube plein, l'énergie des modes n'a pas de forme simple. On peut cependant dresser les caractéristiques principales de ceux-ci. Excepté pour le mode d'ordre  $m=0$ , les modes propres de surface d'un tube possèdent la même énergie que le mode de surface d'un demi-plan-infini et dispersent très peu en fonction de  $k$  [108], dans le cas non-retardé. De même, lorsqu'un tube est creux, deux modes apparaissent, identiques au mode symétrique/tangentiel et antisymétrique/radial, qui dispersent en fonction du rapport  $r/R$  [29].

Notons que, comme dans le cas de la sphère, les modes dispersent en fonction du paramètre  $r/R$  (variable d'un nanotube à l'autre), indépendamment du vecteur d'onde transféré suivant l'axe du tube. Comme nous l'avons vu, la résolution spatiale requise pour mesurer de la réponse d'une nanoparticule *individuelle* est incompatible avec la résolution en vecteur d'onde nécessaire pour mettre en évidence le couplage. Le fait que les modes dispersent non en fonction du vecteur d'onde mais en fonction du paramètre  $r/R$  offre une alternative expérimentalement accessible à l'investigation du couplage des modes de surface.

## 5.4 Réponse électromagnétique d'une nanoparticule creuse et localement anisotrope: comment la mesurer? Comment la modéliser?

### 5.4.1 Réponse de champ proche dans un STEM

#### principe

L'étude de la réponse diélectrique individuelle de nanotubes ou d'oignons à base d'un matériau lamellaire comprend des difficultés expérimentales liées à la nature même des objets concernés: leur taille nanométrique et le caractère anisotrope du matériau constitutif. Ainsi, une expérience d'optique traditionnelle, en raison de la taille quasi micrométrique de la zone analysée ne peut fournir qu'une information moyenne sur un grand nombre d'objets aux propriétés structurales individuelles diverses (figure 5-8a)). L'utilisation d'expériences d'optique de champ proche permet d'éliminer cet effet de moyenne et de mesurer les propriétés diélectriques de particules nanométriques isolées [114, 115, 116] (figure 5-8b)). Des expériences similaires peuvent être effectuées sur des nanotubes isolées à l'aide du faisceau électronique non-convergeant d'un TEM [10, 11].

Cependant, la résolution spatiale disponible est encore insuffisante dans le cas particulier de particules présentant une anisotropie courbe. En effet, l'orientation de l'axe principal

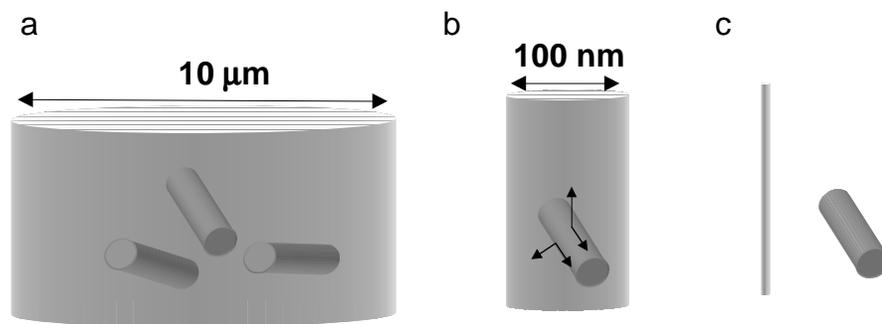


FIG. 5-8 – Comparaison entre différents types d'expériences de mesure de réponse électromagnétiques sur des nanoparticules. a. Expérience en sonde parallèle optique. La résolution spatiale n'est pas meilleure que la longueur d'onde de l'onde incidente, et la réponse des nanoparticule est moyennée sur l'ensemble des nanoparticules. b. Expériences en champ proche optique ou en sonde parallèle électronique. La réponse d'une particule localement anisotrope est moyennée sur toutes les directions relatives de l'onde incidente et des directions principales d'anisotropie locale. De même, les excitations de surface sont difficilement discriminées des excitations de volume. c. Expérience de champ proche en EELS. Excitations de surface et de volume peuvent être discriminées.

d'anisotropie par rapport à la direction de l'onde incidente varie continûment suivant la direction radiale de la particule. C'est pourquoi on parlera d'*anisotropie locale*<sup>10</sup> pour ces nanoparticules, comme présenté sur la figure 5-9. L'utilisation d'une sonde de dimension comparable à celle de la particule introduit un moyennage sur l'ensemble des orientations et ne fournit qu'une caractérisation incomplète. La solution repose dans l'utilisation d'une sonde focalisée d'électrons (figure 5-8c)) dans le cadre d'un STEM combinée à des mesures de spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons. La sonde de taille subnanométrique peut être balayée à travers la particule afin d'effectuer des mesures très locales. On distingue alors deux géométries d'interaction: une géométrie pénétrante où le faisceau traverse la particule et une géométrie non-pénétrante dans laquelle le faisceau focalisé passe à une distance choisie de la particule. Dans la géométrie pénétrante, les modes d'excitation détectés sont principalement les modes de volume (les modes de surface sont également excités mais sont d'intensité faible tant que la particule reste de taille supérieure à 10 nm). La perte d'énergie détectée de l'électron incident de haute énergie peut en première approximation être reliée à la constante diélectrique du matériau constitutif massif (voir chapitre 2)[117]. Cette géométrie sera peu exploitée par la suite, le principal effet mis en évidence dans le spectre étant la variation de l'anisotropie locale en fonction de la localisation de la sonde sur la nanoparticule.

Dans le cas d'une géométrie non-pénétrante où l'électron rapide passe à côté d'une particule délimitée par une surface, le potentiel perturbateur de Coulomb associé à l'électron incident polarise la particule. Cette polarisation va créer un champ induit qui va en retour freiner l'électron et induire une perte d'énergie de ce dernier (voir la figure 5-10). En référence aux expériences optiques nous appellerons cette géométrie de détection du champ évanescent induit, géométrie de champ proche. A l'aide de la description heuristique précédente, on comprend que la perte d'énergie est directement reliée à la polarisabilité de la particule, ce qui est démontré plus rigoureusement dans la deuxième partie du chapitre suivant avec l'exemple de la lame anisotrope. L'utilisation d'une telle géométrie de détection permet donc de détecter les "modes de surface" d'une nanoparticule en s'affranchissant complètement des "modes de volume". En plus de l'accès à une résolution spatiale optimale, la réalisation de ces expériences de champ proche dans le cadre d'un STEM présente plusieurs avantages qu'il est utile de rappeler: 1) Une pré-identification précise des caractéristiques structurales des particules individuelles est possible grâce à l'acquisition d'images de fond noir ou de fond clair. 2) Le déplacement sous contrôle digitalisé de la sonde permet un positionnement précis de celle-ci par rapport à la particule et de faire varier la distance particule/sonde (paramètre d'impact)

---

10. Ce type anisotropie n'a donc pas de rapport avec la forme globale de l'objet. Ainsi une sphère, qui est un objet globalement isotrope, peut être localement anisotrope, et un tube, qui est globalement anisotrope être localement isotrope.

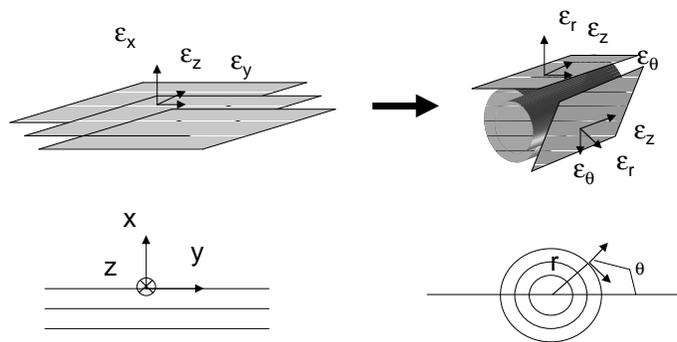


FIG. 5-9 – Principe de l'anisotropie locale pour un nanotube. Alors que le tenseur diélectrique d'un matériau lamellaire plan est le même en tout point de l'espace (anisotropie globale), on peut considérer qu'un nanotube constitué d'un matériau lamellaire possède un tenseur diélectrique local diagonal dans la base  $(r, \theta, z)$ . Les axes principaux d'un tel tenseur varient donc continuellement le long de la circonférence du tube.

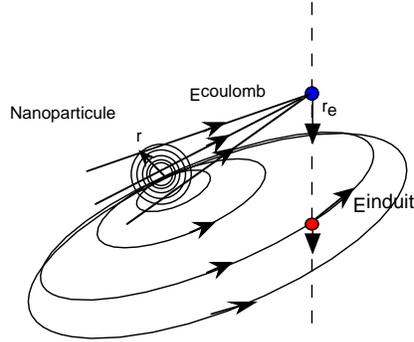


FIG. 5-10 – Schéma de principe d'une expérience de champ proche à l'aide d'un faisceau d'électron focalisé de haute énergie.

avec un incrément spatial de l'ordre de quelques Å. 3) L'acquisition en ligne du profil de fond noir (profil corrélé au profil de volume analysé) permet d'associer avec précision un spectre de pertes d'énergie issu d'une ligne d'analyse (spectre-ligne) à un paramètre d'impact donné.

### 5.4.2 Modèle du continuum diélectrique classique

#### principe

Pour modéliser une expérience dans le STEM, nous allons modéliser le faisceau d'électrons comme une suite incohérente d'électrons suivant une trajectoire rectiligne uniforme classique passant à une distance  $b$  (paramètre d'impact) du centre de la particule<sup>11</sup>. On peut alors calculer le travail de la force induite par la polarisation de la particule  $q\vec{E}^{ind}(\vec{r} = \vec{r}_e)$  sur l'électron le long de sa trajectoire (paramétrisée par  $\vec{r}_e(t)$ ):

$$W(b) = q \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{v} \cdot \vec{E}^{ind}(\vec{r} = \vec{r}_e(t), t) dt \quad (5.10)$$

11. La définition du paramètre d'impact est légèrement différente dans le cas d'un électron passant parallèlement à un plan. Dans ce cas, le paramètre d'impact est la distance à la surface.

Le principe est d'identifier cette expression à celle d'une perte d'énergie intégrée sur toutes les énergies:

$$W(b) = \int_0^{+\infty} \hbar\omega P(\omega, b) d\hbar\omega d\omega \quad (5.11)$$

$P(\omega, b)$  est la probabilité de perte d'énergie  $\omega$  lorsque l'électron est en  $b$ ; C'est elle qui sera directement comparée aux expériences.

Le calcul de  $P(\omega, b)$  dépend fortement des symétries de la particule étudiée. Mais dans tous les cas, si "Q" représente les moments associés aux invariants du problème (moment cinétique...), on pourra mettre cette probabilité sous la forme:

$$P(\omega, b) \propto \sum_Q \text{Sonde}_Q(\omega, b) \text{Im}(\alpha_q(\omega)) \quad (5.12)$$

$\text{Sonde}_Q(\omega, b)$  est une fonction qui ne dépend que de la symétrie et de la cinématique de l'interaction (tension d'accélération, moments transférés, paramètre d'impact).  $\alpha_Q$  est la polarisabilité de la particule et ne dépend quant à elle que des propriétés de la particule. Alors que dans une géométrie standard la perte d'énergie est directement reliée à la constante diélectrique, *dans une géométrie de champ proche la probabilité de perte d'énergie est directement reliée à la polarisabilité*.

Si la fonction de sonde ne dépend que des symétries de la nanoparticule (et est en ce sens universelle), le calcul de la polarisabilité peut en revanche s'effectuer de différentes façons. Citons l'utilisation de la TDLDA [106] ou de modèles hydrodynamiques (voir par exemple [102] pour le calcul dans le cas de nanotube). Dans le premier cas, la structure de bandes et éventuellement les effets de taille quantique sont certainement bien simulés. Cependant, l'interprétation physique des résultats est souvent ardue. A l'inverse, les modèles hydrodynamiques conduisent à une physique simple. Malheureusement, la modélisation d'une structure complexe comme celle du graphite ou  $WS_2$  en limite l'utilisation à des énergies très faibles où les relations de dispersion peuvent être modélisées dans une approximation de masse effective.

### Modèle du continuum diélectrique classique pour le calcul de la polarisabilité

Dans la suite de ce mémoire, toutes les simulations s'appuieront sur le modèle du continuum diélectrique pour le calcul de la polarisabilité. Il s'agit de supposer que la réponse diélectrique de la nanoparticule considérée est *localement* celle du matériau macroscopique correspondant

$$\vec{D}_{loc} = \bar{\epsilon} \vec{E}_{loc}. \quad (5.13)$$

On résout alors l'équation de Poisson dans la symétrie donnée

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\epsilon} \vec{\nabla} V = 0 \quad (5.14)$$

en utilisant les conditions de raccord sur le déplacement électrique et le champ électrique. De ces relations locales est déduite la polarisabilité<sup>12</sup>. Dans le cas de nanoparticules comme les hyperfullérènes de carbone ou les nanotubes, nous avons affaire à des nanoparticules *localement* anisotropes. (voir figure 5-9). Cela signifie que la réponse locale d'une particule est déduite de celle du matériau lamellaire correspondant en supposant l'existence d'un tenseur diélectrique local diagonale non plus dans une base cartésienne, mais bien dans une base sphérique ou cylindrique (c'est le sens de l'équation 5.13).

### Calcul de la perte d'énergie pour une sphère et un nanotube.

La polarisabilité de sphères creuses isotropes à été calculée par Lambin et coll.[27] dans le modèle du continuum, puis pour des sphères creuses anisotropes par Lucas et coll.[28]. Ce sont principalement ces résultats que nous utiliserons dans la prochaine partie. La résolution de l'équation de Poisson dans une base sphérique ainsi que l'utilisation des conditions aux limites permettent de déduire le potentiel exciteur et induit pour chaque moment cinétique orbital  $l$ , et donc de déduire la polarisabilité multipolaire [28]:

$$\alpha_l = 4\pi\epsilon_0 R^{2l+1} \frac{(\epsilon_{\parallel} u_- - l)(\epsilon_{\perp} u_+ - l) - \rho(\epsilon_{\parallel} u_+ - l)(\epsilon_{\parallel} u_- - l)}{(\epsilon_{\parallel} u_- - l)(\epsilon_{\parallel} u_+ + (l+1)) - \rho(\epsilon_{\parallel} u_+ - l)(\epsilon_{\parallel} u_- + (l+1))} \quad (5.15)$$

avec

$$\rho = (r/R)^{u_+ - u_-} \quad (5.16)$$

et

$$u_{\pm} = \frac{1}{2} \left[ -1 \pm [1 + 4l(l+1)\epsilon_{\perp}/\epsilon_{\parallel}]^{1/2} \right] \quad (5.17)$$

La polarisabilité dépend donc bien uniquement de la géométrie (rayon externe et interne) et des deux composantes du tenseur diélectrique du matériaux lamellaire "de volume". C'est par ces deux composantes que la polarisabilité dépend de l'énergie.

Le calcul de la fonction de perte a été effectué pour une polarisabilité multipolaire quelconque par Ferrell et Echenique [26], puis discutée en détail par Echenique et coll.

---

12. Ce type de relation est l'inverse d'un relation de Clausius -Mosotti, qui permet de calculer la constante diélectrique macroscopique à partir des polarisabilité des molécules qui composent le fluide ou le solide en considération.

[118]. L'expression de la perte d'énergie est la suivante<sup>13</sup>:

$$P(\omega, b) = \sum_{l=1}^{\infty} C_l(\omega, b) \text{Im}(\alpha_l) \quad (5.18)$$

$$C_l(\omega, b) = \frac{q^2}{\pi^2 \epsilon_0 \hbar^2 v^2} \sum_{m=-l}^l \frac{2 - \delta_{0,m}}{(l-m)!(l+m)!} K_m^2(\omega b/v) \quad (5.19)$$

avec  $K_m$  la fonction de Bessel modifiée d'ordre  $m$  et  $v$  la vitesse de l'électron incident. On retrouve bien la forme prédite pour la perte d'énergie. Il s'agit d'une somme sur tous les moments cinétiques orbitaux d'un terme caractérisant la sonde ( $C_l(\omega, b)$ ) multiplié par un terme caractérisant les pertes de surface et ne dépendant que des propriétés de la sphère. Notons que numériquement seuls les premiers termes multipolaires contribuent à la somme [29]. La croissance en  $R^{2l+1}$  de la polarisabilité est complètement annihilée par la très forte décroissance des  $C_l$ , qui agissent donc comme des filtres en moments sur l'expression 5.18.

Le cas de la symétrie cylindrique est plus complexe à traiter. D'une part le calcul de la polarisabilité par unité de longueur  $\alpha_{k,m}$  est numériquement difficile à traiter dans le cas anisotrope, car il fait intervenir des fonctions de Bessel à arguments et indices complexes. Notons cependant que des limites simples peuvent être obtenues. En particulier, Henrard et coll. [120] ont calculé la polarisabilité pour tout moment cinétique azimuthal, mais à vecteur d'onde nul. Ils retrouvent une expression similaire à celle d'une sphère. En particulier, la polarisabilité est proportionnelle à  $R^{2m}$ , et ne dépend que du rapport des rayons interne et externe. D'autre part, le calcul de la fonction de sonde n'a été menée dans une géométrie où le faisceau d'électrons est *parallèle* à l'axe du tube [121]. Un calcul complet de la fonction de perte d'énergie a été menée par Bertsch et coll. [122] pour des tubes isotropes uniquement, et dans une géométrie où l'électron passe perpendiculairement au tube<sup>14</sup>.

Nous utiliserons donc un modèle sphérique pour calculer puis interpréter la réponse de nanotubes, la justification se faisant alors principalement par le bon accord avec l'expérience. En annexe, on trouvera le calcul complet de la fonction de perte d'énergie pour un électron passant *perpendiculairement* à l'axe d'un tube anisotrope creux. Les difficultés numériques évoquées plus haut nécessitent d'être surmontées afin d'appliquer

---

13. Une expression retardée peut être trouvée dans le très pédagogique article de Garcia de Abajo [119]. Cependant, comme nous le verrons, les expériences décrites dans ce mémoire ne requièrent pas l'usage de théorie retardée, la taille des particules étant toujours petite devant les longueurs d'onde des excitations.

14. Notons que les auteurs ne passe pas par une décomposition sonde/polarisabilité, ce qui rend malaisée l'utilisation d'un tel résultat.

ces calculs à la modélisation des spectres de nanotubes.

## Chapitre 6

# Réponse diélectrique de tubes creux anisotropes

### 6.1 Introduction

L'expérience ultime, dans le cadre de la détermination des propriétés diélectriques de nanotubes ou d'oignons est bien sûr la réalisation de mesures spectroscopiques sur un nanotube monofeuillet isolé. Ces mesures ont en fait été effectuées avec succès au début de ce travail de thèse. Il s'avère cependant que la compréhension de tels résultats acquis sur un objet aussi simple a nécessité un certain nombre d'étapes intermédiaires de réflexions pour lesquelles le point de départ fut la compréhension des spectres de pertes d'énergie acquis sur des nanotubes ou des oignons multifeuillets composés d'un nombre important de feuillets (supérieur à 10). Dans ce chapitre, nous détaillons ces différentes étapes. Une première série d'expériences sur des nanotubes et des oignons à parois épaisses a permis la validation du modèle diélectrique pour la compréhension des spectres acquis dans une géométrie de champ proche. Ces résultats sont exposés dans une première section. Nous mettrons en évidence la spécificité des modes de surface liées au caractère anisotrope des particules ainsi que les effets de champ proche détectables sur les spectres. Une deuxième section est dévolue à l'étude d'échantillons de nanotubes de WS<sub>2</sub>. Ces nanotubes présentent la particularité intéressante d'être constitués d'un nombre de feuillets très variable, ce nombre pouvant atteindre des valeurs très faibles de l'ordre de 2 ou 3. D'autre part, la faible propension de WS<sub>2</sub> à se courber donne lieu à des géométries tubulaires pour lesquelles le rapport  $r/R$  tend vers des valeurs proches de 1. Nous verrons que cette limite permet la mise en évidence d'un couplage fort entre les modes des surfaces interne et externes du nanotube. Le lien entre l'anisotropie du matériau et la symétrie des modes couplés sera étudié en considérant préalablement

le cas d'une lame mince de WS<sub>2</sub>. Enfin, dans une dernière section, ces résultats seront transposés au cas de nanotubes de carbone possédant un faible nombre de feuillets et des rapports d'aspect  $r/R$  variable. De même que pour WS<sub>2</sub>, nous identifierons un régime de couplage fort, associé à une gamme de valeurs  $r/R$ , et mettrons en évidence que le spectre du monoparoi de carbone se comprend comme un cas limite des résultats précédents. Enfin la validité du modèle diélectrique dans cette limite sera discutée.

## 6.2 Les tubes et sphères à parois épaisses

### 6.2.1 motivation

La première étape dans la compréhension de la réponse diélectrique haute fréquence de nanotubes ou d'oignons passe par l'identification et la caractérisation de différents paramètres, tant expérimentaux que théoriques:

- Comment prendre en compte la sonde? En quoi la modification des paramètres la caractérisant (en particulier sa position par rapport à la nanoparticule) affectent-elles les résultats d'une expérience?
- Quel est l'effet de la *géométrie* (sphérique ou tubulaire) de la nanoparticule sur la réponse de celle-ci?
- Quel est l'effet de la structure de bande, à la précision expérimentale près, sur la réponse?

Plus précisément, comment faire le lien entre nos expériences et le modèle diélectrique? Ce dernier est-il valable, en particulier dans le cas de systèmes localement anisotropes?

Dans cet état d'esprit, cette section décrit la réponse de nanotubes et nanosphères de carbone, ainsi que de tube de nitrure de bore (BN), tant expérimentalement que théoriquement.

### 6.2.2 Echantillons et résultats

#### Présentation des échantillons

Les tubes multifeuillets de carbone ont été produits par la méthode traditionnelle de l'arc électrique [46]. Ils présentaient typiquement des diamètres externes de l'ordre de 20-30 nm et des diamètres internes de l'ordre de 2 à 10 nm. Ceci correspond à l'emboîtement de plus de 15 feuillets monoatomiques. Les oignons ont été produits par implantation d'ions C<sup>12+</sup> de l'ordre d'une centaine de keV sur une feuille polycrystalline d'argent

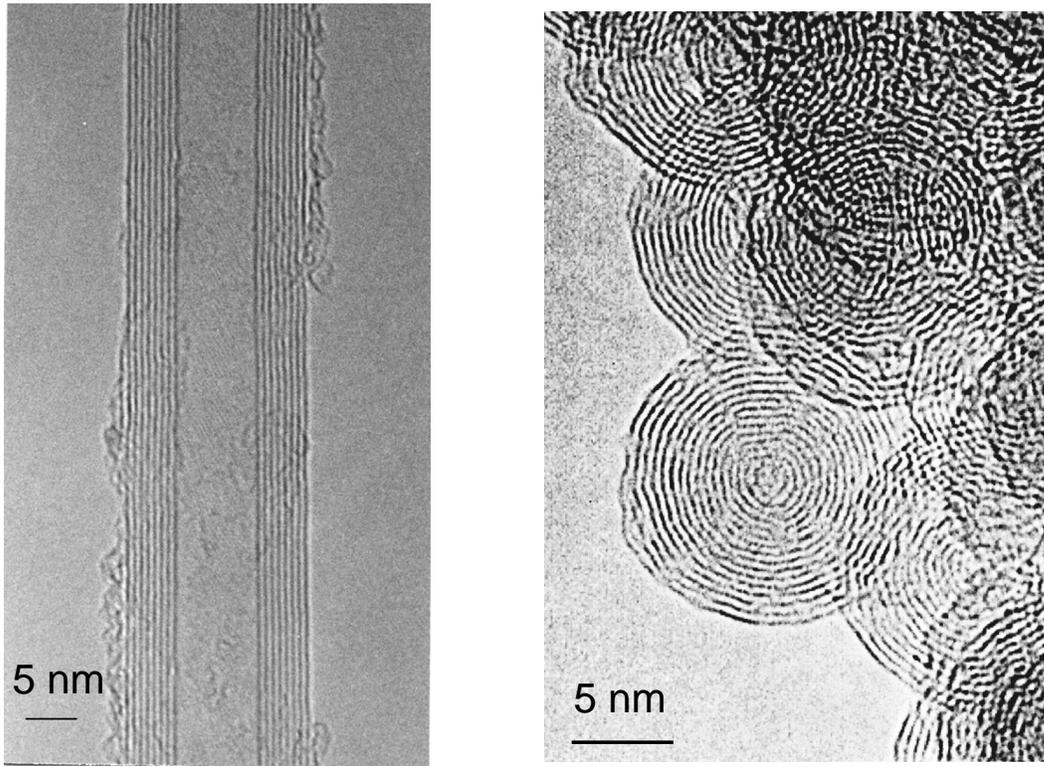


FIG. 6-1 – Micrographie haute résolution d'un nanotube de carbone multifeuillets et d'un ensemble d'hyperfullérènes.

chauffée à haute température (773K) [123]. Les oignons ainsi produits forment alors un film de forte densité. La surface d'argent est amincie par la face non irradiée jusqu'à ce qu'un trou soit percé. Il est possible alors de trouver des oignons auto supportés au-dessus du vide (en interaction faible par force de van der Waals en un point de leur surface avec le substrat d'argent préservé), ce qui permet ainsi la conduite d'expériences de champ proche en transmission sur des oignons isolés. Ces hyperfullérènes possèdent une distribution de diamètres externes beaucoup plus étroite que celles des nanotubes multifeuillets, mais du même ordre de grandeur (15 nm). En revanche, le rayon de leur cavité interne est quasiment nul (typiquement le rayon d'un  $C_{60}$ , soit 3.4 Å). Enfin, les nanotubes de BN sont synthétisés par arc électrique entre deux électrodes de diborure d'hafnium, dans une atmosphère d'azote [3]. Leurs dimensions sont plus faibles que les échantillons précédents, c'est-à-dire de l'ordre de 4-5 nm de diamètre externe et de 3 à 5 feuillets. Des images haute résolution sont présentées sur la figure 6-1.

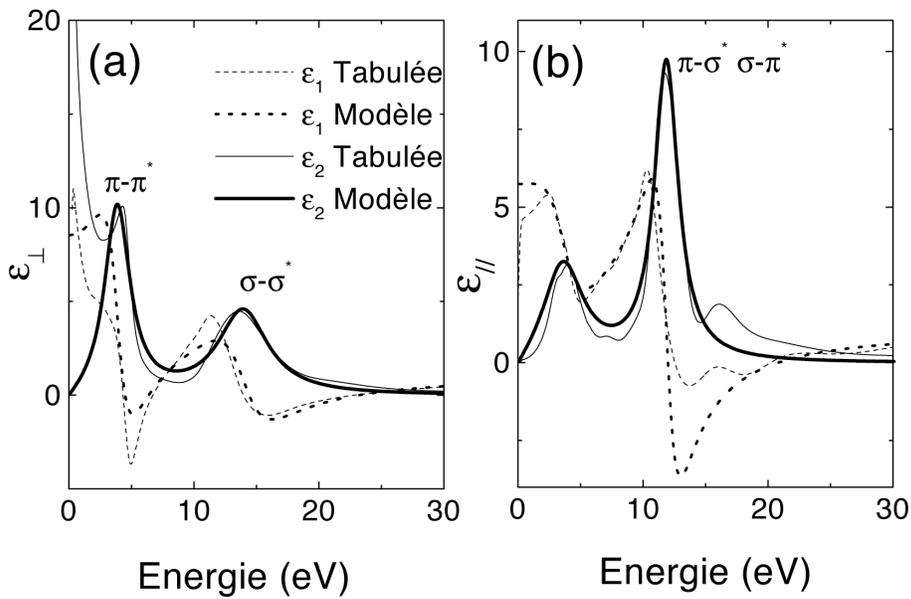


FIG. 6-2 – Tenseur diélectrique du graphite. Les principales transitions interbandes sont indiquées.

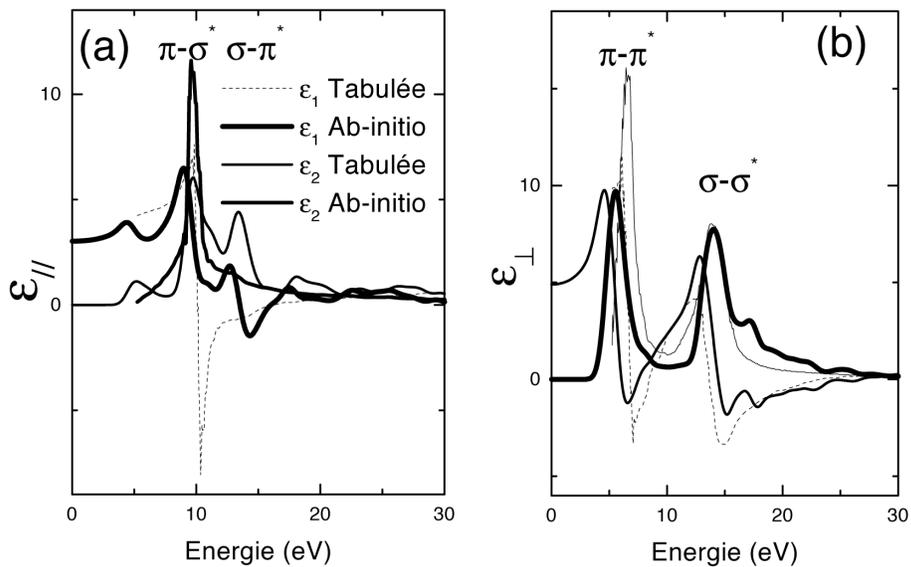


FIG. 6-3 – Tenseur diélectrique du Nitrure de Bore Hexagonal. Les principales transitions interbandes sont indiquées.

## Structure de bande et constante diélectrique du carbone et du BN

Comme nous allons développer une interprétation fondée sur le modèle du continuum diélectrique, qui est lui-même dépendant du tenseur diélectrique du matériau volumique, décrivons les traits caractéristiques des constantes diélectriques du graphite [124] et du nitrure de bore (BN) hexagonal [43]. La discussion de la structure de bandes d'un feuillet de graphite et de BN hexagonal suffira à expliquer schématiquement la forme de la structure de bande et de la constante diélectrique du graphite et du BN.

Dans le graphite, les atomes de carbone possèdent 4 électrons de valence. Trois d'entre eux forment les liaisons  $\sigma$  (hybridation  $sp^2$ ) et le quatrième une liaison  $\pi$  (orbitale  $p_z$ ) dans le plan. Les orbitales  $\sigma$  sont orientées dans le plan, alors que les orbitales  $p_z$  sont orientées perpendiculairement au plan<sup>1</sup>. En conséquence, il existe deux types de bandes de valence<sup>2</sup>,  $\pi$  et  $\sigma$ . De même, il existe deux bandes de conduction associées  $\pi^*$  et  $\sigma^*$ . Les bandes  $\sigma$  sont situées à plus basse énergie que les bandes  $\pi$ . Cette description reste valable pour le nitrure de Bore, sauf près du demi-remplissage. En effet, le nitrure de Bore est un semi-conducteur, alors que le graphite est un semi-métal. Aux énergies considérées, nous ne serons pas sensibles à cette différence.

Les transitions interbandes permises, associées à des résonances dans la partie imaginaire des composantes de la constante diélectrique vont dépendre de la symétrie des états de départ et d'arrivée lors de la transition:

- Les transitions  $\pi - \pi^*$  et  $\sigma - \sigma^*$  sont autorisées lorsque le transfert de moment est dans le plan. Elles seront donc essentiellement présentes dans la composante perpendiculaire du tenseur diélectrique.
- Les transitions  $\pi - \sigma^*$  et  $\sigma - \pi^*$  ne sont quant à elles autorisées que lorsque le transfert de moment est hors du plan. Elles sont donc présentes préférentiellement dans la composante parallèle du tenseur diélectrique.

A chacune de ces transitions est associé un mode plasmon (zéro de la partie réelle de la constante diélectrique). Nous parlerons parfois, par raccourci de plasmons ou transitions interbandes  $\pi$ ,  $\sigma$  et  $\pi - \sigma$ .

Nous avons utilisé les données tabulées pour le graphite [125] et le BN hexagonal [126]. Les constantes diélectriques (parties réelles et imaginaires) de ces deux composés sont présentées sur les figures 6-2 et 6-3. Pour simplifier l'analyse, nous avons également considéré un modèle Lorentzien à deux transitions par composante du tenseur diélectrique

---

1. Si l'orbitale atomique  $p_z$  à partir de laquelle est formée la liaison  $\pi$  est hors du plan de graphène, la liaison elle-même est dans le plan. En particulier, les liaisons plan à plan sont de type van der Waals et ne sont pas discutées ici.

2. Une description plus quantitative de cette bande est donnée dans l'introduction du chapitre 3.

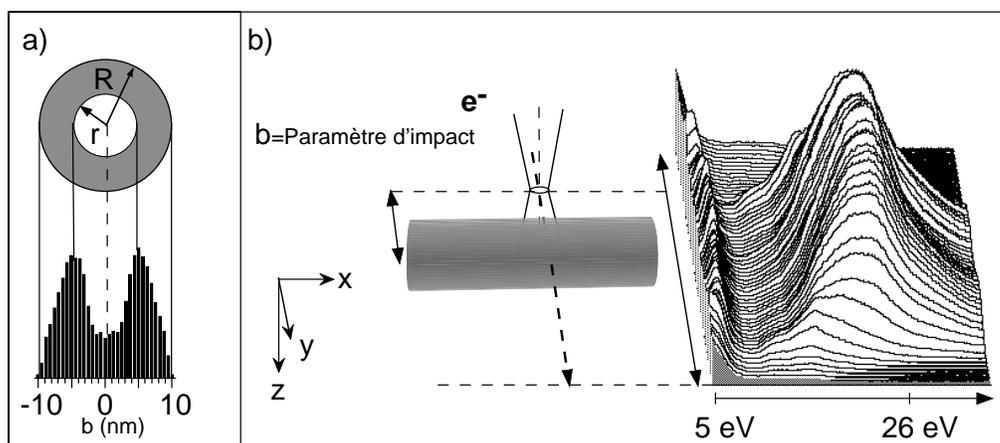


FIG. 6-4 – a) Définition du diamètre externe et interne ( $R$  et  $r$  respectivement) pour une nanoparticule. Le profil de champ sombre annulaire grand angle permet de les identifier avec précision. b) Spectre-ligne au travers d'un multifeuillets de carbone de 20 nm de diamètre externe, ainsi que la géométrie d'interaction correspondante.

dans le cas du carbone. Cela nous permettra d'analyser simplement nos résultats en considérant les principales transitions interbandes dans ces matériaux.

### Conditions expérimentales

Il nous semble important de mentionner que cette première série de mesures a été effectuée avant l'installation de la caméra CCD. Le détecteur était alors composé d'un scintillateur YAG couplé via des fibres optiques à une barrette de photodiodes, couplage qui avait pour effet d'élargir de façon significative les pieds du pic de perte nulle. La résolution en énergie était dans ces conditions de l'ordre de 0,5 eV (mesurée sur le pic de perte nulle). Des spectres lignes ont été acquis avec une sonde de 0,5 ou 1 nm à travers les nanoparticules. La mesure du détecteur annulaire grand angle nous permet, comme décrit dans le chapitre 2 de dresser un profil d'intensité proportionnel au volume projeté sous la sonde. Il est ainsi possible à la fois de connaître les rayons externe et interne de la particule observée, mais également de corrélérer chaque spectre du spectre-ligne avec une position de la sonde par rapport à la nano-particule observée. Un profil HADF et un spectre-ligne typiques tirés d'une expérience sur un tube de 20 nm de diamètre extérieur sont présentés sur la figure 6-4.

Le temps d'acquisition de 0,4 s par spectre est un bon compromis entre rapport signal sur bruit et temps de l'expérience (en particulier, plus le temps de mesure par

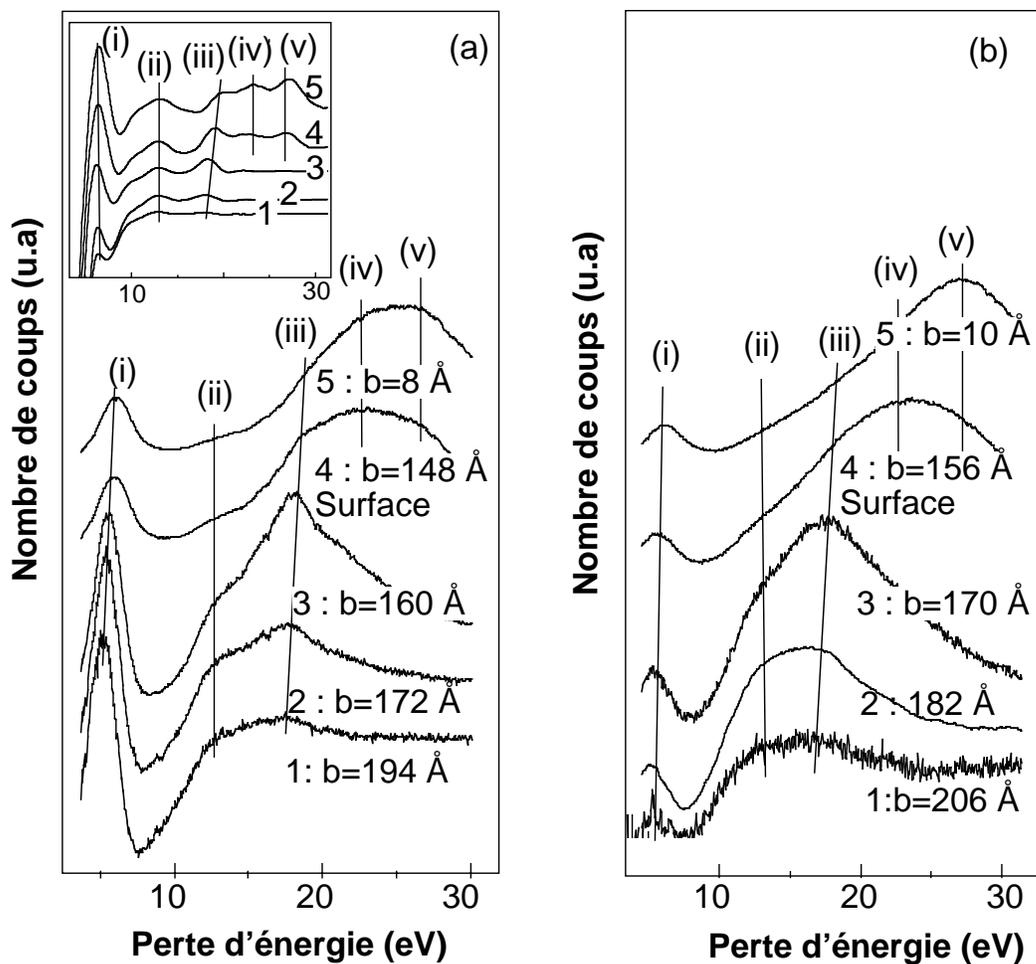


FIG. 6-5 – Sélection de spectres extraits d'un spectre-ligne perpendiculaire à un multifeuillets de carbone en (a) et d'un oignon de carbone en (b). Les deux nanoparticules ont un diamètre externe semblable ( $150\text{-}200 \text{ \AA}$ ). Les valeurs du paramètre d'impact  $b$  sont mentionnées. En insert sont représentés pour le multifeuillets de carbone les spectres correspondants en seconde dérivée. Les différents modes sont indexés de (i) à (v).

spectre est long, plus les risques de contamination sont élevés). Enfin, les diaphragmes objectifs et de collection ont été, pour ces expériences, respectivement de  $50 \mu\text{m}$  et  $2 \text{mm}$ , correspondant à des demi-angles de convergence et de collection de  $7,5 \text{ mrd}$  et  $15 \text{ mrd}$ .

## Résultats expérimentaux

La figure 6-5a) présente un échantillon de spectres pour différents paramètres d'impact  $b$  extraits d'un spectre-ligne similaire à celui présenté sur la figure 6-4, pour un tube multifeuillets de 26 feuillets ( $R=20 \text{ nm}$ ,  $r=11 \text{ nm}$ ). Le pic de perte nulle a été soustrait en utilisant une loi de puissance ajustée sur les pertes inférieures à  $4 \text{ eV}$ . Pour identifier plus précisément les différents modes, les spectres ont été filtrés à l'aide d'un "filtre-chapeau"<sup>3</sup> numérique, dont l'intérêt est de mettre en exergue les composantes à moyenne "fréquence" (de l'ordre de  $\frac{1}{1,8} \text{ eV}^{-1}$ ) tout en filtrant le bruit provenant des composantes hautes "fréquences" (fréquences supérieures à la résolution expérimentale, typiquement  $\frac{1}{0,5} \text{ eV}^{-1}$ ). Un spectre ligne similaire pour un oignon de rayon externe égal à  $15 \text{ nm}$  est présenté à la figure 6-5b). La figure 6-6 montre un profil d'intensité des différents modes du nanotube de carbone, ainsi que le fond noir annulaire grand angle. On peut alors avoir accès à la dépendance spatiale des probabilités d'excitations de ces modes, et ainsi les classer en tant que modes de volume et de surface (évanescent) en analysant leur décroissance dans le vide. Enfin, les résultats sur un nanotube de BN de 4 parois ( $R=2,4 \text{ nm}$ ,  $r=1,3 \text{ nm}$ ) sont présentés sur la figure 6-7 dans le mode normal et seconde dérivée.

Tout d'abord, nous pouvons identifier une caractéristique générale dans l'évolution des spectres EELS pour l'ensemble des données (oignons de carbone, multifeuillets de carbone et de BN), lorsqu'une sonde est déplacée depuis l'extérieur jusqu'à l'intérieur du tube. Trois caractéristiques principales sont détectées dans une géométrie où la sonde ne pénètre pas dans le tube, auxquelles s'adjoignent 2 (3 pour le BN) autres caractéristiques dans le cas où la sonde rencontre le tube. Nous verrons un peu plus loin que leur origine physique est identique. Remarquons de plus la grande similarité entre les résultats concernant les tubes et ceux concernant les oignons de carbone.

Pour décrire un peu plus en détail ces différentes caractéristiques, commençons par analyser les modes détectés dans une géométrie pénétrante. Les pixels correspondants sont corrélés à une valeur non nulle du profil HADF. Comme l'indique la figure 6-5, trois modes sont observés à  $6 \text{ eV}$  (i),  $23 \text{ eV}$  (iv) et  $27 \text{ eV}$  (v) pour les nano-objets de

---

3. Il s'agit d'une dérivée seconde numérique moyennée. Soit un signal  $s_i$  dépendant de l'indice discret  $i$ , la dérivée seconde numérique est proportionnelle à  $s_{i+1} + s_{i-1} - 2s_i$ . Le filtre chapeau reprend ce principe en moyennant chacun des trois termes sur une largeur  $\Delta$ . Le signal numérique filtré est alors de la forme  $\sum_{j=i+3\Delta/2}^{j=i+\Delta/2} s_j + \sum_{j=i-3\Delta/2}^{j=i-\Delta/2} s_j - 2 \sum_{j=i-\Delta/2}^{j=i+\Delta/2} s_j$ . Le paramètre  $\Delta$  utilisé est  $1,8 \text{ eV}$  dans notre cas.

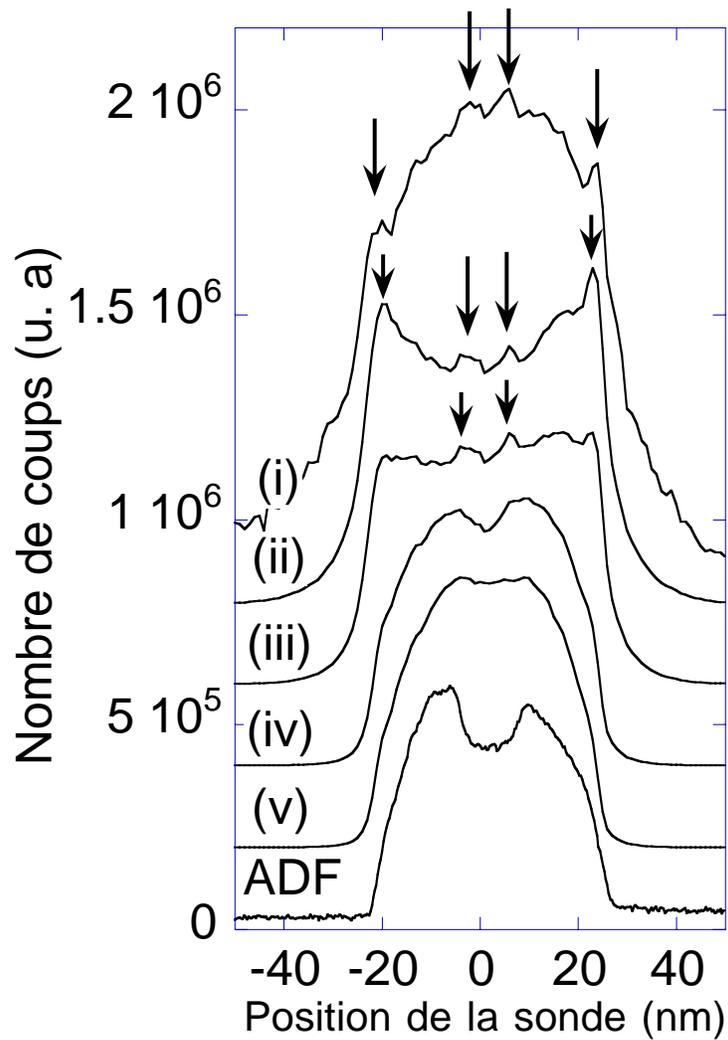


FIG. 6-6 – Profils d'intensité associés aux différents modes mis en évidence dans la figure 6-5, quand la sonde est balayée perpendiculairement au tube multifeuillet de carbone. Le profil HADF est également présenté, permettant d'identifier la présence du nanotube. Les profils des modes de surface (ii) et (iii) possèdent 4 maxima situés sur les surfaces internes et externes du nanotube. Le profil du pic (i) présente un comportement à la fois de surface et de volume.

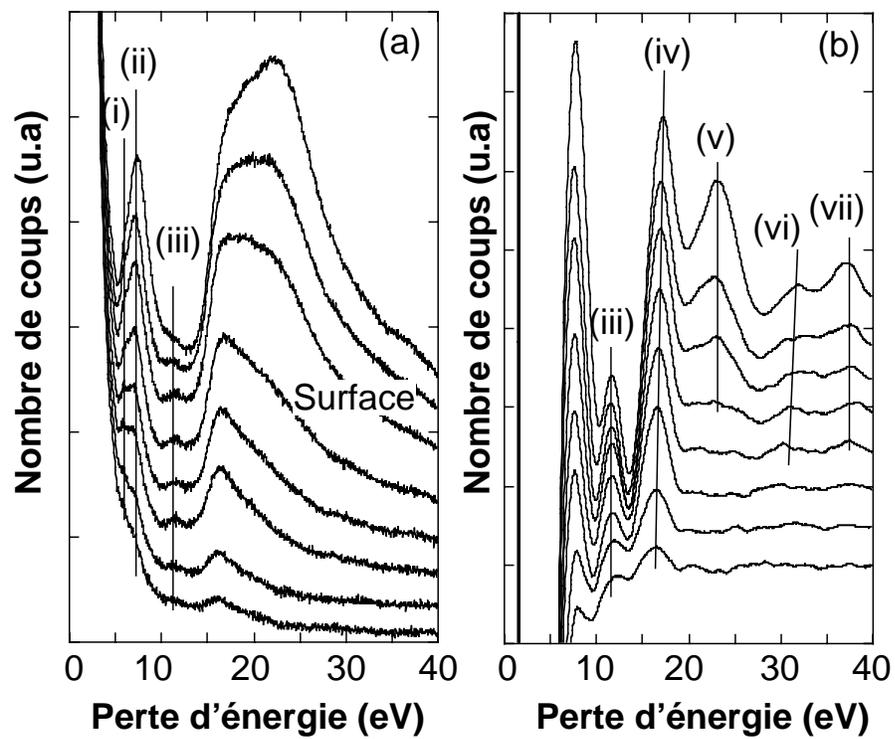


FIG. 6-7 – Spectres EELS dans le mode normal (a) et seconde dérivée (b) extrait d'un spectre-ligne perpendiculairement à un MWNT constitué de 3-4 feuillets.

carbone (oignons et multifeuillets). Dans le cas du BN (voir figure 6-5) quatre modes sont détectés à 7 eV (ii), 23 eV (v) 30 eV (vi) et 38 eV (vii).

Dans une géométrie non-pénétrante, trois modes sont observés dans le cas des structures de carbone à 6 eV (i) 13 eV (ii) et 17 eV (iii) et ceci jusqu'à des distances de couplage aussi élevées que 10 nm de la surface des particules. Ce dernier mode se déplace de près de 1 eV vers les hautes énergies lorsque la distance entre la sonde et la surface décroît. Dans le cas du BN, trois modes principaux sont détectés. Contrairement au cas du carbone, un mode de surface à 5,5 eV (i) est discernable à côté du mode de volume à 7 eV (ii). Deux autres modes sont clairement mis en évidence à 12 eV (iii) et 17 eV (iv). A l'opposé du cas du carbone, le mode à 17 eV ne se déplace pas significativement avec le paramètre d'impact.

Notons que l'utilisation du mode spectre-ligne, couplé avec celle du champ sombre grand angle permet d'obtenir une information sur la dépendance spatiale des probabilités d'excitation des modes, et donc ainsi d'en déduire la nature de ceux-ci. On peut observer que sur la figure 6-6 les modes (i), (iv) et (v) sont, par comparaison avec le HADF, localisés dans le nanotube. La situation est différente pour les modes qui peuvent être excités depuis le vide. Le fait que cette probabilité soit non-nulle dans le vide les identifie comme modes de surface.

### 6.2.3 Analyse et discussion

#### modes de volume

Décrivons brièvement l'origine des modes existants uniquement dans une géométrie où la sonde pénètre le volume du nanotube.

Dans le cas des multifeuillets de carbone et des hyperfullérènes, les trois modes de volume sont réminiscent des excitations de volume du graphite planaire. Le pic à 6-7 eV est communément décrit comme la signature du plasmon  $\pi$ . Le mode à plus haute énergie est dans la gamme d'énergie des plasmons  $\pi - \sigma^*$  et  $\sigma - \sigma^*$ . Il requiert plus d'attention. A partir de la seconde dérivée des spectres (insert de la figure 6-5), il est clair que cette large résonance peut être décomposée en deux modes, l'un à 23 eV (iv), l'autre à 27 eV (iii). En fonction de la position de la sonde, cette résonance observée en mode normal se déplace, ce que nous analysons comme une variation des poids relatifs de ces deux modes en fonction de la position de la sonde. En effet, lorsque l'on compare les profils d'intensité de ces modes avec le HADF, on s'aperçoit que le mode à 23 eV est dominant à la limite extérieure de l'objet (où, en moyenne, les feuillets courbes sont orientés parallèlement au faisceau électronique), et relativement moins intense au centre de l'objet (où, dans ce cas, les plans sont orientés en moyenne perpendiculairement au faisceau). Le mode à 27 eV suit une loi opposée, étant dominant lorsque la trajectoire

pas le centre de l'objet et devient moins intense à la lisière. Il est clair que la variation dans le poids respectif des modes est due à un effet d'anisotropie. L'anisotropie des modes plasmons de volume dans le graphite a déjà été décrite [127] et étudiée de manière extensive dans les particules graphitiques [128]. Un tel effet a été également étudié sur des tubes de carbones pour les structures fines du seuil K du graphite [47].

On peut trouver dans la littérature [11, 10] de grandes différences dans la position des pics plasmons lorsque les expériences sont menées dans un microscope conventionnel. C'est probablement l'effet d'anisotropie décrit plus haut, combiné aux effets de surface, qui est responsable de ces différences. En effet, lorsqu'une expérience est menée en faisceau parallèle, la modification de la taille de la particule modifie le poids relatif des deux modes et conduit à une grande dispersion de résultats. C'est un exemple typique où l'utilisation d'une sonde parallèle sur un objet d'anisotropie locale est source d'incertitude. Pour étayer cette analyse, notons que le mode à 27 eV correspond bien au plasmon de volume de la composante perpendiculaire du tenseur diélectrique du graphite. Cependant, le mode à 23 eV ne correspond pas au plasmon de la composante parallèle, qui est à 19 eV. Cependant, ce fait a déjà été noté pour le graphite [127].

Pour les tubes de BN, le même type d'analyse peut être poursuivi (les excitations principales étant les mêmes dans les deux types de matériaux). Ceci permet de rendre compte des excitations à 7 eV, 23 eV et 30 eV, le mode à 38 eV n'étant pas mentionné dans la littérature. De la même manière que pour le carbone, un effet d'anisotropie impliquant les modes à 23 et 30 eV peut être invoqué. Là encore, nous pensons qu'il est responsable, combiné aux effets de surface, du déplacement en énergie observé expérimentalement de 21,7 à 22.4 eV lorsque les auteurs de la référence [12] comparent des nanotubes de 8 nm de diamètre avec des tubes de 28 nm de diamètre.

### modes de surface

La partie suivante est consacrée à l'interprétation des modes de surface. Les fortes similitudes entre les différentes structures étudiées (cylindrique ou sphérique, nitrure de bore ou carbone) ont déjà été soulignées. L'analyse de ces modes est réalisée dans la suite à l'aide d'une interprétation étroitement liée au modèle diélectrique du continuum pour des sphères anisotropes.

**Les oignons** Commençons par le cas des oignons de carbone pour lesquels le calcul peut être conduit de manière (semi-) analytique. Dans la figure 6-5, on observe clairement 3 modes de surface [(i),(ii),(iii)].

La figure 6-8 montre les simulations utilisant le modèle diélectrique pour une sphère anisotrope ( $r=1.8 \text{ \AA}$ ,  $R=150 \text{ \AA}$ ,  $E_0 = 100 \text{ keV}$ ) pour différents paramètres d'impact,

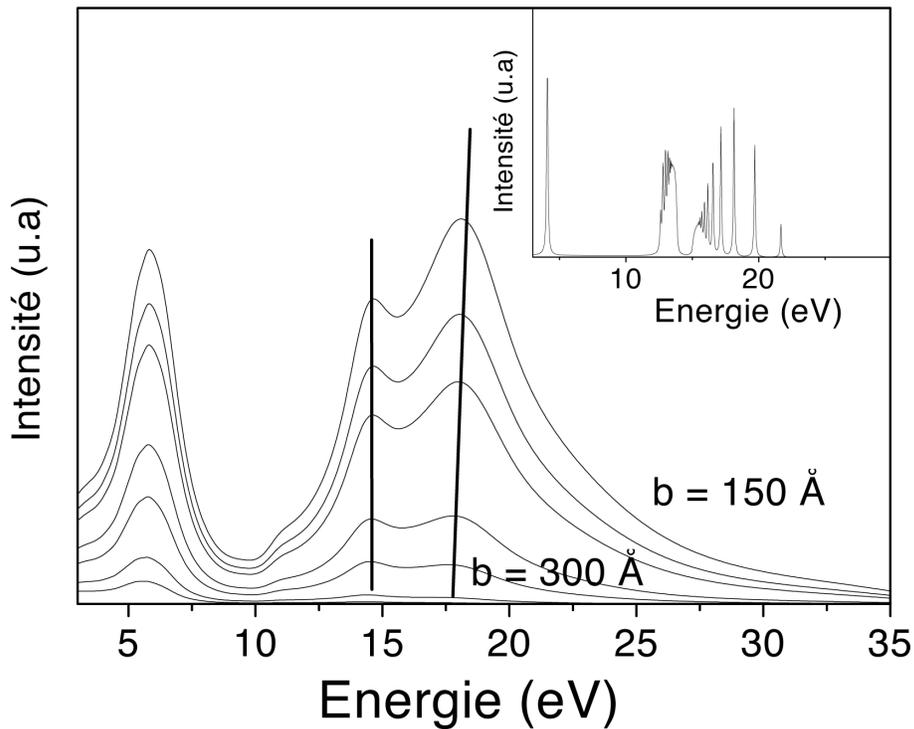


FIG. 6-8 – Simulation des spectres de pertes d'énergie pour un oignon de 150 Å de rayon pour différents paramètres d'impact. Le paramètre d'impact s'échelonne entre 150 Å (surface) et 300 Å. En insert est montré le même spectre, mais cette fois calculé à partir du modèle à deux lorentziennes, en utilisant un amortissement de 0,1 eV. On s'aperçoit que chaque mode est en fait décomposé en plusieurs sous-modes.

lorsque la sonde ne pénètre pas l'oignon. Nous avons utilisé une constante diélectrique tabulée. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, les modes de surface visibles sur le spectre d'une nanoparticule anisotrope sont *a priori* reliés à une caractéristique de la constante diélectrique, i. e un plasmon de volume lui-même directement relié à une transition interbande.

Dans le cas d'une sphère isotrope, un tel mode de surface est en fait constitué de modes de différents moments cinétiques orbitaux (voir chapitre précédent). Dans le cas anisotrope, chaque sous-mode de moment angulaire donné est lui-même composé de plusieurs modes. Ces derniers modes, qui sont caractéristiques des milieux anisotropes sont des modes du potentiel électrique oscillant à l'intérieur de la nanoparticule. Chacun de ces modes est relié à un nombre d'oscillations donné entre les surfaces de la nanoparticule, et émergent lorsque le rapport des constantes diélectriques est négatif [129]. Nous les verrons apparaître lorsque nous discuterons le cas des tubes de  $WS_2$ . En ajustant les données tabulées à l'aide de deux lorentziennes, et en leur attribuant un élargissement nul, on voit en effet clairement apparaître des sous-structures dans les modes principaux (insert figure 6-8).

On peut également utiliser l'ajustement des constantes diélectriques par des lorentziennes pour remonter à la nature des excitations de surface. On peut en effet poser arbitrairement  $\epsilon_{\perp} = 1$  ( $\epsilon_{\parallel} = 1$ ) dans le calcul de la fonction de réponse diélectrique (équation 5.15). Dans ce cas, tout se passe comme si localement la sphère était transparente (ne se polarisait pas) suivant la direction  $\perp$  ( $\parallel$ ) à l'axe d'anisotropie, et qu'un rayonnement ne pouvait exciter que les transitions impliquant la composante  $\parallel$  ( $\perp$ ) du tenseur diélectrique local.

La figure 6-9b) montre le résultat d'une telle opération. En ajustant les constantes diélectriques à l'aide d'un modèle lorentzien, et en utilisant un élargissement faible, on voit que le mode de surface à 6 eV est relié directement aux transitions  $\pi \rightarrow \pi^*$  et que le mode à 17-18 eV est relié aux transitions  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . Ces deux excitations sont mises en jeu lorsque  $\epsilon_{\parallel} = 1$ , et ne font donc intervenir que la composante perpendiculaire du tenseur. A l'inverse, on peut attribuer le mode de surface (ii) à 13 eV aux transitions de volume  $\pi \rightarrow \sigma^*$  et  $\sigma \rightarrow \pi^*$ . Lorsqu'une constante diélectrique plus réaliste (tabulée) est utilisée, comme montré sur la figure 6-9a), le rapport entre les modes de volume et de surface est moins claire. On peut cependant toujours attribuer le mode de surface à 13 eV aux transitions de volume  $\pi \rightarrow \sigma^*$  et  $\sigma \rightarrow \pi^*$ , alors que le mode de haute énergie a un caractère mixte, faisant intervenir les résonances des deux composantes du tenseur diélectrique.

Nous pouvons maintenant discuter jusqu'à quel point le modèle diélectrique rend compte des expériences. Ceci peut se faire en deux étapes: tout d'abord, pour un paramètre d'impact, on peut comparer les spectres expérimentaux et théoriques (nombre de modes, position en énergie). Puis on peut regarder la dépendance de la position des pics en

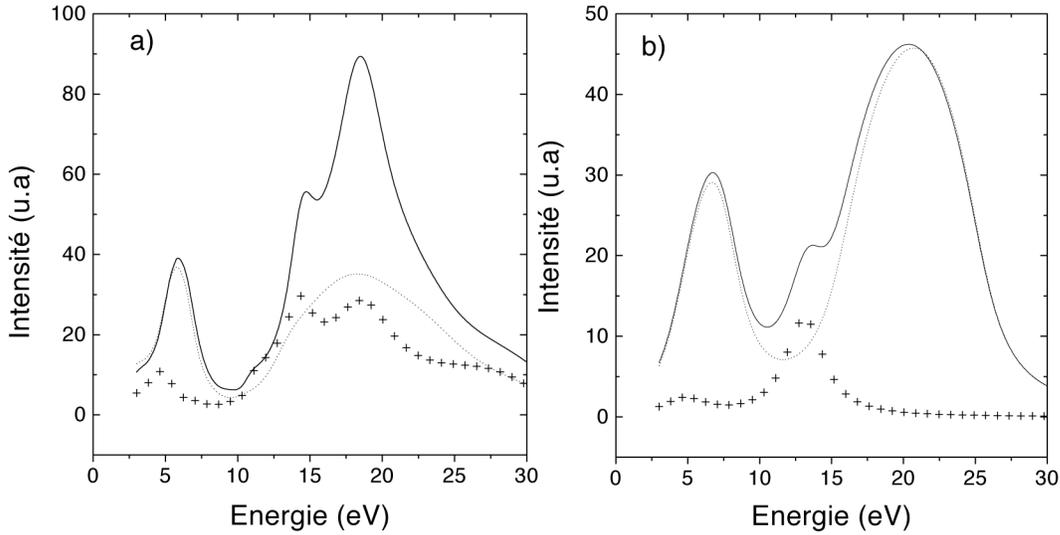


FIG. 6-9 – Simulation d'un spectre de perte d'énergies pour un oignon ( $d=1.8 \text{ \AA}$ ,  $D=150 \text{ \AA}$ ). Croix:  $\epsilon_{\perp} = 1$ , seules les excitations hors du plan contribuent. Tirets:  $\epsilon_{\parallel} = 1$ , seules les excitations dans le plan contribuent. Lignes solides: Spectres simulés. a) Les constantes diélectriques sont tabulées. b) Les constantes diélectriques sont ajustées par des lorentziennes.

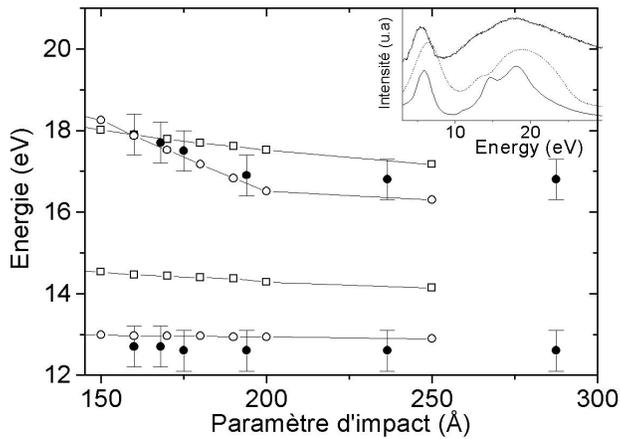


FIG. 6-10 – Position des différents modes de surface d'un oignons de  $150 \text{ \AA}$  de rayon en fonction du paramètre d'impact. Les carrés et cercles vides représentent le résultat du calcul avec des constantes diélectriques tabulées. Les cercles pleins représentent les résultats de l'expérience. En insert est représenté la comparaison d'un spectre (paramètre d'impact  $150 \text{ \AA}$ ) expérimental (courbe du haut) et modélisée (courbe du milieu: modèle lorentzien. Courbe du bas: constante diélectrique tabulée)

fonction du paramètre d'impact.

Dans l'insert de la figure 6-10, est montrée la comparaison d'un spectre expérimental obtenu pour  $R=150$  Å,  $b=168$  Å et  $E=100$  keV, et les spectres correspondants simulés dans le modèle diélectrique, à l'aide de la constante tabulée. Le pic le plus intense, que nous venons d'attribuer aux plasmons de surface relié aux transition  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , est très bien reproduit par la simulation. Le mode à 15 eV, attribué aux transitions  $\pi \rightarrow \sigma^*$  et  $\sigma \rightarrow \pi^*$  apparaît comme un épaulement. Il est cependant présent expérimentalement sans ambiguïté dans tous les spectres expérimentaux. Les différences en intensité comme en position (entre résultats expérimentaux et théoriques, et entre résultats théoriques utilisant des constantes diélectriques différentes) que l'on observe pour ce mode sont directement reliées aux divergences observées dans la littérature quant à la constante diélectrique parallèle ( $\epsilon_{\parallel}$ ). Cette dernière est expérimentalement la plus difficile à mesurer (voir chapitre 2). Quant au pic  $\pi$ , il existe bien dans les expériences. Néanmoins, l'extraction du pic de perte proche induit une erreur sur la détermination de sa position (de l'ordre de 1 eV). L'utilisation de la caméra CCD couplée optiquement, ainsi qu'une modélisation rigoureuse simulant le profil d'effet de champ du pic de pertes proches devrait permettre dans l'avenir de résoudre à ce problème.

Un des comportements frappants des spectres expérimentaux des oignons de carbone est leur dépendance en fonction du paramètre d'impact. Tout d'abord, on peut observer une décroissance quasi-exponentielle de l'intensité des plasmons de surface (voir figure 6-6). Ensuite, d'après les figures 6-5 (courbe expérimentale) et 6-8 (courbe simulée), on peut remarquer le déplacement vers les basses énergies du mode  $\sigma$  (iii) et l'absence de dispersion du mode  $\pi - \sigma$  (ii) lorsque le paramètre d'impact décroît. Pour mettre en exergue cet effet, une comparaison de la position des pics expérimentaux et théoriques est présentée pour des oignons sur la figure 6-10. Non seulement l'accord est quantitativement bon en ce qui concerne la position des pics dus aux excitations de surface (excepté pour la position absolue du pic  $\pi - \sigma$ , pour la raison décrite plus haut), mais le déplacement du mode (iii) est également bien reproduit, tout comme l'est la constance du mode (ii) en fonction du paramètre d'impact.

Ces effets de champ proches requièrent une analyse plus fine des spectres EELS à la lumière de la théorie diélectrique. Rappelons que la perte d'énergie lorsque la sonde se trouve à une distance  $b$  du centre de la nanoparticule est la somme du produit la polarisabilité multipolaire par un coefficient rendant compte de la sonde:

$$P(b, \omega) = \sum_{l=1}^{l_{max}} C_l(b, \omega) Im[\alpha_l(\omega)] \quad (6.1)$$

Dans cette expression, seul le coefficient  $C_l(b, \omega)$  dépend du paramètre d'impact. De

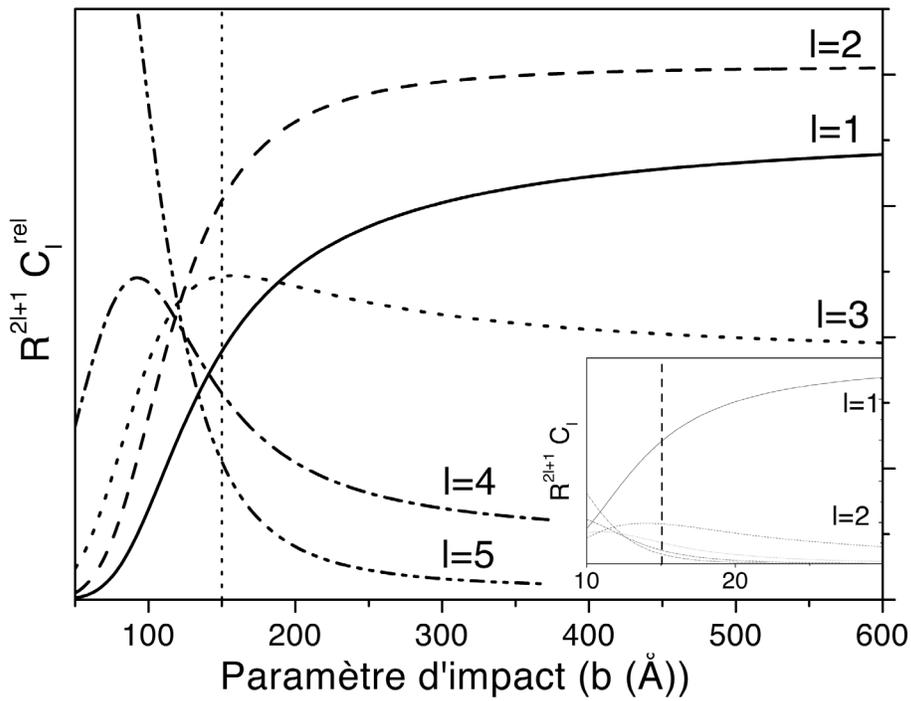


FIG. 6-11 – Poids relatifs des premiers termes multipolaires contribuant au mode à 15 eV pour un oignon avec un rayon externe de 150 Å en fonction du paramètre d'impact. En insert on peut voir la même simulation pour un oignon de 15 Å de rayon externe. Les traits en pointillés représentent la surface des particules

plus, à énergie donnée, la polarisabilité multipolaire est essentiellement proportionnelle à  $R^{2l+1}$ . Le poids multipolaire de 6.1 dans la dépendance en fonction du paramètre d'impact est donc fournie essentiellement par  $R^{2l+1}C_l(b)$ . La figure 6-11 montre les variations de ce coefficient (normalisé par l'ensemble des termes multipolaires) en fonction du paramètre d'impact. Comme attendu, loin de la surface, le champ induit agissant sur l'électron est essentiellement dipolaire: la composante d'ordre 1 est majoritaire. Lorsque le paramètre d'impact diminue, le champ devient de plus en plus inhomogène et le poids des composantes s'accroît en conséquence (en particulier, dans le cas d'oignons de grand rayon, les composantes d'ordre 1 et 2 sont de poids comparables pour des paramètres d'impact accessibles expérimentalement). Cet effet avait été mis en évidence pour des particules sphériques isotropes par Achèche et coll. [130]. Nous voyons donc que le poids de chaque ordre varie en fonction du paramètre d'impact. Or, chaque résonance peut être associée à une transition interbande donnée, et est constituée de sous-modes de moment cinétiques orbitaux différents. La position en énergie de ces sous-modes peut dépendre du moment orbital considéré. Nous avons vu par exemple dans le chapitre précédent que la position en énergie des modes de surface d'une sphère diélectrique pleine était de la forme:

$$\omega_s(l) = \sqrt{\omega_0^2 + [l/(2l+1)]\omega_{cl}^2} \quad (6.2)$$

et dépend donc fortement du moment cinétique orbital.

En fait, la position en énergie des résonances associées à la transition  $\pi \rightarrow \sigma^*$  ne dépend pas du moment cinétique orbital. En revanche, l'énergie des modes  $\sigma$  décroît lorsque  $l$  augmente. La modification des poids relatifs dans la décomposition multipolaire de la probabilité de perte explique donc le déplacement du mode  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  comme une conséquence d'une augmentation de la contribution de modes d'ordre multipolaire élevé lorsque le paramètre d'impact augmente. *La dispersion des énergies de résonance en fonction du paramètre d'impact est le reflet de la dispersion en fonction du moment multipolaire.*

Le caractère asymptotiquement exponentiel des fonctions de Bessel est responsable de la diminution de l'intensité à large paramètre d'impact  $b$ . En effet, lorsque  $b \gg v/\omega$  (ce qui correspond à 100 Å pour une perte d'énergie de  $\hbar\omega = 10eV$ ),  $C_l \propto e^{-\omega b/v}$  pour tout  $l$ . En conséquence, l'intensité des pics des pertes d'énergie est gouvernée par un comportement exponentiel à large paramètre d'impact, comme cela est connu pour la plupart des pertes de surfaces [131].

**Les tubes** Nous avons vu à la section 6.2.2 que les spectres expérimentaux des tubes étaient très similaires à ceux des oignons. Cette similitude est liée à la similarité des modes excités à la fois dans les nanotubes et dans les oignons quand le champ électrique

est perpendiculaire à l'axe du tube. Dans ce cas, les modes ( $\perp$  comme  $\parallel$ ) se décomposent sur des bases similaires, mettant en jeu le nombre quantique azimutal  $\hbar m$  dans le cas des nanotubes au lieu du moment cinétique orbital  $\hbar l$  des sphères. En conséquence, dans le cas des nanotubes nous pouvons attribuer le mode à 6 eV (i) aux plasmons de surface  $\pi - \pi^*$  et le mode à 14 eV (iii) aux transitions  $\pi - \sigma^*$  et  $\sigma - \pi^*$ . De même que pour les oignons, le mode (iv) à plus haute énergie (17 eV) présente un caractère mixte impliquant des excitations associées aux deux composantes du tenseur diélectrique. Le déplacement du mode (iv) et la constance du mode (iii) sont également attribués à une variation des contributions relatives des polarisabilités de nombres azimutaux différents.

En toute rigueur, l'interprétation complète des spectres des tubes doit mettre en jeu la dispersion en fonction du transfert de vecteur d'onde (quasi-continu) le long de l'axe du tube.

L'interprétation précédente rend compte du comportement observé pour les spectres des tubes de grands rayons extérieurs et composés d'un grand nombre de feuillets. Dans le cas des tubes de BN, nous n'avons pas mis en évidence de déplacement des modes en fonction du paramètre d'impact. En effet, pour des tubes de petites tailles ( $R = 15 \text{ \AA}$ ), la contribution dipolaire est très rapidement dominante, comme mis en évidence dans l'insert de la figure 6-11. Pour un paramètre d'impact de  $20 \text{ \AA}$ , la contribution à l'énergie totale est déjà complètement dominante. La largeur du faisceau d'électrons est loin d'être négligeable dans ce cas là. En conséquence, la moyenne sur la largeur et le profil du faisceau tendent à moyenniser les tendances attendues. Dans le cas de tubes de faibles diamètres, la mise en évidence expérimentale d'un tel déplacement est donc hors de portée.

De même, l'interprétation des spectres acquis sur des tubes de BN est fondée sur la description des modes de surface d'un oignon de BN. La figure 6-12 montre une comparaison d'un résultat expérimental sur un nanotube de nitrure de bore et théorique sur un oignon de BN de mêmes rayons extérieurs et intérieurs. Nous proposons une interprétation qui suit la même logique que celle introduite pour le tube de carbone. Le plasmon de surface  $\pi$ , associé aux transitions interbandes  $\pi - \pi^*$  et le plasmon de surface  $\sigma$  (associé aux transitions  $\sigma - \sigma^*$ ) peuvent être distingués aux énergies 5.5 et 17 eV respectivement, et le mode  $\parallel$  associé aux transitions  $\sigma - \pi^*$  et  $\pi - \sigma^*$  est observé à 12 eV.

### 6.2.4 Conclusion

Cette première série d'expériences montre un bon accord avec les prédictions effectuées dans le cadre du modèle diélectrique et valide ainsi celui-ci pour l'interprétation des spectres de pertes d'énergie de champ proche obtenus sur des nanoparticules anisotropes

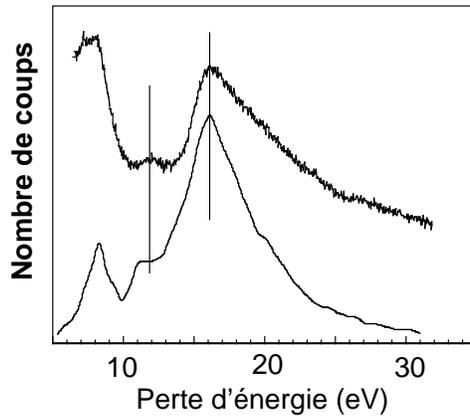


FIG. 6-12 – Comparaison d'un spectre de perte d'énergie expérimental et théorique pour un tube de nitrure de Bore

de géométrie cylindrique ou sphérique. Résumons les résultats obtenus. L'ensemble des spectres acquis sur des oignons ou des nanotubes constitués de carbone ou de nitrure de bore présentent les mêmes caractéristiques et s'interprètent suivant le même schéma. En effet, nous avons montré expérimentalement que la structure de bande de même que la géométrie (cylindrique ou sphérique) influent peu sur les caractéristiques des modes détectés. L'effet géométrique de l'anisotropie courbe a clairement été identifiée sur les modes de volume. Aux modes de volume, sont associés deux modes de surface à 13 eV et 17-18 eV pour le carbone et 12 eV et 17 eV pour le BN dont les caractéristiques reflètent la géométrie de la nanoparticule et les caractères anisotropes du matériau qui les constitue. Ainsi dans le cas d'une sphère (d'un tube), chaque mode de surface est en fait constitué de modes de différents moment cinétiques orbitaux (azimutaux). Chaque sous mode de moment orbital (azimutal) donné est lui-même composé de plusieurs modes, caractéristiques des milieux anisotropes, et qui correspondent à des modes du potentiel oscillant à l'intérieur de la nanoparticule. De façon schématique, le (groupe de) mode(s) de basse énergie est associé à une réponse hors du plan (perpendiculaire) du composé lamellaire tandis que le (groupe de) mode(s) à plus haute énergie revêt un caractère mixte impliquant des excitations dans (parallèle) et hors du plan. La décomposition des modes en groupes de modes de moment orbital (azimutal) différents a été mise en évidence expérimentalement à travers des effets de champ proche. Ces effets sont responsables du déplacement en énergie en fonction du paramètre d'impact, déplacement qui est la signature de la variation du poids des modes multipolaires dans le spectre. Comment la nature des modes de surface est-elle modifiée lorsque l'épaisseur de la paroi anisotrope est diminuée? Le paragraphe suivant tente de répondre à cette question.

## 6.3 Couplage des modes de surface dans des tubes anisotropes: les tubes de $WS_2$

### 6.3.1 Introduction

Dans le cas d'une lame mince ou d'une particule creuse isotrope, nous avons vu au chapitre 5 qu'un régime de couplage entre les deux surfaces en regard pouvait s'instaurer. L'effet du couplage est-il détectable expérimentalement dans des particules anisotropes? Quelles sont les manifestations spécifiques propres au cas anisotrope? Plus précisément, existe-t-il une relation entre anisotropie et géométrie? Les nanotubes de  $WS_2$ , présentant des valeurs très variables du paramètre  $r/R$  et des épaisseurs de parois pouvant devenir très faibles (de l'ordre de 2 à 3 feuillets) constituent des nano-objets idéaux pour répondre à ces questions.

### 6.3.2 Expérience

#### Echantillons

Les nanotubes de  $WS_2$  sont la contrepartie tubulaire du  $WS_2$  plan.

Un tel composé lamellaire est similaire au graphite et au nitrure de bore hexagonal, à ceci près que l'équivalent d'un feuillet (plan de graphène) est un "plan" triatomique où les atomes de W sont liés de manière covalente à 2 plans de soufre. Plus précisément, chaque feuillet est une structure sandwich S-W-S où les atomes de S forment des pyramides dont un sommet commun est l'atome de W. Le réseau de pyramides est hexagonal. Les feuillets tri-atomiques sont liés entre eux faiblement par la force de Van der Waals. La périodicité entre deux feuillets est de 7.8 Å. Le fait que chaque feuillet est constitué de trois atomes liés de façon covalente le rend plus rigide qu'un plan de graphène. Cette particularité explique la faible courbure de ces plans lorsqu'ils se trouvent sous la forme de tube. En conséquence, les tubes formés de  $WS_2$  possèdent de grands rayons internes, mêmes lorsqu'ils sont constitués de quelques feuillets seulement. Par conséquent les rapports  $r/R$  peuvent devenir très faibles dans ces tubes, une situation que nous n'avons pas rencontrée dans la partie précédente et qui va s'avérer très importante pour approfondir la compréhension de la réponse électromagnétique de nanotubes. La figure 6-13 montre un tube pourvu de 3 feuillets. La faible courbure des plans autorise un meilleur alignement entre plans, permettant l'observation de franges associées au réseau hexagonal du  $WS_2$ .

De tels tubes sont synthétisés comme indiqué dans la référence [4]. La synthèse produit une grande variété de formes (tubes, plaquettes, oignons) et de rapport d'aspect ( $r/R$ ) pour les tubes.

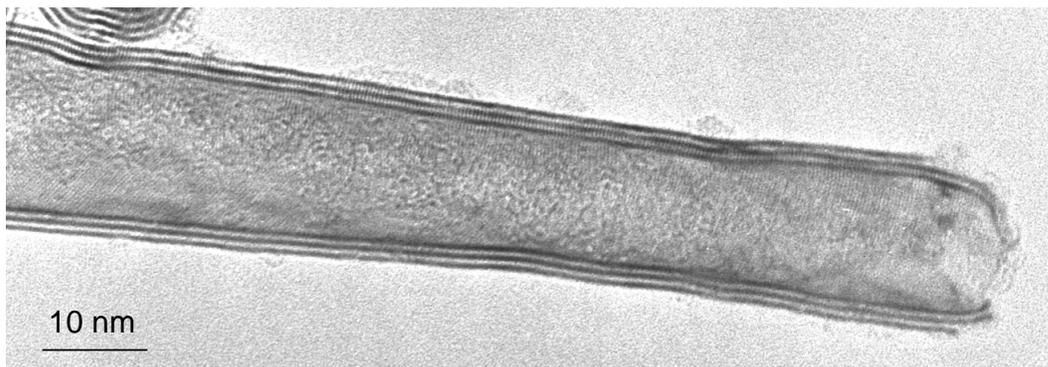


FIG. 6-13 – Micrographie haute résolution d'un tube de  $WS_2$  formé de 3 feuillets prise à l'akashi, à 200 keV.

### Conditions expérimentales

Les conditions expérimentales sont identiques à celles des expériences précédentes. Toutes les expériences ont été réalisées à l'aide d'une sonde de 0,5 Å. Un spectre-ligne a été réalisé perpendiculairement à l'axe des tubes étudiés, avec des temps d'exposition de l'ordre de 0,4 s par spectre.

Dans la suite, les résultats sur deux tubes sont présentés, l'un constitué de trois feuillets ( $R=7.4$  nm et  $r=6,0$  nm,  $r/R=0,81$ ), que nous appellerons "tube à paroi fine". L'autre est constitué de 14 feuillets ( $R=20,5$  nm,  $r=10,5$  nm,  $r/R=0,51$ ) et sera désigné dans la suite par "tube à paroi épaisse".

### Résultats

Les spectres-lignes correspondant aux deux tubes sont présentés sur la figure 6-14. Le pas entre chaque spectre est dans ce cas de 0,3 nm. Le fond noir annulaire nous permet de repérer le spectre correspondant à la géométrie d'incidence rasante, qui va nous intéresser pour cette étude.

La figure 6-15 présente les spectres mesurés en incidence rasante pour les deux tubes (l'incidence rasante assurant un rapport signal/bruit optimum, en particulier pour le tube à paroi fine). Le spectre du tube à paroi fine (figure 6-15a)) présente une suite de pics entre 0 et 10 eV, ainsi qu'un pic isolé à 22 eV. Le spectre du tube à paroi épaisse ne présente qu'un maximum très large centré autour de 16 eV précédé de faibles oscillations à plus faible énergie. Bien qu'étant constitué d'un matériau identique, leurs spectres sont radicalement différents. De si grandes variations n'ont, à notre connaissance, jamais été observées pour aucun type de nanoparticules ou de films minces.

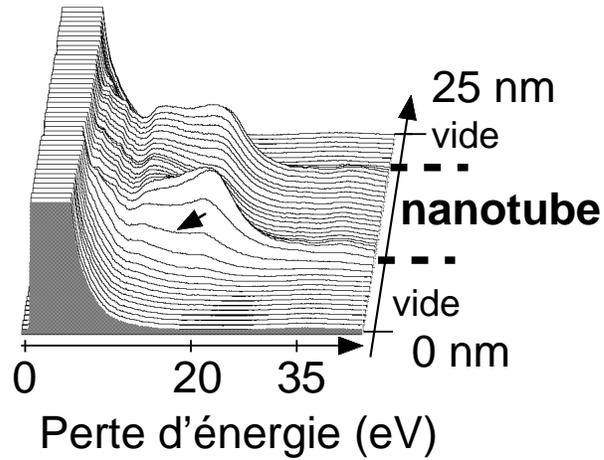


FIG. 6-14 – Spectre-ligne acquis perpendiculairement au tube de  $WS_2$  à paroi fine ( $R=7.4$  nm et  $r=6,0$  nm). La flèche indique le spectre acquis à incidence rasante.

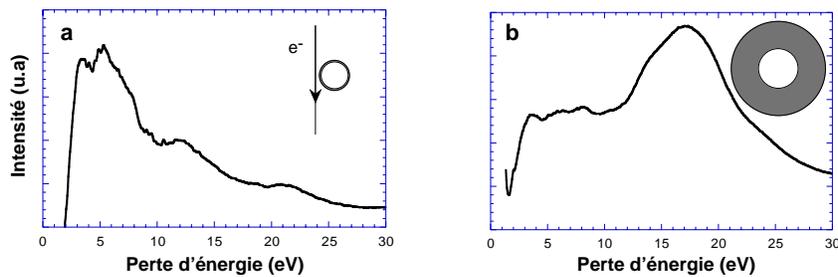


FIG. 6-15 – Spectres de pertes d'énergie expérimentaux pour les deux tubes présentés figure 6-14. Les spectres sont pris en incidence rasante. a) tube à paroi fine b) tube à paroi épaisse. Le pic de perte nulle a été ôté pour plus de clarté.

### 6.3.3 Simulation

Pour interpréter ces données, nous avons effectué des simulations dans le cadre du modèle du continuum diélectrique. Dans ce dessein, nous avons utilisé un tenseur diélectrique calculé à l'aide de fonctions d'ondes calculées dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de densité dans l'approximation de la densité[103]. Nous avons eu recours pour cela au logiciel commercial CASTEP. Ces constantes sont présentées sur la figure 6-16. Deux raisons justifient ce choix. Tout d'abord, aucun tenseur diélectrique tabulé n'était disponible dans la gamme d'énergie requise. Seules les données dans un domaine d'énergie inférieure à 4 eV sont répertoriées dans la littérature. Ensuite, pour les raisons décrites au chapitre 2, la mesure des composantes diélectriques dans un microscope est problématique et inutilisable pour nos simulations.

Les deux composantes du tenseur diélectrique du  $WS_2$  sont présentées sur la figure 6-16. Elles sont d'allure complexe, mais présentent toutes les deux une région de transitions interbandes à basse énergie et un pôle plasmon à plus haute énergie. Si les transitions interbandes sont très dissimilaires entre les deux composantes, les résonances plasmons possèdent à peu près la même énergie dans les deux cas.

La comparaison entre le résultat expérimental et la simulation menée dans le modèle sphérique pour les deux tubes est montrée sur la figure 6-17. L'accord est bon pour chaque taille de particule (tube "fin" et "épais"). En particulier, la forte différence entre les deux spectres est reproduite fidèlement. Le fait qu'une telle variation puisse être reproduite par le modèle diélectrique laisse supposer que la différence entre les deux spectres est d'ordre géométrique, et qu'il n'est nul besoin d'invoquer d'effet de taille quantique ou l'existence d'états de surface pour la comprendre. En effet, la réponse électronique locale de la nanoparticule est exactement celle d'un matériau de volume infini, par définition même du modèle du continuum diélectrique.

Nous allons donc essayer d'analyser ces résultats dans le cadre du modèle du continuum diélectrique et trouver l'origine de ce phénomène dans la modification des modes électromagnétiques par la géométrie des objets en considération.

### 6.3.4 Analyse

#### La différence de réponse des tubes peut elle s'expliquer par un effet d'anisotropie?

Comme dans le cas des tubes de carbone, nous avons cherché à remonter à l'origine des différentes caractéristiques des spectres en termes d'excitations " $\perp$ " et " $\parallel$ ", en posant respectivement  $\epsilon_{\parallel}$  et  $\epsilon_{\perp}$  égales à un. La figure 6-18 montre le résultat de ces opérations pour les deux tubes.

Là encore, une grande différence entre les deux spectres correspondant aux deux

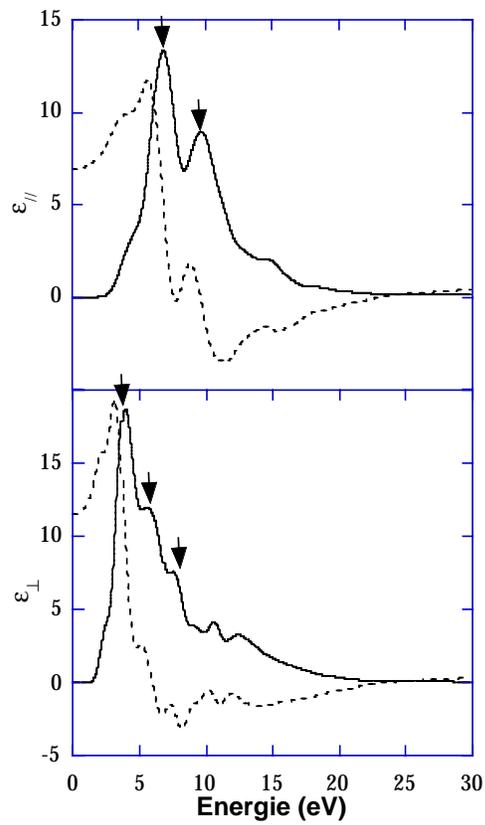


FIG. 6-16 – Constantes diélectriques du  $WS_2$  calculées *ab-initio*. Les parties réelles sont en pointillés, les parties imaginaires en traits pleins. Haut: composante parallèle. Bas: composante perpendiculaire.

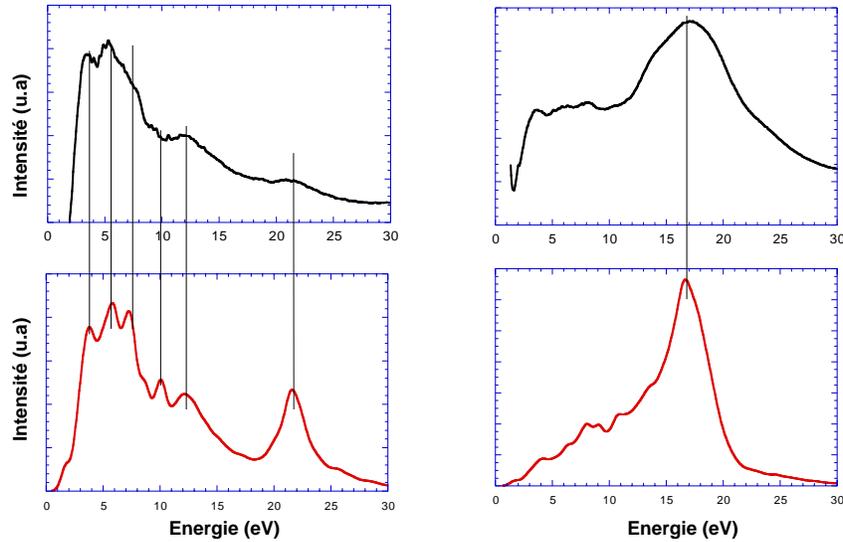


FIG. 6-17 – Spectres de perte d'énergie expérimentaux (courbes du haut) et simulés (courbe du bas), pour le tube à paroi fine (gauche) et épaisse (droite).

géométries tubulaires est mis en évidence. Appelons spectres " $\perp$ " les spectres obtenus lorsque  $\epsilon_{\parallel} = 1$  et spectres " $\parallel$ " ceux obtenus lorsque  $\epsilon_{\perp} = 1$ . On voit directement que le spectre pour le tube à paroi fine est simplement la somme du spectre  $\perp$  et du spectre  $\parallel$ . De plus, les domaines où chacun des spectres ( $\perp$  et  $\parallel$ ) est non nul sont clairement séparés en énergie, ce qui permet de définir naturellement deux bandes d'énergie pour le spectre du tube à paroi fine. La bande à basse énergie comprend les excitations de surface associées aux résonances de  $\epsilon_{\perp}$ , tandis que l'autre, à haute énergie est réduite à une résonance associée, quant à elle, à  $\epsilon_{\parallel}$ .

Une telle décomposition est en revanche impossible à effectuer dans le cas du tube à paroi épaisse. Non seulement chaque spectre  $\perp$  ou  $\parallel$  s'étend sur la même gamme d'énergie que le spectre total, mais de plus la somme des deux spectres est supérieure au spectre total lui-même. En conséquence, il est impossible d'associer à une partie du spectre total les résonances d'une composante donnée du tenseur diélectrique. Un simple effet d'anisotropie est donc à exclure pour expliquer la différence entre les deux spectres.

Pour comprendre l'origine de cette différence, nous allons nous ramener au cas d'une lame plane et anisotrope. Si nous n'attendons pas une modélisation parfaite de nos spectres par une telle méthode, nous espérons fournir une explication simple de la nature des excitations électromagnétiques mise en jeu. En effet, c'est la variation de rapport d'aspect (l'épaisseur des parois) entre ces deux tubes qui semble faire la différence. La

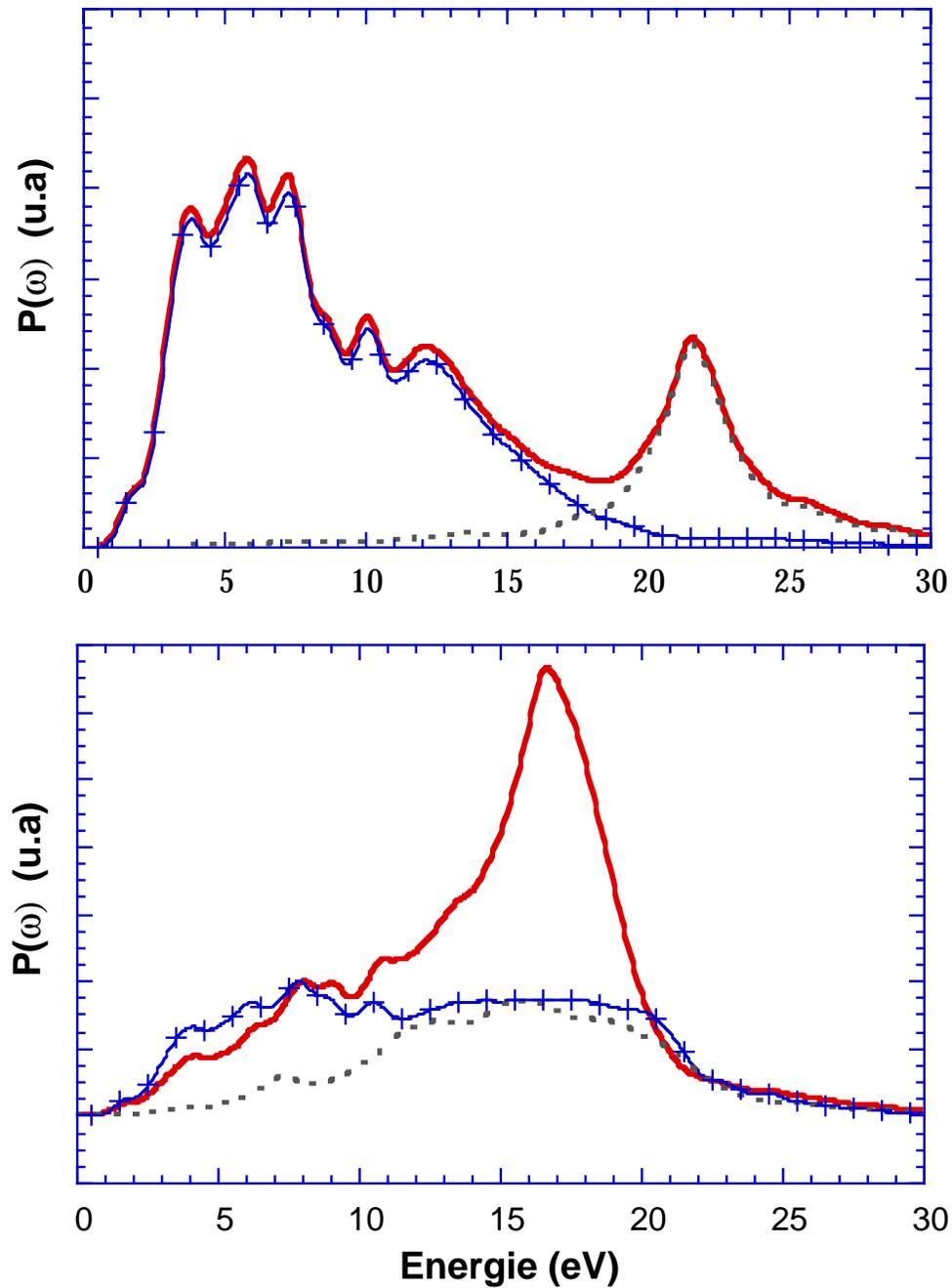


FIG. 6-18 – Spectres simulés pour des nanotubes à paroi fine (haut) et épaisse (bas) dans le modèle du continuum, en utilisant la polarisabilité d'une particule sphérique. Lignes solides : spectres calculés à partir des tenseurs diélectriques. Pointillés: Même spectres, mais avec  $\epsilon_{\perp} = 1$ . Croix: idem, mais avec  $\epsilon_{\parallel} = 1$

mettre en évidence dans le cas d'une géométrie sphérique est analytiquement à la fois lourd et obscur, alors que, comme nous allons le voir, le résultat est simple dans le cas d'un plan.

### Couplage dans le modèle de la lame plane anisotrope

**Présentation du modèle et cas limites** Nous allons donc présenter le calcul de la fonction de réponse diélectrique<sup>4</sup> et de la perte d'énergie dans le cas d'un électron passant près d'une lame anisotrope. Nous analyserons dans ce modèle l'effet du couplage dans les matériaux anisotropes. Nous appliquerons alors les conclusions de l'analyse précédente à la sphère et au tube anisotrope.

**Calcul de la fonction de réponse diélectrique et de la perte d'énergie pour une lame anisotrope** L'axe d'anisotropie du plan sera à la fois perpendiculaire à la trajectoire de l'électron et au plan, tout comme l'est localement l'axe d'anisotropie au point le plus proche de la trajectoire de l'électron dans le cas du nanotube (voir figure 6-19).

Commençons par calculer la perte d'énergie d'un électron passant près d'un plan de  $WS_2$  (figure 6-19).

Le travail d'un électron le long de sa trajectoire (paramétrée par  $\vec{r}_e(t)$ ) dû au champ induit  $\vec{E}^{ind}(\vec{r} = \vec{r}_e)$  est donné par:

$$W(b) = q \int_{-\infty}^{+\infty} \vec{v} \cdot \vec{E}^{ind}(\vec{r} = \vec{r}_e(t), t) dt \quad (6.3)$$

Le principe est d'identifier cette expression à celle d'une perte d'énergie intégrée sur toutes les énergies:

$$W(b) = \int_0^{+\infty} \hbar\omega P(\omega, b) d\hbar\omega \quad (6.4)$$

Comme nous l'avons expliqué dans le chapitre précédent, nous allons déterminer la fonction de réponse diélectrique du plan dans un premier temps, puis calculer la "fonction de sonde" dans cette géométrie, pour remonter à la perte d'énergie proprement dite.

Après avoir délimité l'espace en trois parties distinctes (voir figure 6-19), la résolution des équations de Poisson, ainsi que l'utilisation des équations de continuité pour le champ vont nous donner l'expression des potentiels électrostatiques pour chaque partie. La réponse du plan sera alors calculée comme le rapport du champ excitateur au champ induit. En utilisant l'invariance par translation suivant  $x$  et  $y$ , on définit le vecteur

---

4. Dans le cas d'une lame, cette réponse à la dimension d'une polarisabilité par unité d'aire.

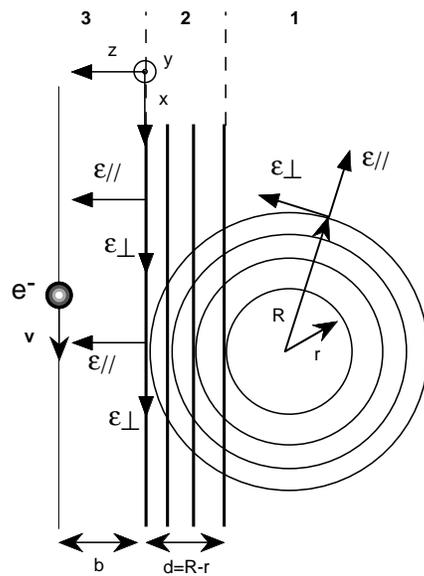


FIG. 6-19 – Comparaison des géométries tubulaires et planes dans le cas anisotrope où un électron passe à une distance  $b$  du plan. Le tenseur diélectrique local du tube est aligné avec le tenseur diélectrique global au point où l'électron est au plus près du tube.

d'onde  $((k_x, k_y)$  dans le plan par

$$V(x, y, z) = R_i(z) e^{ik_x x} e^{ik_y y} \quad (6.5)$$

où l'indice  $i$  désigne chacune des trois parties de l'espace.

Les solutions sont donc des ondes planes dans les deux directions du plan, et  $R_1(0) = R_2(0)$  et  $R_3(d) = R_2(0)$  nous donnent l'amplitude de ces ondes à chaque surface du plan.

Dans un milieu anisotrope, l'équation de Poisson s'écrit:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{\epsilon} \vec{\nabla} V = 0 \quad (6.6)$$

et simplement

$$\Delta V = 0 \quad (6.7)$$

dans le vide. Les solutions se mettent sous la forme:

$$R_1(z) = A_{k_x, k_y} e^{zK} \quad (6.8)$$

$$R_2(z) = B_{k_x, k_y} e^{-\frac{K}{\sqrt{\lambda}} z} + C_{k_x, k_y} e^{\frac{K}{\sqrt{\lambda}} z} \quad (6.9)$$

$$R_3(z) = D_{k_x, k_y} e^{-zK} + F_{k_x, k_y} e^{zK} \quad (6.10)$$

avec  $K = \sqrt{k_x^2 + k_y^2}$  et  $\lambda = \sqrt{\epsilon_{\parallel} / \epsilon_{\perp}}$ . Comme nous le voyons, les solutions sont évanescentes dans le vide et au sein de la lame<sup>5</sup>. Les conditions aux limites assurant la continuité des composantes parallèles du déplacement électrique<sup>6</sup> ainsi que la continuité du potentiel à chaque interface nous permettent de calculer les différents du potentiel électrostatique. La fonction de réponse diélectrique sera définie par:

$$\gamma_{k_x, k_y} = -D_{k_x, k_y} / F_{k_x, k_y} \quad (6.11)$$

En effet, le champ exciteur est  $F_{k_x, k_y}$  et le champ induit,  $D_{k_x, k_y}$ , comme nous le montrera la décomposition du champ coulombien de l'électron sonde dans la base 6.5. Après quelques manipulations algébriques, on trouve (le résultat pour une orientation quelconque des axes principaux du tenseur diélectrique par rapport à la lame mince est

---

5. Si le rapport des constantes diélectriques réelles est positif, ce qui est quasiment le cas à toutes énergies pour le  $WS_2$ , les solutions sont évanescentes au sein de la lame. Dans le cas contraire, les solutions sont oscillantes dans le matériau, et sont semblables aux modes guidés des matériaux isotropes. C'est une caractéristique des modes plasmons dans les milieux anisotropes que nous avons déjà notée dans l'analyse des résultats sur des sphères anisotropes.

6. Dans un milieu anisotrope, c'est, dans la géométrie choisie, uniquement  $\epsilon_{\perp}$  qui entre en compte.

décrit en [129]):

$$\gamma_{k_x, k_y}(\omega) = -\frac{(1 - \epsilon_{\parallel}(\omega)\epsilon_{\perp}(\omega))sh\left(\frac{Kd}{\sqrt{\lambda}}\right)}{\left(1 + \sqrt{\epsilon_{\parallel}(\omega)\epsilon_{\perp}(\omega)}\right)^2 e^{\frac{Kd}{\sqrt{\lambda}}} - \left(1 - \sqrt{\epsilon_{\parallel}(\omega)\epsilon_{\perp}(\omega)}\right)^2 e^{-\frac{Kd}{\sqrt{\lambda}}}}, \quad (6.12)$$

Notons que l'on retrouve bien le résultat classique  $\gamma_K(\omega) = -\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon}$  dans le cas d'un demi-plan infini isotrope.

Toujours dans le cas isotrope, lorsque  $Kd \rightarrow 0$ , c'est-à-dire lorsque les modes électromagnétiques des deux surfaces se couplent, on peut mettre la polarisabilité sous la forme:

$$\gamma_K(\omega) = \frac{Kd}{4} \left( \frac{-1}{\epsilon(\omega)} + \epsilon(\omega) \right) \quad (6.13)$$

Voyons en quoi cette relation, valable quelle que soit la forme de la constante diélectrique, généralise les concepts de mode symétrique et antisymétrique développés au chapitre 5 pour un matériau isotrope. Dans le cas d'une constante diélectrique dans le modèle de Lorentz, lorsque le couplage était important, deux modes apparaissaient. Le mode de haute énergie apparaissait à l'énergie  $\omega_p$ , c'est-à-dire à l'énergie pour laquelle  $Im\left(\frac{-1}{\epsilon(\omega)}\right)$  est maximale. De même, le mode de basse énergie apparaissait à  $\omega_0$ , i. e à l'énergie pour laquelle  $Im(\epsilon(\omega))$  est maximale. Nous voyons qu'à condition de remplacer la notion d'énergie de plasmon de volume ( $\omega_p$ ) et transitions interbandes ( $\omega_0$ ) par la notion de bande d'énergie "plasmon" (bande sur laquelle  $Im\left(\frac{-1}{\epsilon(\omega)}\right)$  est maximale) et bande d'énergie "transitions interbandes" (bande sur laquelle  $Im(\epsilon(\omega))$  est maximale), le couplage électromagnétique des deux surfaces se manifeste par l'émergence de deux bandes d'énergies bien définies.

Il nous reste à nous demander ce que devient la notion de symétrie du potentiel par rapport à la lame pour ces groupements de modes. Pour accéder à cette symétrie, il suffit de comparer les phases relatives des amplitudes des ondes plasmons de chaque côté de la lame mince, i. e la phase du rapport  $\frac{A-F}{D}$ <sup>7</sup>. En résolvant les équations 6.10, on obtient:

$$\frac{A-F}{D} = -\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon} \quad (6.14)$$

Dans la bande d'énergie "transition interbande",  $\epsilon$  est très grand, et:

$$\frac{A-F}{D} \approx 1 \quad (6.15)$$

---

7. Le potentiel induit dans la région 1 est égal au potentiel dans la région trois moins la partie du potentiel exciteur dans cette région. Oter cette partie est important dans le cas de matériaux "réels" pour lesquels les résonances sont mal définies.

Le potentiel est symétrique dans cette gamme d'énergie.

Dans la bande d'énergie "plasmon"  $\epsilon \rightarrow 0$  et donc :

$$\frac{A - F}{D} \approx -1 \quad (6.16)$$

Le potentiel est antisymétrique dans cette gamme d'énergie. Avant de passer au cas de la lame plane anisotrope de  $WS_2$ , donnons l'expression générale de la perte d'énergie.

Nous connaissons le potentiel en tout point de l'espace. Dans la base que nous avons choisie, le potentiel exciteur est donné pour chaque vecteur d'onde par  $F_{k_x, k_y}$ , qu'il nous faut déterminer. Considérons dans un premier temps que l'électron est au repos en  $r_e = (x_e, 0, z_e)$ . Cela se fait en décomposant le champ coulombien dans la base des fonctions  $(e^{ik_x x}, e^{ik_y y})$ . On trouve<sup>8</sup> pour le potentiel dans l'espace réel en  $\vec{r}$ , dû à la présence d'un électron en  $r_e$ :

$$V^{exc}(\vec{r}, \vec{r}_e) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x dk_y \frac{e^{-K|z-z_e|}}{K} e^{i(k_x x)} \quad (6.17)$$

Evidemment, l'électron se déplaçant le long de sa trajectoire, le potentiel  $V^{exc}(\vec{r}, \vec{r}_e) = V^{exc}(\vec{r}, r_e(\vec{t}))$  dépend du temps. En définissant  $V^{exc}(\vec{r}, \omega) = 1/2\pi \int_{-\infty}^{+\infty} dt e^{-i\omega t} V^{exc}(\vec{r}, r_e(\vec{t}))$ , on déduit la transformée de Fourier du potentiel exciteur par rapport au temps:

$$V^{exc}(\vec{r}, \omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dk_x dk_y \delta(\omega - k_x v) \frac{e^{-K|b-z|}}{K} \quad (6.18)$$

Par identification avec l'équation 6.10, on en déduit:

$$F_{k_x, k_y} = \delta(\omega - k_x v) \frac{e^{-Kb}}{K} \quad (6.19)$$

et donc

$$D_{k_x, k_y} = \alpha_{k_x, k_y}(\omega) \delta(\omega - k_x v) \frac{e^{-Kb}}{K} \quad (6.20)$$

Nous connaissons maintenant  $\vec{E}^{ind}(\vec{r}, t)$ , c'est-à-dire le champ induit en tout point de l'espace<sup>9</sup>. Il nous reste à estimer celui-ci sur la trajectoire de l'électron et à réinjecter le

---

8. Ce calcul peut se faire simplement en partant de la transformée de Fourier tri-dimensionnelle du potentiel de Coulomb intégré suivant  $k_z$ .

9. Celui-ci s'obtient en prenant le gradient du potentiel induit uniquement suivant  $x$ , puisque seul  $\vec{E} \cdot \vec{v}$  contribue à l'équation et que  $\vec{v} \parallel \vec{x}$ .

résultat dans l'équation 6.3:

$$W(b) = qv \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} dt d\omega dk_x dk_y i \frac{k_x}{K} \delta(\omega + k_x v) e^{-2Kb} e^{ik_x vt} \quad (6.21)$$

En intégrant sur  $k_x$ , puis sur  $t$ , on trouve finalement:

$$W(b) \propto \int_0^{+\infty} d\omega \hbar \omega P(\omega, b) \quad (6.22)$$

avec

$$P(\omega, b) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} dk_y \frac{1}{\sqrt{k_y^2 + (\frac{\omega}{v})^2}} e^{-2b\sqrt{k_y^2 + (\frac{\omega}{v})^2}} \text{Im}(\gamma_K(\omega)) \quad (6.23)$$

La perte d'énergie est donc essentiellement proportionnelle à la partie imaginaire de la fonction de réponse diélectrique, comme attendu.

**Comment passer d'un modèle plan à un modèle sphérique?** Dans le cas du plan, les paramètres importants ne sont plus le moment angulaire  $l$  et les rayons externes et internes  $R$  et  $r$ , mais le moment cinétique  $K$  dans le plan et l'épaisseur du plan  $d$ . En comparant les deux situations, on peut établir l'analogie:

$$K \approx l/R \quad (6.24)$$

$$d \approx R - r \quad (6.25)$$

ce qui conduit à la relation [132] entre les quantités sans dimensions:

$$Kd \approx (1 - \frac{r}{R})l = Kd \quad (6.26)$$

Analysons le comportement de  $\gamma_K(\omega)$  dans les cas limites  $Kd \gg 1$  et  $Kd \ll 1$ . Au vu de ces comportements, nous remonterons alors au cas du tube à paroi épaisse et du tube à paroi fine.

Pour  $Kd \gg 1$ , la limite de  $\gamma_K(\omega)$  donne

$$\gamma_K(\omega) = -\frac{1 - \sqrt{\epsilon_{\parallel}(\omega)\epsilon_{\perp}(\omega)}}{1 + \sqrt{\epsilon_{\parallel}(\omega)\epsilon_{\perp}(\omega)}} \quad (6.27)$$

qui ne dépend que de la moyenne géométrique des composantes diélectriques, comme cela avait été montré pour des demi-plans anisotropes [133]. En passant à la limite isotrope ( $\epsilon_{\perp} = \epsilon_{\parallel} = \epsilon$ ), on retrouve la formule pour le demi-plan infini  $\gamma_K(\omega) = -\frac{1-\epsilon}{1+\epsilon}$  [131]. L'expression 6.27 nous indique que dès que le paramètre  $Kd$  est grand, c'est-à-

dire dès que les champs évanescents des modes de surface des deux côtés du film ne se recouvrent plus, un film anisotrope peut être considéré comme un film isotrope de constante diélectrique effective  $\sqrt{\epsilon_{\parallel}(\omega)\epsilon_{\perp}(\omega)}$ . En conséquence, les excitations liées aux composantes  $\perp$  et  $\parallel$  du tenseur diélectrique sont indiscernables pour une lame anisotrope épaisse si les résonances de  $\epsilon_{\perp}$  et  $\epsilon_{\parallel}$  se recouvrent en énergie.

Dans la limite  $Kd \ll 1$ , on trouve :

$$\gamma_K(\omega) = \frac{Kd}{4} \left( \frac{-1}{\epsilon_{\parallel}(\omega)} + \epsilon_{\perp}(\omega) \right) \quad (6.28)$$

qui est clairement dissymétrique par inversion des composantes  $\perp$  et  $\parallel$ . Les résonances de  $Im(\gamma_K(\omega))$ , et donc  $P(\omega)$  sont donc données par les maxima de  $Im(\epsilon_{\perp}(\omega))$  et de  $Im(-\frac{1}{\epsilon_{\parallel}(\omega)})$ .

**Analyse en termes de couplage** Comment analyser un tel effet? La figure 6-20 montre la partie imaginaire de la fonction de réponse diélectrique d'un plan anisotrope en fonction du paramètre de couplage  $Kd$  et de l'énergie. Les constantes diélectriques  $\parallel$  et  $\perp$  ont été modélisées par des lorentziennes dont les énergies plasmons et de transitions interbandes sont différentes dans les deux directions. Un amortissement très faible est utilisé, le but de ce graphe étant de bien mettre en évidence l'existence de deux branches principales d'excitations de surface, que l'on peut clairement discerner. A faible vecteur d'onde, la branche haute part de l'énergie plasmon de la constante diélectrique *parallèle*, tandis que la branche basse part de l'énergie de la transition interbande *perpendiculaire*. Ces deux branches se fondent pour devenir indiscernables pour des vecteurs d'onde supérieurs à l'unité.

Nous nous trouvons donc face à l'équivalent des modes de Fluchs-Kliwer des matériaux isotropes. Dans le cas isotrope, chacun des deux modes est associé à une symétrie donnée (symétrique pour le mode de basse énergie, antisymétrique pour le mode de haute énergie). Qu'en est-il ici? Nous pouvons calculer la phase relative des amplitudes des ondes de surface des deux côtés de la lame mince, comme nous l'avons fait dans le cas isotrope (équation 6.14). L'expression obtenue est plus complexe que dans le cas isotrope. En particulier, cette phase dépend maintenant de  $Kd$  lorsque ce paramètre est grand. Néanmoins, comme représenté sur la figure 6-21, la symétrie est la même dans le cas anisotrope que dans le cas isotrope, pour des paramètres  $Kd$  faibles. En revanche, dès que  $Kd$  est supérieur à 1, même dans un cas idéal, la symétrie est perdue dans le cas anisotrope.

Le mode de surface à haute énergie est donc antisymétrique à fort couplage, alors que le mode à basse énergie est symétrique. Evidemment, le lien entre anisotropie et symétrie (parallèle/antisymétrique, perpendiculaire/symétrique) n'est pas fortuit. Il provient du

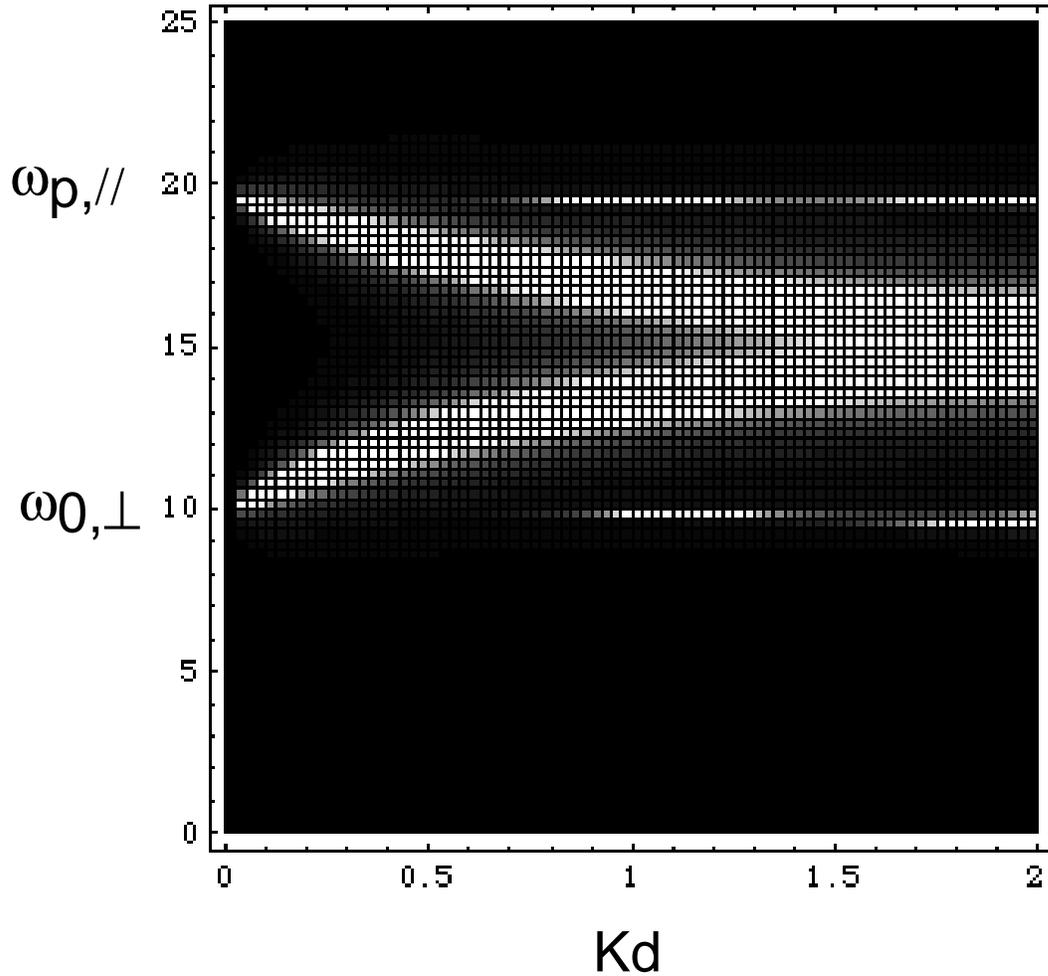


FIG. 6-20 – Partie imaginaire de la fonction de réponse diélectrique par unité de longueur d'une lame plane anisotrope en fonction du paramètre de couplage  $Kd$  et de l'énergie. L'échelle de gris est arbitraire, le maximum de la fonction de réponse diélectrique étant en blanc, les minima en noir. Une telle représentation donne la dispersion des modes de surface d'un plan anisotrope. Les lorentziennes ont pour paramètres  $\omega_{cl,\parallel} = 18$  eV,  $\omega_{0,\parallel} = 8$  eV,  $\omega_{cl,\perp} = 16$  eV,  $\omega_{0,\perp} = 10$  eV et un amortissement quasi-nul. Les énergies plasmons de volume correspondantes des deux composantes sont  $\omega_{p,\parallel} = 19,6$  eV et  $\omega_{p,\perp} = 18,8$  eV.

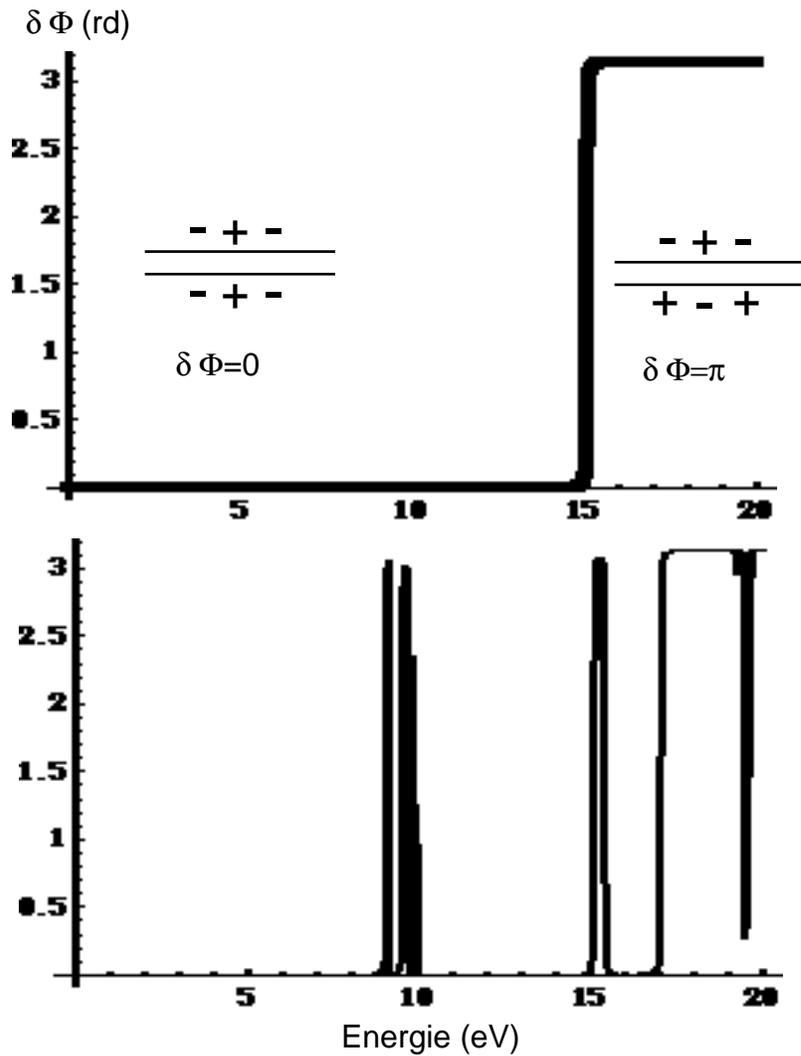


FIG. 6-21 – Phase relative  $\delta\Phi$  des ondes de surface de chaque côté d'un plan anisotrope en fonction de l'énergie calculée dans le cadre du modèle du continuum diélectrique. Cette phase donne la symétrie du potentiel de la lame. Les constantes diélectriques lorentziennes sont les mêmes que celles utilisées à la figure 6-20. Haut:  $Kd=0.1$ . Bas:  $Kd=2$ . On remarque la perte de symétrie bien définie pour les faibles couplages.

fait que la direction d'anisotropie du tenseur est alignée à celle due à la géométrie (la normale au plan de coupe de la couche). On peut donc espérer que cette relation ainsi que le lien entre transitions interbandes et composante  $\perp$  d'une part, et plasmon et composante  $\parallel$  d'autre part soit conservé dans le cas de tube ou de sphère. En effet, dans ces cas, le lien intime entre anisotropie et symétrie est conservé, car l'anisotropie tensorielle est locale.

Restons dans le cas du plan. Que se passe-t-il pour un matériau anisotrope réel tel que le  $WS_2$ ? La limite 6.28 nous indique que, au moins à petit  $Kd$ , ce sont les résonances de  $\frac{-1}{\epsilon_{\parallel}(\omega)}$  et  $\epsilon_{\perp}(\omega)$  qui vont définir les modes de surface du plan. A condition cependant que les gammes d'énergie des transitions interbandes et plasmons ne se recouvrent pas, on peut alors parler de groupes de modes (définis expérimentalement par des bandes d'énergies séparées), qui pourront être associés à une direction d'anisotropie donnée. De plus, la symétrie de chaque groupe (i.e sur une large plage d'énergie), à fort couplage, est conservée dans un matériau "réel", comme le montre le graphe 6-22. Une représentation du potentiel à l'extérieur d'un plan de  $WS_2$  est donné sur la figure 6-22.

Lorsque  $Kd$  augmente, la distinction entre les deux branches devient floue, et les domaines d'énergies associées aux deux types de mode se recouvrent. Cette dispersion est clairement mise en évidence sur la figure 6-23.

**Cas de la sphère** Passons maintenant au cas sphérique. Le même type de dispersion est observé. La figure 6-24 montre les simulations de spectres -et non plus des polarisabilités car il faut maintenant tenir compte de la décomposition multipolaire- pour un oignon de 20 nm de diamètre extérieur, mais de rayon intérieur variable. On voit qu'en faisant varier le rayon interne, on passe d'une situation où deux bandes émergent clairement (rayon interne grand), à une situation où ces deux bandes se brouillent rapidement lorsque ce rayon diminue. On retrouve donc bien la situation du plan. Mais, dans le cas des oignons, ce n'est pas l'épaisseur de la paroi qui compte, mais bien le rapport des rayons internes et externes. En effet, le paramètre de couplage n'est plus  $Kd$ , mais  $(1 - r/R)l$ , comme l'analogie 6.26 le montrait.

## Discussion

Il nous est donc maintenant possible d'analyser nos résultats expérimentaux à la lumière de ces simulations. Sachant que dans le cadre des simulations utilisant un modèle sphérique, les termes d'ordre supérieur à 5 ne contribuent plus à la perte totale, nous pouvons estimer le paramètre  $Kd$  dans ces deux cas. Dans le cas du tube fin  $r/R \approx 0.81$ , et donc  $0.1 \leq Kd \leq 0.43$ . En fait, cette valeur est surestimée, car comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les termes d'ordre  $l=1$  et  $l=2$  contribuent beaucoup plus que

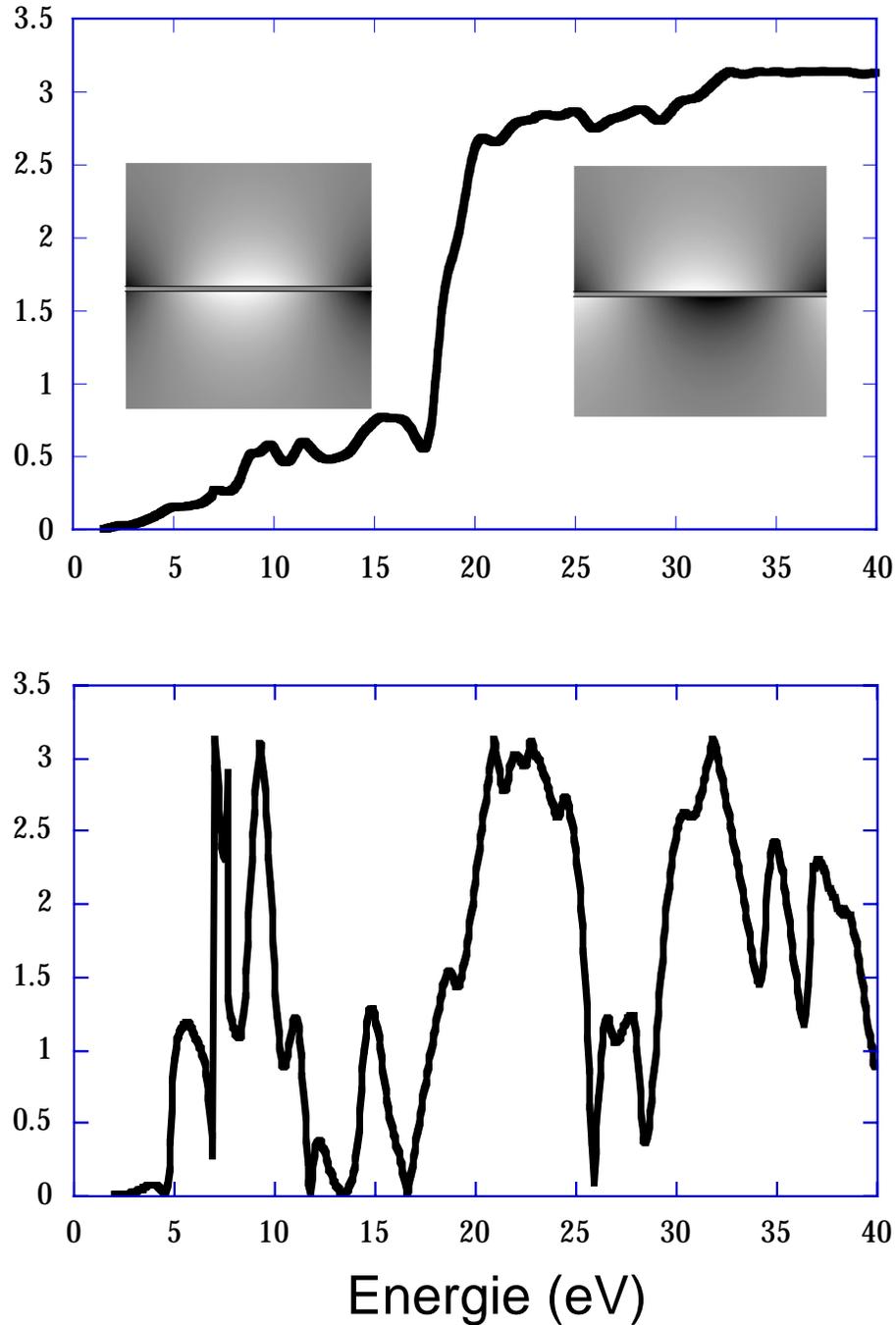
$\delta \Phi$  (rd)

FIG. 6-22 – Phase relative des ondes de surface de chaque côté d'un plan anisotrope de  $WS_2$ . Le tenseur diélectrique est calculé ab-initio. En haut:  $Kd=0.1$ . En bas:  $Kd=2$ . Les inserts montrent le potentiel calculé en tout point de l'espace pour deux énergies arbitraires de la bande de transition interbande et de la bande plasmon respectivement. Même dans le cas d'un matériau comme le  $WS_2$  de tenseur diélectrique compliqué, la symétrie des modes est conservée.

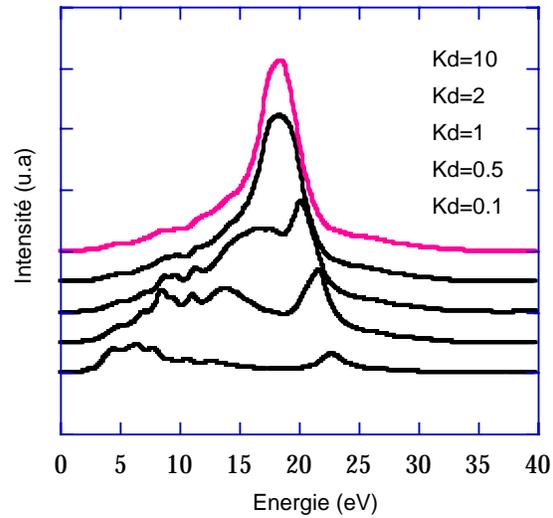


FIG. 6-23 – Partie imaginaire de la fonction de réponse diélectrique d'une lame de  $WS_2$  pour plusieurs valeurs du paramètre  $Kd$ . Dès  $Kd \approx 1$ , les deux bandes se mélangent. Les courbes ont été décalées pour une meilleure lisibilité.

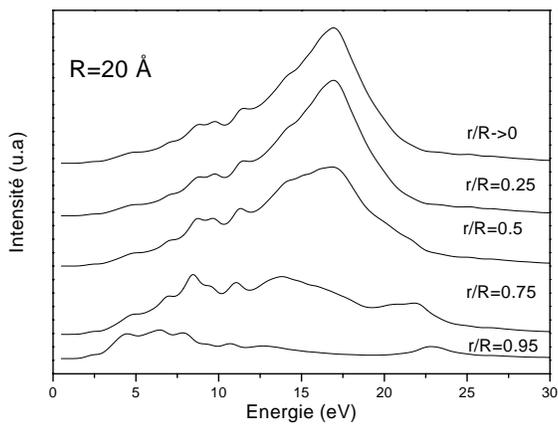


FIG. 6-24 – Comparaison de spectres simulés pour des sphères de  $WS_2$  de même rayon externe ( $R=20$  nm) mais de rayons internes différents.

les termes d'ordre plus élevé. Dans le cas du tube à paroi épaisse  $0.5 < Kd < 2.5$ . Là encore, notons que les deux termes qui contribuent le plus sont les termes d'ordre un et deux.

Discutons tout d'abord le cas du tube épais. Nous voyons d'après la figure 6-23 que dès que  $Kd \approx 0.5$ , les branches symétriques et asymétriques se recouvrent (ce qui est lié au fait que la fonction de réponse diélectrique tend exponentiellement vers sa valeur à grand  $Kd$ ). Le tube épais est donc dans un rapport d'aspect où le couplage entre les modes des surfaces internes et externes ne peut être mis en évidence expérimentalement. Ceci est corroboré par la simulation des spectres (et non plus des polarisabilités, comme dans le cas plan) pour des sphères de  $WS_2$  (figure 6-24). A partir d'une valeur de  $(1 - r/R)l$  supérieure à 0.5, il est illusoire de vouloir distinguer les deux bandes. Ceci explique pourquoi, pour  $WS_2$ , la décomposition en partie  $\perp$  et  $\parallel$  du paragraphe 6.3.4 ne pouvait avoir aucun sens: les résonances des deux composantes (voir les constantes diélectriques sur la figure 6-16), relativement larges, se recouvrent lorsque le couplage est faible. Notons que dans le cas des tubes de carbone, une décomposition est encore possible car les excitations de volume se recouvrent beaucoup moins en énergie entre les deux composantes que dans le cas de  $WS_2$ .

En revanche, dans le cas du tube fin, le rapport d'aspect est tel que les modes des deux surfaces se couplent et donnent naissance à ces deux bandes de symétrie et d'anisotropie bien marquées. En conséquence il était aisé de décomposer le spectre d'un tube à parois fines en composantes  $\perp$  et  $\parallel$ . On peut d'ailleurs directement comparer un spectre expérimental, un spectre simulé pour une sphère et la partie imaginaire de  $\epsilon_{\perp}$  et celle de  $1/\epsilon_{\parallel}$  (voir 6-25). Les différentes caractéristiques de la bande de basse énergie (symétrique, perpendiculaire) coïncident avec les énergies des transitions interbandes de la composante perpendiculaire. La bande de haute énergie (antisymétrique, parallèle) ne recèle qu'une structure caractéristique, un pic, qui n'est pas exactement à l'énergie du plasmon " $\parallel$ ". Cependant, la position de cette structure est reproduite fidèlement dans le spectre simulé dans le modèle sphérique.

L'interprétation de ces résultats est donc la suivante: ces deux tubes de  $WS_2$  représentent deux limites expérimentales de couplage des modes de surfaces. Dans le cas du tube à parois fines, les deux surfaces sont très couplées et il est aisé de reconnaître l'existence de deux modes de symétries différentes. Dans le cas du tube à paroi épaisse les modes des deux surfaces sont à peu près indiscernables car dégénérés.

### 6.3.5 Conclusion

Nous avons mis en évidence l'existence des modes de Fluchs-Kliever pour des nanotubes de  $WS_2$ . A fort couplage, ces modes présentent les symétries prédites dans le cas de

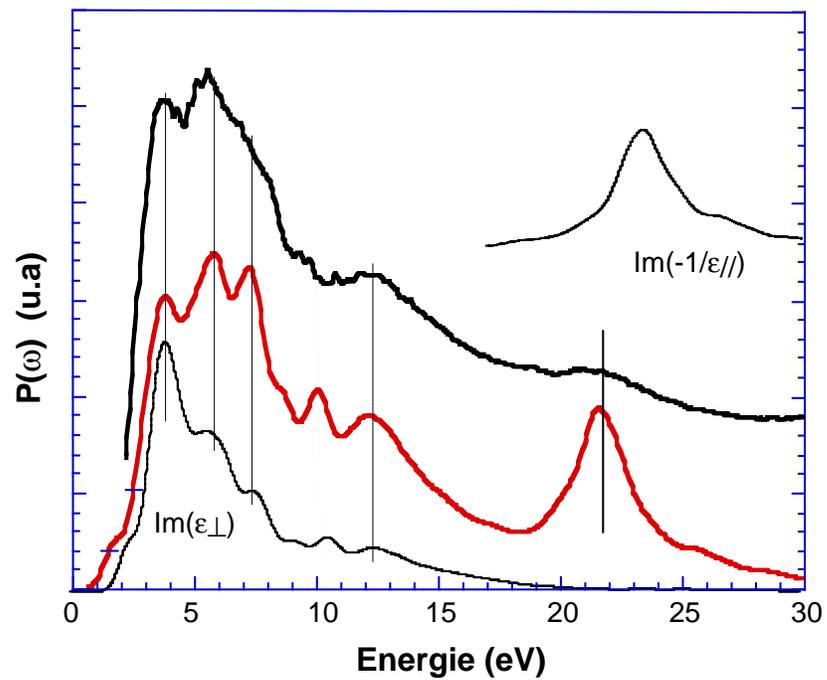


FIG. 6-25 – Comparaison d'un spectre expérimental en incidence rasante sur un tube de  $WS_2$  à paroi fine, simulé dans le modèle sphérique et comparé aux constantes diélectriques du  $WS_2$  hexagonal.

particules isotropes creuses, c'est à dire radiales et tangentielles qui sont les contreparties des symétries symétriques et antisymétriques dans le cas de la lame mince. C'est à notre connaissance la première fois que ces modes ont été expérimentalement mis en évidence dans des structures anisotropes et cylindriques.

Comme nous l'avons déjà évoqué, les expériences en champ proche ne sont pas assez résolues en vecteur d'onde pour mettre en évidence de couplage dans une hypothétique lame qui aurait l'épaisseur de la paroi d'un tube. Le paramètre caractérisant le couplage est donc bien, au moins grossièrement, le rapport des rayons et non l'épaisseur des parois. C'est pourquoi il est possible de dégrader volontairement la résolution en vecteur d'onde, afin d'observer la réponse électromagnétique d'une particule *isolée* tout en conservant la possibilité de mettre en évidence le couplage entre surfaces.

Si la symétrie des modes de FK dans un système anisotrope est la même que dans un système isotrope, chacun des deux modes est relié aux résonances des composantes *différentes* du tenseur diélectrique. Ceci met en exergue le lien intime entre la symétrie (par rapport à un plan) et l'anisotropie locale.

Il est intéressant de noter que le modèle du continuum est encore valide pour décrire des objets épais de 9 atomes. Que se passe-t-il lorsqu'un tube devient si fin que sa paroi est réduite à un feuillet monoatomique? C'est ce que nous allons voir dans la section suivante.

## 6.4 Le nanotube monofeuillet de carbone

### 6.4.1 Introduction

Afin de comprendre le spectre d'un tube de carbone monofeuillet, une dernière série de mesures a été effectuée sur des nanotubes de carbone de faible épaisseur, c'est-à-dire possédant entre un et 4 feuillets monoatomiques. Nous avons déjà souligné à plusieurs reprises que le paramètre pertinent en relation avec l'instauration d'un régime de couplage entre les surfaces interne et externe d'un nanotube n'est pas la valeur absolue de l'épaisseur de la paroi mais une quantité faisant intervenir le rapport  $r/R$ . Aussi, afin de couvrir l'étendue des configurations dont les limites sont le régime de couplage nul et le régime de couplages fort, nous nous sommes efforcés de sélectionner des morphologies diverses telles que  $0,2 \leq r/R < 1$ .

### 6.4.2 Résultats

Dans cette partie, nous omettrons les modes se situant à basse énergie (modes  $\pi$ ). La figure 6-26 montre, en mode normal et en mode seconde dérivée, les spectres acquis en

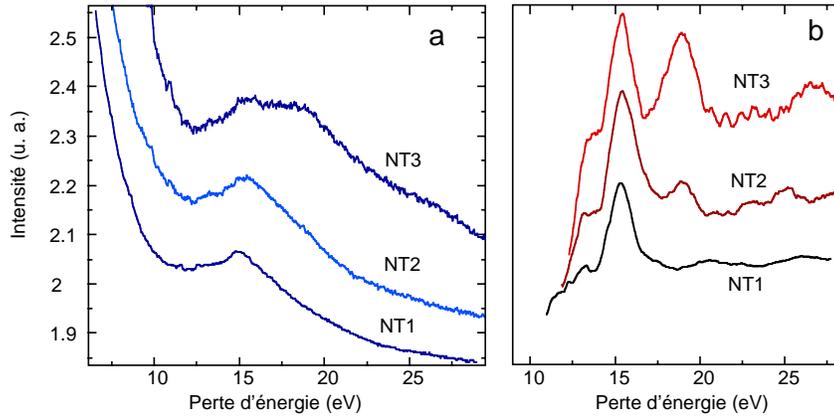


FIG. 6-26 – Couplage des modes électromagnétiques de surface dans des tubes de carbone. a) Spectres de perte d'énergie en incidence rasante pour trois nanotubes de carbone, NT1, NT2, NT3. NT1 est un mono-feuillet, alors que NT2 et 3 sont des bi-feuillets de rayons différents. b) Mêmes spectres présentés en seconde dérivée.

incidence rasante sur des nanotubes de carbone mono-feuillet (NT1) ou bi-feuillet (NT2 et NT3). Les valeurs correspondantes de  $r/R$  sont comprises entre 0,85 et 1 et sont telles que  $r/R(\text{NT3}) < r/R(\text{NT2}) < r/R(\text{NT1})$ . Notons, dans le cas du tube NT1, que cette valeur est difficilement estimable puisque le feuillet qui le constitue est monoatomique.

Essentiellement deux modes sont présents: un mode d'énergie 15 eV (Mode A) ainsi qu'un mode situé à 19 eV (Mode B). Le rapport des deux modes diminue au fur et à mesure que la valeur de  $r/R$  diminue. Le mode B disparaît dans le cas du tube mono-feuillet. Ceci contraste avec les oignons et les nanotubes de carbone étudiés à la première section de ce chapitre, qui possédaient également deux modes de surface, mais l'un à 13 eV et l'autre à 17-18 eV. Comment expliquer le comportement des tubes à parois fines, et comment concilier les résultats sur ces derniers et ceux concernant les tubes à parois épaisses?

### 6.4.3 Couplage dans les nanotubes de carbone

Il est bien sûr tentant d'invoquer les mêmes arguments pour les tubes de carbone que pour les tubes de  $WS_2$ , c'est-à-dire de comprendre les différences dans la forme de la réponse des tubes en termes de différences dans le couplage des modes de surfaces. Considérons à nouveau les tubes NT1, NT2 et NT3 de la figure 6-26. Si l'on fait la supposition *a priori* que l'on peut toujours utiliser une notion de continuum pour un tube de paroi monoatomique, le rapport  $r_1/R_1$  de NT1 est le plus proche de l'unité parmi les trois tubes. Supposons donc que le modèle diélectrique permet de modéliser la réponse de ces trois tubes, et que  $r/R = 0.85$  est suffisamment "proche" de l'unité. Le

couplage entre les modes des surfaces internes et externes est alors tel que deux bandes d'énergies distinctes émergent, comme dans le cas des tubes de  $WS_2$  à parois fines. Dans ce cas, nous devrions pouvoir identifier les deux résonances à 15 et 19 eV aux résonances respectivement de  $Im(\epsilon_{\perp})$  et  $Im(\frac{-1}{\epsilon_{\parallel}})$ . C'est effectivement le cas; comme nous le montre la figure 6-2. La composante parallèle du tenseur diélectrique du graphite possède une résonance plasmon à 19 eV, et la partie imaginaire de la composante perpendiculaire est maximum à 15 eV.

Il nous faut bien sûr déterminer une limite pour laquelle on peut considérer que l'approximation de fort couplage est valable. Ce critère dépend du détail du tenseur diélectrique auquel on s'intéresse, et en particulier de l'étendue des domaines de transition interbande et plasmon. La figure 6-27 présente le résultat de simulations pour des sphères anisotropes dans le modèle du continuum avec les constantes tabulées du graphite présentées sur la figure 6-2. Les simulations ont été effectuées pour différents rapports  $r/R$ , et on voit un changement de régime pour une valeur approximative de  $r/R \approx 0.6$ . Pour  $r/R$  compris entre 0.1 et 0.5, le spectre simulé varie peu en fonction de  $r/R$ . On distingue un épaulement à 11 eV et 2 modes à 15 et 17 eV déjà largement mentionnés dans le cas des nanotubes et oignons à parois épaisses. Pour  $r/R$  supérieur ou égal à 0,6, les simulations montrent la constance du mode à 15 eV et un déplacement de la résonance de haute énergie vers les basses énergies dans un premier temps puis un rebroussement vers les hautes énergies dans un deuxième temps tandis que le rapport d'intensité entre ces deux modes s'inverse. Les données expérimentales acquises pour  $r/R$  supérieur ou égal à 0,6 (figure 6-28) montrent un très bon accord avec ces simulations aussi bien en ce qui concerne la position en énergie des modes que leurs intensités respectives. Ces données ont été acquises sur des nanotubes aux caractéristiques suivantes:

- NT4: tube monofeuillet de faible diamètre (1.1 nm) en comparaison, NT1 est un tube monofeuillet de large diamètre (2.1 nm),
- NT5: tube bifeuillets de diamètre externe 2,6 nm ( $r/R = 0.73$ ),
- NT6: tube 4 feuillets de diamètre externe 5,4 nm ( $r/R = 0.65$ ),
- NT7: tube 15 feuillets de diamètre externe 20 nm ( $r/R = 0.5$ )

Nous reviendrons à la limite  $r/R$  tend vers 1 plus tard. Considérons dans un premier temps le régime  $r/R$  inférieur ou égal à 0.5. Comme nous l'avons déjà précisé, cette situation correspond au cas des tubes et oignons de carbone décrits à la section 6.2. Dans de tels échantillons, le couplage est très faible, et les polarisabilités, et par conséquent les spectres de pertes d'énergie sont essentiellement indépendants du rapport  $r/R$ . Il n'est pas possible de distinguer de modes radiaux ou tangentiels bien définis. Cependant, une

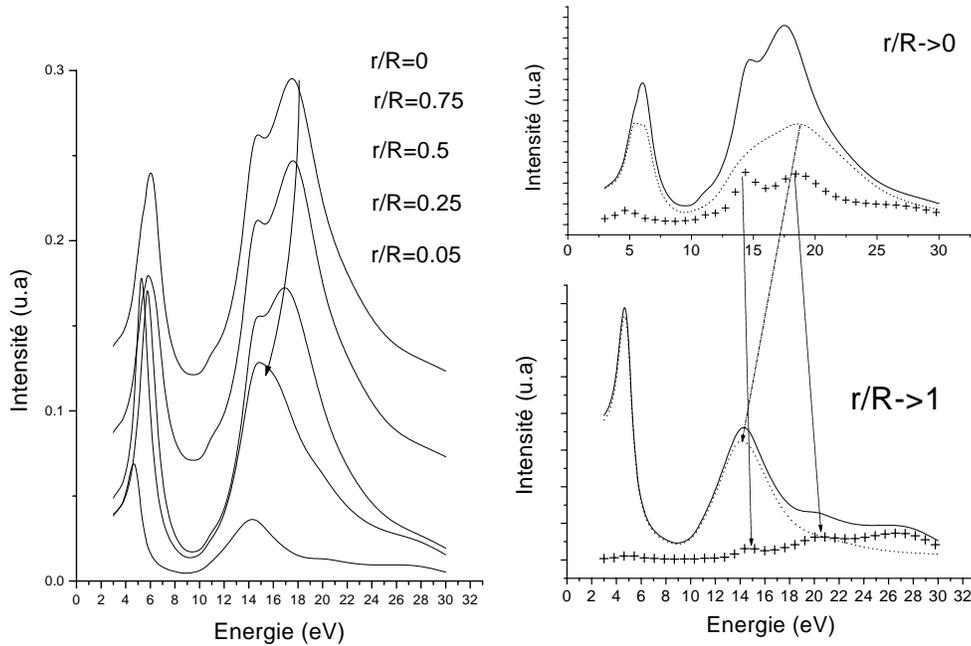


FIG. 6-27 – Dispersion théorique des modes de surface dans des nanotubes de carbone. Panneau gauche: Simulation de spectres de pertes d'énergies de sphères de rapports  $r/R$  variables. Panneau droit: Spectre de pertes d'énergies pour des oignons dans les limites faible (haut) et fort couplage. Les courbes en lignes pleines correspondent à des simulations à l'aide du tenseur diélectrique du graphite tabulé. Les courbes en pointillés correspondent au même tenseur diélectrique, mais avec  $\epsilon_{\perp} = 1$  (seule la composante  $\epsilon_{\parallel}$  contribue). Les courbes formées de croix sont des issues de simulations du cas inverse ( $\epsilon_{\perp} = 1$ ). Le croisement des modes associés à une anisotropie donnée entre les situations de fort et de faible couplages est mis en évidence.

différence subsiste dans le cas d'un couplage faible entre le carbone et le  $WS_2$ . Dans le cas du carbone, on peut toujours définir deux modes distincts. L'un se situe aux énergies 17-18 eV, l'autre à 13 eV. Au second, nous avons attribué une certaine anisotropie, alors que le premier revêtait un caractère mixte. Or, nous avons vu dans le cas du  $WS_2$ , qu'une telle attribution est impossible. Dans le cas de faible couplage, les excitations de surface sont grossièrement reliées aux résonances de

$$Im\left(\frac{1 + \sqrt{\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel}}}{1 - \sqrt{\epsilon_{\perp}\epsilon_{\parallel}}}\right) \quad (6.29)$$

Si les transitions interbandes d'une part, et les plasmons d'autre part, émergent aux mêmes énergies pour les deux composantes du tenseur diélectrique, il sera impossible de discerner l'origine des résonances de 6.29. C'est le cas du tenseur diélectrique du  $WS_2$ . En revanche, dans le cas du graphite, les excitations  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  sont séparées des excitations  $\sigma \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \sigma^*$ . Il y a bien sûr un effet de moyenne, ce qui explique que le mode de surface d'énergie 17 eV possède un caractère mixte parallèle/perpendiculaire, mais l'anisotropie du tenseur diélectrique se reflète encore dans la polarisabilité et donc dans les spectres de pertes d'énergie pour le graphite.

Enfin, le cas des tubes de nitrure de bore présentés à la section 6.2 permet de confirmer que le couplage dépend du rapport des rayons externe et interne, et non de l'épaisseur absolue des feuillets des tubes. En effet, les nanotubes de BN possédaient 3 à 4 feuillets. Pourtant, le couplage des surface n'est pas visible: les deux modes qui apparaissent dans le spectre des tubes de BN ont la même origine physique que ceux des tubes de carbone à parois épaisses. Ils ne s'agit pas du mode radial et tangentiel. Ceci peut se comprendre en considérant le rapport  $r/R$  de ces tubes qui possèdent une cavité interne faible (de l'ordre de 1,6 nm), soit  $r/R \approx 0,4$ . Les modes de surface ne se couplent pas, malgré la faible épaisseur absolue de la paroi.

Revenons à la limite  $r/R > 0.7$ . La décomposition des spectres simulés en contributions associées aux composantes du tenseur diélectrique  $\epsilon_{\perp}$  et  $\epsilon_{\parallel}$  montre que le déplacement du mode à haute énergie s'accompagne d'une inversion de la nature des modes. Plus précisément, pour  $r/R=0.9$ , le couplage électromagnétique est important et deux bandes d'énergie centrées respectivement sur 15 eV et 19 eV peuvent être définies. Le mode à 15 eV présente un caractère quasiment pur recevant la seule contribution de la composante  $\epsilon_{\perp}$  (à comparer avec la situation du régime de faible couplage impliquant à cette énergie  $\epsilon_{\parallel}$  de façon majoritaire) tandis que le mode à 19 eV est associé à la composante  $\epsilon_{\parallel}$  seule. Les échantillons NT1, NT2 et NT3 appartiennent à ce régime de couplage fort. Nous interprétons donc le mode (15 eV) comme étant le mode tangentiel et le mode B (19 eV) comme étant le mode radial. On note d'autre part un effet notable (observé

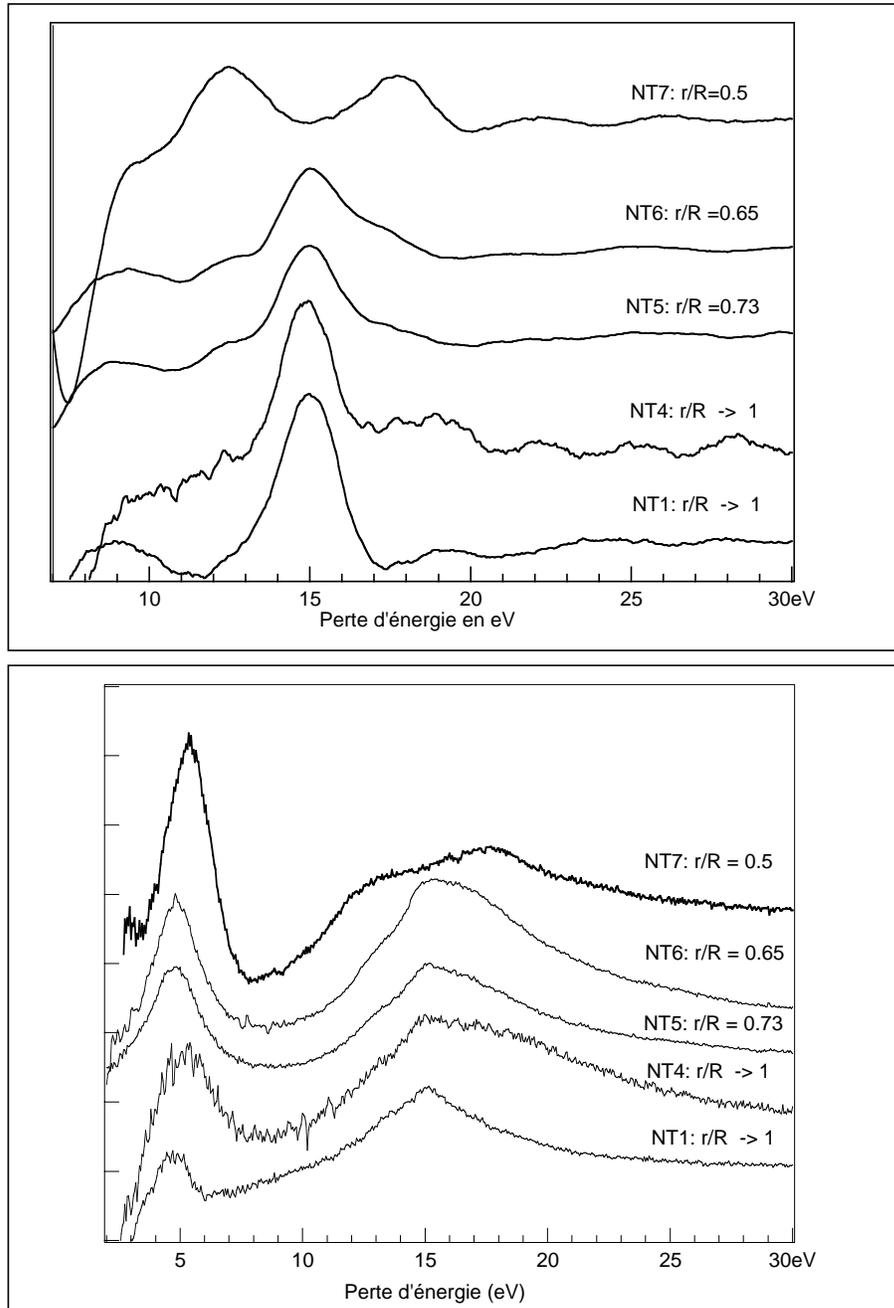


FIG. 6-28 – Mise en évidence expérimental du rôle de  $r/R$  dans le couplage des modes de surface dans des tubes de carbone. a) Spectres de pertes d'énergie pour des nanotubes de carbone de rapport  $r/R$  différents, acquis en incidence rasante. b) Mêmes spectres présentés en seconde dérivée.

expérimentalement et fidèlement reproduit dans les simulations) de diminution de l'intensité de la résonance à 19 eV ( $NT3 \rightarrow NT2 \rightarrow NT6$ ) puis sa disparition (NT1, NT4) lorsque  $r/R \rightarrow 0$ . Ceci peut se comprendre en remontant à la symétrie de ces deux modes, suivant [27]. Le mode de haute énergie est radial et le mode de basse énergie est tangentiel. Comme le montre la figure 5-7, les lignes de champs associées au mode radial sont perpendiculaire à l'épaisseur de la sphère. L'intensité du mode radial, c'est-à-dire l'intensité d'une réponse à un champ perpendiculaire à la couche, est donc d'autant plus forte que l'épaisseur est grande. En revanche, l'intensité du mode tangentiel ne dépend grossièrement que de la circonférence de la sphère. Le rapport entre l'intensité du mode radial et celle du mode tangentiel tend vers zéro quand  $r/R$  tend vers l'unité<sup>10</sup>.

#### 6.4.4 Conclusion

Le résultat marquant de cette dernière étude est l'adéquation du modèle diélectrique pour l'interprétation d'un objet de dimension nanométrique et composé d'une paroi monoatomique. Ainsi le spectre d'un nanotube de carbone monofeuillet s'interprète comme le cas limite lorsque  $r/R$  tend vers 1 du spectre d'excitation d'une particule anisotrope creuse. Notons au passage que la définition dans ce cas du rapport  $r/R$  devient difficile, ce paramètre semble cependant rester le paramètre pertinent dans la mesure où on distingue une évolution en accord avec les simulations entre un tube monofeuillet de faible diamètre (NT4) et un tube monofeuillet de large diamètre (NT1). Ce résultat peu intuitif est important puisqu'il signifie la pertinence de la définition de la notion de continuum diélectrique à l'échelle nanométrique. Cependant, il reste que l'interprétation de la nature des différents modes observés expérimentalement ne repose que sur un modèle macroscopique. L'étape suivante devra être consacrée à une description des mécanismes d'excitations d'un point de vue microscopique.

---

10. D'après la référence [27], l'intensité du mode radial est *toujours* inférieure à celle du mode tangentiel, ce qui est ne semble pas être le cas pour les présentes expériences.

# Chapitre 7

## Conclusions et perspectives

Nous nous sommes intéressés au cours du travail présenté dans le présent mémoire à la réponse électromagnétique de nanotubes, que ce soit à basse température et à basse énergie (mesure de transport sur des tubes monofeuillets ou des cordes) ou à température ambiante et à haute énergie (mesure de perte d'énergie électronique dans une géométrie de champ proche). Dans ces deux types d'expériences, ces nanoparticules étaient *isolées* et caractérisées structuralement. Ceci a permis une corrélation fine entre leur comportement et leur structure.

### 7.1 Transport

Au cours des expériences de transport, nous avons tout d'abord montré que des jonctions métal-nanotube-métal pouvaient être ohmiques jusqu'à des températures inférieures à 50 mK. Mieux, par effet de proximité, un supercourant peut s'écouler au travers d'un nanotube monofeuillet ou d'une corde de nanotubes monofeuillets lorsque les métaux sont supraconducteurs. Le courant critique des jonctions possédant un tube monofeuillet est grand par rapport aux prédictions théoriques. Ceci constitue entre autre une preuve de la possibilité d'observer un transport cohérent dans des nanotubes.

Cependant, il n'était pas évident *a priori* qu'un supercourant puisse s'établir dans un système où les interactions répulsives électrons-électrons sont supposées très fortes. Nous nous sommes alors demandés si de la supraconductivité intrinsèque était observable dans de tels systèmes. En effet, pour des cordes suffisamment longues placées entre deux contacts normaux, un état de basse résistance, sensible au champ magnétique, est observé. Nous interprétons une telle observation comme l'émergence de supraconductivité dans des systèmes de basse dimensionnalité.

Ces expériences amènent à se poser de nouvelles questions. Tout d'abord, le rôle de la

nature des contacts dans la supraconductivité induite reste à clarifier. La compréhension théorique des mécanismes à l'origine d'un courant critique élevé dans les tubes monofeuillets pourrait en être améliorée. La nature du nanotube est évidemment en question: si nous avons pu travailler avec des cordes dans des limites assez différentes, les nanotubes monofeuillets se trouvaient toujours dans une limite de jonction courte. De même, nous ne savons rien des mécanismes responsables de la supraconductivité dans les cordes. Si la supraconductivité est liée à un couplage électron-phonon, des expériences sur des jonctions modifiées ("alourdie" par ajout d'atomes, bloquée sur un substrat, etc.) permettraient d'apporter une réponse. Des mesures sur des nanotubes multifeuillets permettraient de savoir s'il peuvent devenir supraconducteurs. Dans ce cas, nous pourrions tester l'émergence de supraconductivité en fonction de paramètres structuraux, toujours plus aisés à déterminer pour les multifeuillets que pour les cordes. Bien sûr, des expériences sur des monofeuillets isolés entre deux électrodes normales à basse température seraient d'autant plus intéressantes qu'elles pourraient être comparée à des théories microscopiques de conducteurs unidimensionnels (qui, en général, ne font pas la part belle à la supraconductivité). Enfin, l'effet du dopage pourrait être étudié, soit par dopage chimique (éventuellement en utilisant des nanotubes remplis de fullérènes), soit par dopage électronique (à l'aide d'une grille).

Il existe également d'autres systèmes qui sont *a priori* unidimensionnels. Parmi eux, l'ADN est des plus intéressantes. Bien que le sujet soit controversé, l'ADN peut être conducteur. Nous avons d'ailleurs mis en évidence l'existence d'effet de proximité dans des brins d'ADN [134]. L'un des intérêts majeurs de ces systèmes est qu'ils sont relativement facilement modifiables. L'usage d'enzymes, couramment utilisés en biologie, permet en effet d'en modifier la structure de façon réversible, ce qui n'est pas le cas des nanotubes. Ceci permet théoriquement de construire des assemblages unidimensionnels (jonctions multiples, anneaux...) plus complexes que ceux réalisés avec des nanotubes.

## 7.2 Réponse électromagnétique haute énergie

A l'aide d'expériences de spectroscopie perte d'énergie dans une géométrie de champ proche, nous avons caractérisé la réponse électromagnétique de nanoparticules localement anisotropes. Nous avons tout d'abord montré que l'on pouvait en comprendre les grands traits avec une théorie de continuum diélectrique classique. L'importance de la réponse à des champs de moments cinétiques orbitaux a été notée. Nous avons mis en évidence le rôle du couplage électromagnétique entre les surfaces internes et externes de tubes multifeuillets. Celui-ci dépend essentiellement du rapport des rayons internes et externes  $r/R$ . Dans le cas où le couplage est important, deux modes ont été clairement détectés

dans les tubes de  $WS_2$ . Ces modes sont semblables aux modes tangentiels et radiaux des sphères isotropes.

Peut-on encore appliquer une telle analyse à des objets constitués d'un feuillet monoatomique tels que des monofeuillets de carbone? Nous avons montré que dans ce cas, où le  $r/R \rightarrow 1$ , la réponse électromagnétique d'un monofeuillet unique peut être décrite dans le modèle du continuum. Alors, un seul mode subsiste, le mode tangentiel.

Comme l'analyse précédente repose sur un modèle de continuum diélectrique, on ne peut pas remonter à la nature microscopique des excitations. Cependant, cette théorie repose sur une hypothèse forte dans le cas de particules sphériques: la réponse d'une nanoparticule ne dépend que d'un rapport  $r/R$ . Or, des nanotubes de rapport  $r/R$  égaux mais de rayons différents sont expérimentalement disponibles. De même, il est possible d'étudier des nanotubes à nombre de feuillets identique mais de rayons différents. De tels échantillons permettraient de mieux comprendre les limites du modèle du continuum, et éventuellement, pour les tubes de plus faible rayon, de mettre en évidence des effets de taille quantique.

D'autre part, il existe un moyen plus direct de sonder la nature microscopique des excitations de haute énergie dans un nanotube. On peut en effet étudier la dispersion des modes de plasmon de volume d'un nanotube unique dans un microscope électronique à l'aide d'expériences similaires à celle de la référence [113] présentée au chapitre 5. Ceci permettrait de comprendre l'influence de la géométrie unidimensionnelle sur les modes de plasmons de volume. Nous avons mené des expériences préliminaires en ce sens.

### 7.3 Expériences in situ?

Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué au sein de deux équipes différentes. Les échantillons étudiés au cours des expériences de transport ont été caractérisés à l'aide de microscopes électroniques en transmission. Les effets du faisceau électronique sur les tubes sont nombreux. Bien sûr, le faisceau peut abîmer les tubes, mais il peut également les faire vibrer. Nous possédons là un outils très efficace pour modifier les propriétés -entre autres de transport- d'un nanotube. Il est donc indispensable de pouvoir effectuer des mesures de transport *au sein* d'un microscope. Par exemple, il serait possible d'introduire du désordre de façon contrôlée dans un nanotube en l'irradiant tout en contrôlant l'évolution de sa résistance. On pourrait également, sur le même principe, créer dans un nanotube un défaut localisé qui permettrait de passer continûment d'un régime ohmique à un régime tunnel.

## Annexe A

# Théorie BCS et équations de Bogoliubov de Gennes

Cette annexe a pour but de présenter la supraconductivité dans le modèle BCS, ainsi que de donner une idée du phénomène de réflexion d'Andreev dans un modèle unidimensionnel simple. Elle reprend essentiellement les exposés de Tinkham [19] et de Lévy [135].

### A.0.1 Supraconductivité intrinsèque: la théorie BCS

En présence de phonons, l'interaction électron-électron peut être écrantée par la polarisation du réseau. Cette polarisation peut être telle que l'interaction électron-électron devient positive. On peut alors modéliser l'interaction effective comme une interaction attractive de contact entre électrons. La théorie microscopique standard pour décrire la supraconductivité est la théorie de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS). Dans le formalisme de la seconde quantification, l'hamiltonien décrivant les électrons d'un métal en présence d'interactions attractives de contact prend la forme suivante:

$$H - \mu N = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} - U \sum_{|k-k'|=q, (|\epsilon_k|, |\epsilon_{k'}| < \hbar\omega_D)} c_{k+q/2,\uparrow}^\dagger c_{-k+q/2,\downarrow}^\dagger c_{-k'+q/2,\downarrow} c_{k'+q/2,\uparrow} \quad (\text{A.1})$$

$\mu$  est le potentiel chimique,  $N$  l'opérateur nombre de particules. Les opérateurs  $c_{k,\sigma}^{(\dagger)}$  sont les opérateurs annihilation (création) d'un électron dans l'état de spin  $\sigma$  et de vecteur d'onde  $k$ . Le premier terme est le terme d'énergie cinétique;  $\epsilon_k$  sont les énergies des électrons comptées à partir du potentiel chimique. Le second décrit l'interaction écrantée. Elle ne concerne que les électrons se trouvant dans une tranche  $\hbar\omega_D$ , où  $\omega_D$  est la fréquence de Debye des phonons, autour de l'énergie de Fermi. On pose  $\Delta = -U \sum < c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow} >$ , où  $< \dots >$  dénote la moyenne sur le fondamental. Il s'agit de la fonction de

corrélation de paire, qui est nulle dans l'état normal (dans ce modèle, lorsque l'interaction attractive  $U$  est nulle). C'est un nombre complexe, qui représente le paramètre d'ordre de la transition.

Ce modèle est soluble en faisant une approximation de champ moyen sur le terme de couplage:

$$H - \mu N = \sum_{k,\sigma} \epsilon_k c_{k,\sigma}^\dagger c_{k,\sigma} + U \sum_k (c_{k,\uparrow}^\dagger c_{-k,\downarrow}^\dagger \Delta + c_{-k,\downarrow} c_{k,\uparrow} \Delta^*) - \frac{\Delta^* \Delta}{U} \quad (\text{A.2})$$

$\Delta$  doit être déterminé de façon autocohérente. On remarque qu'alors l'interaction ne couple que des électrons (ou des trous) de spins et de moments opposés. On peut alors diagonaliser par blocs cet hamiltonien: l'approximation de champ moyen a réduit la résolution d'un problème à  $N$  particules à celle d'un système à deux niveaux! Une représentation qui va s'avérer utile par la suite est celle qui consiste à représenter cet hamiltonien sous la forme matricielle suivante:

$$H - \mu N = \text{cste}(\Delta) + \sum_k X_k^\dagger \tilde{H}_k X_k \quad (\text{A.3})$$

avec les opérateurs vectoriels et matriciels suivants:

$$X_k = \begin{pmatrix} c_{k,\uparrow} \\ c_{-k,\downarrow}^\dagger \end{pmatrix} \quad (\text{A.4})$$

$$\tilde{H} = \begin{pmatrix} \epsilon_k & \Delta \\ \Delta^* & -\epsilon_k \end{pmatrix} \quad (\text{A.5})$$

La première composante de  $X_k$  détruit un électron (créé un trou) dans l'état  $(k, \uparrow)$  tandis que la seconde crée un électron (détruit un trou) dans l'état  $(-k, \downarrow)$ . Les états propres de A.3 seront donc un mélange de ces deux types d'états. Les quasiparticules associées seront donc un mélange d'électrons et de trous. Plus précisément, les états propres sont donnés par:

$$\begin{aligned} a_{k,+} &= u_k c_{k,\uparrow} - v_k c_{-k,\downarrow}^\dagger \\ a_{-k,-} &= v_k^* c_{-k,\uparrow} + u_k^* c_{-k,\downarrow}^\dagger \end{aligned}$$

associés aux énergies propres  $\pm E_k$ , avec

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + |\Delta|^2}$$

et la condition de normalisation  $|u_k|^2 + |v_k|^2 = 1$ .

Le spectre des excitations présente un gap (égal à  $2\Delta$ ). Quelques remarques:

- Si  $\Delta = 0$  l'équation A.3 se ramène à l'équation de Schrödinger pour un électron

(première composante) et un trou (deuxième composante) dont les phases sont *a priori* indépendantes.

- Si  $\Delta \neq 0$ , l'équation A.3 est une équation de Schrödinger pour un spineur à deux composantes.
- $u_k$  et  $v_k$  donnent le poids relatif de la composante "électron" et "trou" des nouveaux états. Ces quantités sont complexes, et la différence de leur phase est égale à l'opposé de la phase du paramètre d'ordre ( $\Delta u_k/v_k$  est réel). Ceci est vrai quelle que soit l'énergie  $k$ .
- $u_k$  et  $v_k$  se déduisent de manière auto-cohérente de  $\Delta$ . Lorsque  $E_k > 0$  ( $E_k < 0$ ) et  $\epsilon_k \gg |\Delta|$ ,  $v_k \rightarrow 0$  ( $u_k \rightarrow 0$ ): à haute énergie, on retrouve une description en terme d'électrons (de trous).

Nous n'avons pour l'instant décrit que les états excités de l'hamiltonien A.5. La théorie BCS nous donne accès au fondamental (d'énergie plus faible que le fondamental "mer de Fermi" à température et champ nuls). Le fondamental s'écrit:

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod (u_k + v_k c_{k\uparrow}^\dagger c_{-k\downarrow}^\dagger) |0\rangle \quad (\text{A.6})$$

où  $|0\rangle$  est la mer de Fermi. Cette équation nous donne une seconde interprétation des coefficients  $u_k$  et  $v_k$ : ce sont respectivement les amplitudes de probabilité que l'état d'énergie  $\epsilon_k$  soit vide ou doublement occupé. Comme nous l'avons noté, la phase relative de ces deux coefficients est fixe et égale à celle de  $\Delta$ : toutes les paires possèdent la même phase (et forment donc un condensat).

La théorie BCS nous permet de calculer un certain nombre de quantités:

- La différence d'énergie entre l'état fondamental BCS et "mer de Fermi" nous permet de fixer le champ critique thermodynamique  $H_c = (n(E_F)/2\mu_0)\Delta$
- Le gap est relié à la densité d'état (dans l'état normal) au niveau de Fermi par  $\Delta \approx 2\hbar\omega_D e^{-1/n(E_F)U}$  dans le cas de couplage faible. Ceci montre que l'on peut augmenter fortement la valeur du gap en augmentant même faiblement la valeur du couplage électron-phonon, ou la densité d'état au niveau de Fermi.
- Le gap est relié à la température de transition (à champ nul) par  $\Delta = 1,76k_B T_C$ .
- le calcul de la fonction de corrélation position-position permet de déduire la longueur de cohérence supraconductrice à température nulle:  $\xi = \frac{\hbar v_f}{\pi\Delta}$  dans le cas d'un supraconducteur balistique.

- Dans le cas d'un conducteur diffusif, la théorie BCS reste valide, à condition de remplacer les états  $k$  et  $-k$  du système "propre" par des couples d'états propres  $j, -j$  du système, conjugués par renversement du temps. Dans ce cas  $\xi = \sqrt{\hbar D/\pi\Delta}$ .

### A.0.2 Effet de proximité

Pour comprendre ce qui se passe lorsque l'on place un fil entre deux contacts supraconducteurs, commençons par considérer une interface normale/supraconducteur. Un électron d'énergie inférieure au gap du supra ne peut *a priori* pas y pénétrer. Cependant, il est envisageable de créer une paire de Cooper à l'intérieur du supraconducteur (qui passera alors dans un état fondamental à  $2(N+1)$  électrons). Pour garantir la conservation de la charge et de l'énergie, l'électron sera alors réfléchi en trou. L'électron incident et le trou réfléchi possèdent une phase bien déterminée, reliée à celle de la paire de Cooper formée. Ce phénomène est appelé réflexion d'Andreev, et la paire électron-trou, paire d'Andreev. En fait, l'amplitude de paire est non nulle même dans le métal normal. En plaçant entre deux supraconducteurs un métal normal, on peut alors penser qu'un supercourant puisse s'écouler le long de la jonction.

### Réflexion d'Andreev et équations de Bogoliubov-de Gennes

Pour traiter de la réflexion d'Andreev nous avons besoin d'une théorie à la fois microscopique (pour pouvoir comprendre le phénomène en termes d'excitations élémentaires) mais prenant en compte les variations spatiales du paramètre d'ordre supraconducteur. Pour cela, Bogoliubov et de Gennes (BdG) ont adapté la théorie BCS pour des paramètres d'ordre variant dans l'espace. Par analogie à la théorie BCS, on définit:  $\Delta(r) = U(r) \langle \psi_{\uparrow}(r)\psi_{\downarrow}(r) \rangle$ .

$U(r)$  étant le potentiel d'interaction (attractif) électron/électron au point  $r$ , et  $\psi_{\sigma}(r)$  l'opérateur champ d'annihilation d'un électron placé en  $r$  et de spin  $\sigma$ .  $U(r)$  tient compte à la fois du désordre et des interactions électrons/électrons et est à présent déterminé de façon auto-cohérente. L'hamiltonien effectif équivalant à l'hamiltonien BCS est alors :

$$H - \mu N = cste(\Delta(r)) + \int d^3r X^{\dagger}(r)H(r)X(r) \quad (\text{A.7})$$

avec

$$X(r) = \begin{pmatrix} \psi_{\uparrow}(r) \\ \psi_{\downarrow}^{\dagger}(r) \end{pmatrix} \quad (\text{A.8})$$

$$\tilde{H}(r) = \begin{pmatrix} H_e(r) & \Delta(r) \\ \Delta^*(r) & -H_e^*(r) \end{pmatrix}$$

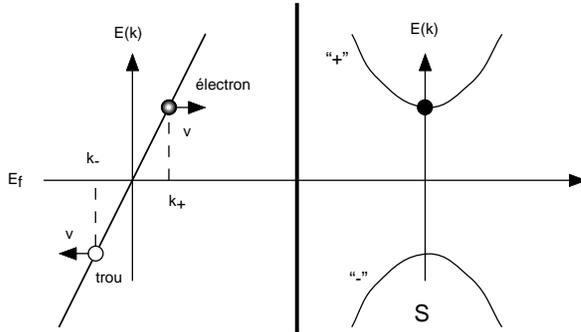


FIG. A-1 – La réflexion d'Andreev. Les spectres locaux de quasiparticules sont représentés dans les parties normale (gauche) et supraconductrice (droite). Un électron arrivant de la partie gauche (métal normal) est réfléchi en trou. Dans la partie supraconductrice, la solution est évanescence.

Cette équation est formellement la même que l'équation A.5,  $H_e(r)$  étant l'hamiltonien d'un électron, d'état propre  $\varphi_n(r)$  associé à l'énergie  $\epsilon_n$ . La différence avec la formule A.5 est que cet hamiltonien possède maintenant un terme d'énergie potentielle ( $U(r)$ ) qui doit être déterminé de façon autocohérente. Ces réserves étant formulées, le problème se résout formellement de la même façon, conduisant à la définition des énergies propres  $E_n$  et des états propres:

$$\chi_n^+(r) = \begin{pmatrix} u_n(r) \\ -v_n(r) \end{pmatrix}, \quad \chi_n^-(r) = \begin{pmatrix} v_n^*(r) \\ u_n^*(r) \end{pmatrix} \quad (\text{A.9})$$

On s'attend, comme dans le cas BCS, que lorsque  $\Delta(r)$  s'annule, nous retrouvons le cas du métal sans ordre supraconducteur.

Nous possédons donc une théorie permettant de rendre compte à la fois de l'état supraconducteur et de l'état normal. Connaissant la forme de  $H_e(r)$  et les conditions aux limites, nous allons pouvoir traiter le cas d'une interface normal/supraconducteur et supraconducteur/normal/supraconducteur.

**interface normal-supraconducteur** Supposons que nous ayons affaire à une interface unidimensionnelle et sans désordre entre un métal normal (partie  $<$ ) semi-infini, et un supraconducteur (partie  $>$ ) également semi-infini. Tous deux sont, pour simplifier, balistiques. Nous désirons connaître ce qui arrive à un électron d'énergie  $\epsilon \ll \Delta \ll \epsilon_f$  lorsqu'il se dirige de la partie normale vers la partie supraconductrice. Nous considérons  $\Delta(r) = \Delta$  dans la partie supra, et  $\Delta = 0$  dans la partie normale. Nous considérons également que  $H_e(r) = H_0 = \frac{p^2}{2m}$ .

Les solutions dans la partie normale seront donc une onde plane incidente et réfléchi pour chaque composante de A.8, c'est-à-dire un électron incident (d'amplitude  $A$ ) et réfléchi ( $B$ ), ainsi qu'un trou incident ( $C$ ) et réfléchi ( $D$ ):

$$\psi_{<}(x) = (A \exp[ik_+x] + B \exp[-ik_+x]) \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + (C \exp[ik_+x] + D \exp[-ik_+x]) \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \quad (\text{A.10})$$

en injectant  $\psi_{<}(x)$  dans l'équation A.7 avec  $\Delta(r) = 0$ , on déduit:

$$\frac{\hbar^2 k_+^2}{2m} = \mu + \epsilon \quad (\text{A.11})$$

$$\frac{\hbar^2 k_-^2}{2m} = \mu - \epsilon \quad (\text{A.12})$$

Dans la partie supraconductrice, il ne peut exister d'états d'énergie inférieure au gap. Les solutions sont donc évanescents

$$\psi_{>}(x) = (E \exp[i\lambda_+x]) \begin{pmatrix} 1 \\ \gamma \end{pmatrix} + (F \exp[i\lambda_-x]) \begin{pmatrix} 1 \\ \gamma^* \end{pmatrix} \quad (\text{A.13})$$

avec pour relation de dispersion:

$$\frac{\hbar^2 \lambda_{\pm}^2}{2m} = \mu \pm i \frac{\sqrt{\Delta^2 - \epsilon^2}}{\hbar} \quad (\text{A.14})$$

et

$$\gamma = \frac{\Delta}{\epsilon + i\sqrt{\Delta^2 - \epsilon^2}} \quad (\text{A.15})$$

Nous pouvons également linéariser les relations de dispersion près du niveau de Fermi tant que  $\epsilon \ll \mu$ :

$$k_{\pm} = k_f \pm \frac{\epsilon}{\hbar v_f} \quad (\text{A.16})$$

$$\lambda_{\pm} = k_f \pm i \frac{\sqrt{\Delta^2 - \epsilon^2}}{\hbar v_f} \quad (\text{A.17})$$

En appliquant les équations de continuité sur la fonction d'onde et la conservation du flux à l'interface, nous obtenons

$$B \approx F, \quad A \approx E, \quad D \approx \gamma^* F, \quad C \approx \gamma E \quad (\text{A.18})$$

Nous pouvons maintenant répondre à la question: que se passe-t-il lorsque nous envoyons un électron du normal au supraconducteur? Dans ce cas,  $A = 1$  et  $D = 0$ . Un électron est réfléchi, d'énergie  $-\epsilon$  et de vecteur d'onde  $k_-$  dans la partie normale. Dans la partie supraconductrice,  $E = A = 1$  et  $F = D = 0$ . Dans le cas de désordre interfacial, les conclusions sont sensiblement les mêmes, mais l'électron possède une certaine probabilité d'être réfléchi sous forme d'électron plutôt que sous forme de trou.

Notons également que  $C = E\gamma$ : le trou porte une information sur la phase du supraconducteur, et la phase relative de l'électron et du trou sont donc fixées, même en l'absence de potentiel de paire. Cependant, à la différence de la paire d'électrons dans la partie supraconductrice, les énergies de l'électron et du trou sont décalées de  $2\epsilon$  dans la partie normale. Par conséquent, l'information sur la phase est préservée sur un temps  $t \approx \hbar/2\epsilon$ . La distance sur laquelle cette information sera perdue est par conséquent:  $L_\epsilon = \frac{\hbar v_f}{2\epsilon}$  dans le cas balistique et  $L_\epsilon = \sqrt{\frac{\hbar D}{2\epsilon}}$  dans le cas diffusif. Les fluctuations thermiques induisent une perte de cohérence sur une longueur  $L_T = \frac{\hbar v_f}{k_B T}$  dans le cas balistique et  $L_T = \sqrt{\frac{\hbar D}{k_B T}}$  dans le cas diffusif. Notons que cette longueur peut être très supérieure à la longueur de cohérence supraconductrice ( $\Delta > k_B T$  implique  $\xi < L_T$ ). De plus, les impuretés magnétiques, les interactions électron-phonon et les interactions électrons-électrons peuvent déphaser l'électron et le trou, i.e la cohérence ne sera pas maintenue au dessus de  $L_\phi$ . La fonction de corrélation de paire va alors s'étendre sur une longueur de l'ordre de  $L_T$ .

**jonction S-N-S** Lorsque l'on considère maintenant une jonction S-N-S, pourvu que la partie normale soit inférieure à la longueur thermique, il paraît possible d'observer un supercourant, la fonction de corrélation de paire s'étendant alors sur l'ensemble de la jonction. En fait, on peut résoudre les équations de BdG dans ce cas-ci, en faisant les mêmes approximations que dans la partie précédente, mais en imposant maintenant comme conditions aux limites pour la partie normale la présence de deux supraconducteurs *de phases supraconductrices différentes*. Dans ce cas, nous aurons affaire à des états liés (les solutions des équations BdG sont des ondes stationnaires pour le spineur dans la partie normale) au sein de la partie normale, appelés états liés d'Andreev. Deux types d'états liés apparaissent suivant le signe de leur vecteur d'onde. L'énergie de ces états est donnée par:

$$\epsilon_n^\pm = \frac{\hbar v_x}{4d} [2(n\pi) \mp \chi] \quad (\text{A.19})$$

avec  $2d$  la largeur de la partie normale et  $\chi$  la différence de phase entre les deux parties supraconductrices. Cette formule n'est valable que pour les énergies telles que  $\epsilon_n < \Delta$ . Pour les énergies supérieures au gap, il n'y a plus de réflexion d'Andreev. Chaque état

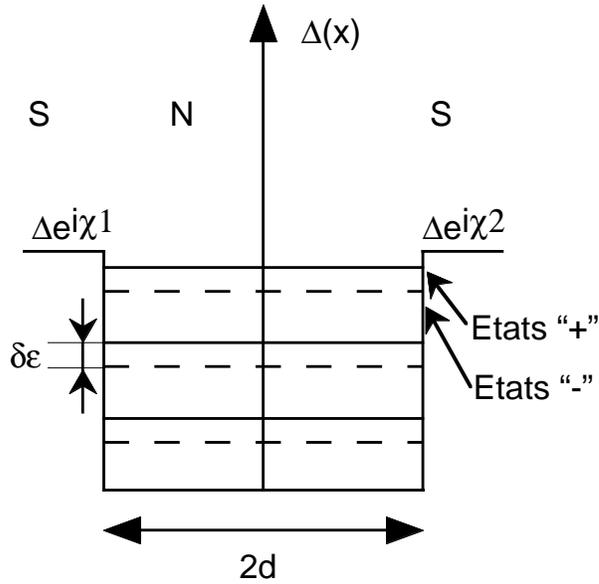


FIG. A-2 – Niveaux d'énergies des états liés d'Andreev. Jonction s-n-s de longueur  $2d$  entre deux supraconducteurs dont les phases sont  $\chi_1$  et  $\chi_2$ . Les familles d'états "+" et "-" forment deux échelles de niveaux d'Andreev séparées par  $\delta\epsilon$ . D'après [135].

porte un courant  $j_n^{pm} = -\partial_\chi \epsilon_n^\pm(\chi)$ . Un courant Josephson traversera la jonction tant que  $\chi$  n'est pas un multiple entier de  $\pi$  (auquel cas les contributions des différents niveaux s'annulent). En fait, le courant est une fonction périodique de la phase (puisque les énergies des états (+) et (-) se recouvrent exactement pour tous les multiples de  $\pi$ ).

A température non nulle, le courant peut se mettre sous la forme  $I = I_C(T)\sin(\chi)$ .

## Annexe B

# Modélisation du spectre de pertes d'énergie électronique d'un tube creux anisotrope

### B.1 Présentation

Je présente ici le calcul analytique de la fonction de pertes d'énergie dans le modèle du continuum diélectrique classique, pour un cylindre creux anisotrope et dans une géométrie où la sonde ne rencontre pas le cylindre.

Le calcul de la perte d'énergie électronique pour un tube isotrope plein dans une géométrie où la sonde est perpendiculaire à l'axe du tube a été effectué par Bertsch et coll. [122]. La généralisation à un tube creux est également effectuée. Cependant, ce calcul ne permet pas de mettre en évidence une décomposition sonde/fonction de réponse diélectrique. En particulier, il est très compliqué de passer à des tubes localement anisotropes (ce que d'ailleurs ne font pas Bertsch et coll.). Or, nous avons montré dans ce mémoire l'importance de l'anisotropie dans la réponse diélectrique d'une nanoparticule. C'est pourquoi nous avons effectué le calcul complet dans le cas d'un tube creux anisotrope, en nous inspirant plutôt des techniques standards, utilisées par exemple pour des sphères [26, 118] localement anisotropes [28, 29, 120]. Comme présenté au chapitre 6, dans ce type d'approche, nous exprimons la fonction de perte sous la forme d'un produit d'une fonction décrivant la sonde par une fonction de réponse diélectrique. Une telle approche facilite grandement l'interprétation des simulations d'une part, et permet une généralisation à des structures plus complexes (tubes concentriques emboîtés formés de matériaux différents) d'autre part.

Le calcul ci-après est purement analytique, et a pour vocation de fournir une base

de travail pour des développements ultérieurs. Nous présentons d'abord la géométrie de l'expérience, puis le calcul de la fonction de réponse diélectrique (polarisabilité par unité de longueur). Nous estimons enfin la fonction de pertes.

## B.2 Potentiels

La figure B-1 présente la géométrie du problème. Un électron suit une trajectoire rectiligne uniforme parallèle à l'axe  $y$  à l'extérieur d'un cylindre creux, de rayons extérieurs et intérieurs  $R$  et  $r$ .

Pour exprimer les potentiels et champs, nous utiliserons un repère cylindrique centré sur le tube.

Pour trouver les potentiels dans les trois régions (extérieure (3), paroi (2) et cavité du cylindre (1)), résolvons l'équation de Poisson dans ces trois cas.

### B.2.1 Régions (1) et (3)

Dans ces régions vide de matière, la constante diélectrique est égale à l'unité pour toutes les énergies. Dans une géométrie cylindrique, la solution générale de  $\Delta V = 0$  est:

$$V(\rho, \phi, z) = \frac{q}{2\pi^2\epsilon_0} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dk V_{m,k} = \frac{q}{2\pi^2\epsilon_0} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dk R_{m,k}(\rho) e^{ikz} e^{im\phi} \quad (\text{B.1})$$

avec

$$R_{m,k}(\rho) = F I_m(k\rho) + G K_m(k\rho) \quad (\text{B.2})$$

On en déduit pour la région (1):

$$R_1 = F_1 I_m(k\rho) \quad (\text{B.3})$$

car  $K_m$  diverge en zéro.

et pour la région (3):

$$R_3 = (F_3 I_m(k\rho) + G_3 K_m(k\rho)) \quad (\text{B.4})$$

### B.2.2 Régions (2)

L'équation de Poisson s'écrit dans la région (2)

$$\vec{\nabla}_{\vec{e}} \vec{\nabla} V = 0 \quad (\text{B.5})$$

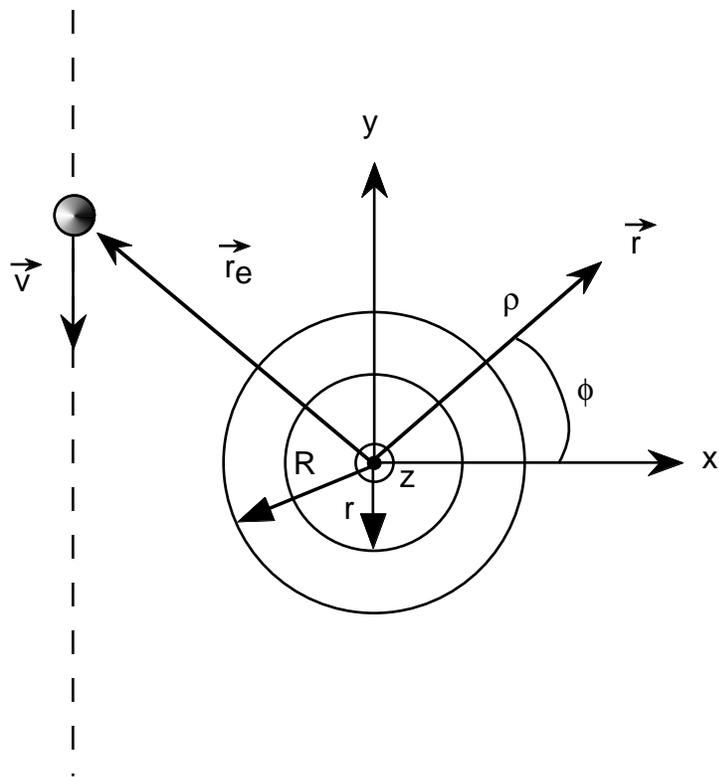


FIG. B-1 – Géométrie d'une expérience de spectroscopie de pertes d'énergies pour un tube creux anisotrope

avec:

$$\epsilon = \begin{pmatrix} \epsilon_{\parallel} & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon_{\perp} \end{pmatrix} \quad (\text{B.6})$$

où le tenseur est exprimée dans la base  $(\rho, \phi, z)$ . L'équation de Poisson se met donc sous la forme:

$$\partial_{\rho}^2 V_2 + \frac{1}{\rho} \partial_{\rho} V_2 + \frac{1}{\lambda} \left( \frac{1}{\rho^2} \partial_{\phi}^2 V_2 + \partial_z^2 V_2 \right) = 0 \quad (\text{B.7})$$

avec

$$\lambda = \frac{\epsilon_{\parallel}}{\epsilon_{\perp}} \quad (\text{B.8})$$

Les solutions se factorisent comme pour les deux cas précédents. La dépendance en les variables  $\phi$  et  $z$  reste inchangée. En revanche, la dépendance en la variable  $\rho$  est modifiée:

$$V_2 = \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dk (F_2 I_{\nu}(x) + G_2 K_{\nu}(x)) e^{i(m\phi + kz)} \quad (\text{B.9})$$

avec  $\nu = m/\sqrt{\lambda}$  et  $x = \rho k/\sqrt{\lambda}$ .

### B.3 Fonction de réponse diélectrique

Pour calculer la fonction de réponse diélectrique, nous allons calculer les coefficients  $(F_i, G_i)$  en appliquant les conditions aux limites pour l'interface (1/2) ( $\rho = r$ ) et (2/3) ( $\rho = R$ ):

$$(\vec{D}_2 - \vec{D}_1) \cdot \vec{n}_{21} = \sigma = 0 \quad (\text{B.10})$$

$$(\vec{E}_2 - \vec{E}_1) \times \vec{n}_{21} = 0 \quad (\text{B.11})$$

d'où:

$$\epsilon_{\parallel} E_{2\rho} - E_{1\rho} = 0 \quad (\text{B.12})$$

$$\epsilon_{\parallel} E_{2\phi} - E_{1\phi} = 0 \quad (\text{B.13})$$

et des relations similaires pour les régions (2/3).

On obtient alors 4 équations linéairement indépendantes pour 5 inconnues  $(F_1, F_2, F_3, G_2, G_3)$ . Comme la décomposition du potentiel de l'électron sonde nous le montrera plus loin, le potentiel exciteur est  $F_3$  le potentiel induit  $G_3$ . La Fonction de réponse diélectrique s'écrit donc:

$$\alpha_m(k) = \frac{G_3}{F_3} \quad (\text{B.14})$$

Pour en donner l'expression, nous allons poser les définitions suivantes:

$$\xi = rk/\sqrt{\lambda}, W = Rk/\sqrt{\lambda}, x = rk, X = Rk, \nu = m/\sqrt{\lambda}$$

$$\Delta K_m = -\frac{1}{2}(K_{m-1} + K_{m+1}) \quad (\text{B.15})$$

$$\Delta I_m = \frac{1}{2}(I_{m-1} + I_{m+1}) \quad (\text{B.16})$$

On pose alors:

$$\alpha_m(k) = \frac{A + B}{C + D} \quad (\text{B.17})$$

$$A = (A_1 + A_2)\Delta I_m(x)$$

$$A_1 = \lambda\Delta I_m(X) [I_\nu(W)K_{-\nu}(\xi) - I_\nu(\xi)K_{-\nu}(W)] \quad (\text{B.18})$$

$$A_2 = \epsilon_{\parallel}\sqrt{\lambda}I_m(X) [I_\nu(\xi)\Delta K_{-\nu}(W) - \Delta I_\nu(W)K_{-\nu}(\xi)] \quad (\text{B.19})$$

$$B = (B_1 + B_2)\epsilon_{\parallel}I_m(x)$$

$$B_1 = \sqrt{\lambda}\Delta I_m(X) [\Delta I_\nu(\xi)K_{-\nu}(W) - I_\nu(W)\Delta K_{-\nu}(\xi)] \quad (\text{B.20})$$

$$B_2 = \epsilon_{\parallel}I_m(X) [\Delta I_\nu(W)\Delta K_{-\nu}(\xi) - \Delta I_\nu(\xi)\Delta K_{-\nu}(W)] \quad (\text{B.21})$$

$$C = (C_1 + C_2)$$

$$C_1 = \lambda\Delta I_m(x)\Delta K_m(X) [I_\nu(W)K_{-\nu}(\xi) - I_\nu(\xi)K_{-\nu}(W)] \quad (\text{B.22})$$

$$C_2 = \epsilon_{\parallel}^2 I_m(x)K_m(X) [\Delta I_\nu(W)\Delta K_{-\nu}(\xi) - \Delta I_\nu(\xi)\Delta K_{-\nu}(W)] \quad (\text{B.23})$$

$$D = \sqrt{\lambda}\epsilon_{\parallel}(D_1 + D_2)$$

$$D_1 = I_m(x)\Delta K_m(X) [\Delta I_\nu(\xi)K_{-\nu}(W) - I_\nu(W)\Delta K_{-\nu}(\xi)] \quad (\text{B.24})$$

$$D_2 = \Delta I_m(x)K_m(X) [I_\nu(\xi)\Delta K_{-\nu}(W) - \Delta I_\nu(W)K_{-\nu}(\xi)] \quad (\text{B.25})$$

## B.4 Pertes d'énergies

Pour calculer la perte d'énergie, nous allons d'abord décomposer le potentiel créé par un électron placé en  $r'$  dans la base du cylindre. Comme  $r'$  dépend du temps, nous calculerons alors la transformée de Fourier potentiel exciteur (dû à l'électron sonde) en tout point de l'espace. Nous en déduirons alors le potentiel induit en tout point de

l'espace. Enfin, l'évaluation de celui-ci en chaque point de la trajectoire permettra de calculer la perte d'énergie suivant la formule:

$$W(b) = -qv \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}_{ind}(\vec{r} = \vec{r}'(t), t) \cdot \vec{u}_y dt = \int_{-\infty}^{\infty} d\hbar \omega \hbar \omega P(\omega, b) \quad (\text{B.26})$$

### B.4.1 Potentiel créé par une charge se déplaçant le long d'une trajectoire rectiligne uniforme dans une base de coordonnées cylindrique

Soit un électron se déplaçant le long d'une trajectoire rectiligne uniforme à la vitesse  $\vec{v}$  suivant l'axe  $y$  (voir figure B-1). A chaque instant (approximation quasi statique), le potentiel  $V(\vec{r}, \vec{r}')$  créé par l'électron en  $\vec{r}'(t)$  au point  $r$  se décompose en coordonnées cylindrique comme:

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{q}{2\pi^2 \epsilon_0} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} e^{im(\phi-\phi')} \cos[k(z-z')] I_m(kr) K_m(kr') dk \quad (\text{B.27})$$

La charge  $q$  suit la trajectoire:

$$\vec{r}'(t) = (r'(t) = \sqrt{b^2 + v^2 t^2}, \phi'(t) = \arctan(vt/b), z'(t) = 0) \quad (\text{B.28})$$

On peut donc réécrire le potentiel en fonction de ses composantes de Fourier:

$$V(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{q}{2\pi^2 \epsilon_0} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dk e^{im\phi} \cos[k(z)] I_m(kr) \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega C_{m,k} e^{-i\omega t} \quad (\text{B.29})$$

avec:

$$C_{m,k}(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} dt K_m(kr'(t)) e^{-im\phi'(t)} e^{i\omega t} \quad (\text{B.30})$$

C'est cette dernière expression qui est analytiquement la plus difficile à évaluer. Cependant, ceci est fait dans [122]. On trouve:

$$C_{m,k}(\omega) = \frac{\pi}{v} \frac{e^{-b\sqrt{k^2 + (\frac{\omega}{v})^2}}}{\sqrt{k^2 + (\frac{\omega}{v})^2}} \left( \frac{\sqrt{k^2 + (\frac{\omega}{v})^2} + \frac{\omega}{v}}{k} \right)^m \quad (\text{B.31})$$

### B.4.2 Potentiel excitateur et potentiel induit

On peut maintenant calculer le potentiel induit. En effet, le potentiel total (excitateur+induit) se met sous la forme :

$$V(\vec{r}, t) = \frac{q}{2\pi^2\epsilon_0} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dk \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega [C_{m,k}(\omega)I_{m,k} + B_{m,k}(\omega)K_m(kr)] e^{i(m\phi+kz)} e^{-i\omega t} \quad (\text{B.32})$$

avec  $C_{m,k}(\omega) = F_3$  et  $B_{m,k}(\omega) = G_3$ , où  $F_3$  et  $G_3$  sont les coefficients définis en B.4.

Nous obtenons donc la forme du potentiel induit en utilisant la fonction de réponse diélectrique:

$$B_{m,k}(\omega) = \alpha_{m,k}(\omega)C_{m,k}(\omega) \quad (\text{B.33})$$

Nous pouvons passer au calcul de la perte proprement dit.

### B.4.3 Pertes d'énergies électronique

Pour évaluer la perte d'énergie:

$$W(b) = -qv \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}_{ind}(\vec{r} = \vec{r}'(t), t) \cdot \vec{u}_y dt \quad (\text{B.34})$$

nous avons besoin de connaître la composante suivant la trajectoire de l'électron du gradient du potentiel induit, qui va se réduire à la dérivée suivant  $y$ .

$$W(b) = -qv \int_{-\infty}^{\infty} \vec{E}_{ind}(\vec{r} = \vec{r}'(t), t) \cdot \vec{u}_y dt = qv \int_{-\infty}^{\infty} \vec{\nabla}_{\vec{r}=\vec{r}'(t)} V_{ind}(\vec{r}, t) \cdot \vec{u}_y dt \quad (\text{B.35})$$

$$W(b) = \frac{q^2 v}{2\pi^2 \epsilon_0} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dk \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \int_{-\infty}^{+\infty} dt \partial_{y=y(t)} [\alpha_{m,k}(\omega) C_{m,k}(\omega) K_m(kr(t)) e^{im\phi(t)} e^{-i\omega t}] \quad (\text{B.36})$$

Pour calculer la dérivée partielle par rapport à  $y$ , notons qu'il est équivalent d'effectuer la dérivation par rapport au temps ( $\partial_y = \frac{1}{v} \partial_t$  est valide tant que l'on ne procède pas à l'intégration sur le temps).

$$W(b) = \frac{q^2 v}{2\pi^2 \epsilon_0} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dk \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \alpha_{m,k}(\omega) C_{m,k}(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{1}{v} \partial_t [K_m(kr(t))] e^{im\phi(t)} e^{-i\omega t} \quad (\text{B.37})$$

$$W(b) = \frac{q^2 v}{2\pi^2 \epsilon_0} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dk \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \alpha_{m,k}(\omega) C_{m,k}(\omega) \int_{-\infty}^{+\infty} dt \frac{i\omega}{v} [K_m(kr(t)) e^{im\phi(t)}] e^{-i\omega t} \quad (\text{B.38})$$

où l'on a utilisé une intégration par partie et le fait que  $\lim_{t \rightarrow \pm\infty} (K_m(kr(t))e^{im\phi(t)}) = \lim_{t \rightarrow \pm\infty} (K_m(k\sqrt{b^2 + v^2 t^2} e^{im \arctan(vt/b)}) = 0$

On s'aperçoit que la dernière intégrale a déjà été calculée: il s'agit du complexe conjugué du coefficient  $C_{m,k}(\omega)$ , qui est une quantité réelle.

On déduit donc:

$$W(b) = \frac{q^2 v}{2\pi^2 \epsilon_0} \sum_{m=-\infty}^{+\infty} \int_0^{+\infty} dk \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega \alpha_{m,k}(\omega) C_{m,k}^2(\omega) i\omega v \quad (\text{B.39})$$

Enfin, en combinant le domaine des énergies positives et négatives, et en utilisant la causalité, on obtient:

$$P(\omega, b) = \frac{q^2}{\epsilon_0 \pi^2 \hbar^2 v^2} \sum_m \int_0^{+\infty} dk \text{Im}[\alpha_{m,k}(\omega)] C_{m,k}^2(\omega) \quad (\text{B.40})$$

avec

$$C_{m,k}(\omega) = \frac{\pi}{v} \frac{e^{-b\sqrt{k^2 + (\frac{\omega}{v})^2}}}{\sqrt{k^2 + (\frac{\omega}{v})^2}} \left( \frac{\sqrt{k^2 + (\frac{\omega}{v})^2} + \frac{\omega}{v}}{k} \right)^m \quad (\text{B.41})$$

# Bibliographie

- [1] P. Dubos, H. Courtois, B. Pannetier, F. K. Wilhelm, A. D. Zaikin, and G. Schon. Josephson critical current in a long mesoscopic s-n-s junction. *Phys. Rev. B*, 63:064502/1–064502/5, 2001.
- [2] S. Iijima. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354:56–58, 1991.
- [3] A. Loiseau, F. Willaime, N. Demoncy, G. Hug, and H. Pascard. Boron nitride nanotubes with reduced numbers of layers synthesized by arc discharge. *Phys. Rev. Lett.*, 76:4737–4740, 1996.
- [4] R. Tenne, L. Margulis, M. Genut, and G. Hodes. Polyhedral and cylindrical structures of tungsten disulphide. *Nature*, 360:444–446, 1992.
- [5] N. F. Mott and W. D. Twose. The theory of impurity conduction. *Adv. Phys.*, 10:107–163, 1961.
- [6] S. Tomonaga. *Prog. Theor. Phys. (Kyoto)*, 5:544, 1950.
- [7] J. M. Luttinger. *J. Math. Phys. (N. Y.)*, 4:1154, 1963.
- [8] A. Yu. Kasumov, I. I. Khodos, P. M. Ajayan, and C. Colliex. Electrical resistance of a single carbon nanotube. *Europhys. Lett*, 34:429–434, 1996.
- [9] T. Pichler, M. Knupfer, M. S. Golden, J. Fink, A. Rinzler, and R. E. Smalley. Localized and delocalized electronic states in single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4729–32, 1998.
- [10] L. A. Bursill, P. A. Stadelmann, J. L. Peng, and S. Prawer. Surface plasmon observed for carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 49:2882–2887, 1994.
- [11] P. M. Ajayan, S. Iijima, and T. Ichihashi. Electron-energy-loss spectroscopy of carbon nanometer-size tubes. *Phys. Rev. B*, 47:6859–6862, 1993.

- [12] M. Terauchi, M. Tanaka, T. Matsumoto, and Y. Saito. *J. Electron Microsc.*, 47:319, 1993.
- [13] P. Nozieres and D. Pines. *Phys. Rev.*, 113:1254, 1959.
- [14] M.H. Devoret et H. Grabert. *Single Charge Tunneling*, chapter 1. M.H. Devoret et H. Grabert, 1992.
- [15] S. J. Tans, M. H. Devoret, H. Dai, A. Thess, R. Smalley, L. J. Geerligs, and Cees Dekker. Individual single-wall carbon nanotubes as quantum wires. *Nature*, 386:474–477, 1997.
- [16] M. Bockrath, D. H. Cobden, J. Liu, R. E. Smalley A. G. Rinzler, Leon Balents, and P. L. McEuen. Luttinger-liquid behaviour in carbon nanotubes. *Nature*, 386:598–601, 1999.
- [17] R. Landauer. *Phil. Mag.*, 21:863, 1970.
- [18] Thouless. Maximum metallic resistance in thin wires. *Phys. Rev. Lett.*, 39:1167–1169, 1977.
- [19] Tinkham. *Introduction to superconductivity*. Mc Graw-Hill, 1975.
- [20] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus. Intercalation compounds of graphite. *Adv. in Physics*, 307:139–326, 1981.
- [21] O. Gunnarsson. Superconductivity in fullerides. *Rev. Mod. Phys.*, 69:575–608, 1997.
- [22] D. Jerome. *Organic superconductors: from (TMTSF)2PF6 to fullerenes*, chapter 10, pages 247–302. Marcel Dekker, 1994.
- [23] H. J. Schulz. Phases of two coupled luttinger liquids. *Phys. Rev. B*, 53:R2959–R2962, 1996.
- [24] T. Martin. Wentzel-bardeen singularity in coupled luttinger liquids: transport properties. *physica D*, 83:216–228, 1995.
- [25] R. F. Egerton. *Electron Energy-Loss Spectroscopy in the Electron Microscope*. Plenum Press, New York and London, 1986.
- [26] T. L. Ferrell and P. M. Echenique. Generation of surface excitations on dielectric spheres by an external electron beam. *Phys. Rev. Lett.*, 55:1526–1529, 1985.

- [27] Ph. Lambin, A. A. Lucas, and J. P. Vigneron. Polarization waves and van der Waals cohesion of C<sub>60</sub> fullerite. *Phys. Rev. B*, 46:1794–1803, 1992.
- [28] A. A. Lucas, L. Henrard, and Lambin. Computation of the ultraviolet absorption and electron inelastic scattering cross section of multishell fullerenes. *Phys. Rev. B*, 49:2888–2896, 1994.
- [29] L. Henrard. *Etude théorique des excitations électroniques collectives des hyperfullérrènes de carbone. Application à l'analyse du spectre d'absorption ultraviolet des poussières interstellaires*. PhD thesis, Facultés universitaires Notre Dame de la Paix, 1996.
- [30] J. Nygard, D. H. Cobden, and P. E. Lindelof. Kondo physics in carbon nanotubes. *Nature*, 408:342–345, 2000.
- [31] O. V. Lounasmaa. *Experimental principles and methods below 1K*. Academic Press, New York, 1974.
- [32] F. Banhart. Irradiation effects in carbon nanostructures. *Reports on progress in physics*, 62:1181–1221, 1999.
- [33] C. Journet, W. K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee, and J. E. Fischer. Large-scale production of single-walled carbon nanotubes by the electric-arc technique. *Nature*, 388:756–758, 1997.
- [34] P. Buseck, J. Cowley, and L. Eyring. *High-Resolution Transmission Electron Microscope*. Oxford University Press, New York Oxford, 1988.
- [35] X. F. Zhang, X. B. Zhang, G. Van Tendeloo, S. Amelinckx, and M. Op de Beeck. Carbon nano-tubes: their formation process and observation by electron microscopy. *Crystal Growth*, 130:368–382, 1993.
- [36] D. Bernaerts, M. Op de Beeck, S. Amelinckx, J. Van Landuyt, and G. Van Tendeloo. The chirality of carbon nanotubules determined by dark-field electron microscopy. *Phil. Mag. A*, 74:723–740, 1996.
- [37] Ph. Lambin and A. A. Lucas. Quantitative theory of diffraction by carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 56:3571–3574, 1997.
- [38] S. Iijima and T. Ichihashi. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter. *Nature*, 363:603–605, 1993.

- [39] L. Henrard, A. Loiseau, C. Journet, and P. Bernier. Study of the symmetry of single-wall nanotubes by electron diffraction. *Eur. Phys. Jour. B*, 13:161–169, 2000.
- [40] C. Mory, C. Colliex, and J. M. Cowley. Optimum defocus for stem imaging and microanalysis. *Ultramicroscopy*, 21:171–7, 1987.
- [41] C. H. Chen and J. Silcox. Electron-energy losses in silicon: Bulk and surface plasmons and cerenkov radiation. *Phys. Rev. B*, 12:64–71, 1975.
- [42] Ibach, H. Balden, and M. Lehwald. Recent advances in electron energy loss spectroscopy of surface vibrations. *J. of the Chem. Society-Faraday Trans.*, 92:4771–4774, 1996.
- [43] R. Vilanove. Détermination des constantes optiques du nitrure de bore hexagonal, dans l’ultraviolet, par spectroscopie électronique. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 272:1066–1069, 1971.
- [44] C. Jeanguillaume and C. Colliex. Spectrum-image - the next step in eels digital acquisition and processing. *Ultramicroscopy*, 28:252, 1989.
- [45] C. Colliex M. Tencé, E. Lefèvre, C. Mory, H. Gu, D. Bouchet, and C. Jeanguillaume. Electron-energy-loss spectrometry mapping. *Mikrochim. Acta*, 71:114– 115, 1984.
- [46] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, and P. C. Eklund. *Science of fullerenes and carbon nanotubes*. Academic Press, San Diego, 1996.
- [47] O. Stéphan, P. M. Ajayan, C. Colliex, F. CyrotLackmann, , and E. Sandré. Curvature-induced bonding changes in carbon nanotubes investigated by electron energy-loss spectrometry. *Phys. Rev. Lett.*, 83:4844–4847, 1999.
- [48] B. I. Dunlap J. W. Mintmire and C. T. White. Are fullerenes tubules metallic? *Phys. Rev. Lett.*, 68:631–634, 1992.
- [49] A. Sedeki, L. G. Caron, and C. Bourbonnais. Electron-phonon coupling and peierls transition in metallic carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 62:6975–6978, 2000.
- [50] Wildoer J. W. G., Venema L. C., Rinzler A. G., Smalley R. E., and Dekker C. Electronic structure of atomically resolved carbon nanotubes. *Nature*, 391:59–61, 1998.

- [51] T. W. Odom, J-L. Huang, P. Kim, and C. M. Lieber. Atomic structure and electronic properties of single-walled carbon nanotubes. *Nature*, 391:62–64, 1998.
- [52] N. Hamada, S. Sawada, and A. Oshiyama. "new one-dimensional conductors: Graphitic microtubules". *Phys. Rev. Lett.*, 68:1579–1581, 1992.
- [53] Y. Xue and S. Datta. Fermi-level alignment at metal-carbon nanotube interfaces: Application to scanning tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 83:4844–4847, 1999.
- [54] A. A. Maarouf, C. L. Kane, and E. J. Mele. Electronic structure of carbon nanotube ropes. *Phys. Rev. B*, 61:11156–11165, 2000.
- [55] B. J. van Wees, H. van Houten, C. W. J. Beenakker, J. G. Williamson, L. P. Kouwenhoven, D. van der Marel, and C. T. Foxon. Quantized conductance of point contacts in a two-dimensional electron gas. *Phys. Rev. Lett.*, 60:848850, 1988.
- [56] L. Olesen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, F. Besenbacher, J. Schiøtz, P. Stoltze, K. W. Jacobsen, and J. K. Nørskov. Quantized conductance in an atom-sized point contact. *Phys. Rev. Lett.*, 72:2251–2254, 1994.
- [57] R. de Picciotto, H. L. Stormer, L. N. Pfeiffer, K. W. Baldwin, and K. W. West. Four-terminal resistance of a ballistic quantum wire. *Non-publié*, 2001.
- [58] A. Bachtold, M. S. Fuhrer, S. Plyasunov, M. Forero, E. H. Anderson, A. Zettl, and P. McEuen. Scanned probe microscopy of electronic transport in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 84:6082–6085, 2000.
- [59] P. Lee, A. Stone, and H. Fukuyama. Universal conductance fluctuations in metals: Effects of finite temperature, interactions, and magnetic field. *Phys. Rev. B*, 35:1039–1070, 1987.
- [60] Y. Imry. Active transmission channels and universal conductance fluctuations. *Europhys. Lett.*, 1:249–256, 1986.
- [61] R. Egger and A. O. Gogolin. Effective low-energy theory for correlated carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 79:5082–5085, 1997.
- [62] H. Yoshioka and A. A. Odinstov. Electronic properties of armchair carbon nanotubes: bosonization approach. *Phys. Rev. Lett.*, 82:374–377, 1999.

- [63] D. J. Thouless. Localization distance and mean-free path in one-dimensional disordered systems. *J. Phys. C:Solid State Phys.*, 6:L49–L51, 1973.
- [64] P. W. Anderson, D. J. Thouless, E. Abrahams, and D. S. Fisher. New method for a scaling theory of localization. *Phys. Rev. B*, 22:3519–3526, 1980.
- [65] H. Stahl, J. Appenzeller, R. Martel, Ph. Avouris, and B. Lengeler. Intertube coupling in ropes of single-wall carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85:5186–5189, 2000.
- [66] S. Roche and A. Rubio. non-publié.
- [67] Ph. Lambin, A. Fonseca, J. P. Vigneron, J. B. Nagy, and A. A. Lucas. Structural and electronic properties of bent carbon nanotubes. *Chem. Phys. Lett.*, 245:85–89, 1995.
- [68] Paul L. McEuen, Marc Bockrath, David H. Cobden, Young-Gui Yoon, and Steven G. Louie. Disorder, pseudospins, and backscattering in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 83:5098–5102, 1999.
- [69] C. T. White and T. N. Todorov. Carbon nanotubes as long ballistic conductors. *Nature*, 393:240–242, 1998.
- [70] L. Saminadayar, D. C. Glattli, Y. Jin, and B. Etienne. Observation of the  $e/3$  fractionally charged Laughlin quasiparticle. *Phys. Rev. Lett.*, 79:2526–9, 1997.
- [71] K. V. Pham, M. Gabay, and P. Lederer. Wavefunctions for the Luttinger liquid. *EPJ-B*, 9:573–576, 1999.
- [72] R. Fazio, F. W. J. Hekking, and D. E. Khmel'nitskii. Anomalous thermal transport in quantum wires. *prl*, 80:5611–5614, 1998.
- [73] R. Egger, A. Bachtold, M. S. Fuhrer, M. Bockrath, D. H. Cobden, and P.L. McEuen. Luttinger liquid behavior in metallic carbon nanotubes. *cond-mat*, /0008008, 2000.
- [74] C. L. Kane and E. J. Mele. Size, shape, and low energy electronic structure of carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1932–1935, 1997.
- [75] C. L. Kane, L. Balents, and M. P. A. Fisher. Coulomb interactions and mesoscopic effects in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 78:5086–5089, 1997.

- [76] C. L. Kane and M. P. A. Fisher. Transport in a one-channel luttinger liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 68:1220–1223, 1992.
- [77] I. Safi and H. Schulz. Transport in an inhomogeneous interacting one-dimensional system. *Phys. Rev. B*, 52:17040–17043, 1995.
- [78] Z. Yao, H. W. Ch. Postma, L. Balents, and C. Dekker. Carbon nanotube intramolecular junction. *Nature*, 402:273–276, 1999.
- [79] I. Safi and H. Schulz. Interacting electrons with spin in a one-dimensional dirty wire connected to leads. *Phys. Rev. B*, 59:3040–3059, 1999.
- [80] N. Giordano. Superconductivity and dissipation in small-diameter pb-in wires. *Phys. Rev. B*, 43:160–174, 1991.
- [81] J. Meyer and G. v. Minnigerode. Instabilities in the transition curve of current-carrying one-dimensional superconductors. *Phys. Lett.*, 38A:529–530, 1972.
- [82] S. Guéron. *Quasiparticle in a diffusive conductor:interaction and pairing*. PhD thesis, Thèse de l’université Paris 6, 1997.
- [83] C. W. J. Beenaker. Quantum transport in semiconductor-superconductor microjunction. *Phys. Rev. B*, 46:12841–12844, 1992.
- [84] K. K. Likharev. Superconducting weak links. *Rev. Mod. Phys.*, 51:101–154, 1979.
- [85] A. Bezryadin, C. N. Lau, and M. Tinkham. Quantum suppression of superconductivity in ultrathin nanowires. *Nature*, 404:971–4, 2000.
- [86] Tinkham. Aps. *Nature*, 74:1843–1846, 1995.
- [87] R. Fazio, F. W. J. Hekking, and A. A. Odinstov. Josephson current through a luttinger liquid. *Phys. Rev. Lett.*, 74:1843–1846, 1995.
- [88] D. L. Maslov, M. Stone, P. M. Goldbart, and D. Loss. Josephson current and proximity effect in luttinger liquids. *Phys. Rev. B*, 53:1548–1557, 1996.
- [89] E. Scheer, N. Agrait, J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, B. Ludolph, A. Martin-Roderos, G. Rubio Bollinger, J. van Ruitenbeek, and C. Urbina. The signature of chemical valence in the electrical conduction through a single-atom contact. *Nature*, 394:154–157, 1998.

- [90] M. Kociak, A. Yu. Kasumov, S. Gueron, B. Reulet, I. I. Khodos, Yu. B. Gorbatov, V. T. Volkov, L. Vaccarini, and H. Bouchiat. Superconductivity in ropes of single-walled carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 86:2416–2419, 2001.
- [91] H. Suderow, E. Bascones, W. Belzig, F. Guinea, and S. Vieira. Andreev scattering in nanoscopic junctions in a magnetic field. *Europhys. Lett.*, 50:749–755, 2000.
- [92] C. Strunk, A. Bachtold, T. Nussbaumer, and C. Schonenberger. Interference and interactions in multiwall nanotubes. *Physica-B.*, 280:4844–4847, 2000.
- [93] W. Belzig, C. Bruder, and G. Schon. Local density of states in a dirty normal metal connected to a superconductor. *Phys. Rev. B*, 54:9443–9447, 1996.
- [94] Z. K. Tang, L. Zhang, N. Wang, X. X. Zhang, G. H. Wen, G. D. Li, J. N. Wang, C. T. Chan, and P. Sheng. Superconductivity in 4 angstrom single-walled carbon nanotubes. *Science*, 292:2462–2465, 2001.
- [95] V. J. Emery. *Theory of the one-dimensional gas*, chapter 6, pages 247–302. 1976.
- [96] H. J. Schulz. Metal-insulator transition in the two-chain model of correlated fermions. *Phys. Rev. B*, 59:R2471–R2473, 1999.
- [97] D. Loss and T. Martin. Wentzel-bardeen singularity and phase diagram for interacting electrons coupled to acoustic phonons in one dimension. *Phys. Rev. B*, 50:12160–12163, 1994.
- [98] P. Poncharal, Z. L. Wang, D. Ugarte, and W. A. de Heer. Electrostatic deflections and electromechanical resonances of carbon nanotubes. *science*, 283:1513–1516, 1999.
- [99] B. Reulet, A. Yu. Kasumov, M. Kociak, R. Deblock, I. Khodos-II, YuB. Gorbatov, VT-Volkov, C. Journet, and H. Bouchiat. Acoustoelectric effects in carbon nanotubes. *Phys. Rev. Lett.*, 85:2829–2832, 2000.
- [100] H. Erenreich et M. H. Cohen. Self-consistent approach to the many-electron problem. *Phys. Rev.*, 113:786–790, 1959.
- [101] C. Horie. Exciton and plasmon in insulating crystals. *Progress of theoretical Physics*, 21:113–134, 1959.
- [102] C. Yannouleas, E. N. Bogachek, and U. Landzman. Dimensionality crossovers of the sigma plasmon in coaxial carbon nanotubes. *Phys. Rev. B*, 50:7977–7980, 1994.

- [103] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos. Iterative minimization techniques for ab-initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64:1045–1096, 1992.
- [104] W. Kohn et L. J. Sham. *Phys. Rev.*, 140:1133A, 1965.
- [105] C. Pickard. *Ab Initio Electron Energy-Loss Spectroscopy*. PhD thesis, University of Cambridge, 1997.
- [106] A. Rubio, J. A. Alonso, X. Blase, and S. G. Louie. Theoretical models for the optical properties of clusters and nanostructures. *International Journal of Modern Physics B*, 11:2727–2776, 1997.
- [107] A. A. Lucas. *Phénomènes de surface*. 1975.
- [108] K. L. Kliewer and R. Fuchs. *Theory of dynamical properties of dielectric surfaces*.
- [109] K. L. Kliewer and R. Fuchs. Optical modes of vibration in an ionic crystal slab including retardation ii. radiative region. *Phys. Rev.*, 144:495–503, 1966.
- [110] K. L. Kliewer and R. Fuchs. Optical modes of vibration in an ionic crystal slab including retardation i. nonradiative region. *Phys. Rev.*, 144:495–503, 1966.
- [111] C. H. Chen and J. Silcox. Surface guided modes in an aluminium oxide thin film. *Solid State Com.*, 17:273–275, 1975.
- [112] C. H. Chen and J. Silcox. Detection of surface guided modes in thin graphite films by high-energy electron scattering. *Phys. Rev. Lett.*, 35:390–393, 1975.
- [113] R. B. Petit, J. Silcox, and R. Vincent. Measurement of surface-plasmon dispersion in oxidized aluminum films. *Phys. Rev. B*, 11:3116–3123, 1975.
- [114] N. Nilius, N. Ernst, and H.J. Freund. Photon emission spectroscopy of individual oxide-supported silver clusters in a scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 84:3994–3997, 1999.
- [115] T. Klar, M. Penner, S. Grosse, G. von Plessen, W. Spirkl, and J. Feldmann. Surface-plasmon resonances in single metallic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 80:4249–4253, 1998.
- [116] J. R. Krenn, A. Dereux, J. C. Weeber, E. Bourillot, Y. Lacroute, J. P. Goudonnet, G. Schider, W. Gotschy, A. Leitner, F. R. Aussenegg, and C. Girard. Squeezing the optical near-field zone by plasmon coupling of metallic nanoparticles. *Phys. Rev. Lett.*, 82:2590–2593, 1999.

- [117] R. H. Ritchie. *Phys. Rev.*, 106:874, 1956.
- [118] P. M. Echenique, A. Howie, and D. J. Wheatley. Excitation of dielectric spheres by external electron beams. *Phil. Mag. B*, 56:335–349, 1987.
- [119] F. J. Garcia de Abajo. Relativistic energy loss induced photon emission in the interaction of a dielectric sphere with an external electron beam. *Phys. Rev. B*, 59:3095–3107, 1999.
- [120] L. Henrard and Ph. Lambin. Calculation of the energy loss for an electron passing near giant fullerenes. *J. Phys. B:At. Mol. Opt. Phys.*, 29:5127–5141, 1996.
- [121] N. Zabala, A. Rivacoba, and P. M. Echenique. Energy loss of electrons travelling through cylindrical holes. *Surf. Science*, 209:465–480, 1989.
- [122] B. W. Reed G. F. Bertsch, H. Esbensen. Electron energy-loss spectrum of nanowires. *Phys. Rev. B*, 58:14031–14035, 1998.
- [123] T. Cabioch, J. C. Girard, M. Jaouen, M. F. Denanot, and G. Hug. Carbon onions thin film formation and characterization. *Europhys. Lett.*, 38:471–475, 1997.
- [124] E. Tossatti and F. Bassani. Optical constants of graphite. *Il Nuovo. Cim.*, 115 B:161–172, 1970.
- [125] B. T. Draine. The discrete-dipole approximation and its application to interstellar graphite grains. *Astrophys. J.*, 333:848–872, 1988.
- [126] J. Cazaux. Anisotropie des oscillations plasma dans le nitrure de bore. application à la détermination des transitions interbandes. *C. R. Acad. Sc. Paris*, 270:70–7020, 1970.
- [127] K. Zeppenfeld. Nichtsenkrechte interbanduebergeange in graphit durch unelastische elektronenstreuung. *Z. Physik*, 243:229–243, 1971.
- [128] T. Stockli, J. M. Bonard, A. Chatelain, Z. L. Wang, and P. Stadelmann. Plasmon excitations in graphitic carbon spheres measured by eels. *Phys. Rev. B*, 61:5751–5759, 2000.
- [129] Ph. Lambin, P. Senet, A. Castiaux, , and L. Philippe. Surface dielectric response function of optical phonons of an ionic crystal film. *J. Phys. I*, 3:1417–1429, 1993.
- [130] M. Acheche, C. Colliex, H. Kohl, A. Nourtier, and P. Trebbia. Theoretical and experimental study of plasmon excitations in small metallic spheres. *Ultramicroscopy*, 20:99–105, 1986.

- [131] Z. L. Wang. Valence electron excitations and plasmon oscillations in thin films, surfaces, interfaces and small particles. *Micron*, 27:265–298, 1996.
- [132] C. Colliex L. Henrard, O. Stéphan. Electron energy loss study of plasmon excitations in curved carbon network. *Synth. Met.*, 103:2502–2503, 1999.
- [133] A.A. Lucas and J.P. Vigneron. Theory of electron energy loss spectroscopy from surfaces of anisotropic materials. *Solid State Comm.*, 49:327–330, 1984.
- [134] A.Yu. Kasumov, M. Kociak, S. Gueron, B.Reulet, V.T. Volkov, D. V. Klinov, and H. Bouchiat. Proximity induced superconductivity in dna. *Science*, 291:280–283, 2001.
- [135] L. P. Levy. "*Magnétisme et supraconductivité*". "CNRS Inter-edition", 1998.