



HAL
open science

Confinement quantique dans les nanocristaux supraconducteurs et transport électronique dans les réseaux de nanocristaux métalliques

Helena Moreira

► **To cite this version:**

Helena Moreira. Confinement quantique dans les nanocristaux supraconducteurs et transport électronique dans les réseaux de nanocristaux métalliques. Optique [physics.optics]. Paris 6, 2009. Français. NNT: . pastel-00566233

HAL Id: pastel-00566233

<https://pastel.hal.science/pastel-00566233>

Submitted on 15 Feb 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS VI

ED 389 « La physique, de la particule à la matière condensée »

Thèse pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Spécialité : Physique

Présentée par

Helena MOREIRA

**Confinement quantique dans les nanocristaux
supraconducteurs et transport électronique dans les réseaux
de nanocristaux métalliques**

Soutenue le 18 Décembre 2009 devant le jury composé de :

M. Andrea Gauzzi	Président du jury
Me Sophie Guéron	Rapporteur
Me Laurence Motte	Rapporteur
M. Claude Chapelier	Examineur
M. Jérôme Lesueur	Directeur de thèse
M. Hervé Aubin	Co-directeur de thèse

Préparée au sein du Laboratoire Photons Et Matière à l'ESPCI

Table des matières

Remerciements	xi
Introduction	1
1 Confinement quantique et supraconductivité dans les nanocristaux	3
1.1 Effet de confinement quantique	3
1.2 Distributions statistiques de l'énergie des états électroniques	4
1.2.1 Rappel sur les distributions	4
1.2.2 Approximation des niveaux d'énergies équidistants	4
1.2.3 Modèle de Kubo	5
1.2.4 Théorie des matrices aléatoires	6
1.2.5 Propriétés thermodynamiques et effets de parité	8
1.3 Supraconductivité	12
1.3.1 Propriétés fondamentales	12
1.3.2 Equations de London	14
1.3.3 Théorie de Ginzburg-Landau	15
1.3.4 Théorie BCS	17
1.4 Confinement quantique dans les supraconducteurs	18
1.4.1 Etat de l'art	19
1.4.2 Echelles d'énergies et de longueurs	19
1.4.3 Critère d'Anderson	20
1.4.4 Expérience RBT (Ralph, Black et Tinkham)	21
1.4.5 Confinement quantique et réponse superfluide	22
1.5 Conclusion	22

2	Synthèses chimiques des nanocristaux métalliques	25
2.1	Pourquoi la voie chimique ? – Etat de l’art	25
2.1.1	Introduction	25
2.1.2	Les colloïdes	26
2.1.3	Synthèse colloïdale de nanocristaux	26
2.1.4	Intérêt de la voie chimique	28
2.1.5	L’or et le plomb	29
2.2	Les nanocristaux d’or	29
2.2.1	De la phase aqueuse...	29
2.2.2	... à la phase organique	30
2.2.3	Synthèse	31
2.2.4	Caractérisation	32
2.2.5	Bilan	35
2.3	Les nanocristaux de plomb	35
2.3.1	Préparation des précurseurs de plomb	35
2.3.2	Nucléation et croissance des nanoparticules	36
2.3.3	Dispersion en solution des nanoparticules de plomb	37
2.3.4	Caractérisation des nanoparticules de plomb	38
2.3.5	Discussion sur la synthèse	41
2.4	Conclusion	43
3	"Quenching" de l’effet Meissner	47
3.1	Introduction	47
3.2	Mesures de la susceptibilité magnétique	48
3.2.1	Mesures d’aimantation	48
3.2.2	Susceptibilité magnétique des nanocristaux	49
3.2.3	Bilan	51
3.3	Dépendance en taille de la susceptibilité magnétique	51
3.3.1	Susceptibilité magnétique en fonction de la température et du champ magnétique	51
3.3.2	Origine du champ critique	54
3.3.3	Diamagnétisme Meissner	56
3.3.4	Diagrammes de phases	58
3.4	Paramagnétisme et effet Meissner à basse température	61
3.5	Conclusion	64

4	Assemblage des nanocristaux en réseaux bi-dimensionnels	67
4.1	Motivation	67
4.2	Auto-assemblage par évaporation	68
4.3	Assemblage guidée : méthode de Langmuir	70
4.3.1	Notions de chimie de surface	70
4.3.2	Dispositif expérimental	71
4.4	Films de nanocristaux d'or	74
4.4.1	Réalisation du film	74
4.4.2	Dépôt du film de nanocristaux sur les substrats	77
4.5	Conclusion	77
5	Réseaux de nanocristaux couplés : à la recherche de la transition métal-isolant	81
5.1	Préliminaires Théoriques	81
5.1.1	Pauli/Mott/Anderson : trois manières distinctes pour former un isolant	82
5.1.2	Transition supraconducteur-isolant	84
5.2	Transition métal–isolant et réseaux de nanocristaux	85
5.2.1	Etat de l'art	85
5.3	Propriétés optiques des milieux effectifs	87
5.3.1	Modèle de Maxwell-Garnett	88
5.3.2	Modèle de Bruggeman	90
5.4	Mesures des propriétés optiques	90
5.4.1	Réalisation des échantillons	90
5.4.2	Mesures et résultats	90
5.5	Mesures des propriétés de transport à la température ambiante	93
5.5.1	Réalisation des échantillons	93
5.5.2	Mesures et résultats	93
5.6	Conclusion	94

6	Transport à un électron dans un réseau de nanocristaux d'or	97
6.1	Blocage de Coulomb et Transistor à un électron	97
6.1.1	Blocage de Coulomb	97
6.1.2	Transistor à un électron : SET	98
6.2	Caractéristiques courant-tension d'un réseau de nanocristaux d'or	102
6.2.1	Cryostat Hélium 3	102
6.2.2	Résultats expérimentaux	104
6.3	Conclusion	110
	Conclusion	113
	A Spectrophotométrie	115
	B Mesures d'aimantation par dc SQUID	119
	C Effet Little-Parks	127
	D Ré-entrée de la susceptibilité de spin	131
	E Images de réseaux de nanocristaux d'or	133
	F Couplage de nanocristaux d'or	135
	Bibliographie	137

Table des figures

1.1	Niveaux électroniques dans le cas d'un nombre pair et impair d'électrons.	5
1.2	Couronne de Thouless. Distributions des symétries GOE, GUE, GSE de la théorie des matrices aléatoires	8
1.3	Susceptibilité de Pauli dans les métaux	9
1.4	Susceptibilité magnétique théorique de nanoparticules métalliques	11
1.5	Propriétés dans les supraconducteurs	13
1.6	Densité de l'énergie libre selon Ginzburg-Landau. Longueur de cohérence et longueur de pénétration.	15
1.7	Densité d'états d'un supraconducteur	18
1.8	Niveaux d'énergies d'une nanoparticule supraconductrice	21
1.9	Schéma du transistor à un électron de l'expérience RBT et Spectres d'excitations de nanoparticules d'aluminium	23
1.10	Energie des pics de conductance en fonction du champ magnétique	23
2.1	Stabilisation des colloïdes	27
2.2	Processus schématique de synthèse de nanocristaux	28
2.3	Nanocristaux d'or avant et après la phase de « digestion »	30
2.4	Images TEM des nanocristaux d'or	33
2.5	Absorption UV-Visible des nanocristaux d'or en solution	34
2.6	Molécules utilisées pour la synthèse des nanoparticules de plomb	36
2.7	Photographie de la synthèse des nanocristaux de plomb	37
2.8	Image TEM des nanocristaux de plomb	39
2.9	Diffraction par rayons X des nanocristaux de plomb. Image TEM haute résolution de nanocristaux de plomb. Spectre RMN des nanoparticules de plomb et d'une bille de plomb massif	40

2.10	RMN des complexes moléculaires de plomb	41
2.11	Images TEM de nanocristaux de plomb : 10–30 nm	42
3.1	Susceptibilité magnétique de nanocristaux de plomb pour des tailles de 30 nm à 17 nm	50
3.2	Courbes de susceptibilité magnétique χ/χ_P en fonction de la température et du champ magnétique	52
3.3	Champ magnétique critique B_c des nanocristaux de plomb	55
3.4	Amplitude du diamagnétisme Meissner $\Delta\chi_{Meissner}$ en fonction du diamètre des nanocristaux de plomb	57
3.5	Susceptibilité magnétique en fonction de la température : maximum T^*	58
3.6	Diagramme de phase $B(T)$ des nanocristaux de plomb.	59
3.7	Caractéristiques $T^*(B)$	60
3.8	Inverse de la susceptibilité magnétique des nanocristaux de plomb en échelle log–log	62
4.1	Schéma du processus d’auto-assemblage pendant l’évaporation du solvant	69
4.2	Interactions entre molécules en volume et à l’interface air/liquide. Molécule amphiphile	71
4.3	Monocouche de surfactants à la surface de l’eau.	72
4.4	Dispositif de Langmuir. Isothermes de films de Langmuir.	73
4.5	Représentation d’un film de Langmuir de nanocristaux.	75
4.6	Cuve de Langmuir utilisée au laboratoire.	76
4.7	Isotherme de la compression d’un film de nanocristaux d’or et du dodécane-thiol seul	76
4.8	Représentation d’un dépôt d’un film de Langmuir sur un substrat selon la technique de Langmuir–Shaeffer	77
4.9	Image TEM d’une monocouche de nanocristaux d’or.	78
4.10	Images TEM de multicouches de nanocristaux d’or.	78
5.1	Isolant de Mott	82
5.2	Isolant d’Anderson	83

5.3	Transition supraconducteur–isolant dans des films minces amorphes et granulaires	86
5.4	Modèles des milieux effectifs selon Maxwell-Garnett et Bruggeman	88
5.5	Evolution de la conductivité optique selon les modèles de Maxwell-Garnett et de Bruggeman	89
5.6	Effet du couplage des nanocristaux d’or sur l’absorption dans le visible.	91
5.7	Spectre de réflectivité dans le visible de films de nanocristaux d’or.	92
5.8	Spectre de transmission dans l’infrarouge (MIR et FIR) des films d’or.	92
5.9	Echantillon utilisé lors des mesures de transport.	94
5.10	Caractéristiques $I(V_S)$ du même réseau de nanocristaux d’or non-couplé et couplé.	95
6.1	Transistor à un électron (SET)	99
6.2	Effet d’une tension de grille sur le fonctionnement du SET	100
6.3	Escalier de Coulomb et pics de conductance	101
6.4	Diamant de Coulomb	101
6.5	Principe du pompage du cryostat hélium 3	103
6.6	Schéma du porte-échantillon pour la canne Hélium3	103
6.7	Caractéristiques $I(V_S)$ d’un réseau de nanocristaux d’or couplé par des molécules de butanedithiol, en fonction de la température.	104
6.8	Longueur d’écrantage dans un réseau de nanocristaux.	106
6.9	Schéma de potentiel électrostatique pour une chaîne unidimensionnelle de nanocristaux	107
6.10	Evolution des chemins de courant à deux dimensions en fonction de la tension de source appliquée.	108
6.11	Caractéristiques courant-tension sur une échelle log-log des films d’or mesurés	109
6.12	Caractéristiques $I(V_S)$ d’un réseau de nanocristaux d’or couplé via l’application d’une pression uniaxiale, en fonction de la température.	110
A.1	Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible-NIR.	115
A.2	Schéma du spectromètre Bruker IFS-66 v/s pour les mesures dans l’infrarouge	117

B.1	Magnétomètre SQUID	120
B.2	Circuit de détection du MPMS	120
B.3	Tension de sortie du SQUID en fonction de la position de l'échantillon.	121
B.4	Préparation des échantillons de nanocristaux de plomb pour les mesures de susceptibilité magnétique	123
B.5	Susceptibilité magnétique en fonction de la température de la bille de plomb	124
B.6	Diagramme de phase du plomb massif.	124
B.7	Photo d'un échantillon type de nanocristaux de plomb pour les mesures magnétiques	125
C.1	Expérience Little-Parks	129
D.1	Susceptibilité de spin paire χ_e et impaire χ_o dans la limite de confinement $\delta \gg \Delta$	132
E.1	Dépôt d'une monocouche de surfactants sur un substrat selon la technique de Langmuir-Blodgett.	133
E.2	Substrat SI/SiO_2 pour le dépôt des films auto-organisés par la méthode de Langmuir	133
E.3	Image TEM d'un film de Langmuir de nanocristaux d'or	134
F.1	substrat avant déposition du film de Langmuir et après dépôt du film	135
F.2	Dispositif de pression. Image TEM de nanoparticules d'or pressé sur une grille TEM en nitrure de silicium. Résistance en fonction de la tension de polarisation du film de nanocristaux d'or.	136

Liste des tableaux

2.1	Récapitulatif de la synthèse de nanocristaux de plomb.	44
2.2	Récapitulaif de la synthèse de nanocristaux d'or	45
3.1	Paramètres des nanocristaux de plomb	53
3.2	Limite d'Anderson	61
A.1	Éléments optiques pour les différentes gammes spectrales.	117
B.1	Echantillons de nanocristaux de plomb.	123

Remerciements

En tout premier lieu, je tiens à exprimer mes remerciements aux membres du jury qui ont accepté d'évaluer mon travail de thèse. Merci à M. Andrea Gauzzi, Professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, d'avoir présidé le jury de cette thèse, à Mmes Sophie Guéron du LPS, Université Paris Sud, et Laurence Motte du CSPBAT, Université Paris Nord, d'avoir accepté d'être les rapporteurs de ce manuscrit. Leurs remarques et suggestions lors de la lecture de mon rapport m'ont permis d'apporter des améliorations à ce dernier. Merci également à M. Claude Chapelier du CEA-Grenoble/LaTEQS d'avoir examiné mon mémoire et d'avoir fait partie du jury de thèse.

Je voudrais remercier Jérôme Lesueur et Danièle Fournier de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire, le LPEM (Laboratoire Photons Et Matière), pour effectuer ma thèse. Leur dynamisme et leur chaleur humaine nous montrent tous les jours qu'il est possible de faire de la Science tout en restant humble.

Je remercie également Hervé Aubin, chargé de recherche au LPEM, d'avoir été mon responsable-encadrant de ma thèse. Je le remercie de m'avoir guidé tout au long de ces trois années. Il m'a fait découvrir le monde de la recherche à son plus haut niveau et m'a montré toutes les peines et les joies de la physique (et de la chimie !). Je le remercie pour le sujet qui m'a tout de suite plus, tant dans sa faisabilité que dans l'intérêt fondamentale des phénomènes mis en jeu. Sa passion pour la physique, ses idées sans cesse en ébullition et ses compétences multidisciplinaires, m'ont totalement conforté dans mon idée de l'association des domaines dans la science d'aujourd'hui.

Je remercie Benoit Dubertret, directeur de recherche au LPEM, pour sa collaboration et son expérience dans les synthèses des nanocristaux. Son regard toujours critique, mais aussi son enthousiasme nous a permis d'avancer à grand pas. Je le remercie d'avoir laissé les "physiciens" (comme certains nous ont appelé dans son équipe) de nous avoir laissé libre accès à ses salles de chimie.

Je remercie aussi toute l'équipe de B.Dubertret : permanents, Alexandra Fragola, Nicolas Lequeux (PPMD), Vincent Loriette, Thomas Pons, Eduardo Sepulveda ; les thésards et post-docs, Benoit (pour m'avoir appris à manipuler en chimie), Sandrine (pour ses "ralloueries"), Eleonora (pour les "petits" verres et moments de détente nécessaires), Sergei

(pour ses bonnes blagues de l'Est), Olivier (pour sa gentillesse et son calme), Elsa la petite dernière pour son optimisme ; le personnel technique, Mohamed Hanafi (pour sa disponibilité et ses tours de passe-passe quand quelque chose tombe en panne) que je félicite pour sa promotion bien méritée. Je remercie tout le monde pour les innombrables "group meeting" qui ont permis d'avancer dans notre travail à tous et pour la bonne ambiance.

Je remercie Philippe Monod pour l'utilisation du SQUID et pour ses remarques pertinentes qui ont été suivies de discussions approfondies. Je remercie Alexandre Zimmers et Ricardo Lobo pour leur aide dans le travail des réseaux de nanocristaux d'or, et plus particulièrement sur les mesures optiques.

Je remercie le reste du personnel du LPEM : les responsables du TEM, Mme Xu, Mr Bassoul ; les ITA, Bogdan, Marie-Claude, Carole, Sophie, Ludovic, Hatem sans qui le laboratoire ne fonctionnerait pas.

Je remercie aussi tous les autres membres du laboratoire : Bruno qui s'est initié aux mesures à basses températures et a finalement décidé de migrer au labo d'à côté, Levi le "Maître de l'Eau", Benoit F, Laurent, Hocine, Nicolas B, Dominique, Kamran, Brigitte, Alexandre P, Pana, Arlette, Pr Legrand, Daniel, Josiane, qui ont tous contribué à leur manière à l'ambiance du labo. Tous les moments partagés aux déjeunés, aux pauses cafés dans la mémorable bibliothèque ont fait que ces trois années de thèse se sont déroulées dans de bonnes conditions.

Enfin, je remercie tous mes amis et les membres de ma famille, tout particulièrement ceux qui ont traversé des moments difficiles pendant l'année 2008. Ils m'ont permis de mener à bien mon travail en étant là pour moi, et j'espère avoir été assez là pour eux.

Merci.

Introduction

Les phénomènes résultant de la mise en interaction d'un nombre macroscopique d'électrons continuent de susciter un énorme intérêt. Le phénomène de la supraconductivité, emblématique de la physique des électrons corrélés, constitue toujours un domaine fertile d'exploration. Certains matériaux attirent la curiosité en raison de la possibilité d'une supraconductivité non-conventionnelle, comme dans les systèmes à fermions lourds [1], les supraconducteurs à haute température critique [2], les supraconducteurs organiques [3]. D'autres matériaux, plus simples et démontrant une supraconductivité conventionnelle, peuvent, s'ils sont déposés en couches minces, devenir des isolants [4, 5] en raison de fluctuations quantiques du paramètre d'ordre supraconducteur, et, par conséquent, fournir un terrain d'étude de transitions de phases quantiques [6]. Enfin, les nombreux progrès réalisés ces dernières années dans la synthèse de nanoparticules métalliques [7] nous permettent aujourd'hui d'étudier avec une plus grande précision les conséquences du confinement quantique sur l'ordre supraconducteur.

Après un premier chapitre rappelant les concepts théoriques élémentaires sur le phénomène du confinement quantique et de la supraconductivité, nous décrirons, dans un deuxième chapitre, la synthèse de nanocristaux de plomb supraconducteurs que nous avons développé au cours de cette thèse. Celle-ci aboutie à une large quantité de nanocristaux monodisperses, dont le diamètre varie de 8 nm à 30 nm. Les chapitres suivants, 3 et 4, seront consacrés aux mesures de susceptibilité magnétique dans lesquels nous discuterons des conséquences du confinement quantique sur la réponse superfluide des nanocristaux de plomb. Ces résultats montreront que la réponse superfluide, l'effet Meissner, dans les nanocristaux est affectée par des effets de confinement pour des tailles supérieures à celle déterminée par le critère d'Anderson. Ce résultat nous interpelle sur la nécessité de faire la distinction entre les conséquences du confinement quantique sur la formation des paires de Cooper et les conséquences de ce confinement sur la condensation de Bose de ces paires pour former l'état superfluide.

Une motivation importante à ce travail sur les nanocristaux est de parvenir à réaliser des réseaux de nanocristaux métalliques et/ou supraconducteurs qui puissent être utilisés comme systèmes modèles pour la physique des électrons corrélés, en particulier, pour

l'étude de transitions de phases quantiques. Nous espérons que les chapitres qui suivent constituent autant d'étapes dans cette direction.

Dans un quatrième chapitre, nous décrivons la formation des réseaux de nanocristaux d'or réalisées par les différentes méthodes d'assemblage : auto-assemblage et méthode de Langmuir. Dans le cinquième, nous décrivons notre tentative pour induire une transition métal-isolant via le couplage des nanocristaux d'or par de petites molécules organiques, accompagnées des mesures de résistivité électrique et conductivité optique infrarouge à la température ambiante. Enfin, dans le sixième et dernier chapitre, nous présenterons les résultats de mesures de la conductivité de ces réseaux de nanocristaux d'or à basse température où nous mettrons en évidence les effets du blocage de Coulomb sur les propriétés de transport.

Chapitre 1

Confinement quantique et supraconductivité dans les nanocristaux

Ce chapitre présente les aspects théoriques concernant les effets de confinement quantique. Dans un premier temps, nous décrirons l'effet du confinement quantique sur une nanoparticule métallique. Ensuite, nous présenterons le phénomène de la supraconductivité, puis nous présenterons les effets de confinement quantique sur les nanoparticules supraconductrices [8].

1.1 Effet de confinement quantique

Dans le cadre de cette thèse, nous nous proposons d'étudier les effets du confinement quantique dans des nanoparticules supraconductrices. Pour cela, nous nous intéressons à de tels effets attendus dans des systèmes métalliques dont la taille est inférieure à quelques dizaines de nanomètres. Ce régime de confinement est caractérisé par un spectre électronique discret à très basse température, lorsque l'énergie thermique $k_B T$ est inférieure à la différence d'énergie entre deux niveaux électroniques voisins. Ce spectre discret est à l'origine de l'appellation « d'atomes artificiels » souvent utilisée. Cette discrétisation du spectre d'énergie implique l'apparition d'un gap entre l'énergie de l'état fondamental et celle du premier état excité. Par conséquent, la modification des propriétés électroniques dans les nanoparticules induit des changements dans les propriétés thermodynamiques à basse température telle que la susceptibilité de spin χ_{spin} . De telles quantités physiques sont intéressantes car elles reflètent les propriétés supraconductrices.

1.2 Distributions statistiques de l'énergie des états électroniques

La description des propriétés électroniques des nanoparticules se situe à mi-chemin entre la physique moléculaire et la matière condensée. Une particularité originale de la description théorique des nanoparticules est qu'elle permet une description statistique de la distribution des niveaux électroniques. La description de la distribution des niveaux électroniques de nanoparticules métalliques accepte plusieurs niveaux de sophistication que nous allons présenter. L'approche la plus simple consiste à décrire le nanocristal comme une boîte parfaite dans laquelle les niveaux électroniques sont équidistants. Toutefois, comme les nanocristaux sont loin d'être des boîtes parfaites, Kubo suggéra un modèle plus réaliste où les niveaux devraient être distribués de façon aléatoire, suivant une distribution de Poisson [9]. Enfin, une description encore plus précise de la distribution des niveaux nous est fournie par la théorie des matrices aléatoires [10], laquelle permet de tenir compte de la répulsion des états électroniques délocalisés dans la nanoparticule.

1.2.1 Rappel sur les distributions

Si on considère que la variable Δ décrivant l'espacement entre deux niveaux d'énergies est distribuée de manière aléatoire, alors la moyenne d'une quantité physique C mesurée sur un ensemble de nanoparticules sera déterminée par :

$$\bar{C} = \int C(\Delta_i) P(\Delta_i) \Pi_i d\Delta_i \quad (1.1)$$

où $P(\Delta_i) \Pi_i d\Delta_i$ est la probabilité de trouver des espacements Δ_i entre niveaux. La fonction $P(\Delta)$ donne la probabilité que deux niveaux adjacents soient séparés par une énergie Δ . Donc l'espacement moyen δ entre les niveaux est donné par :

$$\delta = \bar{\Delta} = \int \Delta P(\Delta) d\Delta \quad (1.2)$$

1.2.2 Approximation des niveaux d'énergies équidistants

Pour obtenir la distribution des niveaux, l'approximation la plus simple consiste à décrire le nanocristal comme une boîte quantique parfaite, dans laquelle les niveaux électroniques sont équidistants, séparés d'une énergie δ déterminée par :

$$\delta = \frac{1}{\Omega \mathcal{N}(0)} \sim \frac{\varepsilon_F}{N} \quad (1.3)$$

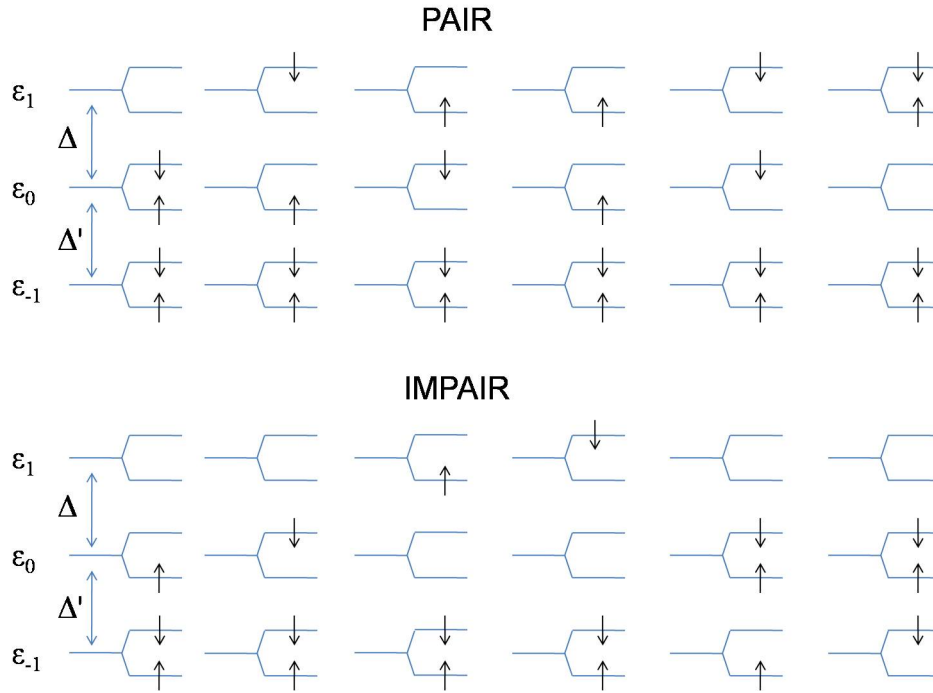


FIGURE 1.1 – Diagramme des niveaux électroniques dans le cas d'un nombre pair et impair d'électrons. Seul la configuration de plus basse énergie est représenté avec le niveau fondamental à gauche et les niveaux excités vers la droite, où la dégénérescence est levée par le champ magnétique. Reproduit à partir de [11].

où $\mathcal{N}(0)$ est la densité d'états par spin au niveau de Fermi, Ω le volume de la particule, ε_F l'énergie de Fermi et N le nombre d'électrons de conduction dans la particule. Dans cette approximation, la distribution des niveaux est donnée par $P(\Delta) = \delta(\Delta - \delta)$.

Par exemple, une nanoparticule de 10 nm de diamètre et contenant environ 10^5 électrons de conduction possède un espacement moyen entre niveaux d'environ $\delta/k_B \sim 1$ K. Bien que $N \sim 10^5$ soit encore un nombre important d'électrons, à basse température, seul quelques niveaux d'énergies sont impliqués et déterminent les propriétés thermodynamiques des nanoparticules, figure 1.1. Les effets de taille quantiques sont attendus lorsque des paramètres comme l'énergie thermique $k_B T$, l'énergie Zeeman $\mu_B B$, l'énergie électromagnétique $\hbar\omega$, deviennent plus petites ou comparables à δ .

1.2.3 Modèle de Kubo

Le premier modèle réaliste de nanoparticules métalliques a été proposé par Kubo en 1962 [12]. Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses. La première hypothèse suppose que le spectre électronique est non-dégénéré en raison des irrégularités de surface qui lèvent les dégénérescences éventuelles [13]. Bien que le spectre varie d'une particule à

l'autre en raison du désordre de surface, lequel est différent d'une particule à l'autre, la distance moyenne δ entre niveaux reste constante. La deuxième hypothèse utilisée par Kubo suppose l'absence de fluctuations de charges dans la particule. En effet, l'énergie nécessaire pour enlever ou ajouter un électron à une nanoparticule isolée, de diamètre D , est déterminée par l'énergie de Coulomb $E_c \equiv e^2/2C$, où $C = 2\pi\epsilon_0 D$ est la capacité de la nanoparticule. Pour une particule de diamètre $D = 3.5$ nm, on trouve $E_c \sim 0.26$ eV. L'énergie de Coulomb est donc très élevée comparée à l'énergie thermique disponible à basse température ($T = 1$ K) : $k_B T \sim 8.6 \cdot 10^{-5}$ eV $\ll E_c$. Ainsi, les fluctuations thermiques du nombre total des électrons dans la nanoparticule sont supprimées et le nombre N est fixé.

Dans le modèle de Kubo, l'énergie des niveaux électroniques est distribuée de façon aléatoire et la densité de probabilité $P(\Delta)$ pour trouver un état séparé d'une énergie Δ d'un autre état avec n niveaux entre les deux est décrite par une distribution de Poisson :

$$P_n(\Delta) = \frac{1}{n! \delta} (\Delta/\delta)^n e^{(-\Delta/\delta)} \quad (1.4)$$

La distribution pour deux niveaux consécutifs séparés de Δ correspond à $n = 0$ dans l'équation (1.4). C'est une fonction exponentielle décroissante qui devient constante pour les petites valeurs de Δ . Comme nous allons le voir dans la section suivante, il s'agit là d'une différence majeure avec la théorie des matrices aléatoires qui prédit une répulsion des niveaux électroniques [14] et donc que la fonction $P(\Delta)$ tende vers zéro lorsque l'espacement entre niveaux Δ tend vers zéro.

1.2.4 Théorie des matrices aléatoires

La théorie des matrices aléatoires a été introduite par Wigner [15] pour expliquer les fluctuations des énergies de résonances neutroniques de composés nucléaires. Plutôt que d'essayer d'expliquer les positions exactes des niveaux d'énergies dans ces noyaux nucléaires, ou dans les nanoparticules métalliques [14], la théorie des matrices aléatoires instaure une description statistique de ces niveaux. Cette démarche est justifiée par le fait que dans des systèmes complexes comme les nanoparticules, on ne présuppose pas une connaissance de l'hamiltonien dont les niveaux électroniques sont les états propres. Tout au contraire, la théorie des matrices aléatoires suppose une ignorance maximale de l'hamiltonien décrivant le système, excepté que cet hamiltonien se doit d'être compatible avec les symétries du système. Ainsi, cette théorie consiste à construire des ensembles d'hamiltoniens, ces ensembles étant classifiés par leurs symétries. Suite au travail de Wigner, Dyson démontra dans un article dénommée « The Threefold Way » [16], qu'un hamiltonien quelconque devait appartenir à l'un des trois ensembles Gaussien suivant : orthogonal, symplectique ou unitaire.

L'ensemble Gaussien orthogonal GOE est l'ensemble des matrices à coefficients réels, il s'applique aux systèmes étant symétriques par renversement du temps et par rotation du spin des électrons. En présence d'un champ magnétique, la symétrie par renversement du temps est brisée et le système est décrit par l'ensemble unitaire GUE, correspondant à l'ensemble des matrices hermiticiennes (coefficients complexes). Enfin, en présence d'une interaction spin-orbite, le spin électronique ne possède plus la symétrie de rotation et le système est décrit par l'ensemble symplectique GSE, l'ensemble des matrices à coefficients de type quaternions¹. La figure 1.2(b) présente les fonctions de distributions pour ces différentes symétries. Contrairement à la distribution de Poisson utilisée par Kubo, ces distributions rendent compte de la répulsion des niveaux électroniques délocalisés sur la particule ce qui implique que $P(\Delta) \rightarrow 0$ lorsque $\Delta \rightarrow 0$.

Nous venons de voir que la théorie des matrices aléatoires décrit la distribution statistique des niveaux électroniques. Cette théorie est valide dans les nanoparticules lorsque les niveaux électroniques sont situés autour de l'énergie de Fermi sur un intervalle déterminé par l'énergie de Thouless — couronne de Thouless, figure 1.2(a). Pour une nanoparticule de taille $L \sim D$, l'énergie de Thouless $E_T = \hbar D_{diff}/L^2$, où D_{diff} est le coefficient de diffusion, est définie comme l'intervalle sur laquelle l'énergie des niveaux individuels varie lorsque les conditions aux bords de la nanoparticule sont changées de symétrique à antisymétrique [19]. A partir de la relation d'Einstein qui relie la conductivité σ au coefficient de diffusion D_{diff} selon $\sigma = 2e^2(\mathcal{N}(0)/\Omega)D_{diff}$, et comme la conductance G est définie par $G = \sigma L^{d-2}$ pour une dimension d [20], on obtient :

$$G = e^2 \frac{2\mathcal{N}(0)}{\Omega} D_{diff} L^{d-2} = \frac{2e^2}{\hbar} \frac{\hbar D_{diff}}{L^2} \mathcal{N}(0) \quad d = 3 \quad (1.5)$$

D'où, en sachant que $\mathcal{N}(0) \sim 1/\delta$ et que $g = G/G_0 = G/(e^2/\pi\hbar)$ est la « conductance sans dimension », on obtient :

$$g \sim \frac{E_T}{\delta} \quad (1.6)$$

Dans le cas $g \gtrsim 1$, les niveaux électroniques situés à l'intérieur de la couronne de Thouless sont sensibles aux conditions aux bords et peuvent être considérés comme étant délocalisés sur la particule. Dans le cas contraire, $g \lesssim 1$, les niveaux électroniques situés au-delà de l'énergie de Thouless sont localisés sur une longueur plus petite que la taille L du nanocrystal. Notons que l'on peut également déterminer l'énergie de Thouless d'une nanoparticule par la formule $E_T = \hbar/\tau$ ou τ est le temps de propagation d'un électron nécessaire pour traverser la nanoparticule avant de sentir les effets de bords.

1. Les quaternions furent inventés par l'irlandais William Rowan Hamilton en 1843. Hamilton recherchait des manières d'étendre les nombres complexes (qui peuvent être assimilés à des points d'un plan) à des dimensions plus élevées de l'espace euclidien (\mathbb{R}^n). Il ne réussit pas à le faire pour la dimension trois, mais la dimension quatre produisit les quaternions. [17, 18]

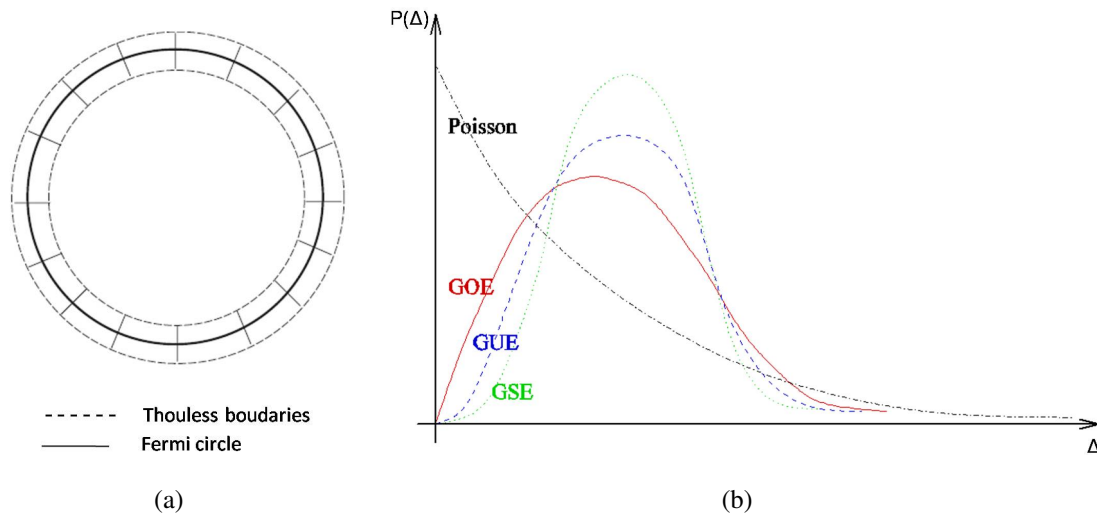


FIGURE 1.2 – a) Couronne de Thouless de largeur E_T concentrique avec l'énergie de Fermi dans l'espace réciproque. Il existe $g \simeq E_T/\delta$ états dans la couronne. b) Distributions de probabilités de la théorie des matrices aléatoires pour les différentes symétries des ensembles d'hamiltoniens : GOE, GUE, GSE. La distribution de Poisson est également représentée. Extrait de [11, 21].

1.2.5 Propriétés thermodynamiques et effets de parité

Dans ce paragraphe, nous allons voir certaines propriétés thermodynamiques qui se manifestent dans les nanoparticules métalliques et qui peuvent jouer un rôle dans l'étude du confinement quantique. Tout d'abord, nous allons rappeler la définition du paramagnétisme de Pauli car il contribue à la susceptibilité magnétique qui est modifiée par le confinement quantique.

Paramagnétisme de Pauli

La théorie classique des électrons libres n'explique pas le faible paramagnétisme constant des métaux non ferromagnétiques. En effet, si on associe à l'électron le moment magnétique μ_B correspondant au magnéton de Bohr, il est possible de faire correspondre aux N électrons de conduction, une contribution paramagnétique de type Curie :

$$M = \frac{N\mu_B^2}{k_B T} H \quad (1.7)$$

où H est le champ magnétique, T la température et k_B la constante de Boltzman. Cette formule dépend de la température, pourtant la susceptibilité expérimentale des métaux normaux est indépendante de la température et possède une valeur environ cent fois plus faible que la valeur prédite par ce calcul. Pauli montra qu'en appliquant la statistique de

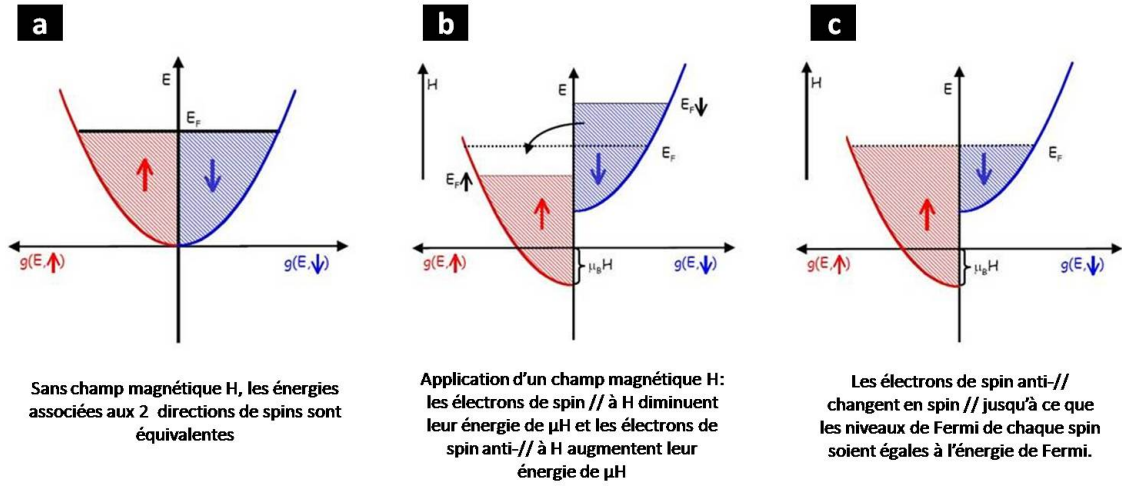


FIGURE 1.3 – Représentation de l'évolution de la densité d'états pour les états de spin haut (\uparrow) et bas (\downarrow) en fonction du champ magnétique. Reproduit à partir de [22].

Fermi-Dirac aux électrons libres dans la théorie des bandes, on apportait les corrections nécessaires pour retrouver l'ordre de grandeur expérimental.

Quand un champ magnétique H est appliqué à un électron de moment μ_B , la contribution énergétique d'origine magnétique est donnée par l'énergie $\pm\mu_B H$. Ainsi, la probabilité pour qu'un moment s'oriente parallèlement au champ dépasse d'une quantité $\mu_B H/k_B T$ la probabilité d'une orientation antiparallèle. Pour N moments (car N électrons libres), la contribution donne une aimantation totale $N\mu_B^2 H/k_B T$. Dans la théorie des électrons libres de Sommerfeld, tous les états de spin sont occupés en-dessous de l'énergie de Fermi ε_F et donc presque tous les électrons ont une probabilité nulle de s'orienter parallèlement au champ. Seuls ceux qui sont à distance $k_B T$ du niveau d'énergie ε_F ont une probabilité non nulle de s'orienter. Pour une température de Fermi T_F , définie par $\varepsilon_F = k_B T_F$, seule la fraction T/T_F contribuera à l'aimantation M et à la susceptibilité χ . Ainsi l'aimantation devient :

$$M = \chi H \approx \frac{N\mu_B^2 H}{k_B T} \frac{T}{T_F} = \frac{N\mu_B^2 H}{k_B T_F} \quad (1.8)$$

L'expression de la susceptibilité paramagnétique d'un gaz d'électrons libres pour $T \ll T_F$ peut se calculer en raisonnant à partir du schéma de la figure 1.3. La concentration des électrons dont le moment magnétique est parallèle au champ magnétique est, dans l'approximation $k_B T \ll \varepsilon_F$:

$$N_{\pm} = \frac{1}{2} \int_{\mp\mu_B H}^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon) n(\varepsilon) \approx \frac{1}{2} \int_0^{\infty} d\varepsilon f(\varepsilon \mp \mu_B H) n(\varepsilon) \quad (1.9)$$

$$= \frac{N}{2} \pm \frac{n(\varepsilon_F) \mu_B H}{2} \quad (1.10)$$

où $n(\varepsilon)$ est la densité d'états de spin et $f(\varepsilon \mp \mu_B H)$ est la probabilité que l'énergie de l'électron corresponde au décalage d'énergie² $\pm \mu_B H$. L'aimantation totale est donnée par $M = \mu(N_+ - N_-) = \chi_P H$, d'où $M = \mu_B^2 n(\varepsilon_F) H$. En considérant le cas 3D, $n(\varepsilon_F) = 3N/2\varepsilon_F = 3N/2k_B T_F$. Ce qui donne pour la susceptibilité de Pauli :

$$\chi_P = \mu_B^2 n(\varepsilon_F) = \frac{M}{H} = \frac{3N\mu_B^2}{2k_B T_F} \quad (1.11)$$

Cette relation nous montre que la susceptibilité de Pauli des électrons libres est indépendante de la température et comme $T_F \approx 10^4$ K, la valeur de χ est bien inférieure d'un facteur 10^2 environ à la valeur obtenue par la théorie classique à 300 K [23].

En plus de la susceptibilité de spin de Pauli, la susceptibilité de la phase normale métallique contient également une seconde contribution due au magnétisme orbital. Il s'agit du *diamagnétisme de Landau* qui, en valeur absolue, est de l'ordre de grandeur du magnétisme de Pauli.

Effet de parité et susceptibilité de spin

Il n'est pas nécessaire de rentrer dans le détail calculatoire des matrices aléatoires pour comprendre comment les propriétés thermodynamiques évoluent à basse température lorsque le spectre devient discret. Nous pouvons nous contenter d'une discussion des propriétés thermodynamiques à l'aide du modèle de Kubo.

Nous avons vu dans ce modèle que le nombre d'électrons était fixé à basse température. Par conséquent, les propriétés thermodynamiques doivent être calculées avec un ensemble thermodynamique canonique plutôt que grand-canonique. Dans le cas d'une nanoparticule sphérique et pour des niveaux équidistants, la fonction de partition canonique $Q(N)$ des N électrons s'écrit [24] :

$$Q(N) = e^{-\beta\varepsilon_0(N)} Z \quad (1.12)$$

où $\varepsilon_0(N)$ est l'énergie de l'état fondamental et Z représente la contribution de toutes les excitations thermiques canoniques à la fonction de partition, et $\beta = 1/k_B T$. Pour des températures où seuls les plus bas niveaux d'excitations sont importants, il est possible d'écrire terme par terme la fonction de partition Z . Dans l'approximation des niveaux équidistants, on obtient [13] :

$$Z_{pair} = \left[1 + 2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\delta(n+1)^2} \cosh(2(n+1)h) \right] Z_B^2 \quad (1.13a)$$

$$Z_{impair} = \left[2 \sum_{n=0}^{\infty} e^{-\beta\delta n(n+1)} \cosh((2n+1)h) \right] Z_B^2 \quad (1.13b)$$

2. La densité d'état pour les deux populations varie en $\varepsilon^{1/2}$ et l'énergie maximum est égale à l'énergie de Fermi.

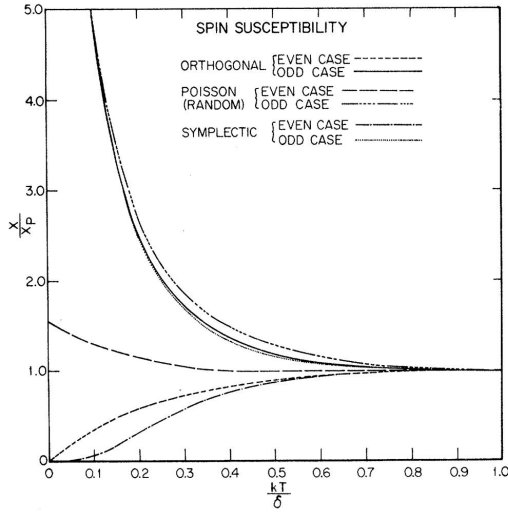


FIGURE 1.4 – Calcul théorique de la susceptibilité magnétique de nanoparticules métalliques χ/χ_P en fonction de l'échelle d'énergie $k_B T/\delta$ pour les différentes distributions GOE, GSE et de Poisson. Extrait de [13].

avec $Z_B = \prod_{n=1}^{\infty} [1 - e^{-\beta\delta n}]^{-1}$ la fonction de partition canonique de fermions sans spin. Cette dernière est équivalente à la fonction de partition de bosons d'énergies $n\delta$ et elle est une caractéristique particulière des niveaux équidistants. Les éq.(1.13) montrent une dépendance avec la parité du nombre d'électrons N dans la nanoparticule. Cela a pour conséquence de donner des comportements différents à la susceptibilité de spin χ_{spin} à basse température entre les particules avec un nombre pair et impair d'électrons. Notons que dans les expressions (1.13), la présence du champ magnétique H sous la forme $h = \frac{1}{2}\beta g\mu_B H$, où g est le facteur de Landé, qui est le rapport entre l'énergie Zeeman et l'énergie thermique.

Lorsque $T \rightarrow 0$, où seul le premier niveau à la distance δ est peuplé, les équations (1.13) de $Z(\beta\delta, h)$ se simplifient en négligeant les termes d'ordres supérieurs $O(e^{-2\beta\delta})$. En reprenant le modèle de Kubo d'une distribution aléatoire des états électroniques, $P(\Delta)d\Delta$, on peut écrire la quantité physique suivante :

$$\overline{\ln Z} = \int_0^{\infty} \ln Z(\beta\Delta, h) P(\Delta) d\Delta \quad \bar{\Delta} = \delta \quad (1.14)$$

Or, pour $T \rightarrow 0$ ($\beta \rightarrow \infty$), la fonction de distribution $P(\Delta)$ se comporte selon une loi de puissance [9] :

$$P(\Delta) = a_n \Delta^n \quad (1.15)$$

Par un changement de variable $\beta\Delta \rightarrow x$, l'expression (1.14) devient :

$$\overline{\ln Z} = \frac{a_n}{\beta^{n+1}} \int \ln Z(x, h) x^n dx \quad (1.16)$$

En utilisant la relation $\chi_{spin} = \frac{1}{\beta} \partial^2 \overline{\ln Z} / \partial H^2$ qui relie la susceptibilité de spin à la fonction de partition Z , on trouve, dans le cas pair :

$$\chi_{pair} = \alpha_n T^n \quad (1.17)$$

Dans le cas impair, on obtient une loi de Curie :

$$\chi_{\text{impair}} = \frac{(\frac{1}{2}g\mu_B)^2}{k_B T} \quad (1.18)$$

D'autre part, en utilisant la relation $C/k_B = \beta^2 \partial^2 \overline{\ln Z} / \partial \beta^2$ pour la chaleur spécifique, on trouve :

$$C = \gamma_n T^{n+1} \quad (1.19)$$

où le coefficient γ_n dépend de la parité. La valeur $n = 1, 2, 4$ correspond aux différentes symétries imposées par la théorie des matrices aléatoires : GOE ($n = 1$), GUE ($n = 2$), GSE ($n = 4$). La figure 1.4 représente la susceptibilité de spin χ_{spin} normalisée avec le terme de Pauli pour les cas pairs et impairs en fonction de la température pour toutes les distributions de la théorie des matrices aléatoires.

1.3 Supraconductivité

La supraconductivité des métaux conventionnels est bien décrite par les théories de Ginzburg-Landau et BCS. Dans cette section, un rappel succinct de quelques notions générales est présenté afin d'aborder les propriétés supraconductrices dans les nanocristaux.

1.3.1 Propriétés fondamentales

Un métal devient supraconducteur en dessous d'une température critique de transition de phase. Parmi les caractéristiques les plus remarquables, on peut noter une résistance électrique nulle, un diamagnétisme parfait et un gap d'énergie dans le spectre d'excitations. La phase supraconductrice est une réelle phase thermodynamique comme on l'entend dans la théorie de Landau des transitions de phase [26].

La supraconductivité a été découverte par Kamerlingh Onnes à partir de mesures de résistivité du mercure en fonction de la température [25]. Ces expériences montrèrent que le matériau perdait de sa résistance au courant appliqué en dessous d'une température critique T_c , figure 1.5(a). De nombreux matériaux ont ensuite été découverts être supraconducteurs [23].

Mais la supraconductivité n'est pas seulement un état de résistance électrique nulle. Ochsenfeld et Meissner ont montré qu'en dessous de sa température critique ($T < T_c$), un supraconducteur exclut tout champ magnétique appliqué tant que celui-ci reste inférieur à un champ critique H_c , c'est l'effet Meissner [27]. Un supraconducteur est donc un

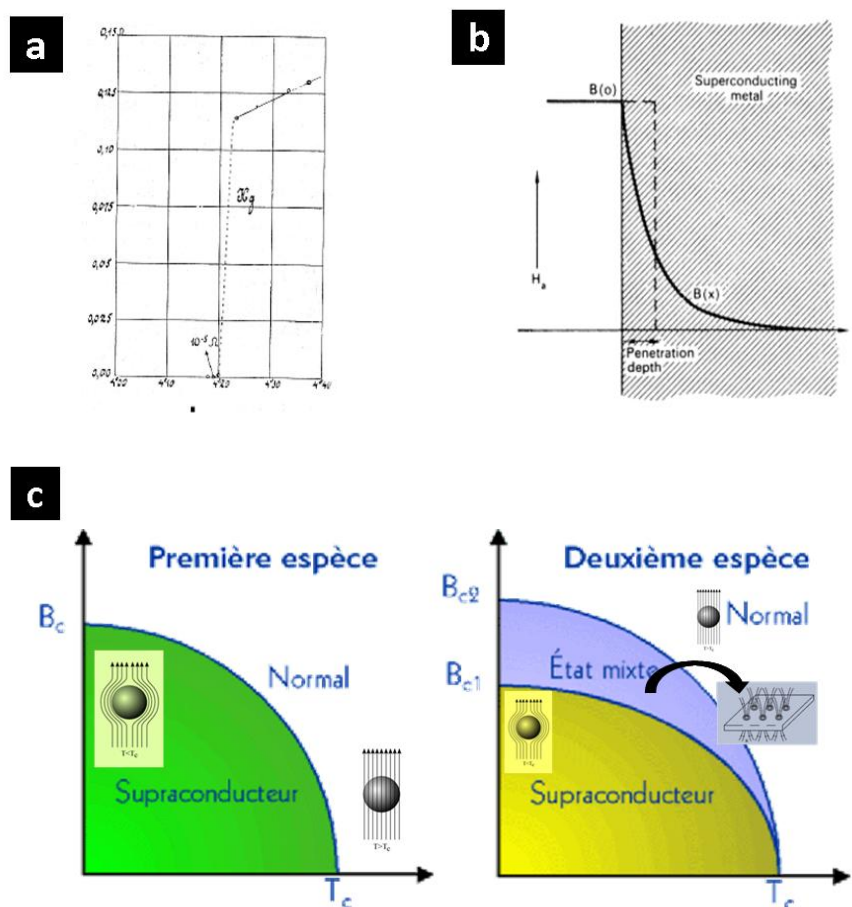


FIGURE 1.5 – Propriétés supraconductrices : a) Résistivité nulle dans le mercure à 4.2K, extrait de [25]; b) Représentation de la pénétration du champ magnétique sur une longueur λ_L , extrait de [25]; c) Diagrammes de phases champ magnétique-température de supraconducteurs de type I et II, ce dernier présentant la phase mixte de Shubnikov.

matériau parfaitement diamagnétique. D'après les équations de Maxwell, dans tout matériau de résistivité nulle, le champ magnétique doit rester constant au cours du temps. Cependant, l'existence de l'effet Meissner montre que la supraconductivité ne se résume pas à l'existence d'une conductivité infinie. En effet, dans un supraconducteur, le champ magnétique est expulsé quelque soit l'histoire magnétique de l'échantillon.

En réalité, le champ magnétique n'est pas totalement expulsé du supraconducteur mais il pénètre sur une petite épaisseur à la surface de l'échantillon. Tant que le champ magnétique reste suffisamment faible ($H < H_c$), son amplitude décroît progressivement sur une profondeur λ , la longueur de pénétration, figure 1.5(b). C'est sur cette longueur de pénétration λ qu'un courant superfluide permanent s'établit, créant ainsi un champ magnétique s'opposant au champ appliqué à l'origine du mécanisme d'écrantage du champ.

Deux types de supraconducteurs ont été identifiés, figure 1.5(c). Certains présentent un seul champ critique H_c , les supraconducteurs de type I, et d'autres présentent deux champs critiques H_{c1} et H_{c2} , les supraconducteurs de type II. Dans ce dernier type, un nouvel état de la matière a été mis en évidence entre la phase supraconductrice et la phase normale : la phase de Shubnikov. Cet état mixte montre l'existence d'un réseau organisé de zones « normales » (les vortex) à l'intérieur du métal supraconducteur [28].

Une autre caractéristique de la phase supraconductrice est la présence d'un gap d'énergie entre l'état fondamental et les états excités. Ce gap Δ apparaît en conséquence de la formation des paires de Cooper à la transition supraconductrice. Ce sont ces paires de Cooper qui subissent une condensation de Bose-Einstein pour former la phase superfluide à l'origine des propriétés de supraconduction.

1.3.2 Equations de London

L'effet Meissner, l'expulsion du champ magnétique par le supraconducteur, a été décrit pour la première fois par les frères London en 1935 [29]. A partir des équations de Maxwell [30] et de la loi d'Ohm $\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}$, les frères London ont considéré le mouvement des électrons sous l'effet d'un champ électrique en l'absence de dissipation. Ce qui conduit à la première équation de London :

$$\frac{d\mathbf{J}_s}{dt} = \frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E} \quad (1.20)$$

où m et e sont la masse et la charge des électrons supraconducteurs, et n_s est la densité des porteurs supraconducteurs. Ils postulent également une nouvelle relation entre la densité de courant et le champ magnétique, la deuxième équation de London :

$$\text{rot} \mathbf{J}_s = -\frac{c}{4\pi \lambda_L^2} \mathbf{h} \quad (1.21)$$

où h est la densité de champ magnétique. Cette dernière équation montre qu'il existe une zone de transition au voisinage de la surface de l'échantillon dans laquelle le champ magnétique passe de sa valeur \mathbf{B}_0 à l'extérieur de l'échantillon à une valeur \mathbf{B} nulle au centre de l'échantillon. La longueur de pénétration λ_L du champ magnétique dans le matériau est appelé *la longueur de pénétration de London* ; il s'agit d'une longueur caractéristique du métal supraconducteur, figure 1.6(b). Elle est définie par la relation³ :

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{mc^2}{4\pi n_s e^2}} \quad (1.22)$$

3. la validité de l'expression de la longueur de London peut se trouver dans [31].

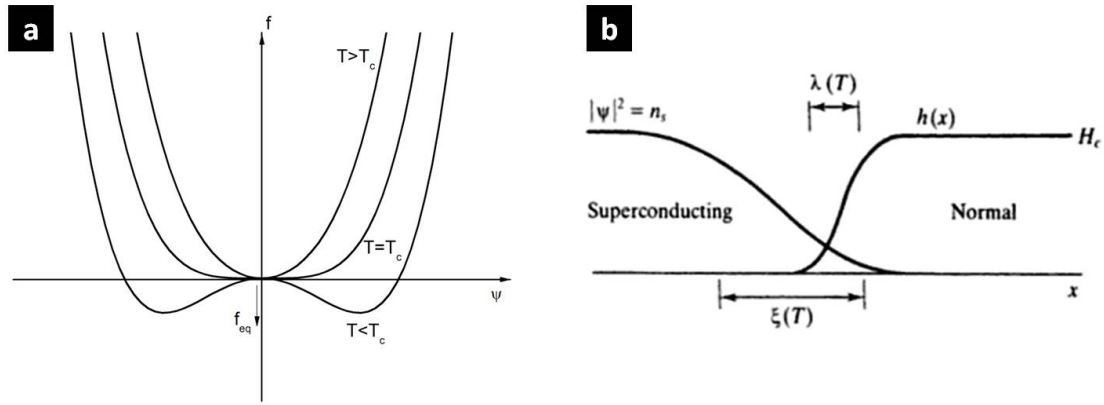


FIGURE 1.6 – a) Densité de l'énergie libre f en fonction du paramètre d'ordre ψ . La solution d'équilibre dans la phase supraconductrice $T < T_c$ brise la symétrie de jauge, reproduit à partir de l'équation (1.24). b) Longueur de cohérence supraconductrice et longueur de pénétration du champ magnétique à l'interface normal-supraconducteur avec la représentation de la densité de paires de Cooper, n_s , et la densité du champ magnétique $h(x)$, extrait de [23].

1.3.3 Théorie de Ginzburg-Landau

La description des frères London a été amélioré par la théorie de Ginzburg-Landau (GL) en 1950. Cette théorie introduit un paramètre d'ordre complexe $\psi(\mathbf{r})$, décrivant l'état quantique macroscopique superfluide, caractérisant la supraconductivité dans le cadre général de la théorie de Landau des transitions de phases [32].

Le paramètre d'ordre est proportionnel à la densité d'électrons supraconducteurs selon $n_s(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|^2$, par analogie à la fonction d'onde d'une particule obéissant à l'équation de Schrödinger. En suivant la théorie de Landau, on peut écrire la densité d'énergie libre supraconductrice f_s sous la forme d'un développement en série du paramètre d'ordre au voisinage de la transition supraconductrice T_c et en présence d'un champ magnétique :

$$f_s(\psi) = f_{n(0)} + \alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4 + \frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2 + \frac{\mathbf{H}^2}{8\pi} \quad (1.23)$$

où f_{n0} est la densité d'énergie libre dans l'état normal en champ nul, \mathbf{A} est le potentiel-vecteur et \mathbf{H} est l'intensité locale du champ magnétique. Les deuxième et troisième termes sont le développement au second ordre en $|\psi|^2$. Le quatrième est l'énergie cinétique associée aux paires de Cooper, de masse m^* et de charge $e^* = 2e$. Le dernier terme est la densité d'énergie magnétique.

Equations de Ginzburg-Landau

Dans l'état supraconducteur, en l'absence de champ et de gradients de phase, la densité d'énergie libre vérifie l'égalité :

$$f_s - f_n = \alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4 \quad (1.24)$$

valide près de la température critique T_c où le paramètre d'ordre $|\psi|^2$ tend vers zéro, figure 1.6(a). Notons que β est nécessairement positif sinon il n'y aurait pas de minimum global pour l'énergie libre totale du système, et donc pas d'état d'équilibre. Si $\alpha > 0$, le minimum a lieu pour $|\psi|^2 = 0$ lorsque le système est dans l'état normal. Si $\alpha < 0$, on obtient à l'équilibre $|\psi|^2 = |\psi_\infty|^2 \equiv -\alpha/2\beta$, et on en déduit l'énergie de condensation supraconductrice :

$$f_s - f_n = -\frac{\mathbf{H}_c^2}{2\mu_0} = -\frac{\alpha}{2\beta} \quad (1.25)$$

En l'absence de conditions aux limites imposées par des champs, des courants ou des gradients, l'énergie libre est minimisée lorsque $\psi = \psi_\infty$ dans tout l'espace⁴. Dans le cas contraire, lorsque des conditions aux limites sont imposées, c'est $\psi(\mathbf{r}) = |\psi(\mathbf{r})|e^{i\varphi(\mathbf{r})}$ qui détermine la minimisation de l'énergie libre. Ce problème variationnel amène aux équations différentielles de GL :

$$\alpha|\psi| + \beta|\psi|^2\psi + \frac{1}{2m^*} \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right)^2 \psi = 0 \quad (1.26)$$

$$\mathbf{J}_s = \frac{c}{4\pi} \text{rot } \mathbf{h} = \frac{e^* \hbar}{2m^* i} (\psi^* \nabla \psi - \psi \nabla \psi^*) - \frac{e^{*2}}{m^* c} |\psi|^2 \mathbf{A} \quad (1.27)$$

Ainsi, en incorporant les termes assurant l'invariance de jauge, la théorie de GL donne deux équations permettant de décrire l'état supraconducteur. Ces dernières rendent compte de l'effet Meissner avec la longueur de London (et justifie donc la description précédente) mais elles introduisent aussi une nouvelle longueur caractéristique, appelée *longueur de cohérence* ξ , qui représente la distance sur laquelle s'établit l'état supraconducteur à partir des paires de Cooper⁵, figure 1.6(b).

Longueur de cohérence

La première équation de GL, éq.(1.26), est similaire à l'équation de Schrödinger, sans le terme non-linéaire, et peut être plus simplement étudiée si l'on considère qu'il n'y a pas

4. la notation ψ_∞ veut dire que ψ approche infiniment de cette valeur à l'intérieur du supraconducteur

5. c'est la longueur de corrélation telle qu'elle est définie dans la théorie de Landau

de champ magnétique. Donc si $\mathbf{A} = 0$, on peut prendre ψ réel puisque l'équation différentielle possède uniquement des coefficients réels. En introduisant une fonction d'onde normalisée $f = \psi/\psi_\infty$, où $\psi_\infty^2 = -\alpha/\beta > 0$, l'équation (1.26) devient :

$$\frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \frac{d^2 f}{dx^2} + f - f^3 = 0 \quad (1.28)$$

Cette dernière expression permet de définir la longueur caractéristique ξ , pour des variations de ψ , par :

$$\xi^2 = \frac{\hbar^2}{2m^*|\alpha|} \quad (1.29)$$

Cette longueur de cohérence ξ dépend de la température T selon $\propto \frac{T_c}{T_c - T}$ (α étant dépendant de la température au voisinage de T_c). Notons que cette longueur caractéristique est différente de la longueur non-locale de Pippard $\xi_0 = a(\hbar v_F/kT_c)$ (a est une constante de l'ordre de 1) car elle diverge à la température critique T_c , tandis que la longueur ξ_0 reste constante [31].

1.3.4 Théorie BCS

Si la théorie de GL permet de décrire les manifestations macroscopiques de la supraconductivité de façon phénoménologique, elle ne permet pas d'expliquer l'origine physique microscopique du phénomène de la supraconductivité. La compréhension des mécanismes microscopiques à l'origine de la supraconductivité nous est fournie par la théorie BCS [33, 34], du nom des auteurs Bardeen, Cooper et Schrieffer (1957).

Formation des paires de Cooper

La transition de phase supraconductrice est due à l'instabilité du liquide de Fermi vis à vis d'une interaction attractive même très faible, entre les électrons. Cette interaction attractive entre électrons conduit à la formation d'états liés, les paires de Cooper. Elles sont formées de deux électrons de moments opposés $(\vec{k}, -\vec{k})$, ce qui confère à la paire de Cooper un moment total nul. Dans les supraconducteurs conventionnels, les spins des électrons de la paire s'alignent de façon antiparallèle (\uparrow, \downarrow) , la paire de Cooper est alors dans un état singulet, dont le spin total est nul.

L'interaction attractive entre les électrons est médiée par les phonons (liés aux vibrations atomiques du réseau cristallin). Le mécanisme peut se décrire ainsi : les électrons interagissent avec le réseau cristallin du métal formé d'ions positifs. Attirés par le passage très rapide d'un électron (10^6 m s^{-1}), les ions se déplacent et créent une zone locale électriquement positive. Compte tenu de l'inertie importante de ces ions, cette zone positive

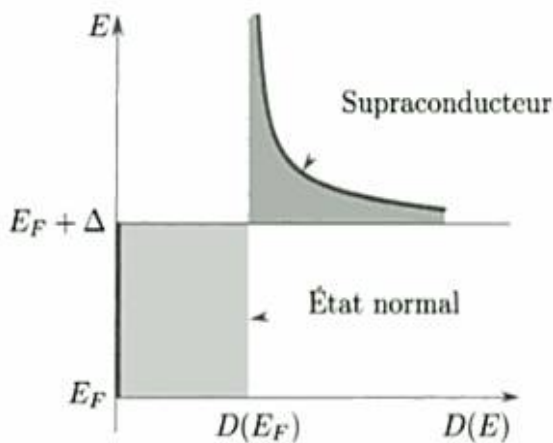


FIGURE 1.7 – Densité d'états d'un métal supraconducteur en fonction de l'énergie. On note l'existence d'un gap Δ dans le spectre des excitations pour le supraconducteur. Extrait de [35].

persiste alors que l'électron s'est éloigné et peut attirer un autre électron qui se trouve ainsi apparié au précédent.

L'énergie de liaison qui résulte de cet appariement sépare les états excités du fondamental par *un gap d'énergie*, noté Δ , figure 1.7. Ce gap correspond à l'énergie nécessaire pour briser les paires de Cooper. Cette énergie tend vers zéro lorsque la température tend vers la température critique T_c .

Condensation de Bose

Bien que les électrons individuels soient des fermions de spins demi-entier, l'interaction attractive entre électrons conduit à la formation de paires de Cooper qui se comportent comme des bosons avec un spin entier nul. En conséquence, les paires de Cooper se comportent selon la statistique de Bose, et peuvent condenser pour former un état superfluide.

1.4 Confinement quantique dans les supraconducteurs

Dans une section précédente, nous avons pu découvrir que les propriétés électroniques de nanoparticules métalliques étaient modifiées par rapport à l'état massif. Le spectre électronique devient discret et la distribution des niveaux électroniques d'énergie E appartenant à la couronne de Thouless, $E < E_T$, suit une loi déterminée par la théorie des matrices aléatoires. Dans ce régime, la susceptibilité de spin et la chaleur spécifique sont modifiés par rapport à l'état massif, et des effets de parité apparaissent.

Si maintenant nous considérons un métal supraconducteur, comment ces effets de confinement quantique vont-ils modifier les corrélations de paires supraconductrices ? Comment est-ce que les paires de Cooper, le condensat superfluide et finalement certaines caractéristiques fondamentales de la supraconductivité telles que l'effet Meissner

vont-elles être modifiées dans ce régime où seul un nombre très réduit d'électrons sont impliqués par les corrélations supraconductrices ?

1.4.1 Etat de l'art

Bien qu'il existe un certain nombre de résultats importants [9, 14, 36, 37], l'étude des propriétés électroniques de nanoparticules dans le régime de confinement quantique évolue relativement lentement en raison de la difficulté à préparer les échantillons. Les dispositifs de formation de particules par voie d'évaporation ne permettent d'obtenir que des ensembles de particules ayant une large distribution de taille [38–40]. Par conséquent, ces expériences s'avèrent peu précises pour étudier les effets quantiques de taille sur les propriétés thermodynamiques et sur la supraconductivité. Néanmoins, quelques-unes de ces expériences ont permis de sonder les nanoparticules supraconductrices, notamment à partir de mesures de spectroscopies tunnels [41–44], de mesures de susceptibilité magnétique [45], de mesures de résonance de spin des électrons de conduction (CESR) et de résonance magnétique nucléaire (détermination du "Knight shift"⁶)[40]. Parmi ces expériences, nous pouvons citer en particulier les mesures par STM [42, 43] qui ont permis d'étudier diverses propriétés supraconductrices, telles que l'évolution du gap supraconducteur en fonction de la taille des nanoparticules.

Cette thèse veut montrer que le développement des nanosciences a apporté des améliorations dans les techniques d'élaborations de nanoparticules. Le choix entre deux grandes voies de synthèses, physique et chimique, dépend du dispositif de mesure et des quantités qu'il est utile de mesurer. Nous verrons dans le prochain chapitre le choix de fabrication de nanoparticules supraconductrices et comment nous avons remédié au problème de la dispersion de taille.

Nous allons voir dans cette dernière partie de chapitre qu'elles sont les effets attendus dans les nanoparticules supraconductrices en confrontant les propriétés de confinement quantique (cf.§1.2) avec les propriétés supraconductrices (cf.§1.3).

1.4.2 Echelles d'énergies et de longueurs

Lorsque l'on réduit la taille d'une particule supraconductrice, on rencontre plusieurs échelles de longueurs et plusieurs échelles d'énergies lesquelles sont susceptibles de modifier la supraconductivité [46].

En réduisant la taille d'une nanoparticule de plomb, la première échelle de longueur que nous rencontrons est la longueur de corrélation supraconductrice ξ . Théoriquement,

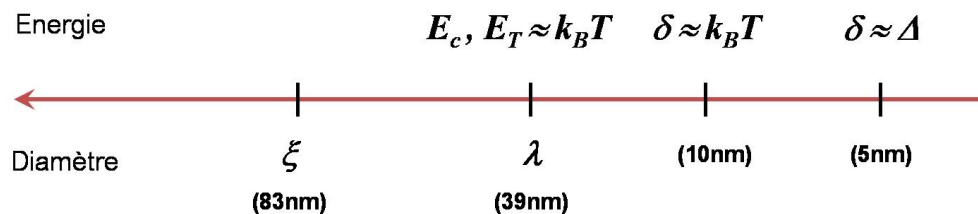
6. En présence d'un champ magnétique, il existe un décalage de la fréquence de résonance magnétique nucléaire due à l'interaction entre les spins des électrons de conduction (paramagnétisme) et le noyau.

aucune conséquence majeure sur la supraconductivité est attendue lorsque la taille de la particule devient plus petite que cette longueur de corrélation supraconductrice. Si nous continuons à diminuer la taille de la particule jusqu'à atteindre la longueur de pénétration λ du champ magnétique, on s'attend à observer une diminution de l'effet Meissner car seule une faible fraction du champ magnétique est désormais expulsée par la particule. Nous reviendrons en détail sur les formules décrivant ce phénomène dans le chapitre 3. Mise à part ces échelles de longueurs, en réduisant la taille des particules, il est bien établi théoriquement que plusieurs échelles d'énergies augmentent. Ces énergies caractéristiques sont l'énergie de Coulomb E_c , l'énergie de Thouless E_T , et l'espacement moyen entre niveaux électroniques δ , que nous avons précédemment définies.

A basse température, environ $T \sim 1$ K, pour des nanoparticules de plomb de l'ordre de 50 nm, l'énergie de Coulomb (~ 26 meV) dépasse l'étalement thermique $k_B T$, et les fluctuations de charge sont supprimées, respectant ainsi la deuxième hypothèse de Kubo. Lorsque la taille de la particule est de l'ordre de 40 nm, l'énergie de Thouless devient plus large que $k_B T$, on rentre alors dans le régime de la physique mésoscopique où la théorie des matrices aléatoires est valide, cf.§1.2.4. En réduisant encore la taille des particules, vers une taille de 10 nm, le spectre électronique devient discret $\delta \sim k_B T$. Enfin, pour une taille de l'ordre 5 nm, l'espacement moyen δ devient comparable au gap supraconducteur Δ (cf.§1.4.3).

Enfin, il est important de noter qu'aucune prédiction théorique précise existe sur les conséquences de l'augmentation des énergies de Coulomb, de Thouless, et de l'espacement moyen entre niveaux δ , sur la supraconductivité, sur l'échelle de taille de 50–10 nm.

En résumé, on peut représenter les différentes échelles de tailles et d'énergies sur le diagramme suivant pour $T \sim 1$ K :



1.4.3 Critère d'Anderson

Dans le régime de confinement quantique, une prédiction théorique de P.W. Anderson [47] suggère la disparition des corrélations de paires supraconductrices lorsque la distance

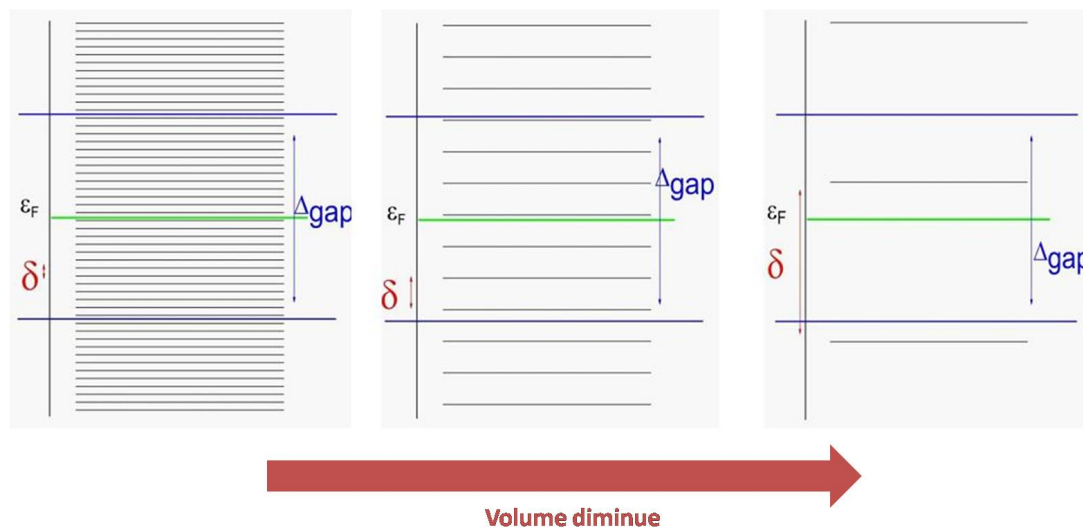


FIGURE 1.8 – Schéma de niveaux d'énergies d'une nanoparticule supraconductrice. En réduisant la taille de la particule, l'espacement moyen entre niveaux δ devient comparable au gap supraconducteur Δ .

moyenne entre niveaux électroniques δ atteint celle du gap supraconducteur Δ , figure 1.8. En effet, pour cette taille caractéristique, un niveau électronique unique contribue aux corrélations de paires. Comme discuté précédemment, une conséquence fondamentale de la formation des paires de Cooper est l'apparition d'un gap dans le spectre des excitations. Comme il est possible de mesurer la densité d'états électronique par spectroscopie tunnel, il est potentiellement possible de tester l'existence de corrélations de paires via l'observation du gap supraconducteur par spectroscopie tunnel des nanoparticules. Une série de travaux très remarqué par le groupe de D.C. Ralph ont en effet permis de tester la validité du critère d'Anderson [44, 48].

1.4.4 Expérience RBT (Ralph, Black et Tinkham)

Le dispositif de transistor à un électron utilisé dans l'expérience RBT permet une détermination très fine de la densité d'états des nanoparticules via les mesures du courant tunnel. Les détails du fonctionnement d'un transistor à un électron seront donnée dans le chapitre 6. Cette expérience a permis de mettre en évidence des corrélations de paires supraconductrices dans le régime de confinement quantique, $\delta \gg \Delta$.

Pour des particules d'aluminium d'environ 5 nm de rayon, ils ont mis en évidence des effets de parité dans le spectre d'excitation de l'état supraconducteur. Cet effet de parité se manifeste par l'apparition d'un état électronique excité dans l'intervalle d'énergie correspondant à celui du gap supraconducteur dans le cas où les particules possèdent un nombre impair d'électrons, fig.1.9 et 1.10 — cet état provenant de l'électron non-apparié. Pour les

nanoparticules de rayon d'environ 3 nm, aucun gap supraconducteur n'est observé dans le spectre tunnel, ce qui met en évidence la taille critique de supraconductivité établie par P.W. Anderson.

Ces résultats expérimentaux ont stimulé de nombreux travaux théoriques [13, 49, 50] visant à décrire la transition entre l'état massif où la supraconductivité est bien établie et le régime de confinement quantique où seuls quelques électrons sont concernés par les corrélations de paires et la supraconductivité ne survit que sous la forme de fluctuations supraconductrices. Un résultat remarquable des théories visant à décrire les nanoparticules supraconductrices est la découverte d'une solution exacte au modèle BCS appliqué à un nombre fini d'électrons [51]. Cette solution exacte est analogue à l'équation de Richardson-Gaudin établie pour les systèmes nucléaires dans les années 60 [49].

1.4.5 Confinement quantique et réponse superfluide

Lors de toute discussion de la stabilité de la supraconductivité, il est important de se rappeler que le phénomène superfluide requiert d'une part la formation des paires de Cooper, et d'autre part la condensation de ces paires dans un état quantique macroscopique formant le superfluide. Si la spectroscopie tunnel permet de tester la formation des paires de Cooper via l'observation du gap supraconducteur dans le spectre des excitations, elle ne constitue pas une sonde du condensat superfluide. Une sonde pertinente du condensat superfluide nous est fournie par les mesures de susceptibilité magnétique et l'observation de l'effet Meissner. L'effet Meissner étant la conséquence de la brisure de la symétrie de jauge électrodynamique et l'apparition de courants superfluides, il constitue peut être la manifestation la plus fondamentale du phénomène de la supraconductivité.

Voilà posée la question fondamentale de cette thèse. S'il semble bien assuré que la formation des paires de Cooper est altérée dans le régime de confinement quantique uniquement pour une taille caractéristique approchant celle déterminée par le critère d'Anderson $\delta \sim \Delta$, quelles sont les conséquences du confinement quantique sur la réponse superfluide ? Quelles échelles d'énergies contrôlent la réponse superfluide dans ce régime de confinement ? Existe-t-il une taille caractéristique pour la formation du condensat superfluide ? Et si oui, quelle est-elle ?

1.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu que dans les nanoparticules métalliques, le nombre d'électrons N est fixé, le spectre devient discret ($\delta > k_B T$) et la distribution des niveaux électroniques situés dans la couronne de Thouless est décrite par la théorie des matrices

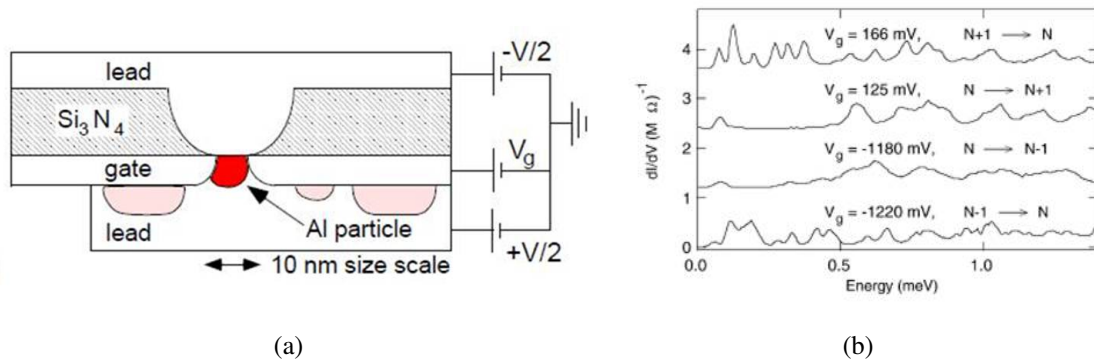


FIGURE 1.9 – [Particules de diamètre $d \geq 10$ nm] a) Schéma du transistor à un électron de l'expérience RBT [44] et b) spectres d'excitations réalisés par des mesures de courant tunnel ($T = 50$ mK, $H = 0.05$ T) : les deux courbes centrales montrent un gap d'énergie entre les deux premiers pics de conductance ($E < 0.5$ meV) pour un nombre pair N d'électrons dans la particule. Ce gap possède une valeur en énergie plus grande que l'espacement moyen entre niveaux $\delta \sim 0.1$ meV. Pour les deux autres courbes où le nombre d'électrons est impair, $N \pm 1$, des pics de conductance sont observables dans l'intervalle d'énergie correspondant au gap supraconducteur. Extrait de [8].

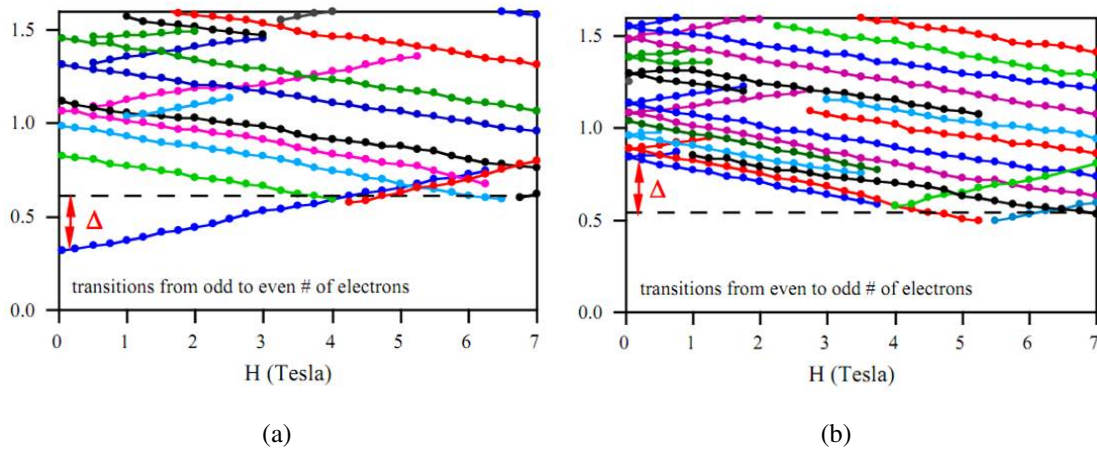


FIGURE 1.10 – [Particules de diamètre $d \geq 10$ nm] Les points représentent la position en énergie des pics observés dans le spectre tunnel, tracés en fonction du champ magnétique. A bas champ, $H < 4$ T, et lorsque N est pair, le gap supraconducteur est visible dans le spectre. Dans le cas N impair, un état excité à basse énergie apparaît sur l'intervalle correspondant au gap supraconducteur, ce qui traduit expérimentalement un effet de parité dans les nanoparticules. Enfin, à champ magnétique élevé, le gap supraconducteur disparaît, ce qui permet d'identifier le champ critique. Extrait de [8].

aléatoires. Ce confinement quantique conduit alors à une modification des grandeurs thermodynamiques telles que la susceptibilité de spin χ_{spin} et la chaleur spécifique C , par rapport au matériau massif. Ces variations peuvent également dépendre de la parité du nombre d'électrons N dans la nanoparticule [52, 53].

Ensuite, nous avons vu que l'ajout d'interactions attractives entre électrons conduit à la formation des paires de Cooper, qui, dans un matériau massif, condensent dans un état de Bose pour former l'état superfluide. Des mesures de spectroscopie tunnel réalisées sur des nanoparticules individuelles par D.C. Ralph *et al.* [8] ont confirmé l'existence d'une taille minimum pour l'existence des paires de Cooper. Cette taille est déterminée par le critère d'Anderson qui stipule que la condition nécessaire et suffisante pour la formation des paires de Cooper est l'existence d'au minimum un état électronique disponible sur l'échelle d'énergie du gap supraconducteur.

Enfin, nous avons indiqué que l'existence des paires de Cooper n'implique pas forcément leur condensation dans un état de Bose et l'établissement d'un régime superfluide. En réalité, la question de la nature de l'état superfluide dans le régime de confinement quantique reste encore largement ouverte. La manifestation la plus fondamentale de l'état superfluide est sans aucun doute l'expulsion du champ magnétique, c.-à-d. l'effet Meissner, lequel peut être observé par des mesures de susceptibilité magnétique.

Comme il est extrêmement difficile de mesurer la susceptibilité magnétique de nanoparticules individuelles, cela implique de devoir mesurer la susceptibilité d'un grand nombre de particules, ce qui impose de très fortes contraintes sur la dispersion de tailles des nanoparticules si l'on veut être capable de suivre avec précision l'évolution de l'effet Meissner avec leur taille. L'avènement de nouvelles méthodes de synthèse pour la préparation de nanoparticules avec une très faible dispersion de taille va nous permettre d'explorer l'évolution de cet effet Meissner avec la taille des nanoparticules avec une précision jusque-là inégalée.

Dans les chapitres suivants, nous décrirons la nouvelle méthode de synthèse de nanoparticules de plomb supraconductrices que nous avons mis au point au laboratoire et nous présenterons les résultats expérimentaux des mesures de susceptibilité magnétique de ces nanoparticules en fonction de leur taille.

Chapitre 2

Synthèses chimiques des nanocristaux métalliques

Le sujet principal de la thèse consiste à étudier des effets de confinement quantique dans les nanocristaux supraconducteurs et l'étude du transport électronique dans des réseaux de nanocristaux métalliques. Dans ce chapitre, les différentes méthodes de synthèse chimique employées sont présentées. Nous décrivons d'abord la synthèse de nanoparticules d'or développée par le groupe de Klabunde [54] que nous avons reproduite et utilisée pour la réalisation de réseaux de nanocristaux. Puis nous présentons en détail la synthèse de nanocristaux de plomb que nous avons développée au laboratoire dans le but de mesurer les effets du confinement quantique sur la supraconductivité. Cette synthèse a été publiée dans *Journal of Physical Chemistry C (ACS)* [55].

2.1 Pourquoi la voie chimique ? – Etat de l'art

2.1.1 Introduction

Ces vingt dernières années, le développement de nouvelles méthodes de synthèse en milieu organique ont permis des progrès importants dans la monodispersité des populations de nanocristaux obtenus et dans la variété des matériaux qu'il est possible de produire : métaux, oxydes, semiconducteurs. Les nanocristaux sont aujourd'hui envisagés comme l'une des briques élémentaires des futures nanotechnologies. Cet engouement fut très probablement déclenché par la nouvelle méthode de synthèse élaborée par le groupe

de Bawendi en 1993 [56]. Cette synthèse, basée sur une réduction de complexes organo-métalliques, a permis d'obtenir une grande concentration de « quantum dots » semiconducteurs pour lesquels la dispersion de taille est extrêmement faible et contrôlée, avec un écart-type $\sigma \leq 5\%$. Cette synthèse leur a permis d'établir avec précision la relation entre la taille et la fluorescence de ces nanocristaux. Depuis, de nombreux groupes à travers le monde ont utilisé des méthodes de synthèses similaires pour fabriquer des nanocristaux variés en composition atomique ainsi qu'en forme [57].

2.1.2 Les colloïdes

Lorsqu'un composé se dissout dans un solvant, les particules de soluté sont de dimensions moléculaires. Les molécules du solvant et du soluté sont de tailles comparables et celles du soluté se répartissent uniformément dans le solvant. L'état colloïdal de la matière diffère dans la mesure où les interactions agissent à une échelle d'organisation mésoscopique. Les colloïdes sont des dispersions de particules dont la taille est très supérieure à celle des molécules de solvant, entre 1 nm et 1 μm , la limite supérieure étant définie par l'absence de sédimentation des particules sous l'effet de leur propre poids. Des types très différents de colloïdes existent selon les phases physiques¹ du composé dispersé et du milieu de dispersion. Les forces s'exerçant entre particules colloïdales sont elles-mêmes différentes des forces intermoléculaires [58, 59] et dépendent du milieu dans lequel elles se propagent. Des exemples de composés considérés comme des colloïdes sont des suspensions de polymères en solution, des émulsions constituées de molécules amphiphiles en phase aqueuse ou organique, ainsi que des dispersions de particules inorganiques.

Les nanocristaux métalliques obtenus par voie de synthèse chimique appartiennent à la dernière famille de colloïdes [60]. En effet, ils sont synthétisés, soit en phase aqueuse, soit en phase organique, à partir de complexes métalliques qui sont réduits et forment des nanostructures dispersées en solution par les forces mises en jeu entre le solvant et la surface des particules, figure 2.1.

2.1.3 Synthèse colloïdale de nanocristaux

La synthèse chimique colloïdale se caractérise par un milieu réactionnel constitué d'un mélange de composants qui contrôlent la nucléation et la croissance des nanocristaux. Chaque espèce atomique qui fera partie du nanocristal est introduite dans ce milieu sous la forme d'un précurseur². Une fois ces précurseurs dans le milieu, ils se décomposent,

1. liquide, solide ou gaz

2. une molécule ou un complexe contenant une ou plusieurs espèces atomiques nécessaire à la formation des nanocristaux

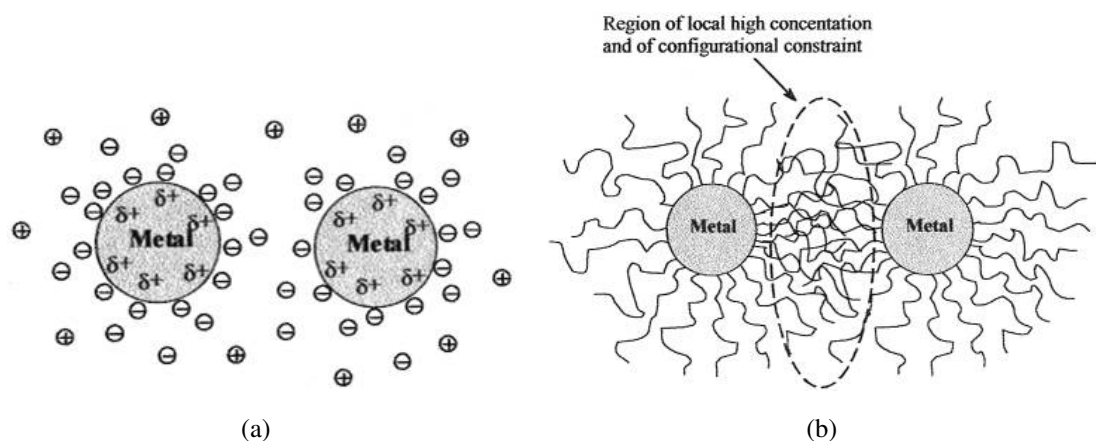


FIGURE 2.1 – a) *Stabilisation électrostatique* et b) *stérique* de particules métalliques colloïdales. Extrait de [60].

formant de nouvelles espèces réactives, des monomères, qui vont amorcer la nucléation et la croissance des nanocristaux. Le processus général de ces synthèses colloïdales est représenté de façon schématique sur la figure 2.2.

Le paramètre clé dans le contrôle de la croissance des nanocristaux est la présence dans le milieu réactionnel d'une ou plusieurs espèces moléculaires appelés des « surfactants ». Ces derniers sont adsorbés à la surface du nanocristal en cours de croissance (notamment selon le processus DLVO³). Ils doivent être suffisamment mobiles pour laisser libre accès aux monomères pendant la croissance et doivent être également stables pour éviter l'aggrégation des nanocristaux. Le choix de ces surfactants varie au cas par cas car ils sont relativement nombreux : alkyl thiols, phosphines, phosphine oxyde, phosphates, phosphonates, amides ou amines, acides carboxyliques, etc.

Si la croissance des nanocristaux est effectuée à haute température, entre 200 °C et 400 °C, les surfactants doivent rester stables sous ces conditions. A basse température, ou plus généralement lorsque la croissance est stoppée, les surfactants sont fortement liés à la surface des nanocristaux et fournissent à ces derniers leur solubilité dans une large gamme de solvants. Il est donc possible de contrôler la taille, la forme et la dispersion des nanocristaux en fonction des surfactants.

On peut distinguer deux familles de synthèses de nanocristaux selon le mode de nucléation. Une première méthode de nucléation consiste à injecter le précurseur à haute température, ce qui permet une nucléation rapide sur un temps très court d'un nombre important de nanocristaux [63]. Dans une deuxième méthode, les précurseurs sont introduits

3. Théorie de Derjaguin, Landau, Verwey and Overbeek [61, 62]

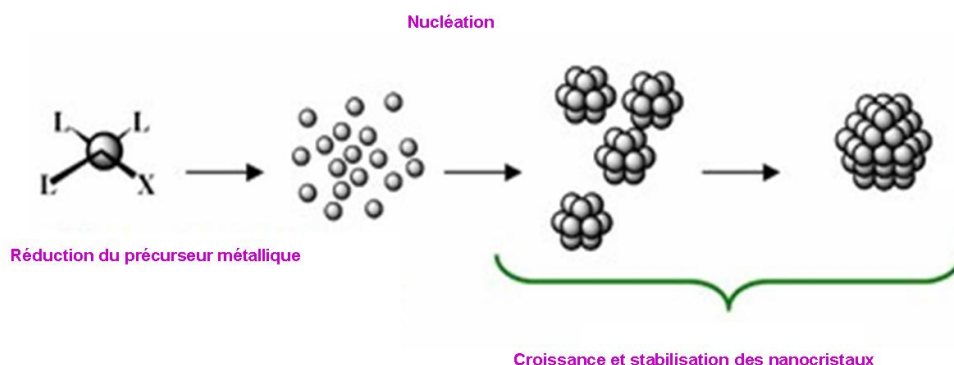


FIGURE 2.2 – *Processus schématique de synthèse de nanocristaux.*

dès le départ dans le milieu qui sera progressivement chauffé. Le mélange passe par les mêmes étapes de nucléation et de croissance de manière plus lente, et la distinction entre les deux est difficile à apprécier lors de l'expérience [64, 65].

Il est important de noter que les détails des synthèses peuvent varier de manière importante d'un matériau à l'autre et que la compréhension des mécanismes physico-chimiques mis en jeu lors des synthèses est encore très superficielle. De nombreux livres et articles de revues récents font une analyse détaillée de ces différentes synthèses ainsi que de leurs applications [7, 57, 66].

2.1.4 Intérêt de la voie chimique

Un intérêt majeur des synthèses colloïdales est la possibilité de pouvoir manipuler les nanocristaux en solution. Ces synthèses permettent d'obtenir des quantités importantes de particules en ayant un contrôle sur leur taille et parfois même sur leur forme.

Les synthèses de nanocristaux qui ont été les plus développées sont les synthèses de métaux nobles [67] et de semiconducteurs [56]. Aujourd'hui, beaucoup de travaux visent à la fabrication de systèmes complexes composés de ces briques élémentaires que sont les nanoparticules. De plus, de nombreux travaux visent à combiner ces nanocristaux avec des méthodes plus traditionnelles de fabrication, c.-à-d. via le dépôt de couches minces par évaporation [68, 69] et l'utilisation de la lithographie [70]. Certains ont perçu le potentiel des nanocristaux dans diverses applications, tant dans le domaine micro-électronique, de l'optique que dans le bio-médical. Les avancées dans ce domaine sont importantes et les applications commencent à se concrétiser à l'heure actuelle [71–73]. Du point de vue fondamental, les nanocristaux peuvent développer des propriétés physiques très différentes

de celles du composé massif. L'apparition de résonances plasmons dans les nanocristaux métalliques [74] ou la fluorescence dépendante de la taille de la boîte quantique (QD) semiconductrices [56], sont des exemples de ces manifestations qui apparaissent à l'échelle nanoscopique et sont les points clés de nombreuses applications dans les nanotechnologies.

2.1.5 L'or et le plomb

Dans ce paragraphe, nous justifions le choix des métaux utilisés pour les synthèses de nanocristaux. Dans le cadre d'étude du confinement quantique dans des nanocristaux supraconducteurs, il était nécessaire de choisir un métal supraconducteur, conventionnel, possédant une température critique suffisamment haute pour être accessible expérimentalement et de la manière la plus simple. Une autre contrainte est que ce composé doit exister sous la forme d'un complexe moléculaire ou d'un sel. Le choix s'est restreint à quelques candidats comme le plomb, l'indium, l'étain, le mercure, le niobium. D'après la littérature, les complexes de plomb et d'indium sont les plus simples à réaliser⁴. Nous avons finalement choisis le plomb en raison de sa plus haute température critique ($T_c(\text{Pb}) = 7.2 \text{ K}$) vis à vis de celle de l'indium ($T_c(\text{In}) = 3.4 \text{ K}$). Pour l'or, la synthèse est très bien connue et simple dans sa réalisation, elle a l'avantage de produire une grande quantité de nanocristaux monodisperses qui sont facilement maniables.

2.2 Les nanocristaux d'or

2.2.1 De la phase aqueuse...

Les nanoparticules d'or sont utilisées depuis des siècles à des fins artistiques (coupe de Lycurgus [75], vitrail, flacons, etc...) en raison des propriétés optiques remarquables de l'or sous un champ lumineux. La première expérience scientifique de synthèse de métaux nobles date du milieu du XIX^e siècle par Michaël Faraday [76] qui parvint à synthétiser des nanoparticules d'or dispersées en solution aqueuse. Son objectif était justement de comprendre et de démontrer le lien entre la taille et la couleur de l'or, ce lien que nous connaissons aujourd'hui comme la résonance plasmon. Cette synthèse colloïdale produit une solution rouge profond de colloïdes d'or, de 3 à 30 nm de diamètre, issus de la réduction du chlorure d'or HAuCl_4 par du phosphore. Pendant plus d'un siècle, de nombreuses

4. Le mercure et l'étain sont principalement des complexes usités dans les synthèses de cristaux semi-conducteurs ou oxydes. Le niobium est synthétisé par voie d'évaporation. Il semble donc difficile de faire des synthèses chimiques de nanoparticules métalliques avec ces composés

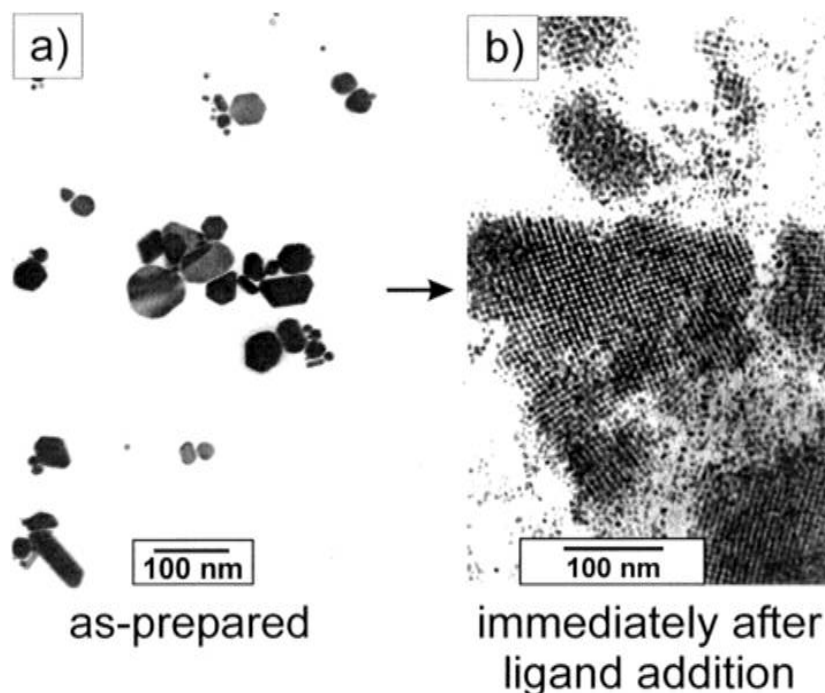


FIGURE 2.3 – Nanocristaux d’or avant et après la phase de « digestion », extrait de [78].

études sur la synthèse des nanoparticules d’or en phase aqueuse ont été réalisées [77] ce qui a ouvert de nouveaux champs d’applications : en biologie (interaction entre les nanoparticules d’or et des protéines), en chimie (catalyse) et en physique (nano-marqueur, nano-émetteur, plasmonique, ...).

2.2.2 ... à la phase organique

En 1994, Brust *et al.* ont développé la voie de synthèse de nanocristaux d’or en phase organique [67]. Le transfert de phase du milieu réactionnel, de l’eau au solvant organique, a permis d’améliorer la monodispersité des nanocristaux d’or pour les petites tailles, ≤ 5 nm. De nombreuses variantes de la synthèse de Brust ont été exploitées par la suite, et à la fin des années 90, le groupe de Klabunde s’est penché sur la question des effets des ligands et des surfactants sur la monodispersité des nanoparticules d’or [54, 78–80]. Ils ont montré qu’il existait un processus de « digestion » de larges particules (≥ 100 nm) pour former des populations de nanoparticules monodisperses en taille (~ 5 nm). Grâce à cette synthèse, la formation de réseaux organisés de nanocristaux sur une échelle macroscopique devient accessible [81] et donne la possibilité d’étudier les phénomènes de transport dans des systèmes à forte localisation électronique (cf chap.5 et 6).

La synthèse des nanoparticules d'or se décompose en plusieurs étapes. La première consiste à préparer le précurseur d'or AuCl_3 en milieu organique en présence d'un surfactant, le tout sous atmosphère contrôlée d'argon. Le précurseur étant sous forme de poudre, on le dissout dans ce mélange dans un bac à ultrasons jusqu'à l'obtention d'une solution homogène. Lors de la seconde étape, on réduit le précurseur avec du borohydrure de sodium NaBH_4 aqueux, puis on ajoute des ligands, des thiols ou des amines car le soufre S et l'azote N se lient fortement à l'or, en laissant homogénéiser le mélange pendant quelques minutes. A cette étape, on obtient des agrégats de particules d'or de plusieurs centaines de nanomètres, figure 2.3(a). On précipite la solution de synthèse par un alcool, solution polaire⁵, et on centrifuge pour récupérer les particules d'or en jetant le surnageant composé des excès de ligands et de surfactants. En fin de centrifugation, on récupère les nanocristaux en les dispersant dans un solvant organique, qui est apolaire, et on ajoute à nouveau la même quantité de ligands que la première fois et on laisse agiter la solution au moins une heure sous reflux, c'est l'étape dite de « digestion » des agrégats. Enfin, on refroidit la solution de synthèse et on précipite une nouvelle fois à l'alcool pour séparer l'excès de ligands et on récupère une solution rouge-violet de nanocristaux d'or monodisperses d'environ 6 nm de diamètre, figure 2.3(b).

2.2.3 Synthèse

La méthode Klabunde s'est avérée très simple à réaliser lors de la thèse mais quelques modifications ont été apportées car la taille des nanocristaux ne correspondaient pas aux résultats publiés, d'autant plus que le diamètre obtenu, 3 nm, nous semblait trop petit pour être appliqué par la suite.

Tous les produits chimiques proviennent de Sigma–Aldrich[®] et sont utilisés tels quels. Dans 15 ml de toluène, on mélange 312 mg de DDAB⁶ et 51 mg de AuCl_3 que l'on passe aux ultrasons pendant 15 min. Puis on ajoute au goutte à goutte 55 μl de NaBH_4 aqueux (9.4 mmol) dans la solution, ce qui correspond à un rapport molaire de $[\text{NaBH}_4]:[\text{AuCl}_3]=3:1$. Quelques secondes après l'injection du réducteur dans le mélange, la solution devient incolore puis devient rapidement rouge-violet très sombre, c'est la nucléation des nanocristaux d'or qui a lieu à ce moment précis. On laisse agiter 15 min afin que la réduction soit totale puis on ajoute 0.4 ml de dodecanethiol (1.7 mmol) que l'on laisse sous agitation pendant 10 min. La croissance des nanocristaux est ainsi contrôlée par les ligands mais aussi par le surfactant présent dans le mélange. On a donc une

5. L'utilisation de solvants polaires comme les alcools lors des étapes de précipitations et de centrifugations permettent de séparer les nanocristaux, entourés de ligands, du solvant organique dans lequel ils sont dispersés. Les ligands utilisés rendent les nanocristaux insolubles dans les solvants polaires et évitent leur agrégation lors de la précipitation.

6. didodecyldiméthylammonium bromide : 2 fois plus que dans la synthèse initiale de Klabunde

proportion de 10 :1 entre les ligands et l'or au lieu de 30 :1 initialement présenté dans les publications de Klabunde. Après précipitation et centrifugation à l'éthanol avec un rapport volumique de 3 :1 entre l'alcool et la solution d'or, on ajoute une nouvelle fois 0.4 ml de thiols et on laisse agir sous reflux pendant 90 min à 80 °C, en dessous de la température d'ébullition du toluène (100 °C).

Les modifications apportées ont permis une meilleure « digestion » des agrégats ce qui se traduit visuellement par un plus faible dépôt de la solution de nanocristaux d'or au fond du flasque. On récupère en fin de synthèse une grande quantité de nanocristaux monodisperses, cf §2.2.4.

2.2.4 Caractérisation

Différentes techniques de caractérisation des nanoparticules sont utilisées. La Microscopie Electronique en Transmission faible résolution (TEM) et haute résolution (HR-TEM), permettent de déterminer la structure et la taille des nanocristaux d'or. L'objectif principal étant de réaliser des réseaux de nanocristaux d'or, il est indispensable de connaître la concentration des nanocristaux dans la solution. Celle-ci est obtenue à partir du spectre d'absorption de la solution de nanocristaux d'or.

Microscopie Electronique en Transmission

A partir des images TEM, figure 2.4(a) et 2.4(b), on vérifie l'état des nanocristaux en fin de synthèse. En particulier, on visualise par cette technique le rendement en nombre des nanocristaux obtenus pour chaque synthèse, ainsi que la monodispersité en taille et la structure cristalline. En créant une macro basée sur les techniques d'analyses d'images sur le logiciel IGOR Pro, on détermine la distribution de taille des nanocristaux. La figure 2.4(c), montre la distribution de taille pour un échantillon typique de nanocristaux d'or où le diamètre moyen des nanoparticules est de 5.1 nm avec une dispersion de 5 %. Sur l'image haute résolution, on distingue la structure cristalline interne des nanocristaux d'or qui correspond à une structure cubique face centrée identique à l'or massif.

Spectrophotométrie

Pour déterminer la concentration de nanocristaux d'or dans la synthèse, on mesure le spectre d'absorption de la solution à l'aide d'un spectrophotomètre Varian (modèle Cary 50) UV/Vis (cf. Annexe A). Lors de la manipulation, on dilue quelques microlitres de la solution d'or dans son milieu organique de dispersion, le toluène, dans une cuve de quartz. On mesure l'absorbance de la solution colorée sur la gamme de l'ultraviolet et du visible,

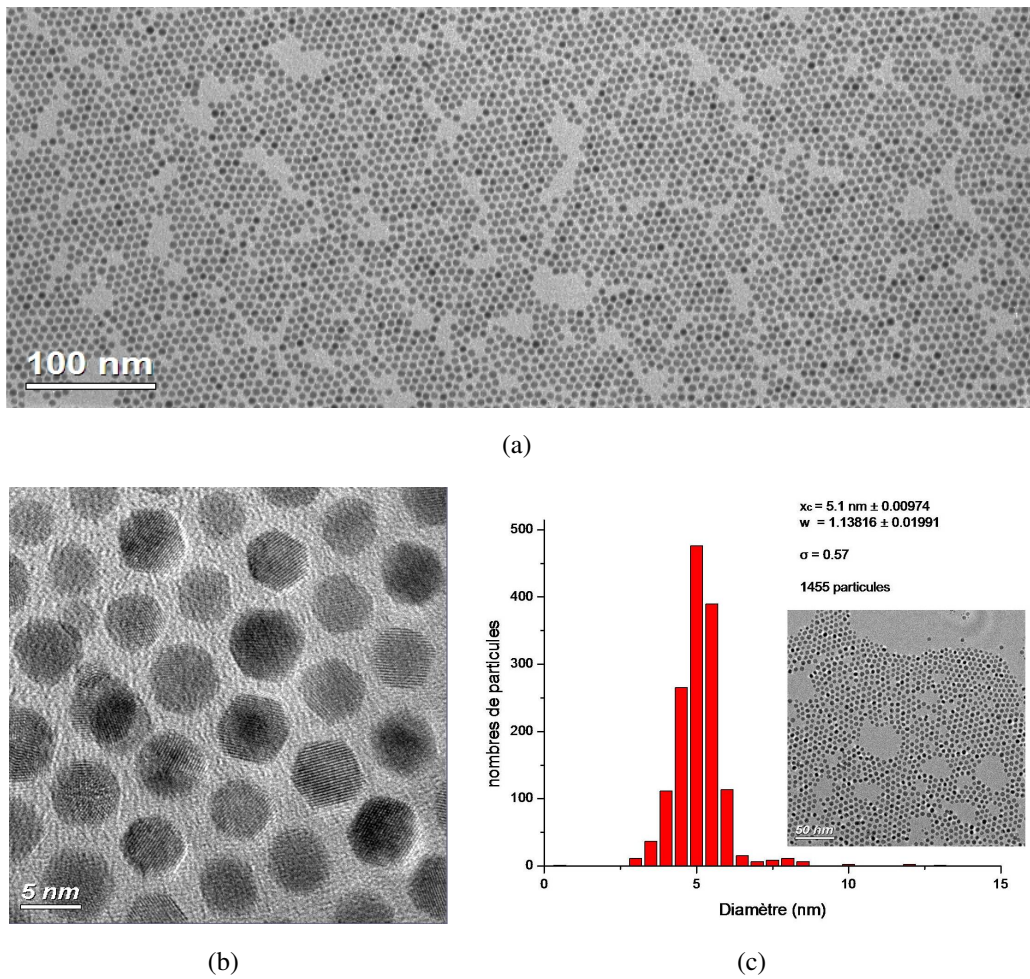


FIGURE 2.4 – a) Image TEM basse résolution et b) haute résolution de nanocristaux d'or déposés en fin de synthèse sur une grille TEM de carbone. c) Histogramme représentant la distribution de taille des nanoparticules d'or.

représentée sur la figure 2.5. La concentration c des nanocristaux est déterminé à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 e^{-\epsilon c l} \quad (2.1)$$

De cette expression, on en déduit la concentration, proportionnelle à l'absorbance A , telle que : $A = \epsilon c l$, où l est la longueur du milieu traversé par le faisceau et ϵ est le coefficient d'extinction des nanocristaux d'or. Ce dernier peut être calculé par la théorie de diffusion de Mie [82] qui combine la valeur d'absorption, obtenue par le spectre, avec la taille des nanocristaux, déterminée par analyse d'image TEM.

La théorie de Mie décrit l'interaction d'un rayonnement électromagnétique sur une particule sphérique à une longueur d'onde donnée. Elle permet d'exprimer les sections

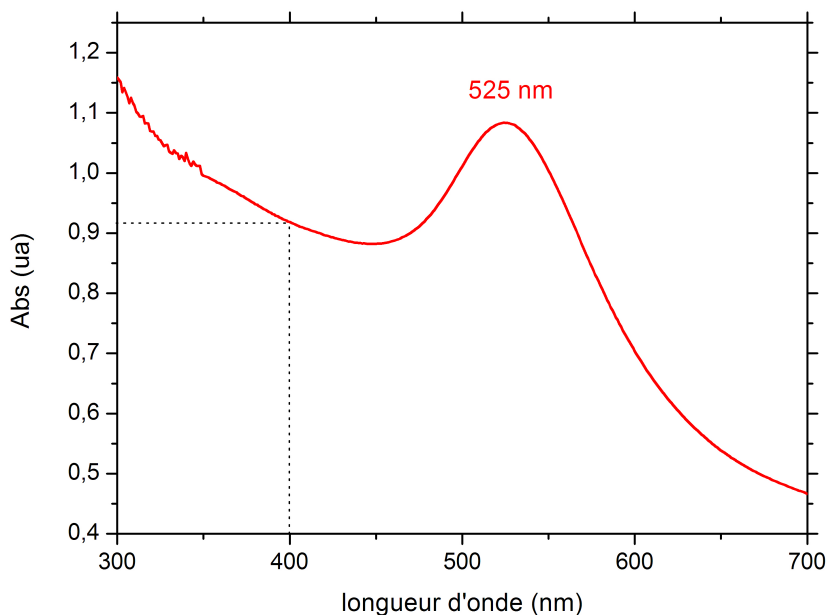


FIGURE 2.5 – Courbe d'absorption UV-visible de la solution de nanocristaux d'or diluée 15 fois. A $\lambda = 525$ nm, le maximum d'absorption correspond à la fréquence plasmon d'une nanoparticule d'or.

efficaces d'extinction et de diffusion de l'onde monochromatique. D'après le spectre d'absorption de la solution d'or, on observe la résonance plasmon d'une nanoparticule au maximum d'absorption à la longueur d'onde $\lambda = 525$ nm. Cependant, pour des tailles de nanoparticules de l'ordre de 5 nm (± 2), le pic de résonance plasmon n'est plus très dépendant de la taille. Néanmoins, un autre effet de taille se produit, pour cette gamme de taille, sur la fonction diélectrique du volume du matériau. Celui-ci est pris en compte dans la théorie de Mie et nous permet de choisir une longueur d'onde adéquate pour extraire l'absorption [83]. Ainsi, on extrait A du spectre pour $\lambda = 400$ nm, et on calcule à partir de la théorie la section efficace d'extinction σ_{abs} tout en connaissant les paramètres suivants : la taille des nanocristaux, les indices réels et imaginaires de réfraction de l'or (1.61 et -1.94) et l'indice de réfraction du milieu, le toluène (1.4969).

et Le coefficient d'extinction ϵ , à une longueur d'onde donnée, est obtenu à partir de la section efficace d'extinction pour une particule par l'expression suivante :

$$\epsilon = \frac{\sigma_{abs} \mathcal{N}_A}{2303} \quad (2.2)$$

où \mathcal{N}_A est le nombre d'Avogadro. De la mesure de l'absorbance A , on en déduit donc la concentration $c = A/\epsilon l \sim 10^{-7} - 10^{-5} \text{ mol l}^{-1} = 10^{14} - 10^{16} \text{ ml}^{-1}$.

2.2.5 Bilan

Les quelques modifications apportées à la synthèse ont permis d'obtenir une grande quantité de nanoparticules d'or monodisperses. La détermination de la concentration des nanocristaux en solution nous permet ainsi d'évaluer la concentration de nanocristaux nécessaires pour faire une monocouche bidimensionnelle sur une surface donnée. Une synthèse typique permet de faire plusieurs films de nanocristaux tout en restant stable au fil des semaines. Dans le chapitre 4, nous verrons comment réaliser de tels réseaux de nanocristaux d'or.

2.3 Les nanocristaux de plomb

Jusqu'à ce jour, une seule synthèse chimique était connue pour les nanocristaux de plomb de diamètre inférieur à 100 nanomètre [84]. Elle s'est avérée peu reproductible avec un faible rendement de particules par synthèse. Pour étudier avec précision le confinement quantique dans un nanocristal supraconducteur, il a été nécessaire d'élaborer une nouvelle méthode de synthèse qui puisse être reproductible, et donnant au final une grande quantité de particules avec une faible distribution de taille.

Le nouveau mécanisme chimique développé engendre la formation des nanocristaux de plomb principalement en deux étapes, détaillées ci-après. Brièvement, la synthèse consiste dans un premier temps à préparer le précurseur de plomb qui, dans un deuxième temps, est réduit pour donner des monomères. Ces derniers comportent plusieurs atomes de plomb et conduisent à la nucléation des nanocristaux.

2.3.1 Préparation des précurseurs de plomb

Oléate de plomb

Tout d'abord, on prépare un stock de 20 ml d'oléate de plomb en mélangeant de l'acide oléique (30 mmol) et du plomb acétate trihydrate (15 mmol) dans 15 ml d'octadécène, figure 2.6. Ce mélange est porté à une température de 80 °C sous vide pendant une nuit afin d'évacuer l'acide acétique formé lors de la transformation de l'acétate de plomb en oléate de plomb ainsi que de l'eau.

Une phase supplémentaire consistant à faire « vieillir » l'oléate de plomb à 60 °C pendant plusieurs heures sous oxygène s'est avérée nécessaire pour augmenter le taux de nucléation de particules. Notre interprétation est que ce vieillissement permet la formation d'agrégats ou de clusters organo-métalliques, favorisant la nucléation des nanoparticules au cours de la synthèse, cf §2.3.5 .

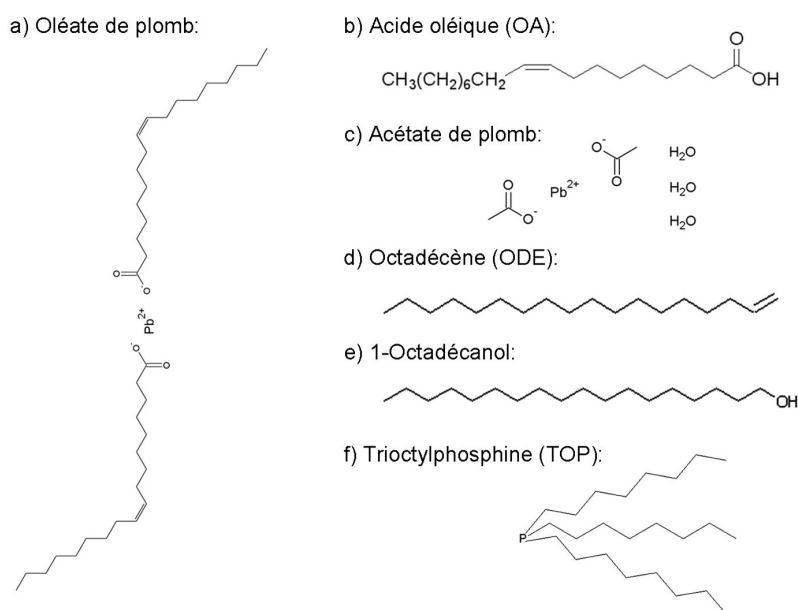


FIGURE 2.6 – Molécules utilisées pour la préparation des précurseurs de plomb et lors de la synthèse des nanoparticules.

Mixture de complexes de plomb

Lors de la seconde étape de préparation du précurseur, un second complexe de plomb, l'acétate de plomb trihydrate (1.5 mmol), est ajouté à l'oléate de plomb (1.5 mmol). On chauffe la mixture à 80 °C pendant 4 h sous vide afin d'obtenir un mélange homogène sans résidus, à l'aspect jaune trouble. Ces deux préparations peuvent être stockées sous argon : l'oléate de plomb avant vieillissement peut être gardé au réfrigérateur sans limite de temps et la mixture de plomb peut être conservé à température ambiante quelques jours.

2.3.2 Nucléation et croissance des nanoparticules

Au paragraphe 2.1.3, nous avons vu que la synthèse des nanoparticules consistait à réduire les précurseurs afin de libérer les atomes, constituants élémentaires, qui s'assemblaient pour former les nanoparticules. Pour cela, on choisit un milieu organique totalement inerte pour réaliser la synthèse. Le solvant doit rester inerte vis à vis des autres produits et doit posséder une température d'ébullition élevée, car la réduction se produit à haute température. On prend donc 15 ml d'octadécène ($T_b > 300\text{ °C (Atm)}$) dans lequel on dissout 1.5 ml du mélange de précurseurs de plomb, en présence de 1 ml de trioctylphosphine (TOP), le surfactant, et de 0.9 g d'octadécanol, le réducteur.

On chauffe jusqu'à 125 °C sous vide pendant 2 h ce qui conduit à une solution jaune translucide. On chauffe ensuite rapidement le mélange sous argon et on constate que le

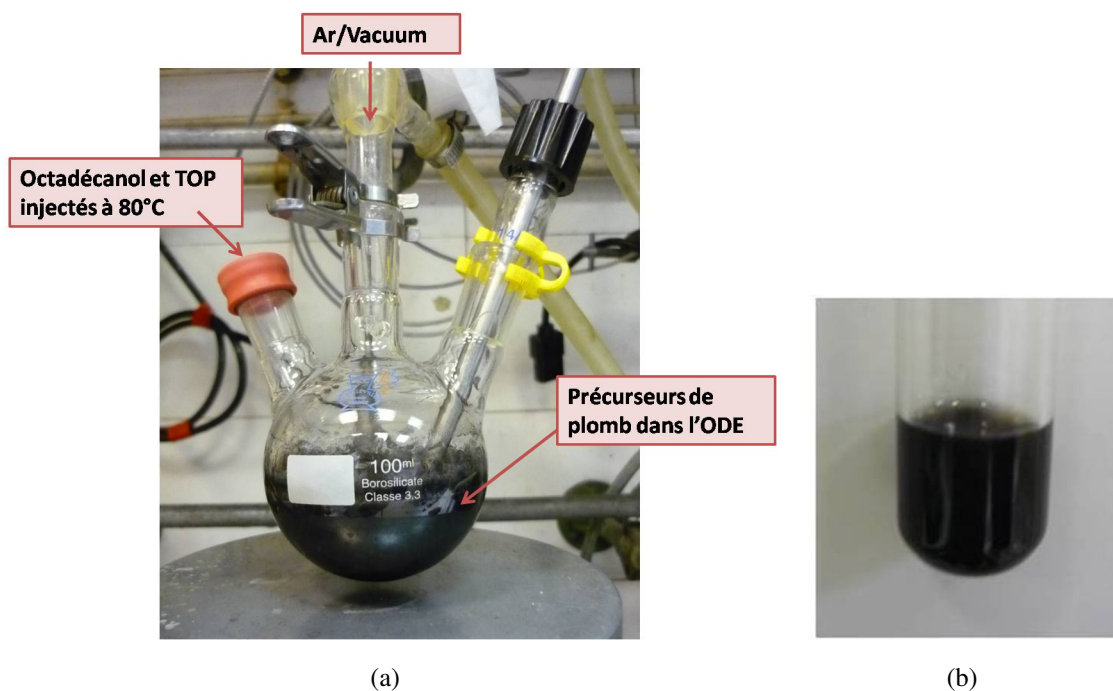


FIGURE 2.7 – a) Photographie du ballon en fin de synthèse des nanocristaux de plomb. b) Photographie de la dispersion des nanocristaux dans le chloroforme

milieu, au départ jaune translucide, commence à brunir lorsque la température dépasse 200 °C, c'est la nucléation des nanoparticules qui débute. Après quelques essais, nous avons constaté qu'un chauffage en rampe de température à partir de ce seuil de 200 °C permettait une nucléation et une croissance homogène. Donc en chauffant à une vitesse de 3.5 °C min⁻¹, les nanoparticules de plomb se forment de façon homogène et la solution finale devient complètement noire, figure 2.7(a).

A partir de ce point, il suffit d'arrêter le chauffage à une température donnée afin d'atteindre une taille de nanoparticule voulue. Au final, nous obtenons par cette méthode de synthèse des tailles variant de 8 à 30 nanomètres pour des températures comprises entre 230 °C et 275 °C.

2.3.3 Dispersion en solution des nanoparticules de plomb

A la fin de la synthèse, la solution est précipitée avec de l'isopropanol en rapport volumique de 1 :1 puis centrifugée afin de séparer les nanoparticules de l'octadecane et des autres produits présents dans la synthèse. Les nanoparticules sont facilement redispersées par des solvants organiques non polaires, comme le chloroforme ou le toluène, figure 2.7(b). Par conséquent, les nanoparticules de plomb sont parfaitement isolées par

les ligands dans la solution. Cette dernière peut être conservée plusieurs semaines sous argon sans signe d'oxydation. Cette étape de précipitation et de centrifugation peut être répétée encore une fois afin de bien laver les nanoparticules sans arracher les ligands qui les protègent.

2.3.4 Caractérisation des nanoparticules de plomb

Avant de réaliser des mesures physiques sur les nanoparticules obtenues, il est indispensable de les caractériser. Pour cela, de nombreux dispositifs sont utilisés, comme la microscopie électronique en transmission (basse et haute résolution), la diffraction aux/des rayons X, la résonance magnétique nucléaire.

Monodispersité

En commençant par la microscopie électronique en transmission à faible résolution, nous pouvons avoir un aperçu rapide en fin de synthèse de la qualité des nanoparticules en visualisant approximativement leur forme et leur monodispersité. On peut ainsi distinguer la monodispersité des nanoparticules par la façon dont elles s'assemblent spontanément sur la grille.

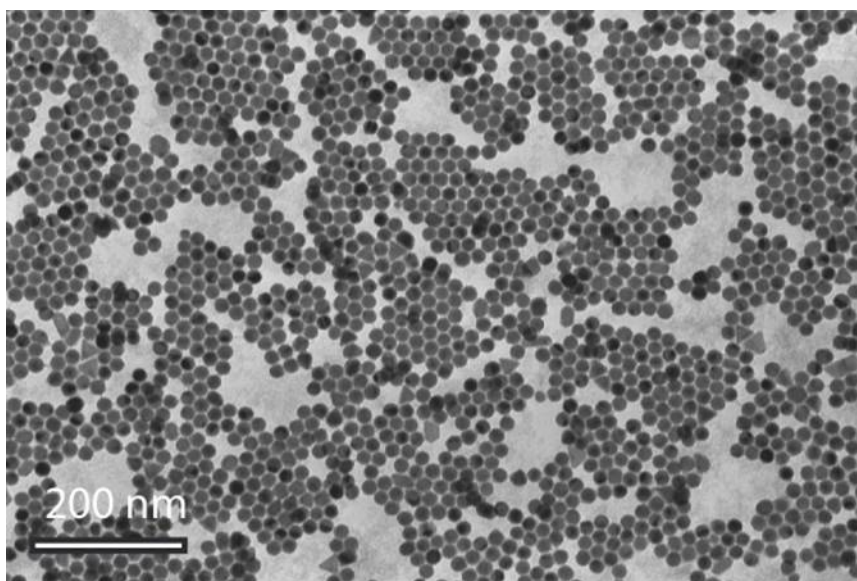
De la même manière que pour les nanocristaux d'or, par analyse d'images TEM, on détermine la distribution de taille des nanoparticules de plomb pour chaque synthèse. La fig 2.8 montre la dispersion de nanoparticules de plomb déposées sur une grille TEM et la distribution de taille correspondante pour un échantillon de diamètre moyen de 20 nm avec une dispersion de 7.5 %.

Cristallisation

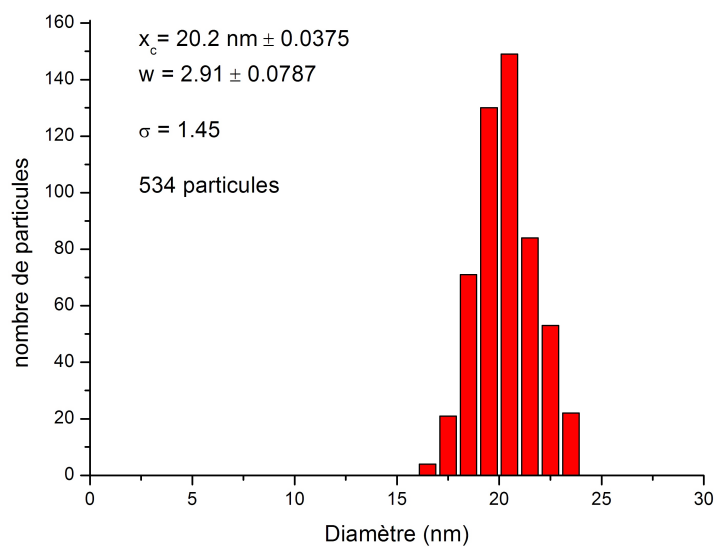
En plus de la dispersion des nanocristaux, il est également utile d'analyser la structure cristalline par diffraction de poudres aux rayons X et par HRTEM.

La fig 2.9(a) présente le diffractogramme des nanoparticules de plomb. Les pics correspondants aux plans de diffraction coïncident avec ceux du plomb massif, indiqués par les traits pleins noir. On constate que les nanoparticules de plomb de notre synthèse sont cristallines et que leur structure correspond à un empilement cubique face centré (cfc), avec une majorité de plans atomiques d'indices (111).

La structure cristalline des nanocristaux de plomb est également visible par HRTEM. La fig 2.9(b) montre un nanocristal de plomb de 23 nm environ dont on distingue les atomes le composant. Les plans majoritaires de la structure sont indiqués ainsi que la

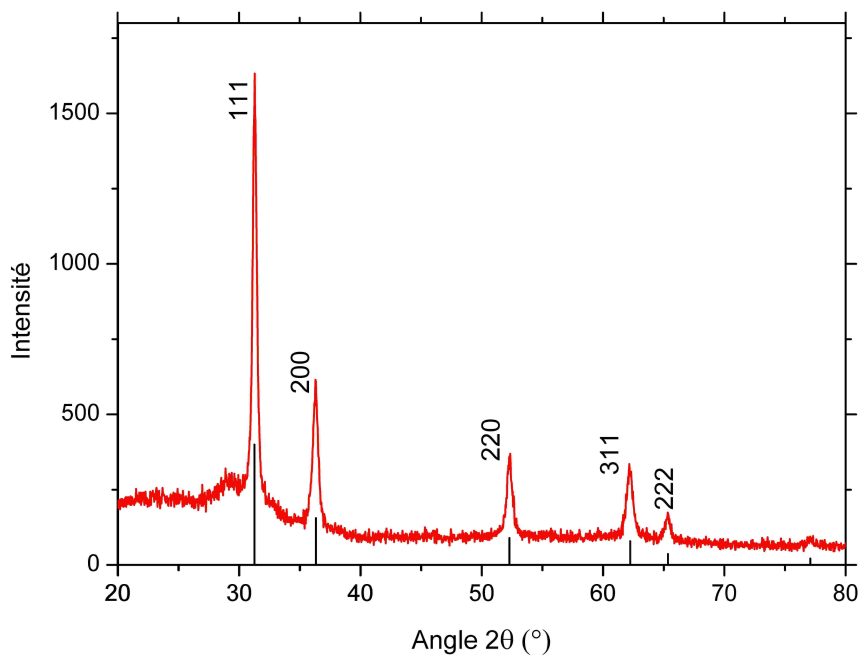


(a)

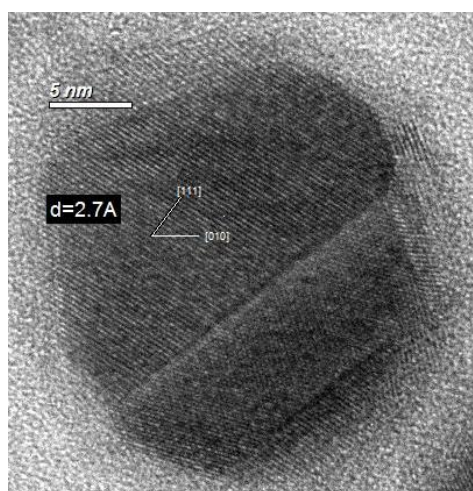


(b)

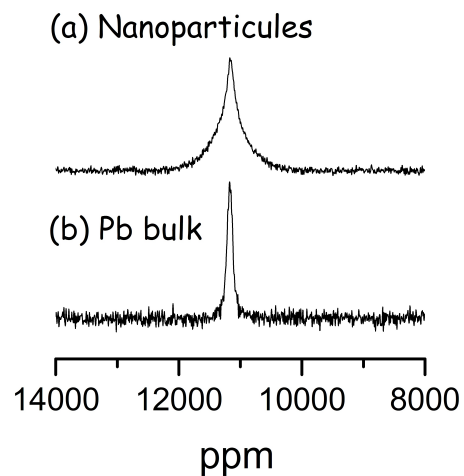
FIGURE 2.8 – a) Image TEM de nanoparticules de plomb de diamètre moyen de 20 nm avec la distribution de taille correspondante b).



(a)



(b)



(c)

FIGURE 2.9 – a) Diffraction par rayons X des nanocristaux de plomb où sont indiqués les indices de Miller des plans détectés et les pics du plomb massif en comparaison (intensité $\times 4$). b) Image TEM haute résolution d'un nanocristal de plomb. On distingue les plans orientés selon la direction (111), séparés de la distance interréticulaire d . c) Spectre RMN des nanoparticules de plomb et de billes de plomb massif de 3 mm de diamètre en moyenne, fig. B.5, sous champ magnétique statique $B_0 = 7$ T.

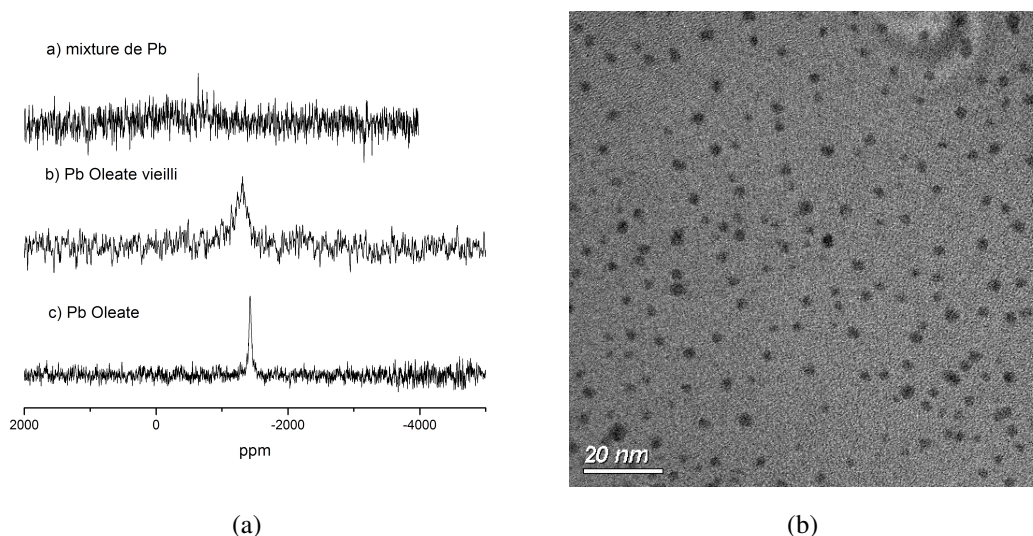


FIGURE 2.10 – a) RMN des complexes de plomb au long de la synthèse : Pb oléate pur et vieilli, mixture de Pb oléate et de Pb acétate. b) Image HRTEM de la mixture montrant les monomères de plomb.

distance interréticulaire d entre plans. A partir d'une analyse par Transformée de Fourier, on retrouve donc les plans du plomb massif ainsi que la même distance $d = 2.7 \text{ \AA}$ entre les plans (111).

Une expérience de résonance magnétique nucléaire RMN a été effectuée sur les nanocristaux de plomb et le spectre obtenu conforte la conclusion de nanoparticules métalliques, figure 2.9(c). Malgré un élargissement visible du pic de résonance pour les nanoparticules, celui-ci se manifeste au même endroit que celui du plomb massif Pb^{207} , sans signe d'autres résonances, figure 2.9(c). Bien que nous n'ayons pas étudié en détail les origines possibles de l'élargissement du pic de résonance, il est probable que ce dernier soit lié à des effets de surfaces qui deviennent important dans les nanoparticules. Pour conclure, toutes les méthodes de caractérisation sont en accord et nos nanoparticules ne sont constituées que de Pb^0 .

2.3.5 Discussion sur la synthèse

Pour comprendre l'interprétation des différentes étapes de la synthèse, et plus particulièrement la préparation des précurseurs de plomb, des mesures par RMN du Pb^{207} de la solution de synthèse ont été réalisées.

Après chauffage à $125 \text{ }^\circ\text{C}$ sous vide, on passe la solution en RMN et le spectre obtenu, figure 2.10(a), indique un pic de résonance au voisinage du pic de l'oléate de plomb pur et

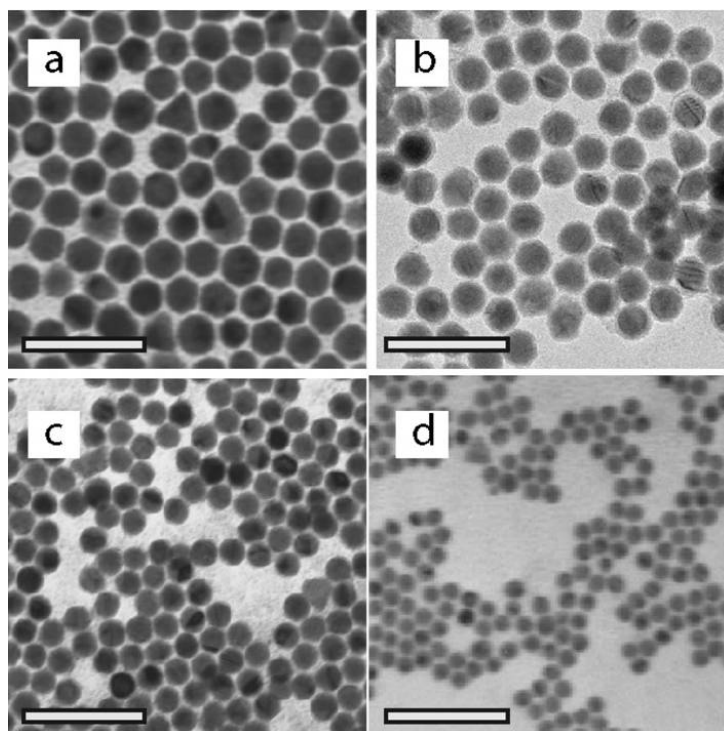


FIGURE 2.11 – Nanocristaux de plomb obtenus en diminuant la température d'arrêt de 280 °C (a) à 240 °C (d). L'échelle correspond à 100 nm.

vieilli. Si on regarde la solution en microscopie à haute résolution, on remarque des agrégats, figure 2.10(b). La solution présente donc à ce stade de préparation des agrégats de carboxylates de plomb. Cette interprétation est en accord avec des observations faites sur la formation d'agrégats micellaires d'oléate de plomb dans plusieurs solvants organiques [85]. Cette caractérisation par RMN nous permet de conclure que l'étape de vieillissement sous oxygène permet la formation de clusters organo-métalliques de plomb.

Nous avons observé que le taux de formation des nanoparticules, c.-à-d. le rendement de la synthèse, est beaucoup plus important lorsque la synthèse est réalisée à partir d'une solution de plomb acétate vieilli sous oxygène. Cela suggère que les clusters ont un rôle important dans la nucléation des nanoparticules au cours de la synthèse. Ce résultat primordial pour la synthèse a été apporté grâce aux travaux systématiques de I. Resa (Postdoc chimiste au LPEM dans l'équipe de B. Dubertret) portant sur la synthèse des nanoparticules.

De plus, par RMN du phosphore, aucun signe du phosphore P issu de la TOP n'est apparent. Par conséquent, soit la molécule, présente dans la solution de synthèse, ne se fixe pas à la surface des nanoparticules pour devenir un ligand comme cela se produit dans le cas des synthèses de nanocristaux semiconducteurs [56], soit la quantité fixée en surface n'est pas suffisante pour être détectée. Dans notre cas, il est fort probable que la

TOP stabilise thermodynamiquement la réaction afin d'homogénéiser la nucléation et la croissance des nanoparticules, et tiens donc le rôle d'un surfactant. Les ligands de surface des nanocristaux de plomb seraient alors uniquement composés d'acide oléique formé lors de la réduction. Ces ligands protègent les nanocristaux de l'oxydation et les rendent solubles dans le chloroforme ou le toluène.

Un autre aspect important de cette synthèse est la possibilité de contrôler la taille par la température d'arrêt de la réaction. On peut voir sur la figure 2.11 des nanocristaux de plomb, de tailles comprises entre 13 et 30 nanomètre de diamètre, obtenues à des températures variant de 240 °C à 280 °C. Ce résultat n'est possible que pour une rampe en température suffisamment lente lors de la nucléation et de la croissance. Par conséquent, cela est très différent des autres techniques dites d'injection des précurseurs pour provoquer une nucléation quasi instantanée, cf §2.1.3.

2.4 Conclusion

Les deux synthèses sont résumées en fin de chapitre dans les tableaux 2.1 et 2.2. Le rendement élevé des synthèses et la monodispersité des populations de nanocristaux obtenus nous permet d'envisager la réalisation de réseaux organisés à l'échelle macroscopique. Il est possible d'étudier les propriétés électroniques de ces films à travers des mesures de transports basses températures, des mesures de spectroscopie FIR-visible, la spectroscopie par microscopies en champ proche, ...

Les nanocristaux d'or ainsi synthétisés sont d'excellente qualité pour fabriquer des réseaux. La monodispersité d'environ 5 % et la grande concentration de nanoparticules en solution, $c \sim 10^{14}-10^{16} \text{ml}^{-1}$, nous permet de contrôler leur dépôt sur un substrat. Le chapitre 4 traitera des différentes méthodes de dépôts pour réaliser de tels réseaux organisés de nanocristaux et le chapitre 6 présentera quelques mesures de transport sur les ces films de nanocristaux d'or.

La reproductibilité, le rendement important de la synthèse de plomb, une centaine de milligrammes après réduction en poudre du produit de synthèse, et la monodispersité en taille des nanoparticules (7.5 %) sont les résultats remarquables de cette nouvelle synthèse. Cela permet leur utilisation pour une étude de leurs propriétés thermodynamiques en fonction de leur taille. Le chapitre 3 présentera les mesures de susceptibilité magnétique réalisées sur les nanocristaux de plomb permettant d'étudier l'effet du confinement quantique sur la supraconductivité.

	Qté	Masse Molaire (g mol ⁻¹)	Densité (g ml ⁻¹)	Qté en sol (mmol)
Plomb Oléate				
ODE (ml)	16			
Pb acetate (g)	5.9	379		15.75 1 éq
Acide oléique (ml)	10	282.46	0.89	31.50 2 éq
Commentaires	Pomper une nuit à 80 °C concentration finale : 0.437 M ou 437 mM			
Vieillissement	60 °C sous O ₂ quelques heures			
Mixture	pour 3 synthèses de 30 ml			
ODE (ml)	5			
Pb oleate (ml)	5	770		2.19 1 éq
Pb acetate (g)	0.9	379		2.19 1 éq
Commentaires	Pomper 4 h à 80 °C			
Synthèse				
ODE (ml)	30			
mixture (ml)	3			4.37
1-octadécanol (g)	1.8	270		6.66
TOP (ml)	2	370.64	0.831	4.37
Commentaires	Pomper 2 h à 125 °C. Sous Argon, chauffer à 200 °C puis rampe en température 3.5 °C min ⁻¹			

TABLE 2.1 – Récapitulatif de la synthèse de nanocristaux de plomb.

	Qté	Masse Molaire (g mol ⁻¹)	Densité (g ml ⁻¹)	Qté en sol (mmol)	C (mol l ⁻¹)
Micelle Solution					
	toluene (ml)	15			
Comments	bulling under argon ~ 1 h				
	DDAB (mg)	312	406	0.77	0.051
	AuCl ₃ (mg)	51	303.3	0.17	
Comments	Dissolved by ultrasons, 15 min, dark-orange solution				
Reduction					
	NaBH ₄ (mg)	300	37.8	1.07	9.4
	H ₂ O (ml)	1			[NaBH ₄]:[AuCl ₃] = 3 : 1
Comments	54 µl of NaBH ₄ dropwise, vigorous stirring, 15 min, dark-red solution				
NP stabilization					
	Dodecanethiol (ml)	0.4	202.4	1.7	
			0.845		[Thiol]:[Au] = 10 : 1
Comments	Thiol added directly in the flask, 10 min stirring. Precipitation with 45 ml of ethanol ans centrifugation, vacuum dry rapidly. Dispersed in 15 ml of toluene.				
Digestive Ripening					
	Dodecanethiol (ml)	0.4			
					[Thiol]:[Au] = 10 : 1
Comments	Thiol added directly in the flask, 10 min stirring Relux under argon 90 min at 80 °C				

TABLE 2.2 – Récapitulatif de la synthèse de nanocristaux d'or ($D \sim 5.5$ nm).

Chapitre 3

"Quenching" de l'effet Meissner

Dans ce chapitre, nous présentons l'évolution de la réponse superfluide, i.e l'effet Meissner, en fonction de la taille des nanocristaux supraconducteurs à partir des mesures de la susceptibilité magnétique χ des nanocristaux de plomb. Nous montrerons que l'effet Meissner disparaît pour une dimension bien supérieure à la taille déterminée par le critère d'Anderson.

3.1 Introduction

Dans le chapitre 1, nous avons introduit la notion de discrétisation des niveaux d'énergies dans une nanoparticule. Le spectre discret est caractérisé par l'espacement moyen entre niveaux d'énergies δ qui dépend de la taille des nanoparticules selon :

$$\delta = \frac{1}{N(\varepsilon_F)} = \frac{1.5 \text{ eV nm}^2}{k_F \text{ vol}} \quad (3.1)$$

où vol est le volume d'une nanoparticule et $k_F = 15.8 \text{ nm}^{-1}$ est le vecteur d'onde de Fermi du plomb [86]. Nous avons vu que le critère d'Anderson autorisant l'existence de la supraconductivité dans une nanoparticule est basé sur l'hypothèse qu'il doit exister au minimum un état électronique sur une échelle d'énergie définie par le gap supraconducteur Δ ($\Delta = 1.28 \text{ meV}$ pour le plomb [87]). Ce qui se traduit par la condition $\delta \lesssim \Delta$ [47]. En utilisant l'équation (3.1), le critère d'Anderson pour une nanoparticule de plomb correspond à un diamètre $D = 5.2 \text{ nm}$.

Sachant qu'il est envisageable que les paires de Cooper se forment sans pour autant mener à la formation d'un condensat superfluide, cela nous conduit à vouloir réaliser des

mesures de susceptibilité magnétique des nanoparticules supraconductrices afin de tester l'existence de ce condensat superfluide via l'observation de l'effet Meissner. Ceci est possible grâce à la possibilité de synthétiser de grandes quantités de nanocristaux monodisperses, cf.chap.2. Ces résultats pourront être ensuite discutés et comparés aux mesures de spectroscopie tunnel réalisés précédemment dans le groupe de Ralph *et al.*, cf. chap.1§1.4.4. Leurs mesures ont montré la présence du gap supraconducteur et donc des paires de Cooper dans le régime de confinement quantique lorsque $\delta \approx \Delta$. Leurs résultats ont stimulé de nombreux travaux théoriques visant à décrire le passage de la limite "bulk" où le condensat est bien établi à la limite du régime de fort confinement quantique où la supraconductivité ne survit que sous la forme de fluctuations supraconductrices résiduelles. En dehors des effets de confinement quantique, d'autres effets sont susceptibles d'altérer la supraconductivité des nanoparticules. D'une part, les fluctuations quantiques du paramètre d'ordre supraconducteur augmentent en raison de l'énergie de Coulomb élevée qui fixe le nombre d'électrons dans les nanoparticules [12]. D'autre part, en raison d'effets de parité, des travaux théoriques ont montré que l'énergie de condensation superfluide était réduite quand le spectre électronique devient discret [53].

3.2 Mesures de la susceptibilité magnétique

Le MPMS (cf. Ann. B) est un dispositif de mesures magnétiques spécifiquement configuré pour l'étude de propriétés magnétiques de petits échantillons, de quelques millimètres cube, sur de larges gammes de température et de champ magnétique. Cette technique permet de mettre en évidence les phases magnétiques et supraconductrices grâce à sa sensibilité remarquable et à la précision des mesures. Le modèle que nous avons utilisé est un appareil commercial de Quantum Design, MPMS-5 possédant une gamme de température accessible de 1.9 K à 400 K avec un champ magnétique maximal de 5.5 Tesla — appareil disponible au laboratoire et sous la responsabilité de P. Monod, directeur de recherche au LPEM.

3.2.1 Mesures d'aimantation

L'aimantation M de l'échantillon est mesurée en fonction de la température et du champ magnétique afin d'établir le diagramme de phase des nanoparticules. L'aimantation des nanoparticules est normalisée par la masse m de l'échantillon et sera donc exprimée en emu g^{-1} (unité CGS). Nous continuerons à noter l'aimantation normalisée par M .

La transition de phase supraconductrice des nanocristaux de plomb est mise en évidence par l'augmentation de l'aimantation diamagnétique de l'échantillon, l'effet Meissner, dans la phase supraconductrice. L'effet Meissner est caractérisé par l'annulation de la

densité de flux magnétique B à l'intérieur de l'échantillon. De la relation entre le flux et l'aimantation, $B = H + 4\pi M = 0$, on en déduit que l'aimantation M est égale à $-H/4\pi$ pour un supraconducteur avec des dimensions macroscopiques. Le plomb est donc un matériau parfaitement diamagnétique et supraconducteur en dessous de $T_c = 7.2$ K [23] à l'état massif. Dans un premier temps, il est intéressant de comparer le comportement diamagnétique des nanocristaux et du plomb massif. Sur la figure 3.1, nous montrons quatre échantillons de nanocristaux de tailles différentes, entre 17 et 30 nanomètres, et un échantillon de plomb massif, une bille d'environ 3 millimètres de diamètre et de masse $m_{bulk} = 166$ mg, fig. B.5 de l'annexe B.

Les mesures d'aimantation en fonction de la température ont été effectuées selon la séquence suivante :

- Refroidissement de l'échantillon à 1.9 K en champ nul.
- Application du champ magnétique et stabilisation du champ appliqué.
- Balayage en température : 1.9 K à 25 K.
- Annulation du champ.
- Répétition depuis la première étape et changement du champ pour chaque scans en température.

Cette procédure de mesure est appelé ZFC (Zero Field Cooled). L'aimantation ainsi mesurée permet d'étudier l'évolution de la réponse superfluide en fonction de la taille des nanocristaux.

Afin de minimiser les contributions du porte-échantillon, la poudre de nanocristaux est scellée à l'intérieur de la paille (cf. Ann B). Bien qu'en principe, cette méthode de préparation de l'échantillon nous permet de nous affranchir de toute contribution provenant du porte-échantillon, il faut faire attention à bien retirer l'oxygène présent dans la paille. Pour cela, plusieurs petits trous sont percés le long de la paille, y compris la poche contenant la poudre de nanocristaux. De cette manière, l'air présent dans la paille est purgé dans le sas du MPMS après plusieurs cycles de pompage-remplissage à l'hélium de ce sas.

3.2.2 Susceptibilité magnétique des nanocristaux

A partir des mesures d'aimantation par le MPMS, on détermine la susceptibilité magnétique χ correspondant aux nanocristaux de plomb à partir de la relation suivante :

$$\chi = \frac{M}{H} \quad (3.2)$$

où H est le champ magnétique appliqué et M l'aimantation mesurée.

La figure 3.1 présente la susceptibilité magnétique en fonction de la température des cinq échantillons pour un champ magnétique $H = 10$ kOe. Ce champ magnétique est

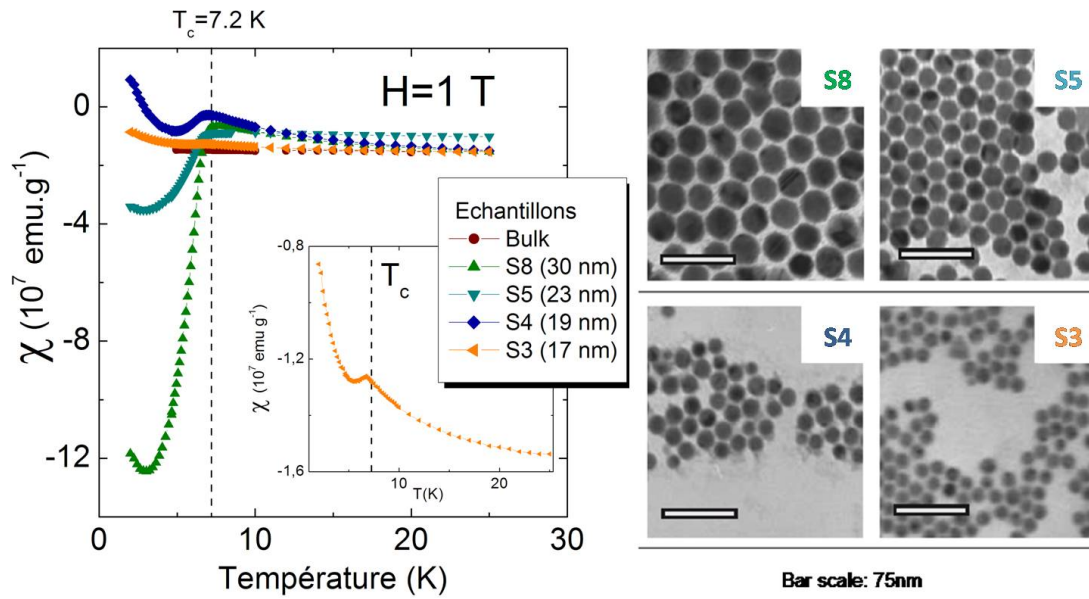


FIGURE 3.1 – Susceptibilité magnétique de nanocristaux de plomb de tailles comprises entre 30 nm (S8) et 17 nm (S3), voir images TEM, comparée à la susceptibilité du plomb massif pour un champ magnétique $H = 1$ T. L'échantillon S3 est représenté en insert pour plus de clarté.

supérieur au champ critique du plomb massif $H_c = 0.08$ kOe [23]. Nous constatons que la courbe "bulk" ne montre aucune signature du diamagnétisme supraconducteur.

A haute température ($T > T_c$), dans la phase normale, la susceptibilité magnétique contient deux contributions : la première contribution est due aux spins, déterminée par la susceptibilité de Pauli χ_P , la deuxième contribution est due au moment orbital. Dans cette phase normale, on constate que la susceptibilité magnétique est quasi-identique entre l'état massif et les nanocristaux, ce qui montre que le signal est dominé par la contribution du coeur métallique des nanocristaux et non des ligands qui les entourent. De l'écart entre les valeurs de susceptibilité mesurées dans la phase normale entre les nanocristaux de différentes tailles et le "bulk", on estime une incertitude de 50 % sur la valeur absolue de la susceptibilité χ . En dessous de la température critique des nanoparticules ($T_c = 7.2$ K) que l'on observe être identique à celle de l'état massif, la susceptibilité prends des valeurs négatives en raison de l'effet Meissner. Une première conclusion est que le confinement quantique ne modifie pas la température de transition T_c . Comme les nanocristaux montrent un effet Meissner à des champs magnétiques supérieurs à H_{c-bulk} pour tous les échantillons, le champ critique H_c des nanocristaux semble être très supérieur à celui du plomb massif. Enfin, on observe une augmentation de la susceptibilité magnétique χ lorsque $T \rightarrow 0$, d'autant plus forte que le diamètre des particules diminue (échantillon S3 dans l'insert). Nous reviendrons sur ce phénomène dans les prochaines sections.

3.2.3 Bilan

Grâce à sa sensibilité, le magnétomètre SQUID permet de mettre en évidence la supraconductivité des nanocristaux de plomb sur quelques milligrammes d'échantillon. Les nanocristaux de plomb montrent une transition de phase avec une température critique T_c de 7.2 K, identique à celle du plomb massif. Néanmoins, Nous constatons des effets du confinement quantique comme l'augmentation du champ critique H_c comparé à la valeur du plomb massif, ainsi que l'augmentation de la susceptibilité à très basse température. Ces premières observations montrent donc une dépendance de la réponse superfluide avec la taille du système. Une analyse de l'évolution de l'effet Meissner en fonction de la taille des nanocristaux est présenté en détail dans la section suivante 3.3.

3.3 Dépendance en taille de la susceptibilité magnétique

Dans tout ce qui suit, les mesures de susceptibilité magnétique des nanocristaux de plomb seront tracées sous la forme χ/χ_P où la contribution diamagnétique orbitale est soustraite et le résultat est normalisé par la susceptibilité théorique de Pauli du plomb massif, $\chi_P(\text{Pb}) = 1.1 \cdot 10^{-7} \text{ emu g}^{-1}$ [86]. Les courbes ont été mesurées sur une série de 7 échantillons, choisis pour leurs monodispersités et leur tailles, par un magnétomètre de SQUID selon la procédure ZFC (cf. §3.2).

3.3.1 Susceptibilité magnétique en fonction de la température et du champ magnétique

L'évolution de la susceptibilité magnétique χ/χ_P en fonction de la taille des nanocristaux est présentée sur la figure 3.2. D'une part, pour chaque échantillon, nous traçons les courbes de χ/χ_P en fonction de la température pour plusieurs champs magnétiques B variant de 0.1 T à 5 T, et d'autre part, les courbes de χ/χ_P en fonction du champ magnétique pour différentes températures T de 2 K à 7 K. Le tableau 3.1 indique tous les paramètres pertinents dont pourraient dépendre les propriétés électroniques et supraconductrices des nanoparticules.

Dans les courbes en fonction de la température $\chi/\chi_P(T)$, nous observons une diminution de l'effet Meissner avec la taille des nanocristaux. L'amplitude du diamagnétisme Meissner $\Delta\chi_{\text{Meissner}}$ est déterminée à partir des courbes de susceptibilité tracées en fonction du champ magnétique pour la plus petite température accessible $T = 2 \text{ K}$. A haut champ magnétique ($B > B_c$), la susceptibilité magnétique correspond à la valeur de la phase normale $\chi/\chi_P = 1$. A bas champ, ($B \rightarrow 0$), la susceptibilité sature vers une valeur

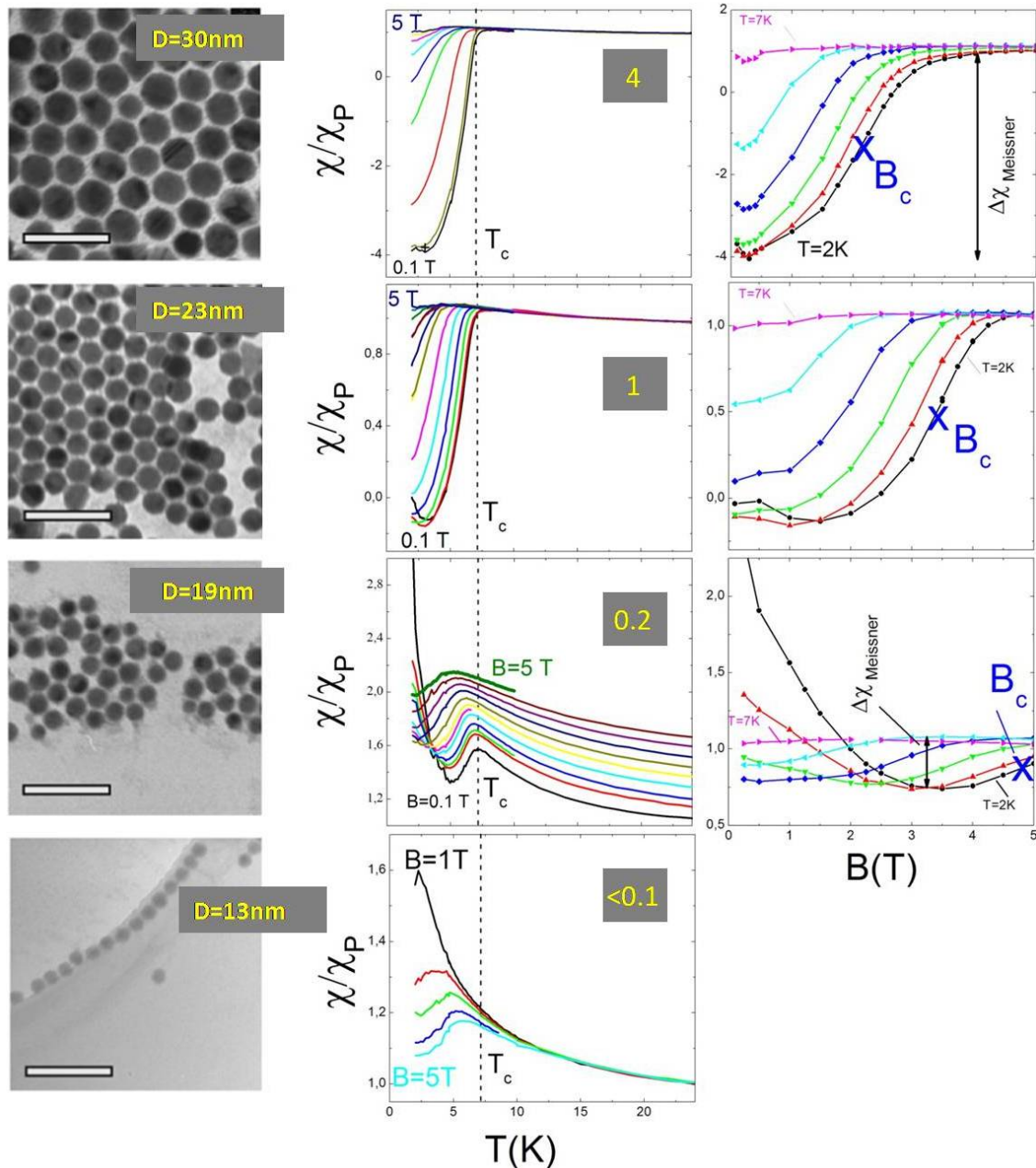


FIGURE 3.2 – Courbes de susceptibilité magnétique χ/χ_P pour quatre échantillons (S8, S5, S4, S1) rangés de haut en bas) en fonction de la température T (1^{re} colonne) et du champ magnétique B (2^e colonne) avec les photos TEM correspondantes. Les courbes $\chi/\chi_P(T)$ montrent l'évolution de l'effet Meissner, réponse diamagnétique, pour différents champs magnétiques appliqués (0.1–5 T sauf pour S1 : 1–5 T). On observe que l'amplitude de $\chi/\chi_P(T)$ diminue fortement avec la taille : de 4 à 0.2 unités pour les échantillons S8 à S3. Les courbes $\chi/\chi_P(B)$ montrent l'évolution de l'effet Meissner pour différentes températures en dessous de T_c (2–7 K sauf S1 où aucun signal Meissner n'est visible). L'amplitude $\Delta\chi_{\text{Meissner}}$ diminue avec la taille et on constate que le champ critique B_c est bien défini.

n°	D (nm)	B_c (T)	δ (K)	E_c (meV)	E_T (meV)
S1	13	-	1	19	9
S2	16	-	0.51	12.5	7.5
S3	17	-	0.43	11	7
S4	19	4.9	0.3	8.8	6.3
S5	23	3.4	0.2	6.6	5.4
S6	25	3	0.14	5.3	4.9
S8	30	2	0.1	3.5	4

TABLE 3.1 – Paramètres caractéristiques des nanocristaux de plomb pour chaque échantillons : Diamètre D ; Champ critique B_c ; Espacement moyen entre niveaux d'énergies δ , éq.(3.1) ; Energie de Coulomb, éq.(1.2.3) ; Energie de Thouless, éq.(1.2.4).

négative. L'amplitude $\Delta\chi_{Meissner}$ est alors déterminée à partir de la différence entre les valeurs haut champ et bas champ. Nous constatons à bas champ (0.1 T) que l'amplitude varie de 4 unités à moins de 1 unité pour les nanoparticules de 30 nm à 19 nm de diamètre, respectivement.

Dans les courbes dépendantes en champ $\chi/\chi_P(B)$ et à basse température ($T = 2$ K), nous observons une échelle de champ magnétique bien définie pour laquelle la susceptibilité magnétique change abruptement de sa valeur dans la phase supraconductrice à sa valeur dans la phase normale. Ce qui permet de définir le champ critique supraconducteur B_c . Comme les longueurs caractéristiques supraconductrices du plomb, la longueur de pénétration de champ $\lambda_L(0) = 39$ nm et la longueur de cohérence $\xi(0) = 83$ nm [23], sont bien plus larges que la taille des nanocristaux D pour autoriser la présence de vortex, nous nous attendons à un champ critique B_c unique. Nous pouvons donc définir le champ critique comme la valeur du champ magnétique où l'amplitude de la susceptibilité est à mi-chemin entre la valeur dans la phase normale et la valeur dans la phase supraconductrice. Toutes les valeurs sont résumées dans le tableau 3.1. En dessous de 19 nm, il n'est plus possible de déterminer une valeur de champ critique car aucun effet Meissner n'est observé et par conséquent la définition expérimentale de B_c n'a plus aucun sens. L'incertitude sur la valeur de B_c , due à la largeur de la transition, provient principalement de la dispersion en taille des nanocristaux, cf.§3.3.2. La détermination de ce champ critique est particulièrement intéressante car il va nous être possible de déterminer la taille effective du coeur supraconducteur des nanoparticules, laquelle pourra être comparée à la taille mesurée par TEM.

3.3.2 Origine du champ critique

Nous représentons sur la figure 3.3 le champ critique mesuré B_c en fonction du diamètre D des nanocristaux. On observe qu'en diminuant la taille des nanocristaux, de 30 nm à 19 nm, le champ critique B_c augmente fortement, passant respectivement de 2 T à 4.9 T. Quel est le phénomène qui détermine ces valeurs du champ critique B_c ?

Dans le cas du matériau massif, l'expulsion du champ magnétique par le supraconducteur a un coût en énergie diamagnétique important donné par $B^2/8\pi$. Lorsque cette énergie diamagnétique devient plus grande que l'énergie de condensation supraconductrice, le système transite vers la phase normale. Cette compétition est bien décrite par la fonctionnelle de Landau qui correspond à l'énergie libre du système exprimée en fonction du paramètre d'ordre supraconducteur $\psi(\vec{r})$. En présence d'un champ magnétique, cette fonction s'écrit :

$$f_s(\psi) = f_n + \underbrace{\alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4}_{\text{Energie de condensation}} + \underbrace{\frac{1}{2m^*} \left| \left(\frac{\hbar}{i} \nabla - \frac{e^*}{c} \mathbf{A} \right) \psi \right|^2}_{\text{Energie cinétique}} + \underbrace{\frac{\mathbf{B}^2}{8\pi}}_{\text{Energie diamagnétique}} \quad (3.3)$$

où f_n est l'énergie libre de la phase normale, le terme $\alpha|\psi|^2 + \frac{1}{2}\beta|\psi|^4$ correspond à l'énergie de condensation supraconducteur, le terme suivant correspond à l'énergie cinétique, et le dernier terme à l'énergie diamagnétique. Le champ critique thermodynamique B_c est alors défini par $f_s - f_n = -\frac{B_c^2}{8\pi}$.

A la différence de l'état massif, le champ critique dans les nanocristaux est déterminé par la compétition entre l'énergie cinétique des paires de Cooper et l'énergie de condensation. En effet, dans le cas où $D \ll (\lambda_L, \xi(0))$, l'écrantage du champ magnétique par les courants supraconducteurs est très faible et donc l'énergie diamagnétique est très faible.

Le phénomène de la compétition entre énergie de condensation supraconductrice et énergie cinétique est très bien illustrée par l'expérience de Little et Parks [88]. L'expérience de Little–Parks consiste à mesurer la résistance électrique d'un cylindre supraconducteur de rayon R où l'épaisseur du cylindre d est plus faible que la longueur de pénétration du champ magnétique, $d \ll \lambda$, en fonction d'un champ magnétique. Nous pouvons montrer [31] que la vitesse superfluide dans le cylindre est déterminée par :

$$v_s = \frac{\hbar}{m^*R} \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (3.4)$$

et atteint son maximum $v_s = \hbar/m^*R$ pour $\Phi/\Phi_0 = n + 1/2$. Suffisamment proche de T_c , lorsque l'énergie de condensation supraconductrice est faible, et pour des valeurs de champ magnétique telles que $\Phi/\Phi_0 = n + 1/2$, l'énergie cinétique des paires de Cooper peut devenir plus grande que l'énergie de condensation supraconductrice et le cylindre

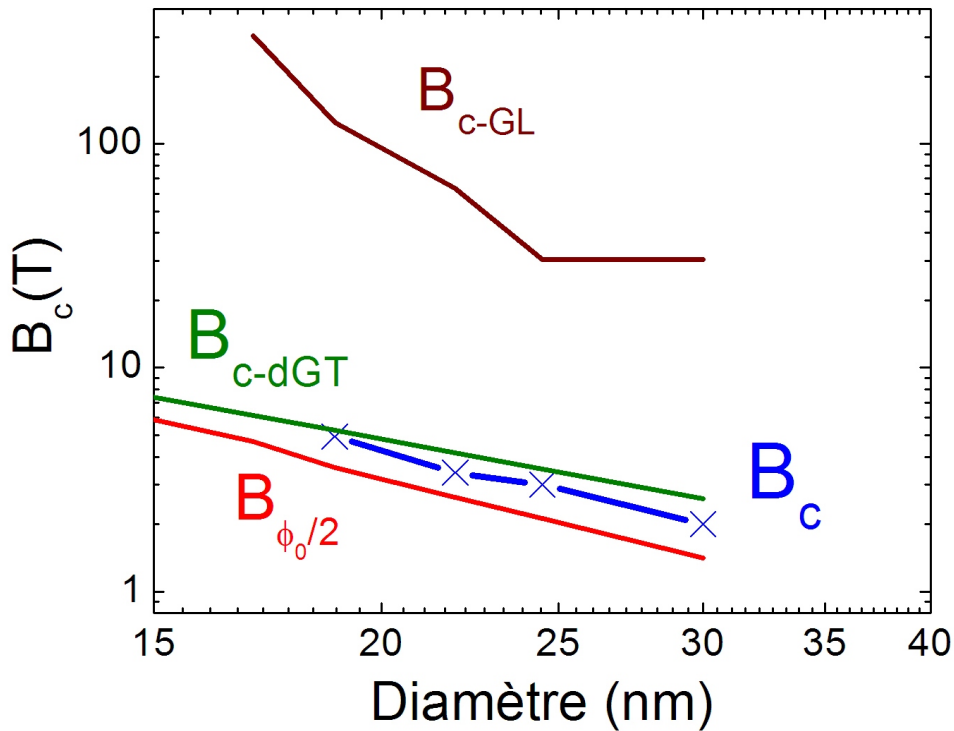


FIGURE 3.3 – Champ magnétique critique B_c des nanocristaux de plomb comparé : au champ magnétique associé au demi-quantum de flux $\phi_0/2$, au champ critique B_{c-dGT} résultant de la compétition entre énergie cinétique et énergie de condensation supraconductrice (calcul exact par deGennes et Tinkham[91]), et enfin, comparé au champ critique $B_c - GL$ qui devrait résulter de la compétition entre énergie diamagnétique et condensation supraconductrice dans le cadre de la théorie de Ginzburg-Landau.

devient normal. Ce phénomène conduit à une variation périodique de la résistance électrique du cylindre avec le champ magnétique, où la période est déterminée par le quantum de flux Φ_0 [89,90].

En raison de la susceptibilité diamagnétique très faible des nanocristaux, on peut supposer que le champ critique des nanoparticules devrait également être déterminé par une compétition entre énergie cinétique et énergie de condensation supraconductrice. Dans ce cas, le champ magnétique pour lequel un demi-quantum de flux pénètre la nano-particule devrait fournir une bonne estimation du champ critique.

Pour une nanoparticule de diamètre D , ce champ critique est déterminé par :

$$B_{\Phi_0/2} = \frac{2\Phi_0}{\pi D^2} \quad (3.5)$$

Lorsque l'on confronte les valeurs de B_c et de $B_{\Phi_0/2}$, représentés sur la figure 3.3 en échelle log-log, on constate qu'ils sont du même ordre de grandeur.

Après cette estimation, nous avons finalement découvert que le champ critique de nanoparticules résultant de la compétition entre énergie cinétique et énergie de condensation supraconductrice avait été calculé par de Gennes et Tinkham [91], également reprise dans Strassler et Wyder [92]. Ils ont trouvé que le champ critique B_{c-dGT} était déterminé par la relation suivante :

$$B_{c-dGT} = 13.71 B_{c-Meissner} \left(\frac{\lambda_L}{D} \right) \left(\frac{\xi}{D} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

où $B_{c-Meissner} = 0.088$ T est le champ critique du matériau massif. La figure 3.3 montre que cette formule théorique permet de très bien prédire les champs critiques mesurés expérimentalement. Etant donné la dispersion en taille des nanocristaux de 15 % définis par $\Delta D/D$ et calculant la différentielle des expressions (3.5) et (3.6), on trouve $\Delta B_c/B_c \propto \Delta D/D$. Ceci correspond à l'élargissement de la transition de phase supraconductrice observée à B_c et qui est directement liée à la distribution de taille des nanocristaux. Ainsi la détermination des diamètres des nanocristaux de plomb sur les images TEM correspondent à la taille effective du coeur supraconducteur.

3.3.3 Diamagnétisme Meissner

Comme le diamètre des nanoparticules supraconductrices est précisément déterminé par TEM, lequel est confirmé par la mesure du champ critique B_c , et comme l'incertitude sur la valeur absolue de la susceptibilité magnétique est connue, nous pouvons déterminer sans ambiguïté la dépendance en taille de l'amplitude du signal diamagnétique Meissner.

La figure 3.2 montre que le signal diamagnétique $\Delta\chi_{Meissner}$ diminue avec la taille des nanocristaux jusqu'à disparaître pour des tailles inférieures à 17 nm. L'évolution du diamagnétisme Meissner en fonction du diamètre des nanoparticules est représenté sur la figure 3.4. Afin de comparer cette courbe avec la théorie, nous partons de la formule de London [93, 94] :

$$\chi = -\frac{1}{4\pi} \frac{D^2}{40\lambda_{eff}^2} \quad (3.7)$$

Ensuite nous remplaçons la valeur effective de la longueur de pénétration du champ magnétique par $\lambda_{eff} = \lambda_L(\xi_0/l)^{1/2}$, tel que cela est discuté dans [31, p.96], où le courant vaut $J(0, T) = 1$ lorsque $T = 0$. Cette formule de la valeur effective de la longueur de pénétration est valide lorsque le libre parcours moyen $l < (\xi(0), \lambda_L)$, où nous utilisons les valeurs à l'état massif des longueurs de pénétration du champ magnétique et de corrélation supraconductrice. Nous obtenons finalement pour la susceptibilité Meissner χ la relation suivante :

$$\chi_{GL} = \frac{1}{160\pi} \frac{D^3}{\lambda_L^2 \xi(0)} \quad (3.8)$$

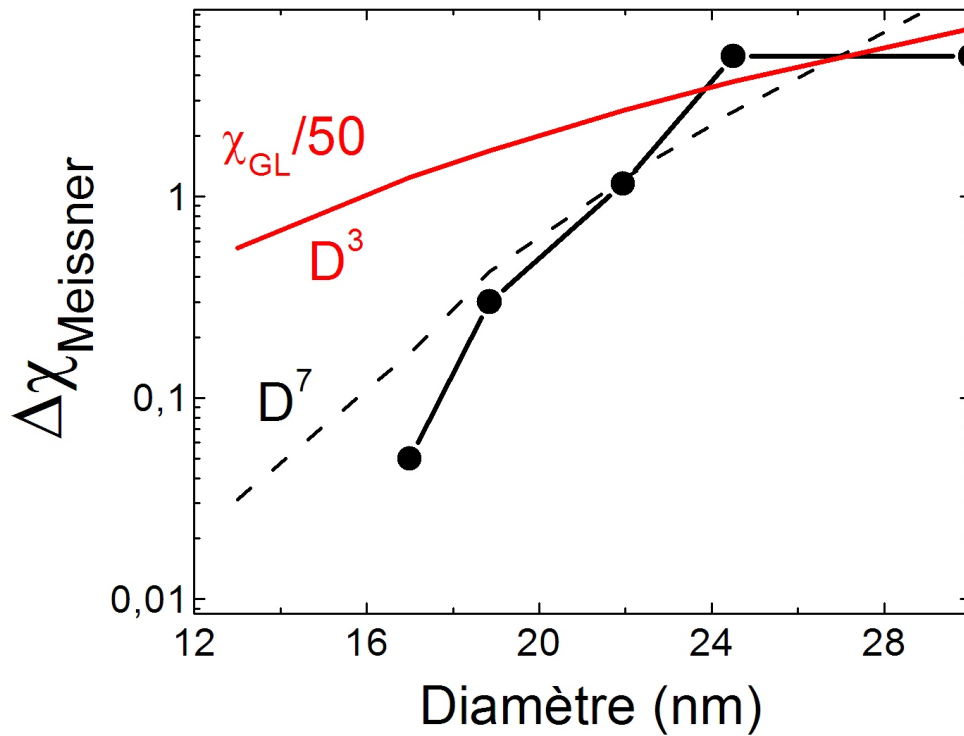


FIGURE 3.4 – Amplitude du diamagnétisme Meissner $\Delta\chi_{Meissner}$ en fonction de la taille des nanocristaux. Le signal décroît plus vite avec la taille et la valeur absolue est 500 fois (30 nm) à 5000 fois plus petite (17 nm) comparée à la valeur attendue par Ginzburg-Landau.

La comparaison avec les données expérimentales montre que la valeur théorique est 50 fois plus grande que la valeur expérimentale pour les plus grandes particules de 30 nm et 1000 fois plus grande pour les plus petites particules (17 nm) pour lesquelles il est encore possible d'identifier l'effet Meissner. Cette différence entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques sont bien plus grande que les incertitudes de 50% sur la valeur expérimentale déterminée par la variation de la susceptibilité dans la phase normale χ/χ_P . Enfin, un ajustement des valeurs expérimentales, en pointillé sur la figure, montre une dépendance du signal diamagnétique en D^7 . Par conséquent, nous constatons que dans ce régime de tailles, l'effet Meissner est plus faible et diminue plus rapidement qu'attendu théoriquement, D^3 .

Un signal Meissner aussi faible implique une énergie diamagnétique du système très faible. Dans le cas où le champ magnétique critique résulte de la compétition entre cette énergie d'expulsion et l'énergie de condensation, le champ critique vérifie :

$$B_{c-GL} = \frac{B_{c-Meissner}}{\sqrt{4\pi\chi_{GL}}} \quad (3.9)$$

où $B_{c-Meissner} = 0.088$ T et $\chi = -1/4\pi$ est la susceptibilité dans le régime Meissner. La figure 3.3 montre que le champ critique B_{c-GL} est d'un ordre de grandeur plus grand

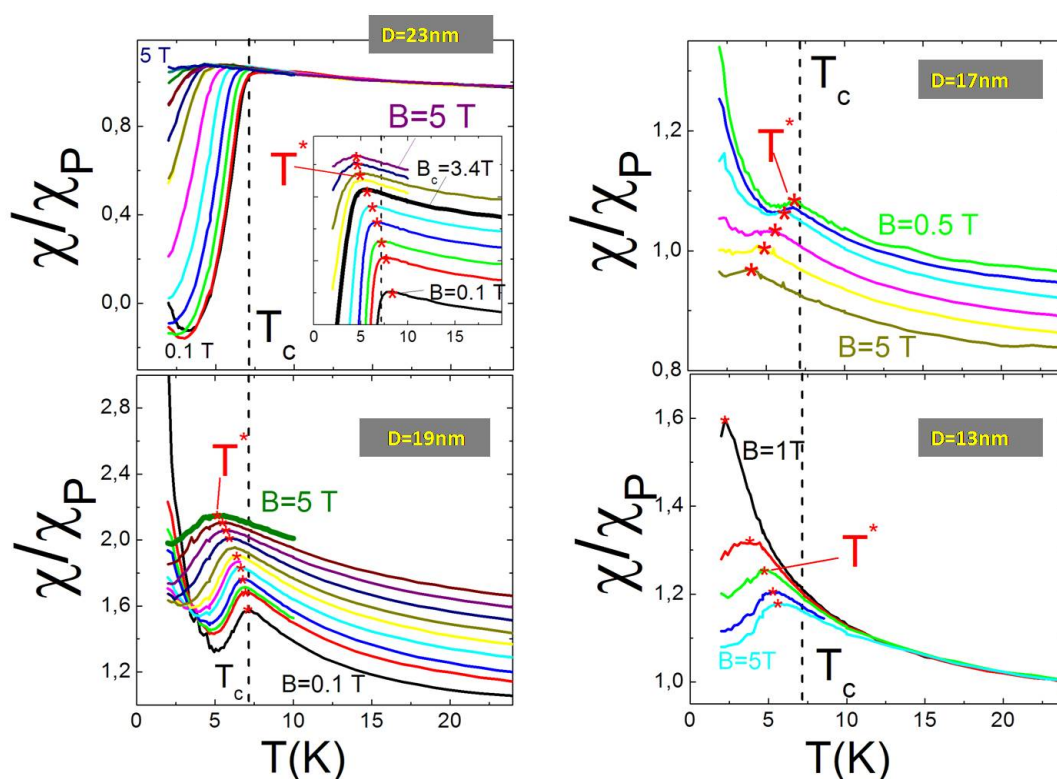


FIGURE 3.5 – Susceptibilité magnétique en fonction de la température où l'on distingue le maximum T^* correspondant aux fluctuations thermodynamiques supraconductrices.

que les valeurs expérimentales B_c . Ce résultat conforte l'identification du champ critique expérimental avec le champ critique résultant de la compétition entre l'énergie cinétique des paires de Cooper et de l'énergie de condensation de ces paires.

3.3.4 Diagrammes de phases

En reprenant les courbes de susceptibilité en fonction de la température, fig.3.2, pour les plus petites tailles de particules mesurées, $D < 16$ nm, nous constatons qu'aucun effet Meissner n'est observé. Une analyse plus précise de ces courbes, figure 3.5, nous permet de distinguer des maxima de susceptibilité à la température T^* , quelque soit le champ appliqué et la taille des nanocristaux. Ce maximum à T^* est-il toujours lié à la supraconductivité ?

Pour répondre à cette question, nous traçons les diagrammes de phases pour chaque échantillon. La figure 3.6 représente les projections couleurs des diagrammes. L'échelle de couleur représente la susceptibilité magnétique χ/χ_P , de la valeur la plus faible en bleu (phase supraconductrice) à la valeur la plus haute en rouge (phase normale) où $\chi/\chi_P = 1$. Pour les particules de diamètre supérieur à 16 nm, nous pouvons définir une phase

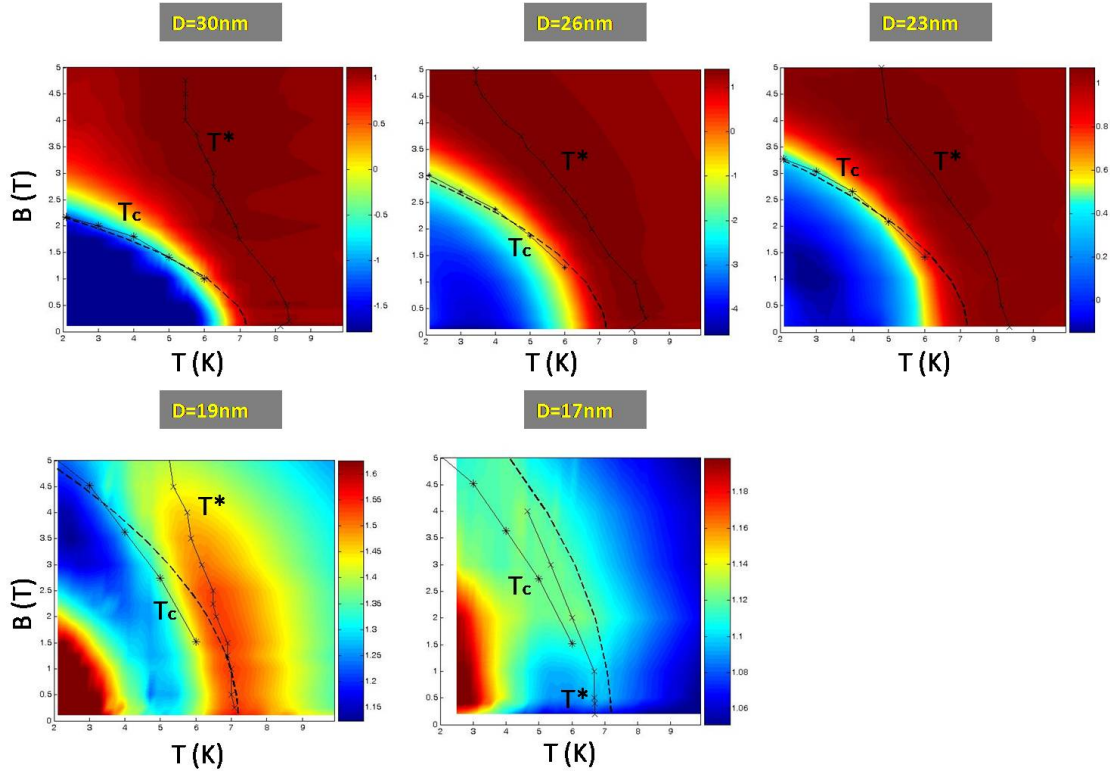


FIGURE 3.6 – Diagramme de phase $B(T)$ des nanocristaux de plomb pour des diamètres variant de 30 nm à 16 nm. T^* est représenté par des (\times) et suit la caractéristique $T_c(B)$ en (-). Les valeurs expérimentales de B_c sont représentés par (*).

supraconductrice et un régime de fluctuations. La ligne de transition supraconductrice est déterminée par la relation de Ginzburg-Landau [95,96] :

$$T_c(B) = T_c(0) \left(1 - \frac{\pi^2 \xi^2 B^2 D^2}{10 \phi_0^2} \right) \quad (3.10)$$

dans le cas où $\xi = D$. Sur les diagrammes de phases, les valeurs expérimentales du champ critique B_c sont représentées par les étoiles (*) le long de la ligne de transition et l'ajustement des valeurs de $B_c(T)$ par l'éq.(3.10) est représenté par la ligne pointillée (-). En reportant T^* sur les diagrammes de phases, représenté par des croix (\times), on observe que, pour les diamètres supérieurs à 16 nm, la caractéristique de T^* en fonction du champ $T^*(B)$ suit la caractéristique de la température de transition $T_c(B)$.

Si nous traçons les caractéristiques $T^*(B)$ de tous les échantillons, figure 3.7, nous observons deux comportements distincts selon le diamètre de la particule vis-à-vis de la taille critique $D_c = 16$ nm. Pour les échantillons S3 à S8 ($D > 16$ nm), le maximum à T^* suit la ligne de transition supraconductrice $T_c(B)$ tel que montrée sur les diagrammes de phase. En diminuant le champ magnétique, T^* tend vers une température légèrement au-dessus de la température de transition $T_c = 7.2$ K pour le plomb. Cela démontre que

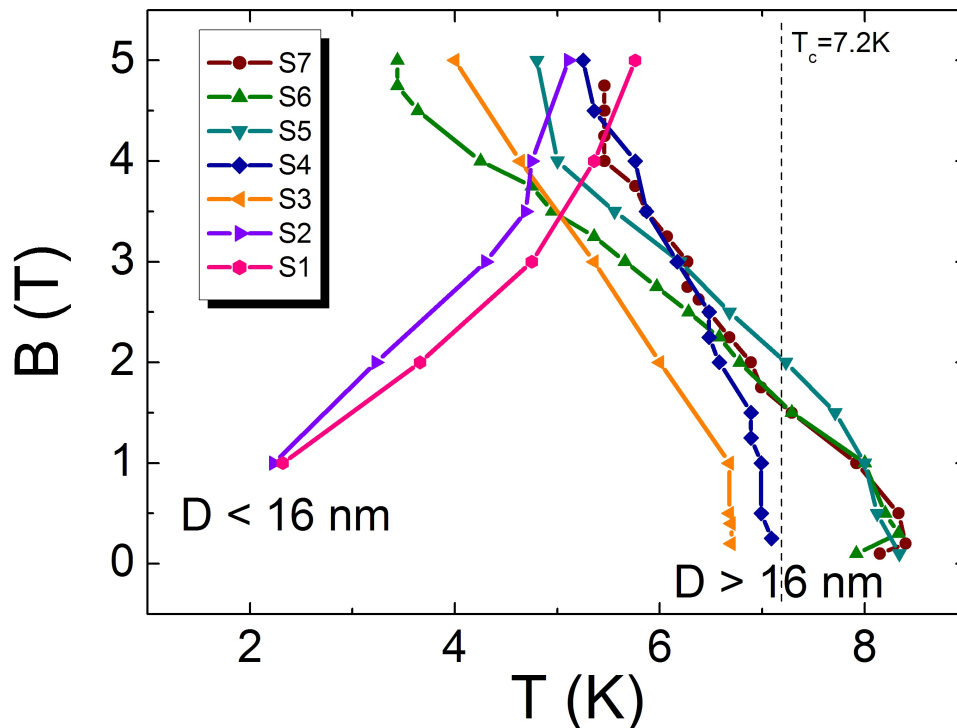


FIGURE 3.7 – Caractéristiques $T^*(B)$.

T^* représente un seuil pour l'apparition des fluctuations supraconductrices¹[97]. Pour les plus petites nanoparticules $D < 16$ nm, échantillons S1 et S2, la dépendance en champ de T^* est fortement différente. A haut champ magnétique, T^* est localisé dans le diagramme de phase à une valeur comparable aux plus grosses nanoparticules, au dessus de leur champ critique B_c . Toutefois, en diminuant le champ magnétique, T^* tend vers zéro. Et comme T^* est la signature de fluctuations supraconductrices, ces dernières subsistent donc pour les particules de diamètre inférieure à $D_c = 16$ nm.

Nous avons vu que le champ critique B_c dans les nanoparticules supraconductrices possède une origine bien définie : la compétition entre l'énergie cinétique des paires de Cooper et l'énergie de condensation de ces paires. L'origine du champ critique nous a permis d'étudier l'évolution du signal diamagnétique en fonction de la taille des nanoparticules. Ces analyses nous amène au résultat le plus remarquable de cette thèse : l'effet Meissner dans les nanoparticules de plomb est plus faible de plusieurs ordres de grandeurs aux valeurs théoriques attendues sur l'échelle de 16 à 30 nm, et n'est plus mesurable en dessous d'une taille critique $D_c = 16$ nm.

Ainsi, bien que le critère d'Anderson est pertinent vis-à-vis de la formation des paires

1. il faut noter que T^* ne correspond pas à une température avec un sens physique telle qu'une température de transition de phase, il s'agit simplement d'une échelle de température où les fluctuations deviennent suffisamment importantes pour être identifiables dans la courbe de susceptibilité magnétique

	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S8
$D(\text{nm})$	13	16	17	19	23	25	30
$\delta(\text{K})$	1	0.51	0.43	0.3	0.2	0.14	0.1
Δ/δ	15	29	35	50	75	107	150

TABLE 3.2 – Limite d'Anderson pour chaque échantillons.

de Cooper, notre observation montre que la condensation de Bose devrait dépendre d'échelles d'énergie ou d'échelles de tailles différentes de celles impliquées par le critère d'Anderson. Une échelle d'énergie particulièrement importante dans les nanoparticules est la distance moyenne entre niveaux électroniques δ .

Une estimation de la distance moyenne entre niveaux électroniques utilisant la formule (3.1), dont les valeurs sont récapitulées dans le tableau 3.2, montre que même pour l'échantillon S1, le gap supraconducteur Δ est encore 15 fois plus grand que la distance moyenne entre niveaux électroniques δ . De ce fait, bien que les mesures par spectroscopie tunnel du groupe RBT[48] ont permis de mettre en évidence la persistance d'un gap supraconducteur dans des nanoparticules d'aluminium jusqu'à la taille déterminée par le critère d'Anderson, $\delta \approx \Delta$, nos mesures indiquent que la condensation de Bose de ces paires de Cooper et l'effet Meissner ne sont plus mesurables à des tailles supérieures. Par conséquent, le critère d'Anderson n'est pas le critère pertinent pour la disparition de l'effet Meissner dans les nanoparticules supraconductrices.

Enfin, nous avons vu dans le chapitre 1, qu'au-delà de l'échelle d'énergie fournie par la distance moyenne entre niveaux électroniques δ , deux autres échelles d'énergies existent et augmentent lorsque l'on réduit la taille des nanoparticules. Il s'agit de l'énergie de Coulomb, éq.(1.2.3), et de l'énergie de Thouless, éq.(1.2.4), [8, 11]. La table 3.1 montre que ces deux échelles d'énergies sont plus grande que l'échelle de température à laquelle les mesures sont réalisées, $k_B T$, ainsi que l'échelle d'énergie établie par le gap supraconducteur Δ . Comme même la susceptibilité magnétique des plus grosses nanoparticules (30 nm) est plus grande que la susceptibilité théorique, cela suggère qu'une description théorique complète de la susceptibilité de ces nanoparticules pourrait dépendre également de l'énergie de Coulomb et de l'énergie de Thouless.

3.4 Paramagnétisme et effet Meissner à basse température

Dans les courbes χ/χ_P de la figure 3.2, l'observation d'une loi de Curie à basse température ($T < 5$ K) semble indiquer que le caractère discret des niveaux électroniques se

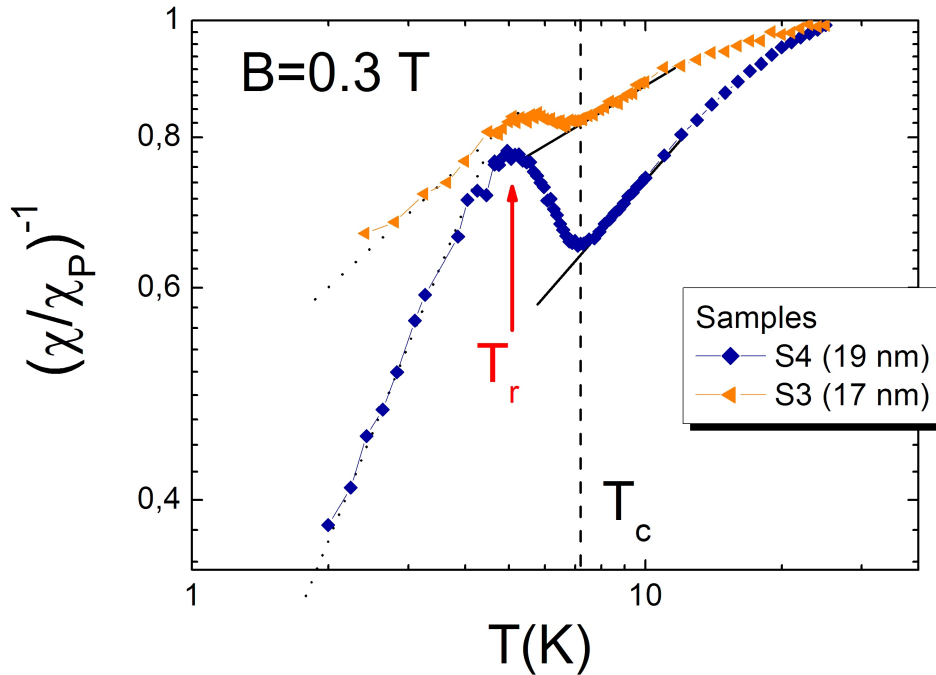


FIGURE 3.8 – Inverse de la susceptibilité magnétique des nanocristaux de plomb ($D = 17$ et 19 nm) en échelle log–log. La ré-entrance du signal magnétique T_r indique une modification du comportement dans la phase supraconductrice dans les nanocristaux.

reflète dans la susceptibilité de spin χ_{spin} des petites particules. Pour mieux analyser ce comportement paramagnétique par nombre de spin, nous pouvons représenter le signal expérimental par son inverse, $(\chi/\chi_P)^{-1}$, sur une échelle log–log.

La figure 3.8 représente $(\chi/\chi_P)^{-1}$ pour les échantillons S4 (19 nm) et S3 (17 nm), afin de mieux confronter le signal Meissner et le signal type de Curie. Sur cette figure, nous observons tout d'abord un minimum à T_c signalant la transition vers la phase supraconductrice des nanoparticules. Puis nous observons un maximum, que nous notons T_r , reflétant la transition vers un comportement paramagnétique. Nous constatons que la pente paramagnétique en-dessous de T_r (courbes pointillées) est plus importante que dans la phase normale au-dessus de T_c (courbes solides). Le faible signal paramagnétique visible sur toute la gamme de température mesurée, et pour tous les échantillons, est donc distinct dans ces deux phases et possède donc une origine différente.

Nous avons vu précédemment, qu'en phase supraconductrice, l'énergie diamagnétique est trop faible pour écranter le champ magnétique appliqué dans les nanoparticules, et que c'est l'énergie cinétique des paires de Cooper qui rendent le système diamagnétique et supraconducteur. A très basse température ($T < T_r$), cependant, il est envisageable de penser que l'énergie de condensation des paires de Cooper est de plus en plus faible

lorsque l'on réduit la taille du fait que moins d'électrons soient disponibles. Nous pouvons noter l'existence de travaux théoriques qui prédisent une telle diminution de l'énergie de condensation supraconductrice lorsque l'étalement thermique $k_B T$ devient plus grand que l'espacement moyen entre niveaux δ [11, 53] dans le régime de confinement quantique, c'est-à-dire lorsque le spectre électronique devient discret. De ce fait, le champ magnétique pénètre dans la nanoparticule et les électrons qui se trouvent non-appariés s'alignent sur le champ, d'où le comportement de type Curie de la susceptibilité. Ainsi nous observons que la contribution de Curie est en compétition avec le diamagnétisme Meissner dans ce régime de température $T < T_c$. L'amplitude de la contribution paramagnétique dépend du rapport $k_B T / \delta$ [11] et implique que l'amplitude du signal diamagnétique dépende également de ce rapport.

Bien que des effets de confinements quantiques pourraient éventuellement être à l'origine de la contribution paramagnétique observée, on ne peut pas exclure la possibilité que des impuretés magnétiques présentes dans l'échantillon soient à l'origine de ce signal. Dans la section 2.3, nous avons vu qu'aucun élément ou ion magnétique ne sont présents dans la synthèse en tant que réactifs. Néanmoins, il est possible que des radicaux libres — c.-à-d. des molécules avec des électrons non-appariés — se soient formés au cours de la synthèse. Considérant l'hypothèse que des spins non-appariés soient présent dans l'échantillon, nous pouvons estimer le nombre de spins par particule nécessaire pour expliquer le signal observé. Le signal paramagnétique de spins libres est décrit par la formule :

$$\chi_{n_s} = \frac{n_s \mu_B^2}{k_B T} \quad (3.11)$$

où n_s est le nombre de spins par gramme d'échantillon. En ajustant la pente de la formule à la pente des courbes de susceptibilité, figure 3.8, nous trouvons n_s de l'ordre de $2.9 \cdot 10^{17}$ spins par gramme pour les échantillons S4 et S3. Connaissant la taille des nanoparticules, et donc leur volume, nous pouvons estimer le nombre moyen d'atomes de plomb à 10^5 ($\sim 0.7 \cdot 10^5$ et $\sim 1.1 \cdot 10^5$ pour 17 nm et 19 nm, respectivement). Ce qui correspond environ à 10 spins par particule de plomb.

Enfin, il est aujourd'hui difficile de conclure sur l'origine de la disparition de l'effet Meissner dans ce régime de confinement quantique, lorsque le spectre électronique devient discret. Néanmoins, un tel signal paramagnétique est théoriquement prédit dans les nanoparticules supraconductrices possédant un nombre impair d'électrons lorsque $\delta \gtrsim k_B T$ [13], et ce qui a également été observé dans des nanoparticules métalliques [52].

3.5 Conclusion

Pour conclure, la nouvelle synthèse de particules de plomb supraconductrices nous a permis de déterminer la dépendance en taille de l'effet Meissner dans le régime de confinement quantique avec une résolution en taille sans précédent. Dans ce régime, nous trouvons d'une part, que la réponse superfluide est bien plus faible que prédit théoriquement (éq.(3.8)), d'autre part, que le critère d'Anderson n'est pas pertinent pour expliquer la disparition de la réponse superfluide observé dans les plus petites particules ($D < 16$ nm). Comme les expériences de spectroscopie tunnel ont révélées la présence de paires de Cooper jusqu'à la plus petite taille défini par le critère d'Anderson [44], il est plausible que sur l'échelle de taille (5.5–16 nm), les paires de Cooper existent, mais, quand raison de leur faible nombre, elle ne conduisent pas à la formation d'un état superfluide. Cela suggère la possibilité d'un régime où les paires de Cooper existent sans cohérence de phase. Cette question de la possibilité d'une réelle séparation dans l'espace des paramètres entre la formation des paires de Cooper et la condensation de Bose de ces paires (cohérence de phase) est un problème important de la physique contemporaine qui a été énormément discuté. On peut citer, en particulier, les nombreux travaux visant à identifier la nature de la phase normale des cuprates, lesquels ont mené aux suggestions selon lesquels des paires de Cooper sans cohérence de phase pourraient exister entre la ligne de transition supraconductrice et la température de pseudo-gap [98]. On peut également citer les travaux sur les fluctuations supraconductrices dans les films amorphes supraconducteurs visant à étudier la possibilité de transitions de type Kosterlitz-Thouless ou de transitions quantiques supraconducteur-isolant [4, 5], phénomènes dans lesquels la propagation d'excitations de type vortex-antivortex détruisent la cohérence de phase supraconductrice mais laisse intacte les paires de Cooper.

En termes de perspectives, il serait intéressant à ce stade d'envisager des mesures de susceptibilité par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et par Résonance Paramagnétique Electronique (RPE) afin de séparer les différentes contributions présentes dans la susceptibilité magnétique (diamagnétique, paramagnétique, électronique) [11]. Ces techniques de sondes locale permettraient d'étudier l'effet de surface sur l'état électronique du coeur du nanocristaux — rappelons-nous que le rapport surface sur volume augmente lorsque la taille de la nanoparticule diminue. De ce fait, nous pouvons penser que l'état de surface de la nanoparticule peut avoir une influence sur les états électroniques, et par conséquent sur la réponse magnétique. Ainsi, l'évolution du signal magnétique de nanoparticules supraconductrices avec la taille doit éventuellement dépendre d'interactions entre les électrons de surface et ceux de volume, et de l'effet des ligands organiques en surface. D'autre part, grâce à de récents développements ayant permis la fabrication de nano-squid [99–101], il devient envisageable de pouvoir réaliser dans le futur la mesure de la susceptibilité magnétique de nanoparticules uniques. Ces expériences permettraient

sans aucun doute de nombreux progrès dans notre compréhension de l'évolution de la réponse superfluide dans le régime de confinement quantique. D'un point de vue théorique, plusieurs hypothèses sont envisageables. La plus pertinente est certainement le rôle de la parité du nombre d'électrons dans la nanoparticule, voir §1.2.5. Des calculs théoriques plus précis sur l'évolution du courant superfluide dans le régime de confinement quantique pourraient permettre de tester les différentes hypothèses.

Chapitre 4

Assemblage des nanocristaux en réseaux bi-dimensionnels

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes méthodes utilisées pour construire des réseaux de nanocristaux métalliques : l'auto-assemblage par évaporation d'un solvant et la technique de Langmuir.

4.1 Motivation

L'intérêt suscité par les nanotechnologies a motivé de nombreux travaux visant à synthétiser des nanocristaux, des nanotubes ou encore des feuilles de graphène, envisagés comme les futurs composants élémentaires à cette nouvelle technologie [102, 103]. Si la perspective de pouvoir réaliser des dispositifs complexes avec ces nano-objets reste encore lointaine, il est aujourd'hui possible de réaliser des films bidimensionnels de ces nano-objets, simplement par auto-organisation. Ces films pourraient fournir la matière première pour la réalisation de composants tels que des transistors à effet de champ, des cellules photovoltaïques ou encore des valves de spins.

Les matériaux hybrides métal-organique, constitués d'un réseau de nanocristaux métalliques entourés de ligands organiques, offrent des caractéristiques uniques en matière d'assemblage et la possibilité de manipuler l'état de conduction (métallique ou isolant) du film par le couplage électronique entre nanocristaux via les ligands organiques.

Au-delà des applications, ces réseaux de nanocristaux métalliques peuvent constituer des systèmes modèles pour l'étude de phénomènes fondamentaux de la physique des électrons tels que la transition métal-isolant et la transition supraconducteur-isolant.

4.2 Auto-assemblage par évaporation

Les premiers exemples d'auto-organisation sur des distances de plusieurs microns ont été obtenus avec des monocouches de nanocristaux semiconducteurs de Ag_2S [104] et CdSe [105] en 1995. Depuis, de nombreux groupes ont réalisés des réseaux 2D et 3D de nanomatériaux très différents tels que des métaux [81, 106] ou des oxydes [107].

La méthode d'auto-assemblage la plus simple consiste à déposer une goutte de solution colloïdale de nanocristaux sur un substrat et d'attendre l'évaporation de la goutte, fig.4.1(a). Pour les nanocristaux dispersés dans les solvants organiques, comme le chloroforme ou l'hexane, cette méthode est très simple car ces solvants sont très volatiles. Avec quelque précaution sur la concentration des nanocristaux en solution et le taux d'évaporation des solvants, des réseaux de symétrie hexagonale compacte sur des distances de l'ordre du micron sont facilement obtenus.

Dans le cas des nanocristaux d'or, le premier auto-assemblage contrôlé sur des distances macroscopiques (3 x 4 mm) a été réalisée par le groupe de Klabunde [108]. Afin de contrôler l'assemblage sur toute la surface du substrat, ils ont dû ajuster précisément le taux d'évaporation du solvant et les concentrations des nanocristaux d'or et de l'excès de ligands dans la solution. Les nanocristaux qu'ils ont utilisés sont identiques à ceux que nous synthétisons (méthode Klabunde, chap.2) et sont donc couverts d'une couche de ligands, les dodécane-thiols, et dispersés dans le toluène. Lors de la formation de réseau par évaporation du solvant, il est important d'éviter les effets de démouillages. Par exemple, dans le cas des nanocristaux CdSe dispersés dans l'hexane, le dépôt d'une goutte de cette solution s'évapore trop rapidement et forme des « mares de cafés » de nanocristaux dues aux instabilités de Marangoni [109]. Pour résoudre ce problème, on peut soit changer de solvant en risquant de modifier la qualité de dispersion des "quantum dots", soit faire un mélange de solvant hexane/octane en rapport volumique 9 :1, ce qui permet de ralentir l'évaporation du solvant (l'octane étant moins volatile). Pour l'or, il n'y a pas de problème lié au toluène, en revanche, la concentration en nanoparticules et la concentration du dodécane-thiol en excès doivent être ajustées pour obtenir un résultat optimum.

Pour réaliser un réseau de nanocristaux d'or sur un substrat de 1 cm^2 , nous déterminons le nombre approximatif de nanocristaux pour former une monocouche organisée. Connaissant la taille $D \sim 5.5 \text{ nm}$ et la concentration de nanoparticules en solution de synthèse, $c_{NC} \sim 10^{14} - 10^{16} \text{ ml}^{-1}$ (cf.chap.2), nous pouvons estimer la concentration de nanocristaux dans une goutte de volume V fixé qu'il faut déposer sur le substrat. Le nombre N de nanocristaux nécessaires pour former une monocouche est donnée par $N = S/\pi R^2$ où S est la surface du substrat et πR^2 la surface d'une nanoparticule. Pour une goutte de volume V à déposer, il faut une concentration $c = (N/\mathcal{N}_A) \cdot (1000/V) \sim 1 - 3 \cdot 10^{14} \text{ ml}^{-1}$. Nous préparons donc une solution de concentration c en diluant ou en concentrant la solu-

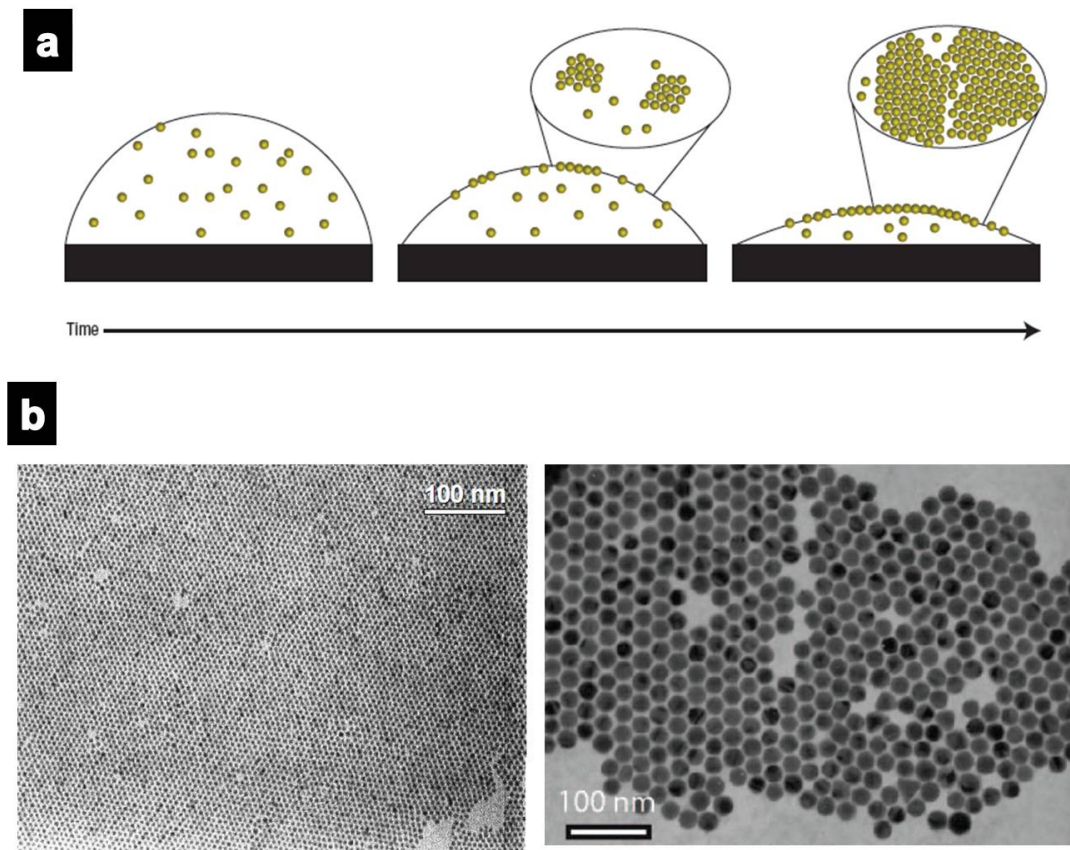


FIGURE 4.1 – a) Schéma du processus d'auto-assemblage pendant l'évaporation du solvant. Les nanocristaux s'auto-assemblent à la surface de la goutte de solvant et viennent se poser sur le substrat lors du séchage. Extrait de [54]. b) Exemple d'auto-assemblage sur une grille TEM : à gauche, des nanocristaux d'or ($D = 5.5$ nm) ; à droite, des nanocristaux de plomb ($D = 20$ nm).

tion de concentration c_{NC} . Nous pouvons voir sur la figure 4.1(b) (gauche) des exemples d'auto-assemblage de nanocristaux d'or obtenus par évaporation sur une grille TEM.

Dans le cas des nanocristaux de plomb que nous avons synthétisés, il est difficile à l'heure actuelle de réaliser des films hautement organisés par un simple dépôt de goutte. Néanmoins, les tests réalisés montrent qu'il est possible de former des réseaux organisés sur de petites surfaces comme présentés sur les figures TEM, cf.chap.2 et fig.4.1(b) (droite). Dans tous les cas, de telles organisations en réseaux sont possibles grâce à la monodispersité des nanocristaux ($\sigma < 10\%$).

Avantages et inconvénients

Les avantages indéniables de l'auto-assemblage par évaporation sont la simplicité de réalisation et la rapidité avec laquelle cela s'effectue. Cependant, l'inconvénient de la

méthode est qu'elle ne peut être réalisée que sur des petites surfaces (mm^2) et que le bon déroulement du processus d'auto-organisation dépend de façon parfois très sensible de nombreux paramètres comme la nature du substrat (sa propreté), le taux d'évaporation du solvant, la concentration de nanocristaux, etc. . . Un autre inconvénient de la technique est qu'elle ne permet de déposer que des monocouches. Afin de remédier à ces inconvénients, nous avons développé une méthode de formation de films de nanocristaux par la méthode de Langmuir [110–113].

4.3 Assemblage guidée : méthode de Langmuir

4.3.1 Notions de chimie de surface

Dans ce paragraphe, nous allons introduire quelques notions de base de la chimie de surface liées à la technique de Langmuir-Blodgett afin de comprendre comment se forme un film de Langmuir, et quelles sont les paramètres mis en jeu. Pour un approfondissement du sujet : voir les références suivantes [114, 115].

Tension de surface

Les molécules d'un liquide subissent une force attractive entre elles, appelée force de cohésion, qui dépend des propriétés de la substance. Les interactions entre les molécules du volume du liquide sont équilibrées par une force attractive isotrope. En revanche, les molécules à la surface subissent un déséquilibre des forces, c'est-à-dire qu'une molécule à l'interface air/eau est plus fortement attirée vers le volume (phase liquide) que vers l'air (phase gazeuse), figure 4.2(a). Donc, il existe une force attractive du volume de l'eau vers l'interface air/eau qui va spontanément minimiser l'aire de l'interface et donc la contracter.

Cela se traduit par une énergie libre en excès à la surface et quantifiable par la mesure de la tension de surface. L'unité communément utilisée est le dynes cm^{-1} ou le mN m^{-1} . Les solvants polaires comme l'eau ont de fortes interactions intermoléculaires et donc de fortes tensions de surface. Tous les facteurs qui diminuent ces interactions abaissent la tension de surface. Ainsi une augmentation de la température du système et/ou toute contamination à la surface diminue la tension de surface.

Surfactants

Les surfactants ont une partie hydrophile (soluble dans l'eau) et une partie hydrophobe (insoluble dans l'eau). La partie hydrophobe est constituée de chaînes d'hydrocarbures, alors que la partie hydrophile contient un groupe polaire ($-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3^+$,

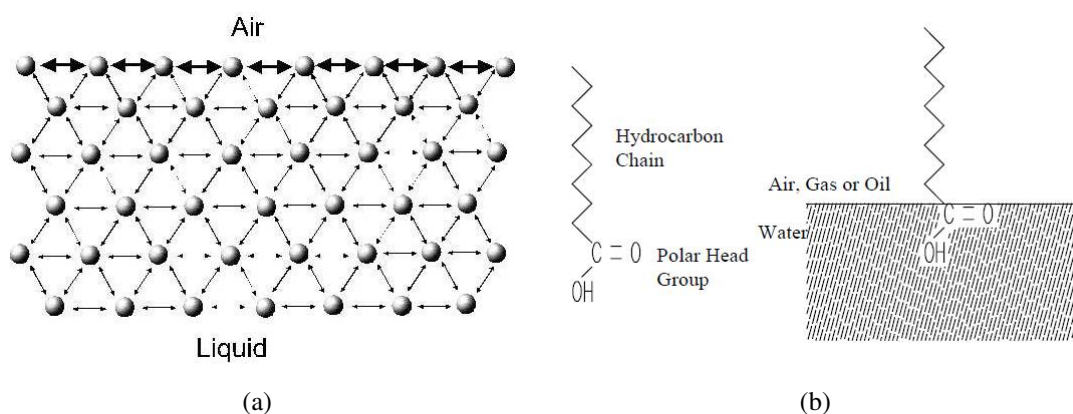


FIGURE 4.2 – a) Interactions entre molécules en volume et à l’interface air/liquide. b) Molécule amphiphile constituée d’une chaîne d’hydrocarbure hydrophobe et d’une tête polaire hydrophile. Extraits de [114].

- $\text{PO}_4(\text{CH}_2)_2\text{NH}_3^+$, etc). La nature amphiphile de ces surfactants dicte l’orientation des molécules à l’interface, de telle sorte que la tête polaire soit immergée dans l’eau et la longue chaîne d’hydrocarbure soit pointée vers l’air (ou le gaz, ou l’huile), fig.4.2(b).

Monocouches insolubles

Les surfactants amphiphiles qui abaissent la tension de surface de l’eau sont nombreux. Ces substances, insolubles dans l’eau, peuvent aisément diffuser sur la surface de l’eau lorsqu’elles sont diluées dans un solvant volatil et non miscible à l’eau (par exemple : chloroforme, hexane, toluène, . . .), afin de former une monocouche à l’interface air/eau, fig.4.3(a). Ces monocouches forment ce que l’on appelle les films de Langmuir.

La chaîne d’hydrocarbure du surfactant doit être aussi longue que possible afin de former une véritable couche insoluble. Une méthode empirique a permis de déterminer que la chaîne devait posséder plus de 12 groupes de carbones ($(\text{CH}_2)_n$, $n > 12$). Si la chaîne est plus courte, bien qu’insoluble dans l’eau, la molécule amphiphile tend à former des micelles sur la surface de l’eau. Les micelles étant solubles dans l’eau, ils empêchent la formation d’une monocouche à l’interface. Si la chaîne est trop longue ($n > 20$), les molécules vont cristalliser à la surface de l’eau et empêcher la formation d’une monocouche.

4.3.2 Dispositif expérimental

Pression de surface

Précédemment, nous avons vu que l’interface air/eau possède un excès d’énergie libre provenant de la différence d’environnement entre les molécules en surface et celles en

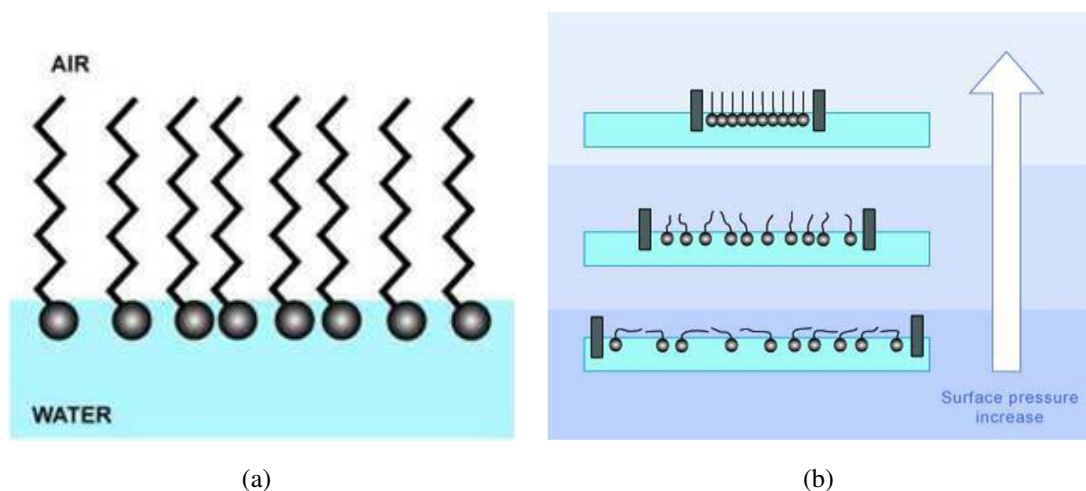


FIGURE 4.3 – a) Représentation d'une monocouche de surfactants à la surface de l'eau. b) Formation d'une monocouche de surfactants lors de la compression : dispersion des molécules formant ainsi un gaz (en bas), puis formation du film lorsque la pression de surface augmente.

volume. Cette énergie libre d'interface est accessible par la mesure de la tension de surface γ , de l'ordre de 73 mN m^{-1} ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) pour l'eau, ce qui est une valeur importante en comparaison à d'autres liquides [116]. Quand une solution de surfactant (dispersée dans un solvant insoluble dans l'eau) est déposée à la surface de l'eau, la solution s'étend très rapidement afin de couvrir la surface disponible. La monocouche de molécule amphiphile se disperse au cours de l'évaporation du solvant. Lorsque l'aire disponible est très large, comparée à la concentration en molécule de la goutte déposée, la distance entre molécules est grande et les interactions sont faibles. La monocouche peut être vue comme un gaz bi-dimensionnel, fig.4.3(b) (bas). Dans ces conditions, la monocouche a peu d'effet sur la tension de surface de l'eau. Mais lorsque l'on réduit l'aire à l'aide de barrières, figure 4.3(b) (haut), les molécules commencent à exercer une force répulsive entre elles. Ce qui se traduit par une modification de la tension de surface et donc de la pression de surface. L'analogie bi-dimensionnelle de la tension γ est la pression de surface Π , et est donnée par $\Pi = \gamma - \gamma_0$, où γ est la tension de surface en absence de monocouche et γ_0 la tension de surface en présence de la monocouche.

Balance de Langmuir

La figure 4.4(a) montre un schéma de la balance de Langmuir qui permet de mesurer la pression de surface. La cuve contenant la sous-phase est fabriquée en Teflon[®] pour éviter toute perte (fuite) de la sous-phase sur les bords. La température de l'eau peut être régulée par une circulation d'eau passant au-dessous de la cuve. L'aire de la surface couverte par les molécules est modifiée à l'aide des barrières. Ces barrières sont fabriquées en

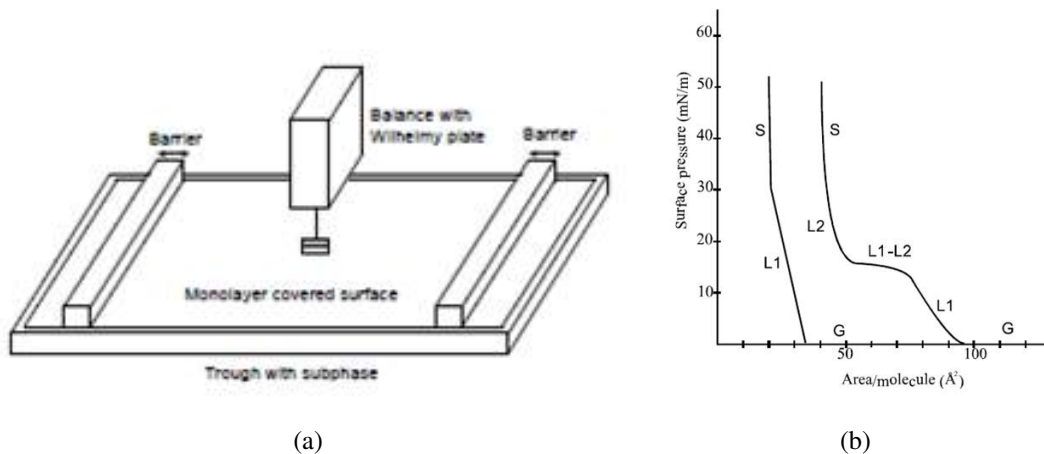


FIGURE 4.4 – a) Schéma du dispositif de Langmuir constitué d'une cuve, de deux barrières et d'une balance. b) Exemples d'isothermes de films de Langmuir d'un acide gras (à gauche) et d'un phospholipide (à droite). Extraits de [114].

Delrin[®] qui est un matériau hydrophile évitant toute fuite de la monocouche sous les barrières. Lors de la compression, la pression de surface et l'aire moyennée par les molécules sont enregistrées.

La pression de surface est mesurée à l'aide d'un plateau de Wilhelmy. Cette méthode consiste à déterminer la force due à la tension de surface sur le plateau suspendu et partiellement immergé dans la sous-phase. Cette force est ensuite convertie en tension de surface. Le plateau est le plus souvent fabriqué en platine, mais des plateaux en verre, quartz, mica et en papier filtre peuvent aussi être utilisés.

Diagramme de phase : Isotherme

L'indicateur des propriétés de la monocouche d'un composé amphiphile est une isotherme mesurant la pression de surface en fonction de la surface moyenne par molécule à température constante. Une isotherme est enregistrée tout au long de la compression du film et à vitesse constante. Selon le matériau étudié, des compressions et des expansions répétées peuvent être nécessaires afin d'obtenir une courbe reproductible. Les isothermes types d'acides gras (une chaîne d'hydrocarbures), et d'un phospholipide (deux chaînes d'hydrocarbures) sont représentées, respectivement à gauche et à droite, sur l'isotherme de la figure 4.4(b).

Dépôt des films de Langmuir

Bien qu'utilisée pour l'étude des propriétés physico-chimiques de surface pour les monocouches, la cuve de Langmuir peut aussi être utilisée pour réaliser des couches organisées de composés organiques sur des substrats solides. Ceci est accompli par l'immersion successive à la verticale du substrat à travers la monocouche, tout en gardant la pression de surface constante. La monocouche flottant à la surface de l'eau est alors adsorbé sur le substrat. De cette manière, des structures multicouches de centaines de couches peuvent être produites. Ces structures sont appelées des films de Langmuir-Blodgett (LB), figure E.1. Lorsque le substrat est hydrophile (verre, SiO_2 , etc) la première couche est déposée en remontant le substrat de la sous-phase alors que si le substrat est hydrophobe (HOPG, SiO_2 fonctionnalisés (silane), etc) la première couche est déposée en plongeant le substrat à travers la monocouche. Une alternative au dépôt de monocouche est la méthode de Langmuir-Schaeffer (LS). Cette technique diffère de la précédente par la position du substrat qui est abaissé horizontalement jusqu'au contact avec la monocouche.

4.4 Films de nanocristaux d'or

Une caractéristique fondamentale des nanocristaux consiste en leur capacité à pouvoir être manipulés en solution comme des molécules. C'est pour cette raison que la méthode de Langmuir, utilisée pour les nombreuses molécules amphiphiles organiques, a été considérée pour la réalisation de réseaux auto-organisés sur de grandes surfaces. La première utilisation de cette technique avec des nanomatériaux a été réalisé par le groupe de Bawendi sur les nanocristaux semiconducteurs CdSe [117].

4.4.1 Réalisation du film

Le dispositif Langmuir utilisé au laboratoire est le KSV 2000 System 2, figure 4.6, qui est constitué d'une cuve en Teflon[®] 1 et de barreaux en Delrin[®] 2. Nous remplissons la cuve avec la sous-phase, de l'eau déionisée (60 °C), et nous la vidons avec une pompe, et cela plusieurs fois de suite afin d'éliminer autant que possible les impuretés présentes dans la cuve (poussières, etc...). Puis, nous remplissons une dernière fois la cuve avec l'eau (25 °C), et nous nettoions à l'aide de la pompe pour enlever les impuretés qui pourraient se déposer à la surface et de telle sorte que le niveau d'eau soit à peine plus élevé que le rebord de la cuve [114]. En effet, un niveau trop élevé d'eau pourrait provoquer une

1. PTFE : polytétrafluoréthylène

2. POM : polyoxyméthylène ou polyacétal

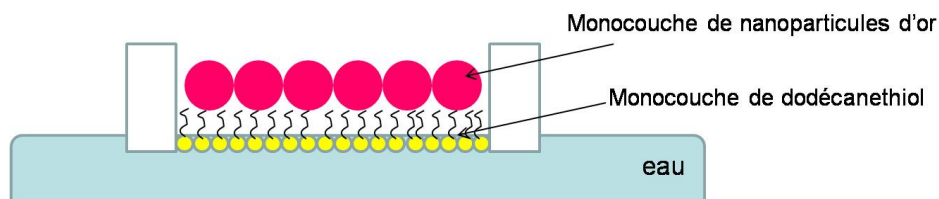


FIGURE 4.5 – Représentation d'un film de Langmuir de nanocristaux. Une sous-couche de surfactants est formée sur l'eau qui va interagir avec les ligands des nanocristaux. Ces derniers formeront une monocouche à l'interface avec l'air.

extension du film sur les bords et briser le film, et un niveau trop faible pourrait laisser passer le film sous les barrières ce qui étendrait le film hors de la surface de travail. Ensuite, nous installons le plateau de Wilhelmy.

Certaines conditions doivent néanmoins être prises en compte pour envisager l'utilisation de cette technique avec les nanocristaux d'or. D'une part, ces derniers doivent être dispersés dans un solvant non miscible à la sous-phase (pour l'or, le toluène n'est pas soluble dans l'eau). D'autre part, lorsque l'on dépose les gouttes de la solution sur la sous-phase, elles doivent se disperser sur toute la surface disponible afin de former un gaz de nanoparticules. Afin de bien les disperser, il est nécessaire de déposer au préalable une couche de dodécane-thiols. Ainsi les nanocristaux se dispersent dans un gaz de surfactants et forment eux-mêmes un gaz de nanoparticules. Après compression, on obtient un film de Langmuir de nanocristaux d'or et de surfactants comme représenté idéalement sur la figure 4.5.

Pour une surface $S = 8 \times 8.5 \text{ cm}^2$ à couvrir de nanocristaux, nous déposons $10 \mu\text{l}$ de dodécane-thiols dilués dans le toluène (2.65 mM) qui s'étend sur toute la surface de l'eau. Nous attendons 10 min que le toluène s'évapore et que la tension de surface se rééquilibre pour laisser un gaz de dodécane-thiols à l'interface air/eau (nous avons observé qu'en l'absence de cette couche de dodécane-thiol, les nanocristaux d'or s'agrègent à la surface de l'eau pour former des agrégats tri-dimensionnels). Ensuite, nous déposons $100 \mu\text{l}$ de solution de nanocristaux d'or et on constate que la solution s'étend sur toute la surface de l'eau pour former une couche de couleur violette-rosée. Nous attendons quelques minutes que le toluène de la solution d'or s'évapore. Puis, nous entamons l'étape de compression du film par la fermeture des barrières selon une vitesse de rampe de l'ordre de 5 mm min^{-1} . Nous suivons en temps réel la progression de la compression à l'aide de l'isotherme qui nous indique la pression de surface en fonction de l'aire de la surface entre les barrières, fig.4.7. Lorsque la transition abrupte se produit, cela indique que le réseau bi-dimensionnelle de nanocristaux d'or est formé. Nous pouvons alors cesser la compression et déposer le film sur les substrats.

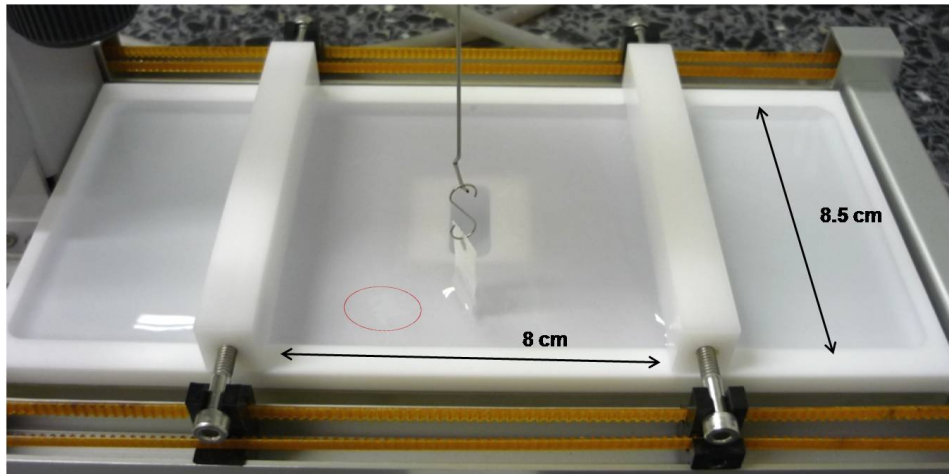


FIGURE 4.6 – Cuve de Langmuir utilisée au laboratoire. Nous pouvons voir entre les barrières, une coloration violette correspondant aux nanocristaux d'or à la surface en fin de compression. La partie encerclée représente l'endroit où le substrat a été posé selon la technique LS pour récupérer un film de nanocristaux d'or.

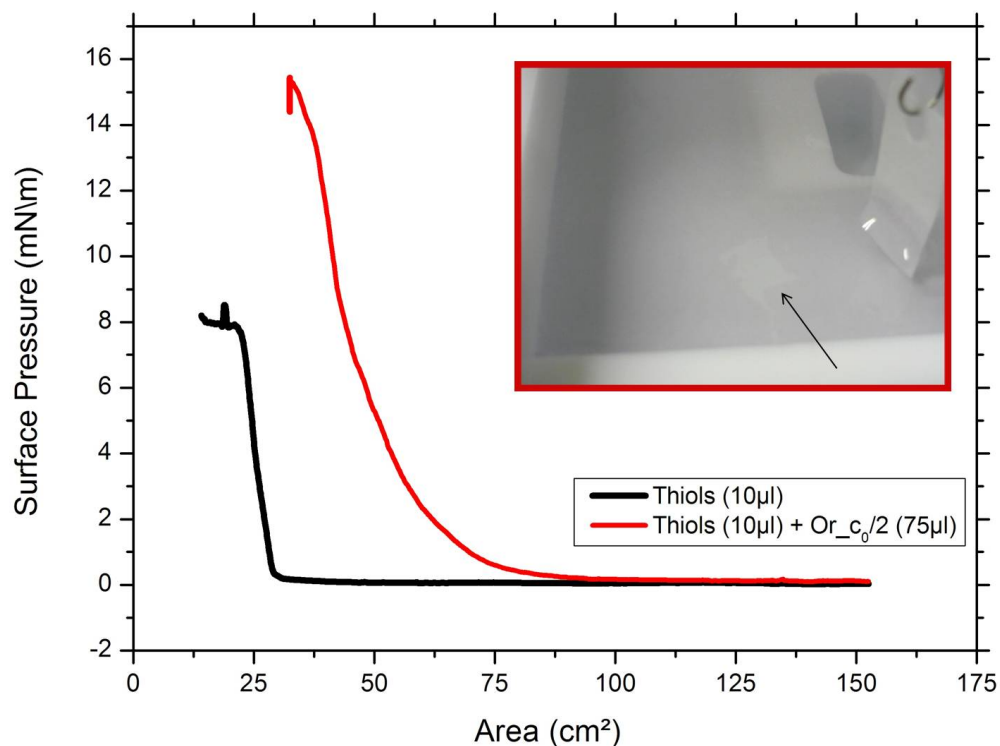


FIGURE 4.7 – Isotherme de la compression d'un film de nanocristaux d'or et du dodécane-thiol seul. Insert : Photographie du film de Langmuir de coloration violacée et zone de dépôt sur substrat par la méthode Langmuir-Schaeffer indiquée par la flèche.

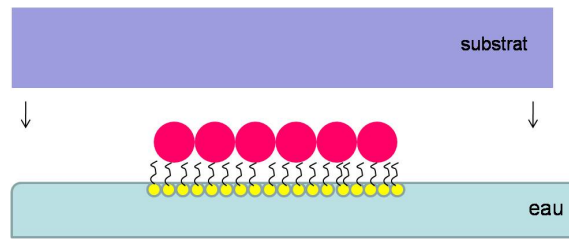


FIGURE 4.8 – Représentation d'un dépôt d'une monocouche de nanocristaux d'or sur un substrat selon la technique de Langmuir-Schaeffer.

4.4.2 Dépôt du film de nanocristaux sur les substrats

Dans l'objectif de mesurer les propriétés électroniques des films de nanocristaux d'or, nous avons préparé des substrats $\text{SiO}_2(500 \text{ nm})/\text{Si}(500 \mu\text{m})$ sur lesquels sont déposés des électrodes en or (60 nm d'épaisseur) séparées d'une distance d'environ 120 nm, figure E.2 annexe E. Après nettoyage des substrats à l'acide (PIRANHA³), nous déposons une monocouche de nanocristaux par la méthode Langmuir-Schaeffer, figure 4.8. En addition des films sur substrat silicium, nous déposons de la même manière une couche de nanocristaux sur une grille TEM pour visualiser l'état du film. La figure 4.9 représente un film de Langmuir de nanocristaux d'or pour différents grandissements et nous voyons distinctement l'organisation hexagonale compacte. Un avantage majeur de la technique du film de Langmuir-Blodgett consiste à pouvoir déposer un nombre contrôlé de couches. Quelques images de dépôts multicouches sont présentées sur la figure 4.10.

4.5 Conclusion

Au cours de cette thèse, nous avons découvert que la méthode de Langmuir permettait de réaliser des films auto-organisés de nanocristaux de manière bien plus reproductible et sur des surfaces bien plus grande que ce nous avons pu obtenir avec la méthode d'auto-assemblage par évaporation de solvants. La méthode de Langmuir possède d'autres avantages qui méritent d'être soulignés. Il est possible de déposer plusieurs couches de nanocristaux sur le même substrat pour obtenir des multi-couches. Comme le film de Langmuir couvre une grande surface sur le bassin en Teflon[®] ($S = 8 \text{ cm} \times 8.5 \text{ cm}$), nous pouvons préparer de nombreux substrats avec le même film afin de tester la reproductibilité des propriétés de conduction des films déposés et on peut déposer une partie du même film sur des grilles pour la caractérisation par microscopie TEM.

3. PIRANHA = $[\text{H}_2\text{SO}_4] : [\text{H}_2\text{O}_2] = 4 : 1$; 20 min dans l'acide à 60 °C environ ; rinçage à l'eau déionisée ; séchage à l'azote gazeux ; stockage à l'abri des impuretés. Danger : se protéger lors de la manipulation !

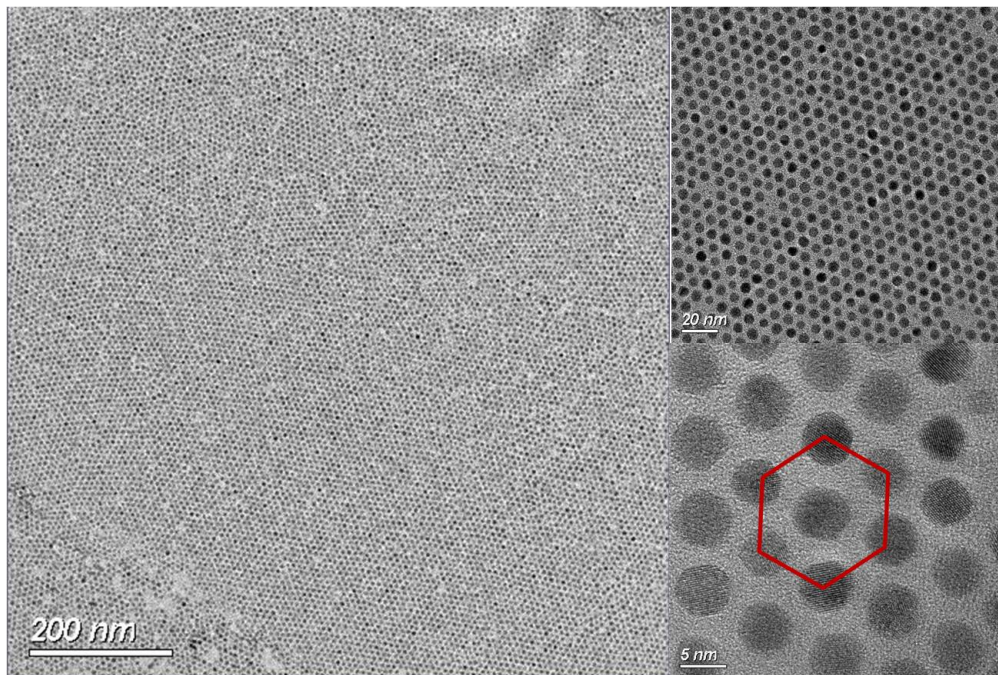


FIGURE 4.9 – Image TEM d'une monocouche de nanocristaux d'or réalisée par la technique de Langmuir-Schaeffer sur une grille TEM. On observe une organisation hexagonale compacte sur de larges distances sans défauts majeurs.

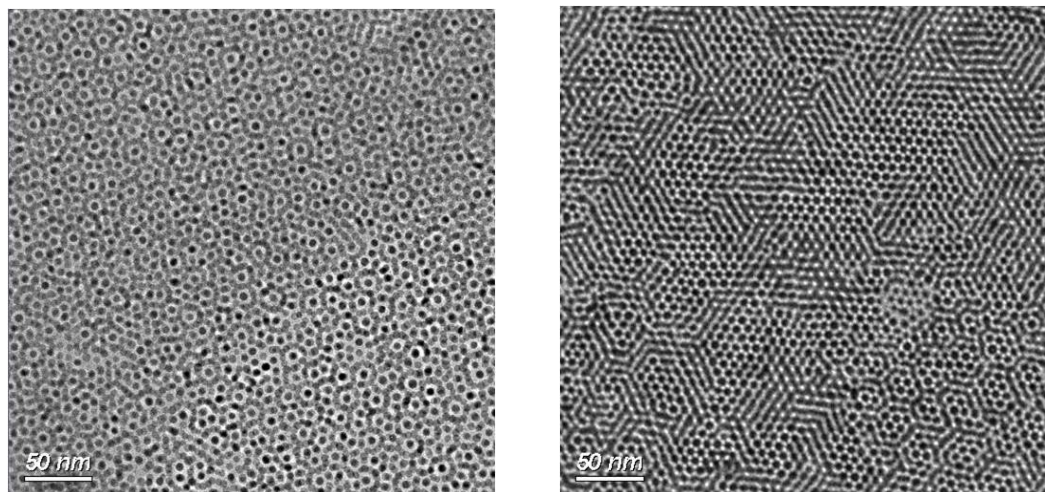


FIGURE 4.10 – Images TEM de multicouches de nanocristaux d'or réalisée par la technique de Langmuir-Schaeffer sur une grille TEM. Gauche : tri-couche de nanocristaux d'or et Droite : bi-couche de nanocristaux d'or où l'on reconnaît l'empilement 2D et 3D d'une structure hexagonale compacte.

Il faut noter toutefois que les mécanismes conduisant à la formation des films n'est pas encore comprise, et en particulier, le rôle du film moléculaire de dodécane-thiol que nous déposons avant le dépôt des nanocristaux pour éviter leur agrégation.

Chapitre 5

Réseaux de nanocristaux couplés : à la recherche de la transition métal-isolant

Ce chapitre présente dans un premier temps quelques aspects théoriques concernant le phénomène des transitions métal-isolant et supraconducteur-isolant, et des propriétés optiques des réseaux de nanocristaux métalliques. Ensuite, nous présenterons les mesures optiques d'absorptions et les mesures de transport à température ambiante effectuées sur les réseaux de nanocristaux d'or couplés. Les résultats obtenus montreront des effets dû au couplage entre nanoparticules sur le pic d'absorption de ces dernières et sur la résistivité du film mais qu'aucune signature de transition métal-isolant n'apparaît.

5.1 Préliminaires Théoriques

Le phénomène de la transition métal-isolant est un domaine très important de la physique de la matière condensée. Un domaine pour lequel existe une vaste littérature théorique et expérimentale. Cette introduction vise à établir certains des concepts élémentaires permettant de décrire le phénomène de la transition métal-isolant et supraconducteur-isolant. Ces deux phénomènes constituent une motivation importante à ce travail sur la fabrication de réseaux de nanocristaux métallique et supraconducteur.

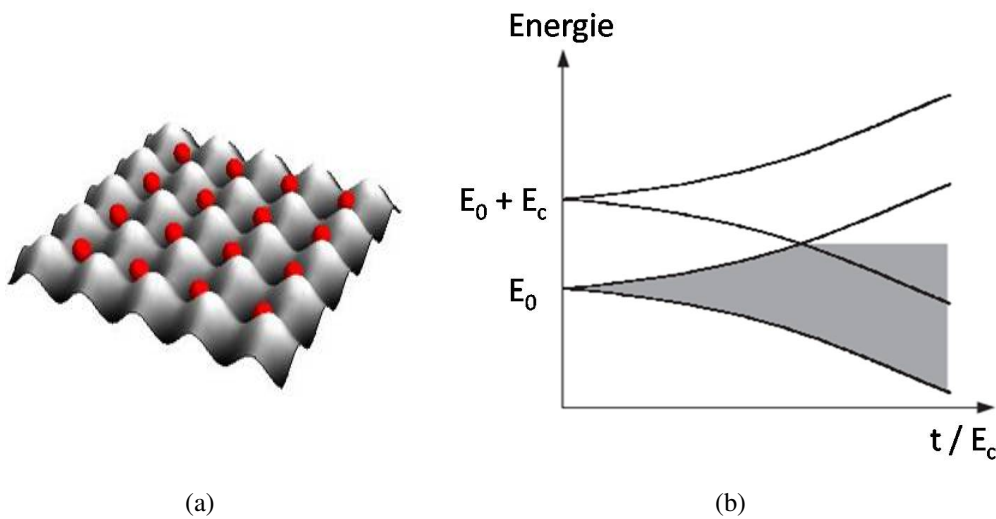


FIGURE 5.1 – a) représente le potentiel vu par les électrons dans un isolant de Mott où tous les sites sont occupés par un seul électron. b) Pour une valeur faible du rapport t/E_C , c.-à-d. lorsque le couplage entre sites est faible et l'énergie de Coulomb élevée, un gap existe entre la bande vide et la bande remplie, le système est dans l'état isolant de Mott. Lorsque ce rapport augmente, le gap finit par se fermer, le système transite alors vers un état métallique.

5.1.1 Pauli/Mott/Anderson : trois manières distinctes pour former un isolant

En général, les matériaux que nous rencontrons dans un laboratoire, qui existent à trois dimensions, ne peuvent être métalliques que d'une seule manière, via la formation d'un liquide de Fermi. Ce liquide de Fermi est caractérisé par une bande d'états électroniques délocalisés qui peuvent transporter un courant électronique lorsqu'une différence de potentiel électrique est appliquée sur le matériaux. A partir de ce métal, il y a de nombreuses façons de former un isolant. La première possibilité, décrite dans les livres de physique des solides élémentaires [86], consiste à remplir totalement la bande d'états électroniques, ce qui bloque le transport électronique en vertu du principe de Pauli pour former un isolant de bande.

Une seconde manière de transformer un métal en un isolant consiste à introduire de fortes interactions de Coulomb, lesquels vont localiser les électrons pour former un isolant de Mott [118]. La figure 5.1 est une représentation possible du phénomène de la localisation de Mott, si elle montre un réseau de sites atomiques chacun occupés par un seul électron, où E_C est l'énergie de Coulomb de double occupation d'un site atomique et t représente le couplage entre sites atomiques, i.e. l'intégrale de transfert. Pour de faibles valeurs du rapport t/E_C , lorsque l'énergie de Coulomb est élevée ou bien le couplage entre sites atomiques est faible, le système est dans un état isolant. Lorsque le rapport

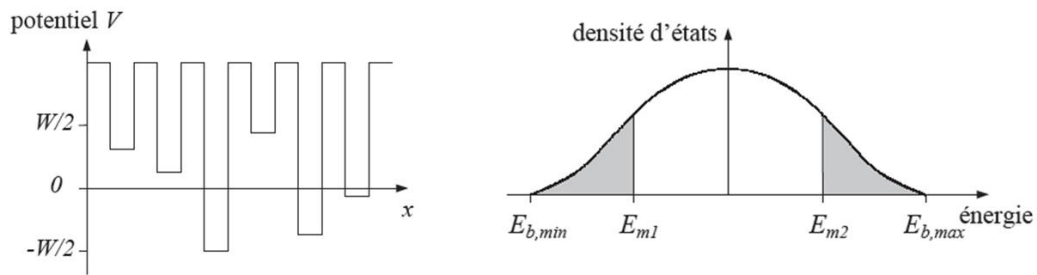


FIGURE 5.2 – *Isolant de Anderson.* Lorsque le potentiel vu par les électrons est désordonné, les états électroniques contenus dans une couronne autour du niveau de Fermi dont la largeur est déterminée par le seuil de mobilité sont délocalisés. Au contraire, les états électroniques situés au delà du seuil de mobilité (région grisé) sont localisés. Pour un faible désordre, le seuil de mobilité est à une énergie supérieure au niveau de Fermi, il existe donc des états délocalisés, le système est donc métallique. Au delà de ce taux de désordre critique, le seuil de mobilité tombe au niveau de Fermi, et par conséquent, il n’y a plus d’états délocalisés et le système devient isolant.

t/E_C augmente, l’hybridation des états électroniques des sites conduit à la formation de deux bandes d’états électroniques séparés par un gap. Lorsque le rapport t/E_C est suffisamment important, les deux bandes se recouvrent et le système transite vers un état métallique. Il faut bien réaliser que cette description du phénomène de Mott est extrêmement simplifiée, mais de nombreux travaux théoriques ont cherché à analyser en détail le phénomène. L’isolant de Mott est un système emblématique de la physique des électrons corrélés et représente un état de la matière électronique qui ne peut être décrit que dans le cadre d’un problème à N corps en interactions [119]. En effet, selon la théorie des liquides de Fermi, l’ajout d’interactions de Coulomb répulsives devrait conduire à une *renormalisation* des paramètres de la théorie tel que la masse effective mais ne devrait jamais conduire à un état isolant. Pourtant, de nombreux matériaux, en particulier des oxydes de métaux de transition comme les cuprates, les vanadates, les nickelates, sont des isolants de Mott alors que la théorie des bandes leur prédit un comportement métallique [120].

Enfin, une autre manière de rendre un système isolant est d’introduire du désordre. A faible désordre, les fonctions d’ondes qui décrivent les états électroniques d’un liquide de Fermi sont délocalisés. Toutefois, au-delà d’un désordre critique, en raison des interférences quantiques résultants de la diffusion multiple des électrons sur les impuretés, les fonctions d’ondes localisent et le système transite vers un état isolant. Il s’agit de l’isolant d’Anderson [121], voir figure 5.2. Notons qu’il est également possible qu’à la fois les interactions et le désordre jouent un rôle important sur les propriétés électroniques, conductrices ou isolantes, des matériaux. On parle alors de problème de Mott-Anderson.

5.1.2 Transition supraconducteur-isolant

Bien que n'ayant pas encore pu mesurer les propriétés de transport de réseaux de nanocristaux de plomb supraconducteurs au cours de cette thèse, nous présenterons en quelques paragraphes le phénomène de la transition supraconducteur-isolant, phénomène qui constitue une motivation importante au travail sur la synthèse de nanocristaux de plomb supraconducteurs.

Comme nous l'avons vu dans la section précédente, il est possible de faire transiter un film métallique en état isolant en ajoutant du désordre. Que se passe-t-il si le film non désordonné est supraconducteur ? C'est une question qui a intrigué de nombreux chercheurs depuis de nombreuses années. En effet, d'après le théorème d'Anderson, selon lequel les paires de Cooper sont insensibles à la diffusion sur les impuretés, i.e. elles ne sont pas brisés, il semble possible que l'on puisse arriver à la situation où les états électroniques de la phase non supraconductrice (normale) soient dans un état localisé et où les paires de Cooper continuent pourtant à exister dans le matériaux. Si on part d'un film supraconducteur, dont la résistance électrique est strictement nulle, et que l'on augmente le désordre, on s'attend également à ce que le système transite vers un état isolant. En pratique, comme il est très difficile de contrôler et modifier le désordre dans des films, on réalise généralement ce type d'expérience en fonction de l'épaisseur des films. A basse température, lorsque la longueur de cohérence de phase électronique est plus grande que l'épaisseur des films métalliques (10–100 nm), les fonctions d'ondes électroniques sont sensibles à la surface et, de façon effective, diminuer l'épaisseur du film revient à augmenter le désordre.

La figure 5.3 montre deux exemples de transitions supraconducteur-isolant mesurées dans le groupe de A. Goldman, l'une sur des films homogènes [4], l'autre sur des films granulaires [122]. Dans les deux cas, on voit que le film passe d'un état supraconducteur pour le film épais — la résistance tombe à zéro en dessous d'une température critique — à un état isolant pour les films minces, — la résistance augmente en diminuant la température. On peut faire une distinction très nette entre ces deux catégories de films, homogènes et granulaires.

Dans les films homogènes, la température de transition supraconductrice diminue continûment vers zéro lorsque l'épaisseur du film décroît. Dans les films granulaires, quelque soit l'état à basse température, isolant ou supraconducteur, on observe toujours une diminution de la résistance à une même température due à la transition supraconductrice des grains individuels. Pour un film de faible épaisseur, les grains sont faiblement couplés et donc le système est isolant ; en augmentant l'épaisseur du film, le nombre de grains augmente ainsi que le couplage entre les grains et, à partir d'une certaine épaisseur, le système devient supraconducteur.

L'enjeu dans ces systèmes consiste à identifier la nature de la transition entre le supraconducteur et l'isolant et la nature de la phase isolante. Cette transition a déjà été particulièrement étudiée théoriquement et expérimentalement car elle pourrait constituer un exemple de transition de phase quantique [123]. Dans une transition de phase quantique le paramètre d'ordre présente des fluctuations quantiques qui contrôlent le comportement critique au voisinage de la transition. A la différence des transitions de phase thermodynamiques où l'on traverse la transition en variant la température, les transitions de phase quantiques sont des transitions qui ont lieu à température nulle et la transition est traversée en modifiant un paramètre extérieur, telle que la pression, le champ magnétique, le désordre, le dopage, etc. . . [6]. Dans le cas des supraconducteurs granulaires, c'est le couplage entre les différents grains qui module la transition supraconducteur–isolant. C'est dans ce contexte que les réseaux de nanocristaux supraconducteurs sont particulièrement intéressants. Ils pourraient constituer un système modèle, en particulier pour l'étude de la transition supraconducteur–isolant, et de façon plus générale pour l'étude des transitions de phase quantiques.

5.2 Transition métal–isolant et réseaux de nanocristaux

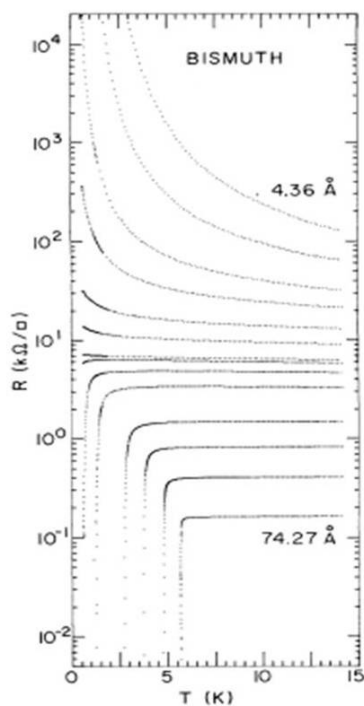
Dans le chapitre précédent, nous avons vu qu'il était possible de réaliser des réseaux auto-organisés de nanocristaux métalliques d'or. Tel que déposés, les réseaux de nanocristaux d'or sont dans un état isolant. Quelle est la nature de cet état isolant ? Peut-on modifier le couplage entre les nanocristaux pour induire une transition métal–isolant ?

Dans une première partie, nous verrons l'état de l'art et les approches utilisées par d'autres groupes pour améliorer le couplage électronique entre nanocristaux. Dans une seconde partie, nous décrirons comment nous avons modifié les propriétés de conduction et les propriétés optiques (mesurées à la température ambiante) de ces réseaux en couplant les nanocristaux avec de courtes chaînes moléculaires, des alcanes dithiols.

5.2.1 Etat de l'art

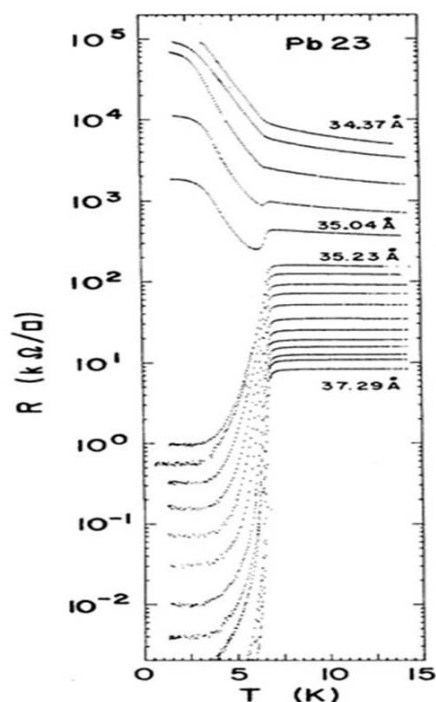
En raison de la grande variété de nanocristaux synthétisables (métaux, matériaux magnétiques, semi-conducteurs), manipulables et auto-organisés par voie chimique à faible coût, ces dernières années ont vu émerger un intérêt croissant pour la réalisation de systèmes et composants électroniques réalisés à partir de ces matériaux. A cette fin, il est important de pouvoir améliorer et contrôler le couplage électronique entre les nanocristaux. C'est une problématique importante de cette science des nanomatériaux qui est en plein développement.

Films minces désordonnés homogènes



(a)

Films minces granulaires



(b)

FIGURE 5.3 – a) Résistance en fonction de la température pour des films amorphes de Bismuth en fonction de l'épaisseur (4.36–74.27 Å). La transition a lieu pour une épaisseur de $d_c \simeq 7$ Å, pour une résistance valant $6450 \Omega = h/4e^2$. b) Evolution de $R(T)$ pour des films de plomb granulaires en fonction de l'épaisseur. Extraits de [4, 122].

Tel que synthétisés, les nanocristaux sont entourés de longs ligands moléculaires, typiquement des chaînes alcanes entre 12 et 18 atomes de carbone de longueur, ce qui correspond à des longueurs d'environ 1.2 à 1.8 nm. Après réalisation du réseau de nanocristaux, ces ligands forment une barrière isolante très difficile à traverser pour les électrons. Pour augmenter le couplage électronique, plusieurs approches ont été explorées par différents groupes. Une première approche consiste à déposer le réseau de nanocristaux sur un substrat et ensuite de le recuire dans un four à haute température pour désorber ou même « carboniser » les ligands organiques. Cette méthode a été employée par C.T. Black *et al.* [124] pour la réalisation de réseaux faiblement conducteurs de nanoparticules de cobalt. Dans cette expérience, l'objectif consistait à tester la possibilité de réaliser un dispositif de type « valve de spin ». Dans un autre exemple, le groupe de P. Guyot-Sionnest a réalisé des films de nanocristaux semi-conducteurs (quantum dots) fortement conducteurs. Pour

cela, ils ont couplés les nanocristaux par des molécules aromatiques¹, et ensuite chargé le film par électrochimie [125, 126]. Les premières expériences visant à identifier une transition métal–isolant dans des réseaux de nanocristaux métalliques ont été réalisées par le groupe de J. Heath [127, 128]. Dans ces expériences, ils ont réalisé des films de Langmuir de nanocristaux d’argent et mesuré leurs propriétés optiques en fonction du taux de compression du film. Ils ont pu constater une évolution des propriétés optiques avec le taux de compression, suggérant la possibilité d’une transition métal–isolant dans ce système. Enfin, dans le groupe de A. Dhirani, ils ont réalisé des films de nanocristaux d’or couplés par des molécules alcanes dithiols, C_nS_2 , où n est le nombre d’atomes de carbone de la chaîne. Par des mesures de la résistance électrique en fonction de la température, ils ont montré que les films de nanocristaux couplés par de grandes chaînes alcanes, $n \geq 5$, présentent un comportement isolant, tandis que les films de nanocristaux couplés par de courtes chaînes alcanes, $n \leq 5$, présentent un comportement métallique [129, 130]. Comme il s’agit là du premier exemple d’une possible transition métal–isolant dans un réseaux de nanocristaux métalliques, dont la résistance est mesurable aux basses températures de l’hélium liquide, c’est le premier système que nous avons voulu explorer.

5.3 Propriétés optiques des milieux effectifs

Comme décrit ci-dessus, les résultats obtenus par le groupe de A. Dhirani suggèrent la possibilité de pouvoir faire évoluer un réseau isolant de nanocristaux d’or en un réseau conducteur en couplant les nanocristaux avec de petites molécules alcanes. Si tel est le cas, alors nous nous attendons à ce que les propriétés optiques du réseau soient modifiées dans le visible et dans l’infrarouge.

Dans le visible, il est bien établi que les nanocristaux isolés présentent une résonance plasmon, laquelle est la conséquence de l’oscillation collective des électrons soumis à un champ électromagnétique, où la force de rappel est due à l’accumulation de charges en surface des nanoparticules. Ce phénomène de résonance plasmon est décrit par la théorie de Mie [36]. Dans l’infrarouge, nous nous attendons à ce que la réflectivité de l’échantillon augmentent lors de la transition d’un état isolant vers un état métallique. Cet augmentation de la conductivité et de la réflectivité dans l’infrarouge est la conséquence du pic de conductivité de Drude [86]. Ainsi, la transition du réseaux de nanocristaux d’un état isolant vers un état métallique devrait s’accompagner d’une disparition du pic de résonance plasmon dans le visible et par l’apparition d’un pic de Drude à basse fréquence.

Les théories permettant de décrire les propriétés optiques de milieux hétérogènes métal–isolant sont généralement appelés : théories des milieux effectifs. Deux modèles

1. un composé aromatique est une molécule composée de un ou plusieurs cycles de carbone dont le plus simple est le benzène.

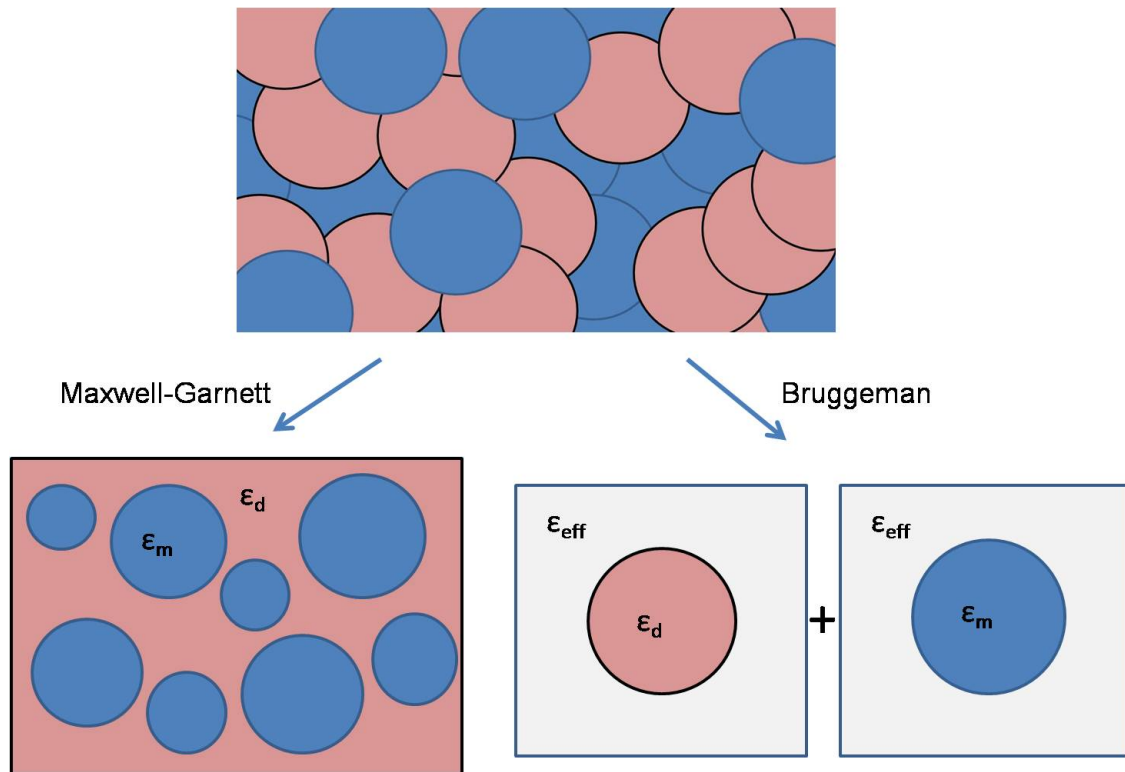


FIGURE 5.4 – Schéma des modèles des milieux effectifs selon Maxwell-Garnett et Bruggeman d'une distribution aléatoire de particules métalliques dans un milieu diélectrique. Le premier modèle considère des particules métalliques sphériques isolées les unes des autres avec une constante diélectrique ϵ_m dans un milieu diélectrique de constante ϵ_d . Le deuxième modèle considère deux inclusions distinctes, métallique et diélectrique, dans un milieu effectif ϵ_{eff} .

ont été particulièrement étudiés, le modèle de Maxwell–Garnett [131] et le modèle de Bruggeman (ou EMA) [132, 133]. A partir de ces deux modèles, il est possible de calculer la constante diélectrique effective et les propriétés optiques d'un matériau constitué de particules métalliques incrustées dans une matrice isolante de coefficient diélectrique ϵ_d , figure 5.4.

5.3.1 Modèle de Maxwell-Garnett

Le modèle de Maxwell-Garnett n'est valable que dans le cas de sphères de petites tailles ($2R \ll \lambda_{nm}$) très éloignées les unes des autres où les interactions entre particules sont négligeables, figure 5.4. En utilisant la formule de Clausius-Mosotti donnant la polarisabilité d'une sphère métallique dans un milieu diélectrique et en remplaçant la constante diélectrique du vide ϵ_0 par celle du diélectrique ϵ_d , on obtient la formule sui-

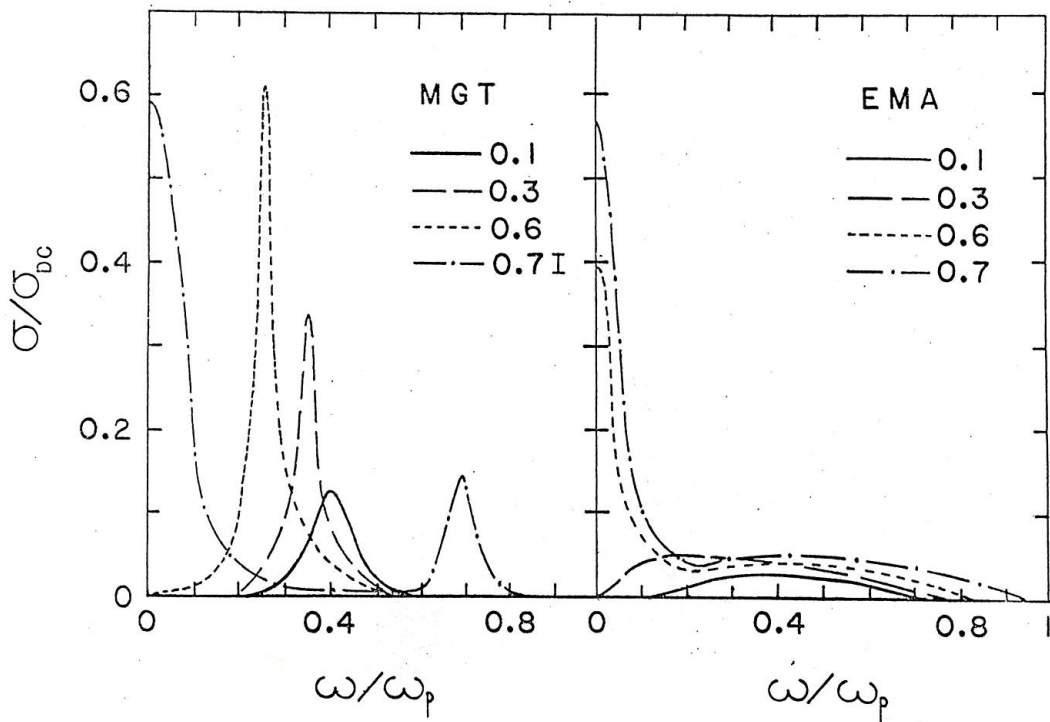


FIGURE 5.5 – Gauche : Modèle de Maxwell-Garnett. Evolution de la conductivité optique avec l'augmentation de la fraction p de particules métalliques dans un diélectrique isolant. On observe que la fréquence plasmon est décalée vers les basses fréquences. Droite : Modèle de Bruggeman. Le pic de résonance plasmon s'élargit en même temps que le pic de Drude se développe à basse fréquence. Extrait de [?].

vante :

$$\frac{\varepsilon_{MG} - \varepsilon_d}{\varepsilon_{MG} + 2\varepsilon_d} = p \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_d}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_d} \quad (5.1)$$

où p est la fraction d'inclusions métalliques de coefficient diélectrique ε_m dans le diélectrique isolant. Ce qui donne pour la constante diélectrique effective :

$$\varepsilon_{MG} = \varepsilon_d \frac{\varepsilon_m(1 + 2p) + 2\varepsilon_d(1 - p)}{\varepsilon_m(1 - p) + \varepsilon_d(2 + p)} \quad (5.2)$$

De la divergence de la constante effective de l'équation (5.2), on obtient la fréquence plasmon ω_p :

$$(1 - p)\mathcal{R}e\{\varepsilon_m(\omega_p)\} + (2 + p)\varepsilon_d(\omega_p) = 0 \quad (5.3)$$

Cette formule montre que la fréquence plasmon se décale vers les basses fréquences lorsque la fraction d'inclusions métalliques augmente, comme cela est montré figure 5.5. Dans la limite $p \ll 1$ (quelques grains isolés), nous retrouvons la relation donnant la résonance plasmon d'un grain : $\mathcal{R}e\{\varepsilon_m(\omega_p)\} = -2\varepsilon_d(\omega_p)$.

5.3.2 Modèle de Bruggeman

Le modèle de Bruggeman est une théorie de champ moyen. Le milieu inhomogène est remplacé par un milieu homogène de constante effective ε_{Br} contenant deux types d'inclusions : une inclusion métallique (ε_m, p) et une inclusion diélectrique $(\varepsilon_d, 1 - p)$, figure 5.4. La fonction diélectrique effective est donnée par :

$$p \frac{\varepsilon_m - \varepsilon_{Br}}{\varepsilon_m + 2\varepsilon_{Br}} + (1 - p) \frac{\varepsilon_d - \varepsilon_{Br}}{\varepsilon_d + 2\varepsilon_{Br}} = 0 \quad (5.4)$$

De cette équation, on trouve pour ε_{Br} :

$$\varepsilon_{Br} = \frac{B}{4} \pm \frac{1}{4} \sqrt{B^2 + 2\varepsilon_m \varepsilon_d} \quad (5.5)$$

où $B = \varepsilon_m(3p - 1) + \varepsilon_d(2 - 3p)$ et le signe de ε_{Br} dépend de la valeur de $\mathcal{I}m(\varepsilon_{Br}) \geq 0$.

Dans ce modèle, l'évolution de la conductivité optique avec la fraction volumique p est très différente de celle du modèle de Maxwell-Garnett, figure 5.5. Ici, le pic de résonance plasmon s'élargit pour disparaître dans le continuum et un pic de Drude se développe en parallèle à basse fréquence.

5.4 Mesures des propriétés optiques

5.4.1 Réalisation des échantillons

Les films ont été réalisés par évaporation de la solution contenant les nanocristaux sur des lamelles de verre pour microscopes optiques, figure 5.6(a), ou des substrats en silicium pour les mesures de transmission/réflexion dans l'infrarouge. Les substrats sont préalablement nettoyés à l'acide (PIRANHA), suivie d'un nettoyage à l'acétone et à l'isopropanol, et enfin séchés sous flux d'azote. Une fois le film de nanocristaux réalisé, on procède à l'échange de ligands pour coupler les nanocristaux : le substrat est immergé dans une solution de dithiol/isopropanol avec une concentration en dithiol compris entre 0.5–2 mM. On laisse le film dans la solution environ 10 min puis on le rince à l'isopropanol pour nettoyer l'excès de molécules resté sur le film, c.-à-d. les ligands qui sont arrachés et les dithiols qui ne se sont pas fixés.

5.4.2 Mesures et résultats

Dans le visible, 300–900 nm, les spectres d'absorption des films de nanocristaux d'or ont été réalisés avec un spectrophotomètre de la même manière que pour les solutions colloïdales (chap.2).

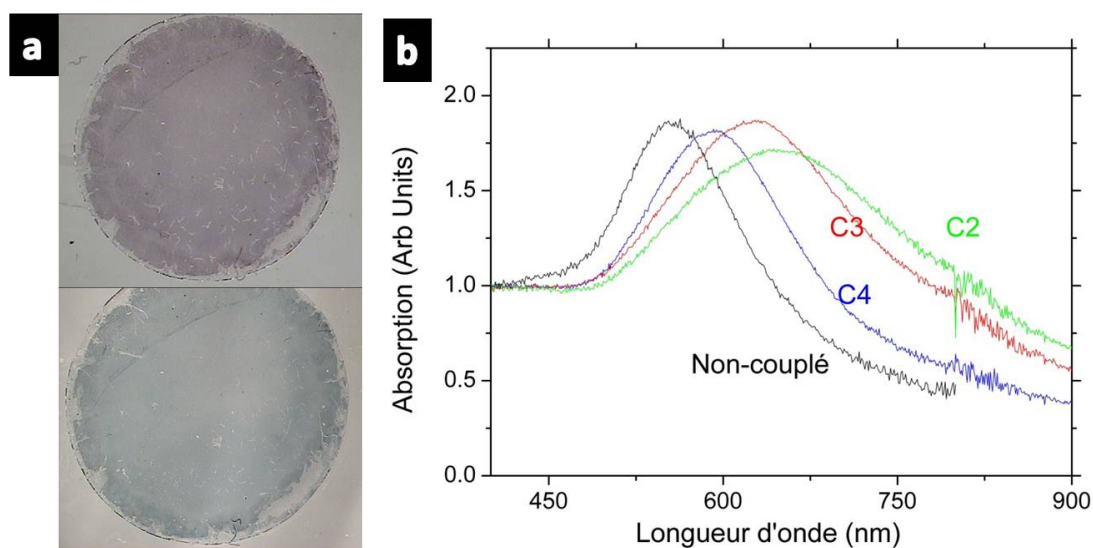


FIGURE 5.6 – a) Photographie d'un film de nanocristaux d'or déposé par auto-assemblage sur une lamelle de verre, non-couplé (haut) et couplé par de l'éthanedithiol (bas). b) Spectres d'absorption de film d'or couplés par de l'éthanedithiol (C₂), propanedithiol (C₃), butanedithiol (C₄). On constate un décalage du pic de résonance plasmon vers l'infrarouge lorsque la chaîne de la molécule diminue.

Avant couplage, le film de nanocristaux est rouge et présente un pic d'absorption à 525 nm, caractéristique de la fréquence plasmon des nanocristaux, figure 5.6(a). Après couplage, nous constatons que le film de nanocristaux change de couleur, en passant du rose-violet au bleu ; sur le spectre d'absorption, figure 5.6(b), nous voyons que le pic de résonance plasmon s'étale et se décale vers le rouge.

Dans l'objectif de mesurer la transmission dans l'infrarouge des films de nanocristaux, des films ont été réalisés sur des substrats de silicium polis. Comme le silicium est opaque dans le visible, il n'est pas possible d'observer sur ces substrats l'évolution du pic plasmon avec le couplage par des mesures d'absorption optique, en revanche il est possible de faire des mesures de réflectivité.

Les spectres de réflectivité ont été obtenus avec un spectromètre à Transformée de Fourier, modèle Bruker IFS 66v/S, fig.A.2 annexe A, qui permet de couvrir la gamme spectrale allant de l'infrarouge lointain au visible, 30–25 000 cm⁻¹. Les données de réflectivité, figure 5.7, confirment les mesures d'absorption réalisées sur les films déposés sur des substrats en verre, c.-à-d. un étalement de la résonance plasmon et un décalage vers l'infrarouge, ceci en accord avec des résultats publiés [134–138].

Suivant le modèle de Bruggeman, l'élargissement du pic de résonance plasmon est la conséquence de l'augmentation de la conductivité des films. Cela se traduit-il par une augmentation de la conductivité dans l'infrarouge ?

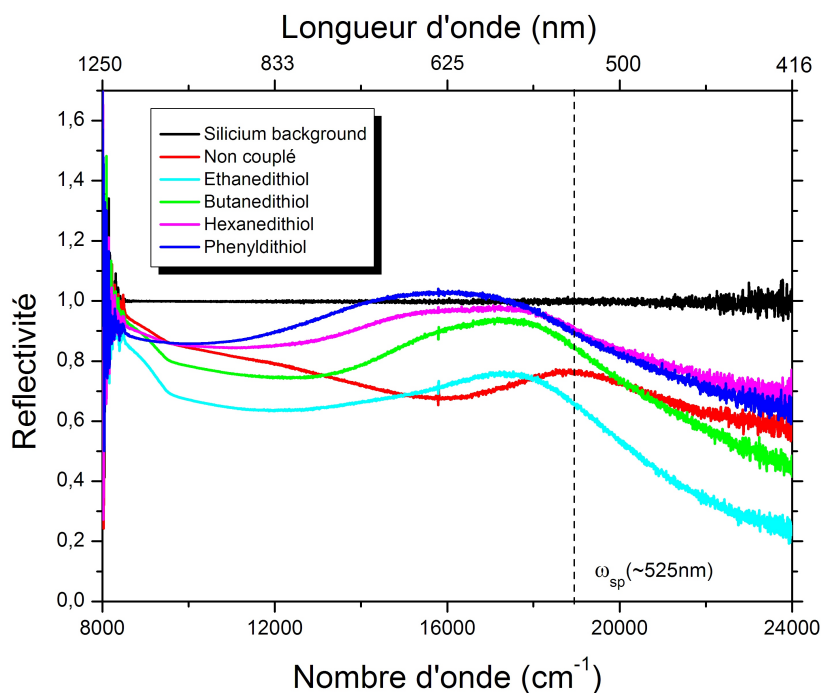


FIGURE 5.7 – Spectre de réflectivité dans le visible de films de nanocristaux déposés par auto-assemblage sur des substrats silicium polis. On observe un décalage vers l'infrarouge, basse énergie, de la fréquence de résonance plasmon de l'or avec l'augmentation du couplage (ie chaînes des dithiols diminuent).

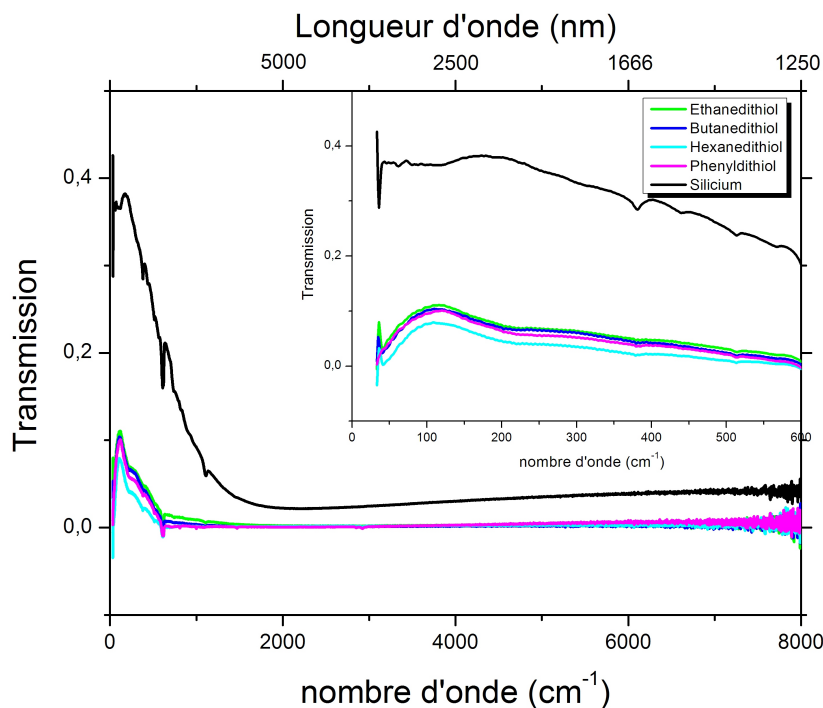


FIGURE 5.8 – Spectre de transmission dans l'infrarouge (MIR et FIR) des films d'or. On n'observe pas d'effets liés au couplage des nanocristaux sur la transmission dans l'infrarouge.

Sur ces mêmes échantillons, nous avons ensuite mesuré leur transmission dans l'infrarouge, dans la gamme de fréquence allant de 50 cm^{-1} ($200 \mu\text{m}$) à 8000 cm^{-1} (1200 nm), figure 5.8. Sur ces courbes, on voit une augmentation de la transmission dans l'infrarouge qui est due au substrat qui devient transparent à basse fréquence. En dehors de cet effet lié au substrat, on ne peut pas observer de différences notables entre les échantillons couplés par des molécules de différente longueur. Si l'échantillon devenait métallique, et qu'un pic de Drude apparaissait, on attendrait une augmentation de la réflectivité dans l'infrarouge et donc à une diminution de la transmission, ce qui n'est pas le cas.

5.5 Mesures des propriétés de transport à la température ambiante

En parallèle à ces mesures de propriétés optiques, nous avons également mesuré les propriétés de transport, ici à la température ambiante.

5.5.1 Réalisation des échantillons

Les échantillons mesurés sont représentés sur la figure 5.9. Le film de nanocristaux d'or est réalisé et déposé par la technique de Langmuir-Schaeffer (cf. chap.4) sur un substrat silicium dopé avec une couche d'oxyde de silicium d'épaisseur (500 nm). Les électrodes en or (épaisseur de 60 nm) ont une largeur de 500 nm et sont séparées d'une distance de 120 nm . Sur une ligne de jonctions, une électrode commune est conçue pour la tension source (V_S). La géométrie utilisée est celle d'un transistor à effet de champ, avec une électrode de source commune à toutes les jonctions, une électrode collectrice (drain) et une grille réalisée par le substrat en silicium dopé.

5.5.2 Mesures et résultats

Après formation des films et dépôt sur les substrats, les échantillons sont caractérisés à la température ambiante via un dispositif de mesures sous pointes installé sous une binoculaire. Cela permet de vérifier la conductivité des échantillons à la température ambiante avant de les refroidir à basse température, cf. chapitre 6. Le dispositif de mesures est constitué d'une source Keithley (modèle 2400) pour l'application de la tension de source et le courant sortant (I) est envoyé sur un amplificateur-convertisseur courant-tension de marque Femto, lequel a un gain variable 10^6 – $10^{12} \Omega$. La tension de sortie de cet amplificateur est ensuite mesurée par un voltmètre Keithley (modèle 2000). Les rampes en tension et l'acquisition des données sont contrôlées par un programme Labview.

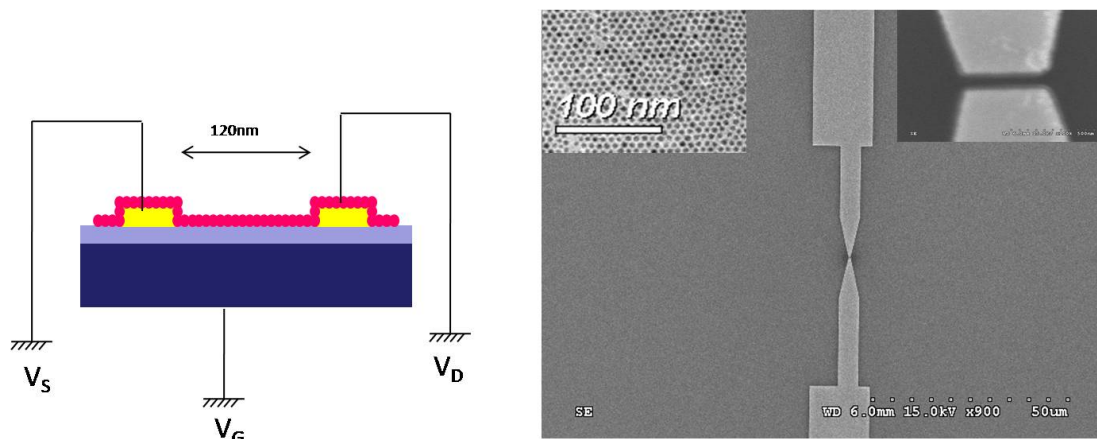


FIGURE 5.9 – a) Schéma de l'échantillon utilisé lors des mesures de transport, voir texte. b) Image MEB des électrodes séparées d'une distance de 120 nm.

La figure 5.10 montre les caractéristiques courant-tension mesurées sur un film de nanocristaux d'or simplement déposé sur les électrodes. Les courants mesurés sont de l'ordre de quelques dizaines de pico-ampères pour des tensions appliquées de plusieurs volts, ce qui correspond à des valeurs de résistance pour le réseau de l'ordre de 100 G Ω . Pour mesurer ces courbes, il est important de varier la tension lentement ($\sim 70 \text{ mV s}^{-1}$) car le temps de charge-décharge de ces films de nanocristaux est particulièrement long. Pour des vitesses de rampe rapides, des hystérésis apparaissent dans les courbes $I(V)$.

Après couplage du film par des molécules de buthane-dithiols, on observe que la conductivité a augmenté de plus de quatre ordres de grandeur. Pour une tension de source de 10 V, le courant passe de 50 pA à 250 nA. Pour le film couplé, cela correspond à une résistance électrique de 40 M Ω . Au cours d'essais avec différentes molécules, nous avons pu constater que la résistance pouvait diminuer jusqu'à 1 M Ω pour les films couplés par les plus petites chaînes alcanes disponibles C₂S₂. Bien que la résistance des films couplés par les molécules est beaucoup plus faible que celle des films non-couplés, les résistances mesurées restent encore bien supérieures à celles attendues pour un film métallique. Même fortement désordonné, un film métallique a une résistance qui sera au maximum de l'ordre de quelques kilo-ohms.

5.6 Conclusion

Bien qu'il y ait eu un résultat positif par le groupe de A. Dhirani indiquant la possibilité d'une transition métal-isolant dans un réseau de nanocristaux d'or et bien que nos mesures de conductivité indiquent effectivement une forte augmentation de la conductivité (de l'ordre de 10^4) dans des réseaux similaires, les mesures de transmission optique dans

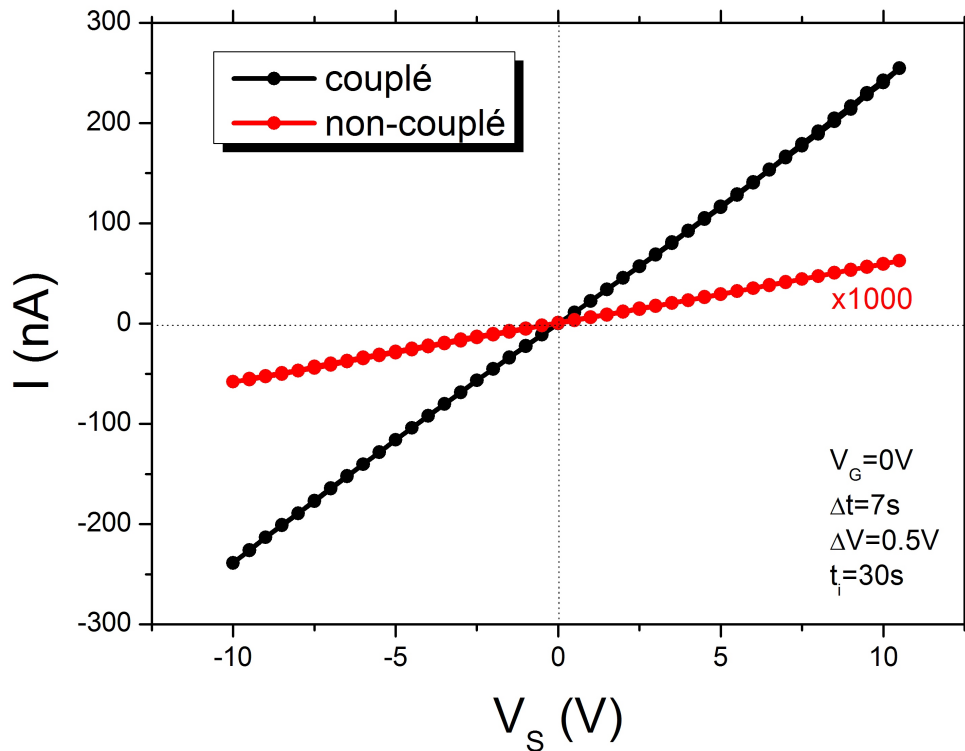


FIGURE 5.10 – Caractéristiques $I(V_S)$ du même réseau de nanocristaux d'or non-couplé et couplé, mesurées à la température ambiante. On constate que la conductivité du réseau couplé a augmenté de trois ordres de grandeur, passant de 50 pA à 250 nA pour une tension appliquée de 10 volts.

l'infrarouge indiquent clairement qu'un réseau de nanocristaux d'or simplement couplé par de petites molécules organiques de type alcane n'est pas dans un état métallique.

Dans ce contexte, des travaux récents par le groupe de D. Talpin [139] ont montré la possibilité de pouvoir échanger les longues chaînes organiques sur les nanocristaux d'or par de petites molécules non-organiques tels que Sn_2S_6 . Ils ont montré que les films réalisés avec ces nanocristaux possèdent une résistance électrique par unité de surface de l'ordre de la centaine d'Ohms, soit une conductivité 10^{11} fois plus grande que celle de réseaux avec les ligands organiques. Ces valeurs de résistances suggèrent que ces réseaux sont effectivement dans un régime métallique, ces travaux récents semblent ouvrir de nouvelles perspectives pour la réalisation et l'étude des propriétés de conduction de réseaux de nanocristaux métalliques.

Chapitre 6

Transport à un électron dans un réseau de nanocristaux d'or

Comme nous l'avons déjà mentionné, les nanocristaux métalliques possèdent la particularité de posséder une énergie de Coulomb élevée. Comme nous allons le voir, cela conduit à pouvoir observer le phénomène du blocage de Coulomb même à des températures relativement élevées. Si le phénomène du blocage de Coulomb a été beaucoup observé avec des transistors à un électron dont le principe de fonctionnement est basé sur ce blocage de Coulomb, il y a encore assez peu de résultats sur les conséquences du blocage de Coulomb dans des réseaux de boîtes quantiques. Nous allons voir que les réseaux de nanocristaux d'or offrent un moyen relativement simple pour étudier le transport à un électron sur un réseau.

6.1 Blocage de Coulomb et Transistor à un électron

6.1.1 Blocage de Coulomb

Au début des années 1950, des études menées sur le transport électrique au travers de très fines couches métalliques insérées dans un isolant [140] ont montrées que la résistance de ces couches augmente considérablement à basse température et que cet effet est d'autant plus fort que le champ électrique appliqué est faible. L'origine de ce phénomène a été attribuée aux grains métalliques qui se forment lorsqu'une couche métallique de faible épaisseur est déposée sur substrat isolant. En effet, si la taille de ces grains métalliques est très petite, le blocage de Coulomb empêche le passage des électrons entre

les électrodes et les grains ; par conséquent, la résistance tunnel de la bicouche augmente considérablement.

Si en 1962, Neugebauer et Webb développent une théorie d'effet tunnel activé par une énergie électrostatique [141] qui contient déjà une échelle d'énergie équivalent au gap de Coulomb, ce n'est que dans les années 1980 que le modèle orthodoxe a été développé pour décrire le transport à un électron à travers des grains métalliques dans le régime de blocage de Coulomb [142, 143]. Depuis ces premières expériences, les progrès technologiques ont permis de sonder le blocage de Coulomb sur des particules uniques [144, 145], via l'utilisation du STM [146, 147], ou via l'utilisation de dispositifs lithographiés sophistiqués [48, 148].

Une revue détaillée sur le blocage de Coulomb pourra être trouvée à la référence [149]. On y trouvera que l'énergie de Coulomb, $E_c = e^2/2C$, est l'énergie nécessaire pour ajouter un électron à un grain métallique et dépend de la capacité totale C du grain métallique. Cette capacité est la somme de la self-capacitance du grain et de la capacitance de ce grain avec des électrodes métalliques situées éventuellement dans son environnement. Pour de très petits grains comme ceux que nous étudions, la self-capacitance est le terme capacitif qui domine. Par définition, la self-capacitance d'un grain est la quantité de charges nécessaires pour augmenter le potentiel électrostatique du grain de 1 volt. De la relation qui donne le potentiel dû à une charge q située à une distance R , $V(R) = q/4\pi\epsilon\epsilon_0R$, et du théorème de Gauss, on trouve que la self-capacitance du grain de rayon R vaut $C = 4\pi\epsilon\epsilon_0R$.

6.1.2 Transistor à un électron : SET

La méthode qui est souvent utilisée pour observer le blocage de Coulomb consiste à réaliser un transistor à effet de champ à partir d'un grain métallique, appelée désormais transistor à un électron, ou SET, acronyme de l'appellation anglaise "Single Electron Transistor". Le schéma de principe d'un SET est montré sur la figure 6.1 où l'on voit représenté l'électrode de drain (D), l'électrode de source (S), le tout étant déposé sur un diélectrique lui-même déposé sur l'électrode de grille (G).

Pour comprendre le processus de transport électronique dans un SET, raisonnons à partir de la figure 6.2. Sur cette figure est représentée pour différentes valeurs de tensions de grille V_g et de source V_s , l'énergie des niveaux électroniques occupés (ligne continues) et l'énergie des niveaux électroniques vides (lignes pointillées). Les niveaux vides sont séparés des niveaux occupés par un gap déterminé par l'énergie de Coulomb. Sur la figure 6.2(a), la tension de grille est telle que le premier niveau occupé est à un potentiel supérieur au potentiel de la source, dans ce cas les électrons ne peuvent pas passer entre

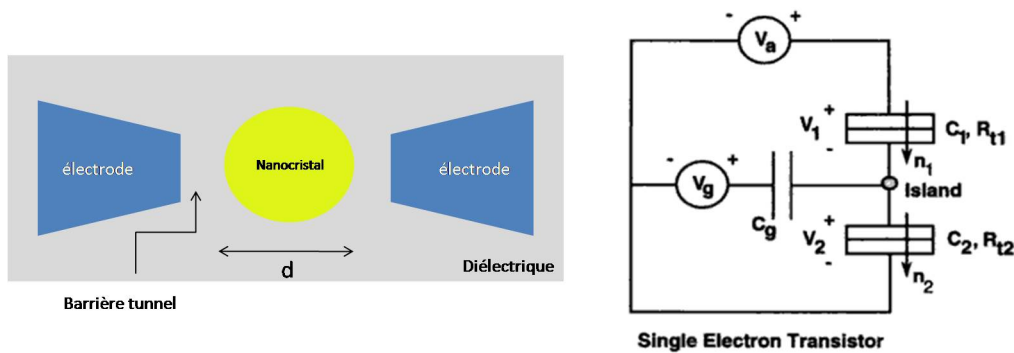


FIGURE 6.1 – *Gauche* : Transistor à un électron (SET). Le nanocrystal est connecté par des barrières tunnels aux électrodes de drain et de source. Le tout est déposé sur un diélectrique, lui-même déposé sur une électrode métallique qui constitue la grille. *Droite* : Schéma électrique qui représente les capacités entre le nanocrystal et les électrodes ainsi que les tensions de source et de grille.

la source et le drain, le transistor est dans un état bloqué, ici montré dans un état de charge $-3e$ (3 électrons). En faisant varier la tension de grille V_g , l'énergie du premier niveau vide diminue et, lorsqu'elle atteint le potentiel de la source, les états de charge à $-3e$ et $-4e$ deviennent dégénérés, figure 6.2(b). En conséquence, un électron peut passer par effet tunnel entre la source et le nanocrystal et entre le nanocrystal et le drain. On obtient alors un courant électronique à travers le transistor qui résulte du passage séquentiel par effet tunnel d'électrons individuels. Si on continue à faire varier la tension de grille de telle manière à rendre l'état à 4 électrons de plus basse énergie que l'état à 3 électrons, le transistor est à nouveau bloqué, mais cette fois ci dans l'état à 4 électrons, figure 6.2(c). Ainsi on observe un pic de courant chaque fois que la tension de grille est telle que deux états de charge du nanocrystal sont dégénérés, représenté sur la figure 6.3.

Il faut noter que le blocage de Coulomb est effectif uniquement à basse température lorsque $k_B T \ll E_C$. A haute température, les excitations thermiques peuvent peupler les niveaux électroniques au-delà du gap de Coulomb et le transistor conduit pour n'importe quelle tension de grille. La largeur des pics dépend de la tension V_s source-drain appliquée : plus cette tension est élevée (tout en restant inférieure au premier seuil de passage des électrons), plus la largeur de la zone de résonance est importante et donc plus la largeur des pics de conduction est importante. Dans le cas où la tension de drain V_s est supérieure au premier palier de Coulomb, il y aura toujours existence d'un courant, quelle que soit la valeur de la tension grille. Cependant, cette tension permet tout de même de moduler le nombre d'électrons passant dans le nanocrystal. Ainsi, en faisant varier V_g et V_s , nous pouvons tracer un diagramme montrant les zones correspondant à

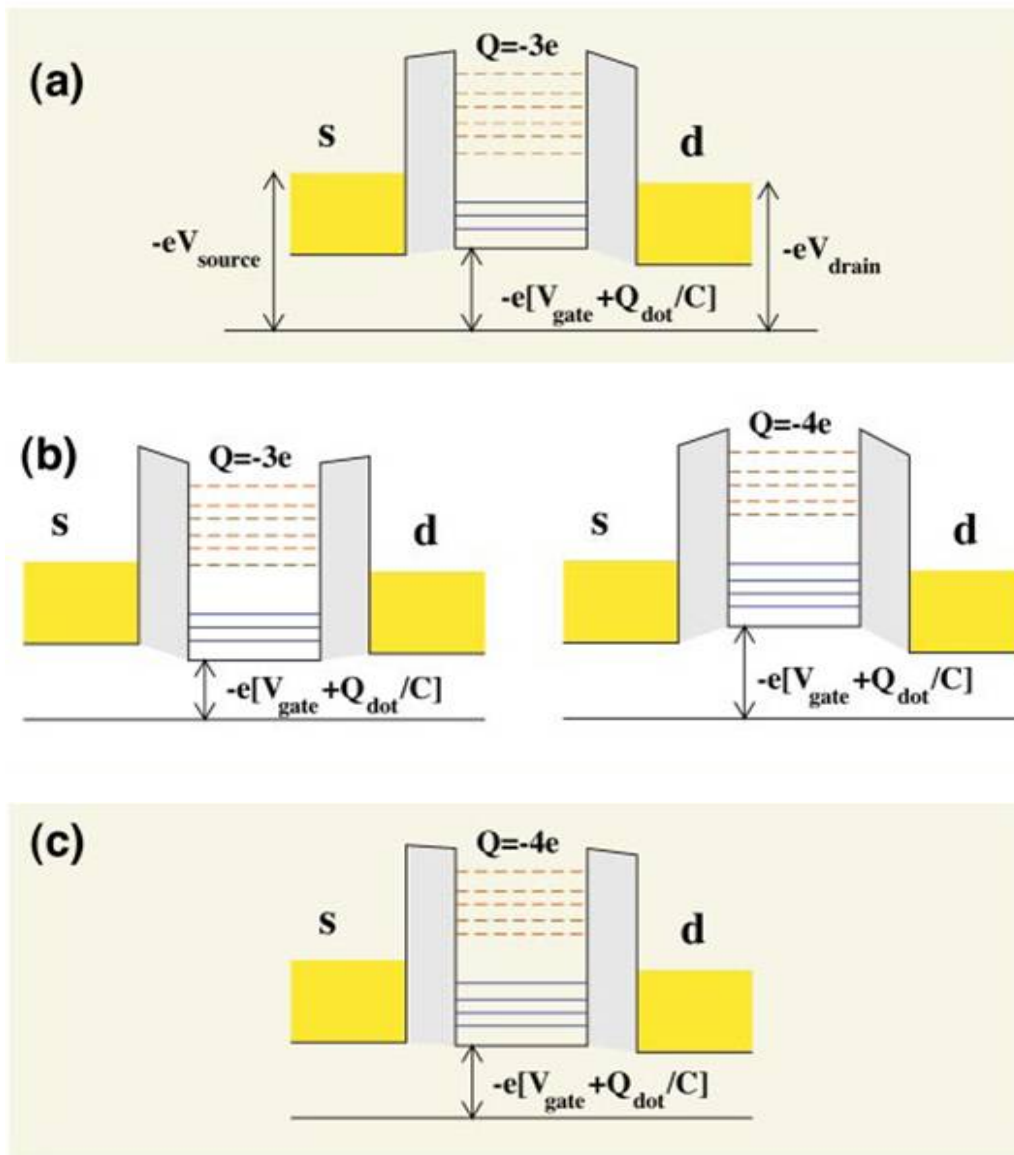


FIGURE 6.2 – Effet d'une tension de grille sur le fonctionnement du transistor à un électron. Quelque soit la tension de grille, les états vides (pointillés) sont séparés des états occupés par l'énergie de Coulomb. Dans la situation (a), l'énergie du premier état occupé est située au dessus du potentiel de l'électrode de source. En conséquence, le transistor est dans un état bloqué avec 3 électrons sur le nanocristal. L'application d'une tension de grille diminue l'énergie de l'état occupé. Lorsque l'énergie de l'état à 3 électrons (b-gauche) devient identique à l'énergie de l'état à 4 électrons (b-droite); i.e. ces états sont dégénérés, un électron peut passer par effet tunnel de la source vers le nanocristal et du nanocristal vers le drain. Le transistor est dans un état conducteur, le courant résulte du tunneling séquentiel d'électrons individuels. Si on continue de varier la tension de grille telle que l'état à 4 électrons devient plus stable que l'état à 3 électrons, le transistor se retrouve à nouveau dans un état bloqué, mais cette fois-ci avec 4 électrons sur le nanocristal (c).

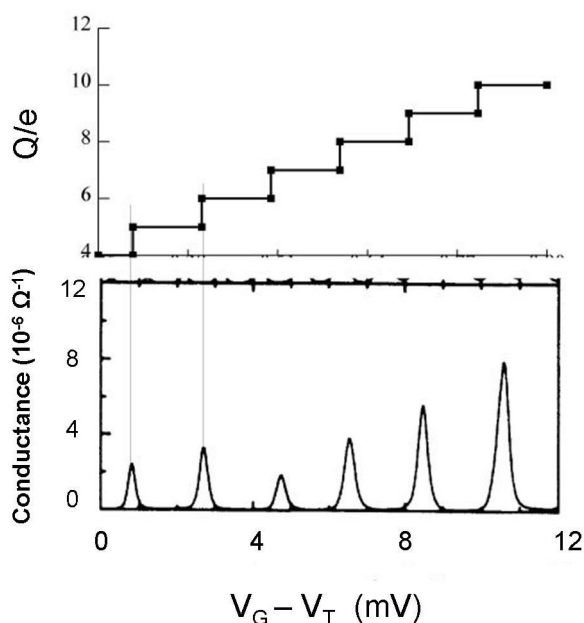


FIGURE 6.3 – En augmentant le potentiel de grille V_g , le nombre d'électrons sur le grain augmente d'une unité pour chaque intervalle de tension $\Delta V_g = e/C$, tel que montré sur la figure haute. Pour ces mêmes valeurs de tension de grille, un courant peut circuler entre les électrodes de source et de drain, à travers le nanocristal, figure bas.

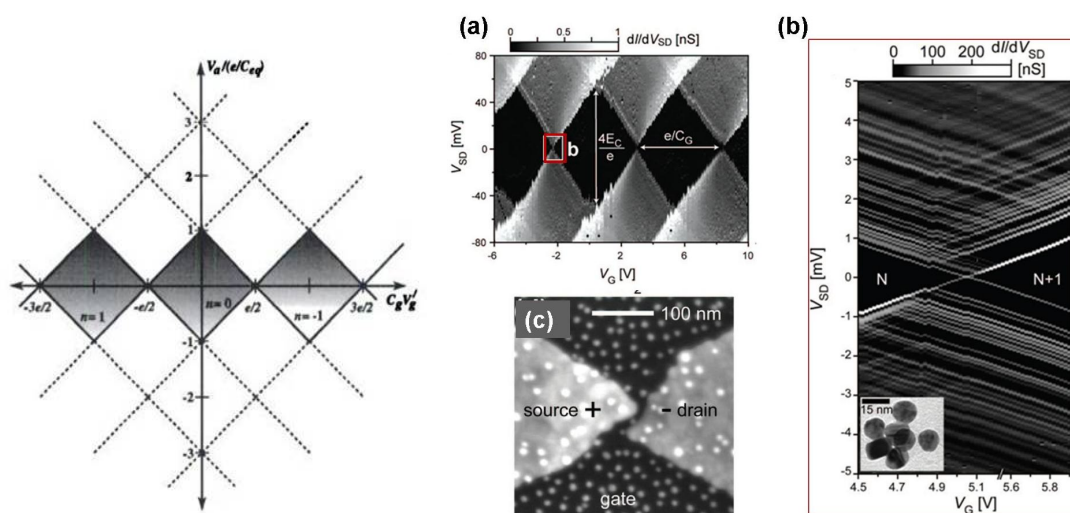


FIGURE 6.4 – Gauche : Représentation schématique d'un diagramme de diamant de Coulomb tracé en fonction de la tension de grille et de la tension de source. Droite : Extraits de travaux récents par le groupe de D.C. Ralph [150], un nanocristal piégé entre deux électrodes.

un nombre fixe d'électrons dans le plan (V_s, V_g) , montré figure 6.4. Les zones colorées correspondent aux zones de blocage total des électrons. En raison de la forme particulière de ces diagrammes, on les nomme diamants de Coulomb.

6.2 Caractéristiques courant-tension d'un réseau de nanocristaux d'or

Nous venons de décrire le phénomène du blocage de Coulomb pour un nanocristal. Que se passe-t-il lorsqu'un grand nombre de nanocristaux est placé en série entre les électrodes ? Comment cela affecte-t-il les caractéristiques courant-tension ? Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'à température ambiante (soit $k_B T \gg E_C$), la résistance d'un réseau de nanocristaux pouvait être importante, de l'ordre du gigaohm. En couplant les nanocristaux entre eux, nous avons diminué la largeur de la barrière tunnel et par conséquent favorisé le passage des électrons dans le réseau. Nous avons pu atteindre des résistances plus faibles de l'ordre du mégohm. Ainsi dans la section qui suit, nous allons sonder le blocage de Coulomb (soit $k_B T \ll E_C$) en mesurant les caractéristiques $I(V)$ à basse température, $T < 100K$, dans les échantillons vus dans le chapitre précédent.

6.2.1 Cryostat Hélium 3

Les mesures à basse température ont été réalisées à l'aide d'un cryostat hélium 3 (modèle HelioxTM VL, Oxford Instruments[©]). L'échantillon est placé sous vide et la gamme de température accessible est de 245 mK à la température ambiante 300 K (sans champ magnétique) au moyen d'un régulateur ITC503. La température est stable de ± 3 mK en dessous de 1.2 K. Plusieurs thermomètres sont installés à plusieurs niveaux du cryostat, fig.6.5 : deux sondes RuO₂ sur le pot hélium 3 (1) et sur le plateau 1 K (2), et une résistance placée sur l'absorbeur hélium 3 (3). Pour les hautes températures, une sonde en Cernox est placée sur le pot He3 ou sur le porte-échantillon (1.5–300 K).

Les porte-échantillons utilisés dans le cryostat sont représentés sur la figure 6.6. Les échantillons sont collés sur un substrat en saphir qui est lui-même installé sur un porte-échantillon en cuivre afin d'avoir le meilleur contact thermique possible. Les contacts électriques pour les tensions source et grille sont joints par des fils d'argent ($\varnothing 50 \mu\text{m}$), tandis que le courant est collecté par des fils d'or ($\varnothing 25 \mu\text{m}$) collés sur les électrodes à l'aide de laque d'argent. Ces fils d'or sont d'autre part connectés à des câbles coaxiaux le long de la canne jusqu'au connecteur externe.

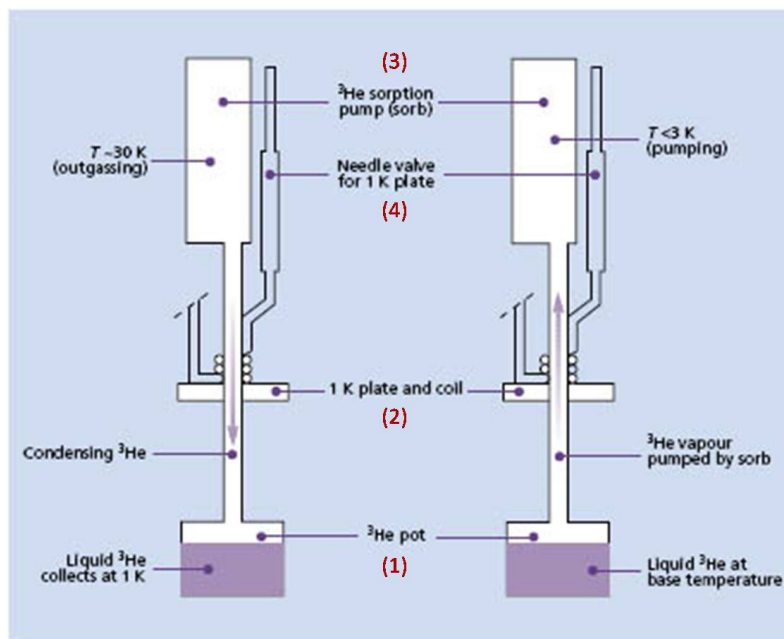


FIGURE 6.5 – Principe du pompage de l'hélium 3 pour descendre aux très basses températures ≤ 4.2 K.

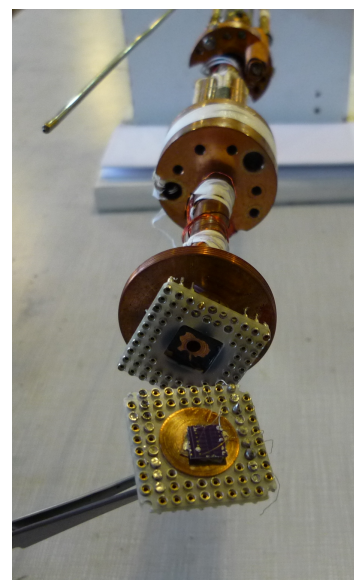
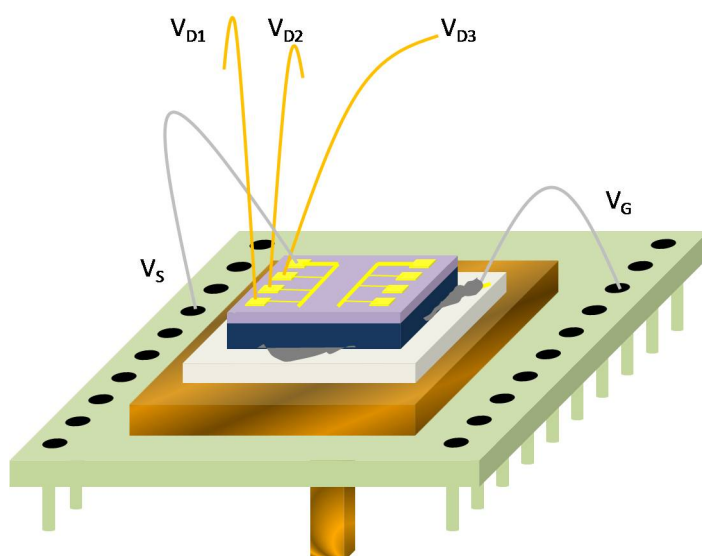


FIGURE 6.6 – Schéma du dispositif pour la canne Hélium3. Le porte échantillon en cuivre permet une meilleure conductivité thermique jusqu'au substrat et il a été assemblé à l'aide d'une prise à multiples fiches pour former un unique bloc afin de faciliter le placement de l'échantillon sur la canne. Une fois installé, il suffit de connecter les fils de contacts avec de la laque d'argent.

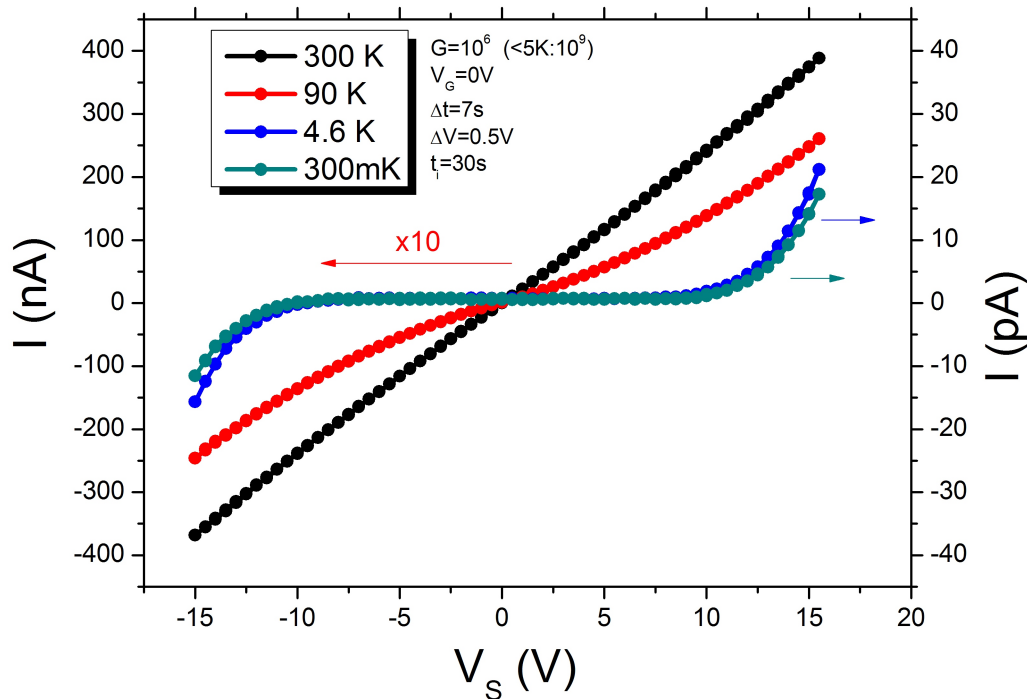


FIGURE 6.7 – Caractéristiques $I(V_S)$ d'un réseau de nanocristaux d'or couplé par des molécules de butane-dithiol, en fonction de la température. Les courbes montrent un comportement non-linéaire indiquant un blocage de Coulomb du réseau aux basses températures (< 50 K). La tension seuil est environ ~ 9 V.

6.2.2 Résultats expérimentaux

La figure 6.7 montre les caractéristiques courant-tension d'un film de nanocristaux d'or couplés avec des molécules butanedithiols (C_4S_2). A haute température, la caractéristique courant-tension est presque linéaire, tandis qu'à basse température, il apparaît une tension seuil très bien définie, séparant un régime basse tension où le courant est nul d'un régime haute-tension où le courant augmente avec la tension appliquée. Les caractéristiques sont symétriques vis-à-vis du point de tension nul et ne montrent pas d'hystérésis aux faibles vitesses de rampes utilisées (70 mV s^{-1}). L'observation, à basse température, de courbes $I-V$ non-linéaires et d'une tension seuil, sont caractéristiques de mécanismes de transport avec blocage de Coulomb [124, 151, 152].

Le système mesuré est composé de nanocristaux d'or de 5 nm de diamètre entourés d'un milieu moléculaire isolant de coefficient diélectrique environ égal à 2 (molécules alcanes), donc la self-capacitance d'un nanocristal est $C \sim 4\pi\epsilon\epsilon_0R = 5 \cdot 10^{-19}$ F. Ce qui donne une énergie de Coulomb d'environ $E_C \sim 100$ meV. La question de l'existence d'une tension seuil, et de sa valeur, pour le transport électronique dans un réseau de quantum dots a été adressée la première fois par Middleton et Wingreen de manière théorique

[153]. Ils ont obtenu que cette tension seuil critique était donnée par :

$$V_T = \alpha \frac{eN}{\max(C_0, C_G)} \quad (6.1)$$

où C_0 est la capacitance entre nanocristaux, C_G la capacitance entre le nanocristal et la grille, et α un coefficient de proportionnalité inférieur à 1 qui dépend de la dimensionnalité du réseau. Malgré son apparente simplicité, l'origine physique de cette formule n'est pas évidente et mérite quelques explications.

Modèle de Middleton et Wingreen

Tout d'abord, il faut noter qu'il est possible de définir une longueur d'écrantage adimensionnée $\lambda_e \approx (C_0/C_G)^{1/2}$ pour le réseau qui dépend du rapport entre les capacitances C_0 et C_G . Comme montré sur la figure 6.8, pour une importante capacitance entre les nanocristaux et la grille, le potentiel électrostatique chute rapidement sur le réseau, et par conséquent la longueur d'écrantage est courte. A l'inverse, lorsque la capacitance avec la grille est faible, le potentiel électrostatique varie lentement sur le réseaux, et la longueur d'écrantage λ_e devient grande vis-à-vis du paramètre de maille du réseaux déterminé par la taille des nanocristaux.

Si maintenant on considère la situation d'un réseau unidimensionnel de longueur défini par N nanocristaux et de longueur d'écrantage λ_e courte, la tension de source V_S à partir de laquelle un premier électron passe sur le réseau est déterminée par l'énergie de Coulomb $E_c = e^2/\max(C_0, C_G)$. En principe, en l'absence de désordre, comme l'énergie électrostatique ne change pas lorsque cet électron supplémentaire se déplace d'un site à l'autre sur le réseau, on pourrait penser que la tension seuil V_T pour le transport électronique devrait être déterminé simplement par $V_T = e/\max(C_0, C_G)$. En réalité, ce n'est pas le cas en raison de ce que l'on appelle des charges d'offset. Le paysage de potentiel électrostatique sur le réseau de nanocristaux est désordonné et varie d'un nanocristal à l'autre sur des valeurs comprises entre 0 et $\pm e/C_G$. C'est ce désordre de potentiel qui est à l'origine du blocage du transport électronique même pour des valeurs de tension source supérieures à e/C_G , désordre dont le modèle de Middleton et Wingreen[153] fut le premier à tenir compte.

La figure 6.9(a), reprise du papier original de Middleton et Wingreen [153], montre un schéma des potentiels des nanocristaux le long d'une chaîne unidimensionnelle dans la limite d'une longueur d'écrantage courte. Chaque carrés indique une augmentation du potentiel d'un site (un nanocristal) de e/C_G lorsqu'un électron est ajouté sur le site. Les décalages de potentiel entre les différents sites sont dus au charges d'offset. Chaque fois que le potentiel de l'électrode de source est augmenté de e/C_G , des charges vont

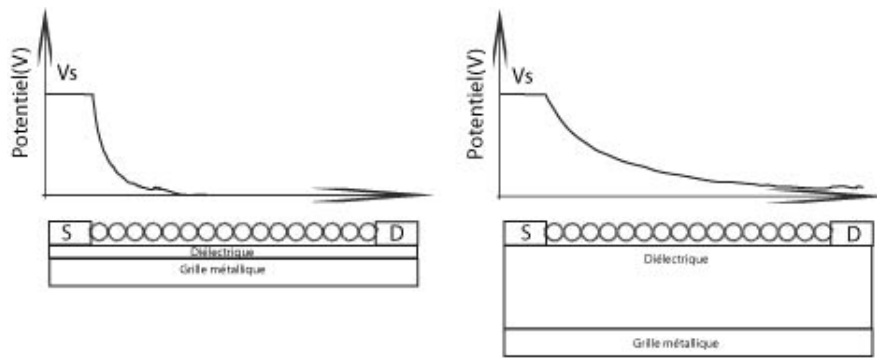


FIGURE 6.8 – La longueur d'écrantage dépend du rapport de la capacitance inter-nanocristaux et de la capacitance des nanocristaux avec la grille. Plus la grille est proche du réseaux de nanocristaux, plus la longueur d'écrantage est courte.

pouvoir passer par effet tunnel sur le réseau jusqu'à ce qu'elles rencontrent une marche de potentiel montante, comme montré par les carrés en pointillés. Comme la probabilité qu'un électron se déplaçant dans le réseau rencontre une marche de potentiel montante est $p = 1/2$, identique à la probabilité qu'il rencontre une marche de potentiel descendante, le nombre de marches montantes pour un réseau unidimensionnel formé de N nanocristaux de long sera en moyenne de $N/2$. En conséquence, il faudra augmenter le potentiel de source jusqu'à $V_T = (N/2)(e/C_G)$ pour qu'un courant puisse circuler entre la source et le drain. Ceci explique que la tension seuil soit proportionnelle à la taille du réseau.

Dans le cas de réseaux de dimensions supérieures à 1, la tension seuil diminue car il devient possible pour un électron de contourner une marche de potentiel ascendante. Dans la formule 6.1, cela revient à avoir un coefficient α plus petit que 1. Des calculs numériques par Middleton et Wingreen donnent pour le coefficient $\alpha(C/C_G \rightarrow 0) = 0.338$ pour un réseau à deux dimensions.

Au-delà de Middleton et Wingreen : transition de phase hors-équilibre ?

Comme cela fut discuté par Middleton et Wingreen, l'étude du transport électronique dans ces réseaux dans le régime de blocage de Coulomb présente un intérêt particulier pour la physique statistique. Pour une tension source inférieure à la tension seuil ($V_S < V_T$), nous avons vu que les charges arrêtent de se déplacer sur le réseau lorsqu'elles rencontrent des marches de potentielle ascendantes. Par conséquent, la pénétration des charges sur le réseau définit un front de charge qui se déplace chaque fois que la tension de source est augmentée de $e/\max(C_0, C_G)$. Le mouvement de cette interface est représenté sur la figure 6.9(b). Il a été suggéré que le mouvement de ce front de charge est similaire à la croissance stochastique d'interfaces tels qu'étudiés dans les modèles de type Kardar-Parisi-Zhang (KPZ) [154].

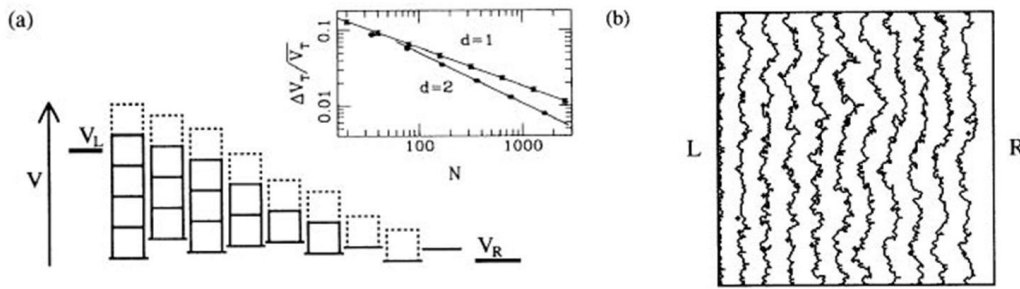


FIGURE 6.9 – a) Schéma de potentiel électrostatique pour une chaîne unidimensionnelle pour une tension de source inférieure à la tension seuil de conduction, dans la limite d'une courte longueur d'écrantage. Chaque carré indique une augmentation du potentiel d'un nanocristal en raison d'une charge ajoutée ; les variations relatives entre les positions des carrés est due aux charges d'offset. Si le potentiel de source est augmenté est augmenté de e/C , des charges se déplaceront par effet tunnel sur le réseaux jusqu'à ce qu'elle soit stoppée par une marche de potentiel montante. b) Contours correspondant à des taux d'occupation en charge constant. Les contours successifs représentent le front jusqu'ou les charges se déplacent pour différentes valeurs successives de tension appliquée, toujours inférieure à la tension seuil. Extrait de [153].

La tension seuil V_T est atteinte lorsque cette interface atteint l'électrode du collecteur. Pour une tension de source juste supérieure à la tension seuil ($V_S \gtrsim V_T$), un seul chemin de courant existe entre les deux électrodes de source et de drain. Ainsi, la formation du chemin de courant dans le réseau consiste en un problème de percolation, comme cela fut étudié numériquement par C. Reichhardt and C. J. Olson Reichhardt [155]. Les problèmes de percolation ont été intensivement étudiés car le seuil de percolation constitue un régime où il existe une longueur de corrélation divergente et un régime critique dont la dynamique est contrôlée par des fluctuations, comme au voisinage de la température critique d'une transition de phase du second ordre.

Selon cette perspective, le passage du régime de blocage de Coulomb ($V < V_T$) au régime conducteur peut être assimilé à une transition de phase où V_T représente le point critique de la transition. Une particularité notable de cette transition est qu'il s'agit d'un exemple rare de *transition de phase hors-équilibre* qui peut être étudié expérimentalement. Pour cette raison, au voisinage du point critique, on attend à ce que l'amplitude du courant dans le réseau suive une loi de puissance du type $I \sim V^\zeta$. Cette augmentation en loi de puissance du courant correspond à l'augmentation du nombre de chemins de courant dans le réseau, comme montré sur la figure 6.10, extraite de la simulation numérique de C. Reichhardt and C. J. Olson Reichhardt [155]. Selon ces considérations et pour un réseau à deux dimensions, Middleton et Wingreen ont trouvé un coefficient

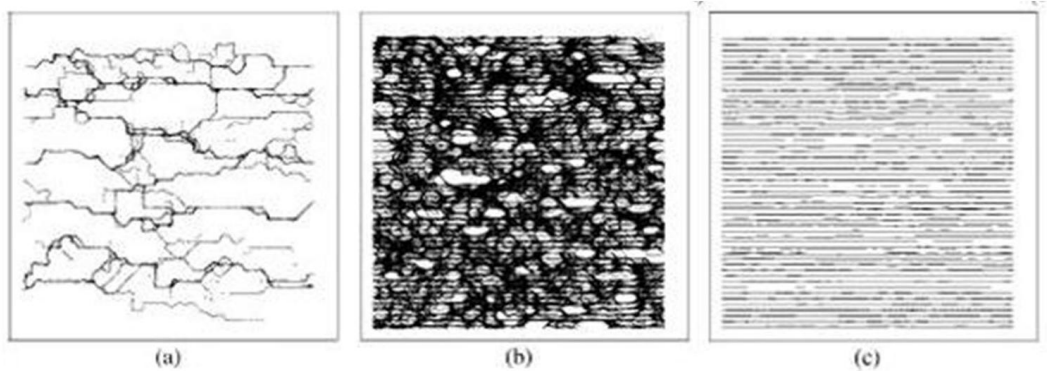


FIGURE 6.10 – Evolution des chemins de courant à deux dimensions en fonction de la tension de source appliquée. Pour des tensions faibles devant la tension de seuil critique (a) $V/V_T = 1.1$; (b) $V/V_T = 2.0$; les lignes de courant font des méandres. Pour des tensions élevées, (c) $V/V_T = 2.0$, les lignes de courant sont parallèles et ne sont plus affectées par le désordre de potentiel. Extrait de [155].

$$\zeta = 5/3 \sim 1.66.$$

Discussion

Si nous traçons les données précédentes sur un graph log–log, figure 6.11, on estime une tension seuil d'environ 9 V. Dans nos réseaux de nanocristaux d'or, la distance entre électrodes est d'environ 120 nm et le diamètre des nanocristaux est de 5.5 nm, on trouve alors un nombre approximatif de $N = 120/5 = 24$ nanocristaux sur une dimension. Avec une énergie de Coulomb pour un nanocristal d'environ $E_C \sim 100$ meV, on estime pour la rangée de nanocristaux une tension seuil $V_T = 2.4$ V, ce qui correspond au même ordre de grandeur. La différence entre valeur expérimentale et l'estimation théorique peut être due à un excès de ligands dans le réseau (aucune précaution particulière après dépôt du film de Langmuir-Schaeffer), à la longueur du dithiol (voir plus loin), mais aussi à des lacunes dans l'assemblée de nanocristaux. Néanmoins, on observe sur la figure 6.11 que le courant suit une loi de puissance au dessus de la tension seuil critique, $I \sim V^\zeta$, avec pour valeur du coefficient de puissance $\zeta \sim 6$.

Dans le cadre du stage de Master2 de Bruno Chanteau, nous avons exploré la possibilité de contrôler le couplage des nanocristaux via l'application d'une pression (Cf. annexe F pour une description du dispositif). Les premiers résultats ont montré qu'il était possible d'augmenter la conductance d'un film de nanocristaux d'or en utilisant cette méthode, voir la figure 6.12 où l'on observe des courants de l'ordre de quelques dizaines de microampère pour environ 10 V appliqué. Bien que la résistance soit maintenant seulement de l'ordre de 1 M Ω , on observe toujours un régime de blocage de Coulomb avec une

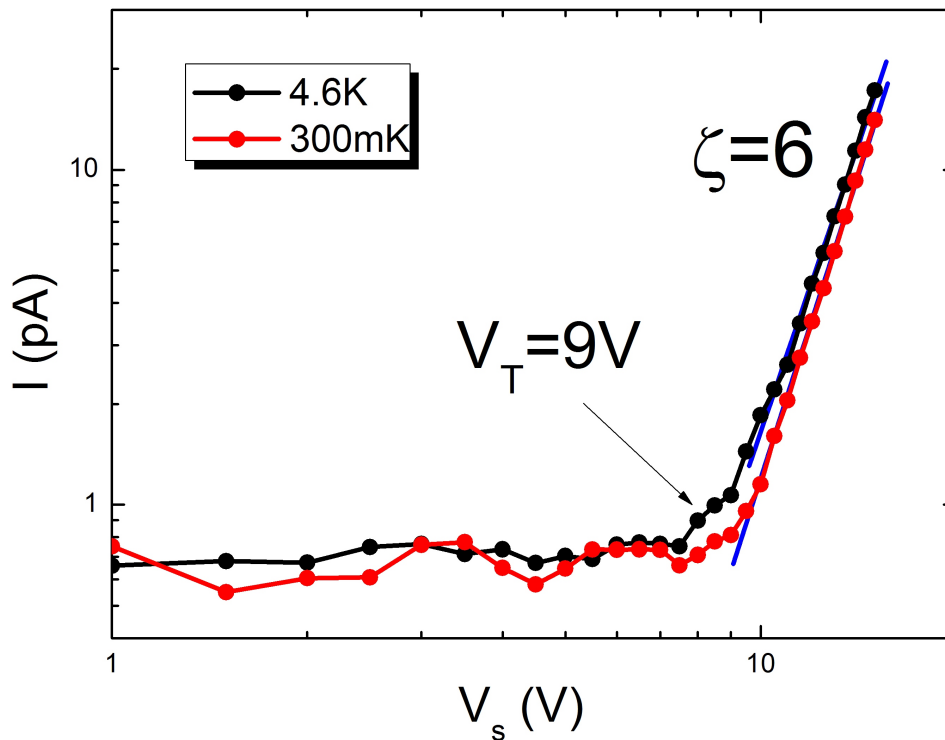


FIGURE 6.11 – Caractéristiques courant tension sur une échelle log-log des données montrées 6.7. Le courant suit une loi de puissance $I \sim V^\zeta$, avec pour valeur du coefficient de puissance zeta ~ 6 .

tension seuil critique de l'ordre de quelques volts (3 à 4V) et un courant qui suit approximativement une loi de puissance avec un coefficient d'environ $\zeta \sim 4.5$. Dans tous les cas, on observe clairement une disparité entre le coefficient ζ mesuré expérimentalement et la valeur théorique attendue $\zeta = 1.66$.

A ce stade, il est intéressant de comparer ces résultats à ceux obtenus par le groupe de H. Jaeger sur des réseaux de nanocristaux d'or simplement déposés sur un substrat, i.e. il n'y a pas eu d'effort particulier pour tenter d'augmenter le couplage entre les nanocristaux. Pour résumer leur conclusions les plus importantes : ils ont mesuré sur des monocouches de nanocristaux un coefficient $\zeta \sim 2.25$ au-delà de la tension seuil critique [156]. Pour des films de deux couches de nanocristaux d'épaisseur ou des films plus épais, ils ont observé par contre que le courant augmentait comme $I \sim V^5$ pour de faibles tensions, inférieures à V_T , et comme $I \sim V^{2.25}$ à haute tension [157, 158].

Il apparait donc que les lois de puissance élevées ($\zeta \sim 5$) que nous observons sont similaires à celles observées par le groupe de H. Jaeger à basse tension [157, 158]. Dans ces travaux, ils suggèrent que l'observation d'une puissance élevée ($I \sim V^5$) pour la caractéristique courant-tension pourrait être la conséquence du phénomène de co-tunneling.

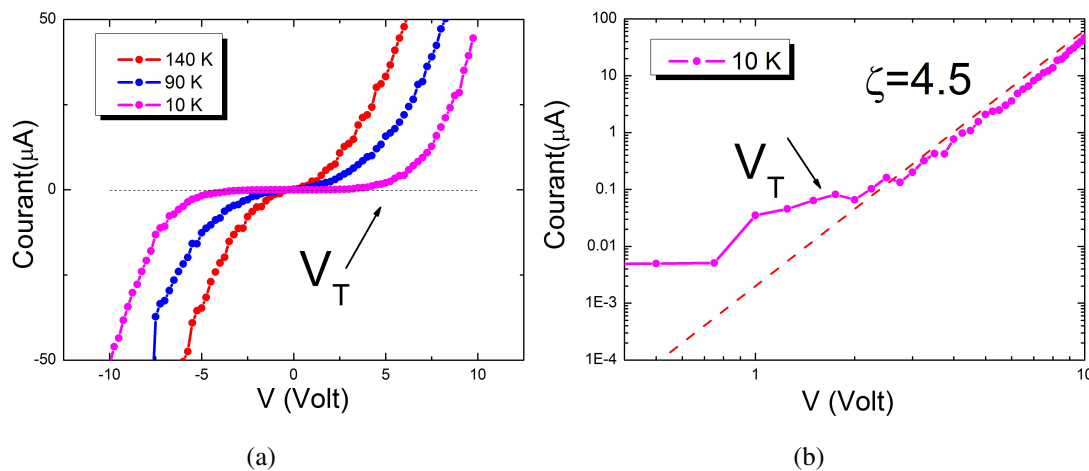


FIGURE 6.12 – a) Caractéristiques $I(V_S)$ d'un réseau de nanocristaux d'or couplé via l'application d'une pression uniaxiale, en fonction de la température. Les courbes montrent un comportement non-linéaire indiquant un blocage de Coulomb à basse température (< 50 K). La tension seuil est environ ~ 2 V. b) Tracé log-log de la courbe mesurée à 10 K.

Le co-tunneling est un mécanisme qui permet un transfert des électrons par effet tunnel pour des tensions de source inférieures à la tension seuil critique, dans le régime de blocage de Coulomb. Ce mécanisme a beaucoup été étudié dans le contexte des transistors à un électron [159, 160]. Il fut suggéré récemment que ce mécanisme pouvait jouer un rôle important dans le transport électronique dans les réseaux de nanocristaux en dessous de la tension seuil critique. Voir en particulier la revue [161].

Une prédiction notable du modèle de co-tunneling est que la probabilité du processus de co-tunneling dépend fortement de la conductance du réseau. Plus la conductance est élevée, plus les événements co-tunnels deviennent probables. Il est remarquable de constater que la conductance de nos réseaux étudiés est bien plus élevée que celles des réseaux du groupe de H. Jaeger, ce qui pourrait expliquer que le co-tunneling domine les propriétés de transport dans nos réseaux de nanocristaux et ainsi expliquer la loi de puissance observée.

6.3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons montré que les caractéristiques courant-tension de réseaux de nanocristaux d'or, couplés par des molécules de buthanedithiols, ou couplés via l'application d'une pression uniaxiale, sont non-linéaires à basse température en raison du blocage de Coulomb. Il apparaît clairement que l'on ne pourra pas réconcilier ces résultats avec ceux du groupe de A. Dhirani, lesquels ont observé un comportement métallique

pour les réseaux de nanocristaux d'or couplés par des chaînes alcanes, C_nS_2 où $n < 4$. En revanche, les caractéristiques $I - V$ que nous avons mesurées dans ces réseaux sont très similaires à celles mesurées par le groupe de H. Jaeger sur des réseaux de nanocristaux d'or non-couplés. Les courbes $I - V$ sont caractérisées par une tension seuil au-delà de laquelle le courant augmente rapidement selon une loi de puissance, $I \sim V^\zeta$. On note une très forte déviation entre le coefficient de puissance mesuré ($\zeta \sim 6$) avec la valeur théorique prédite par le modèle de Middleton et Wingreen ($\zeta = 5/3$). L'observation de lois de puissances avec des coefficients élevés similaires à ceux que nous avons trouvés a été interprétée récemment comme pouvant être la signature du phénomène de co-tunneling. Cette interprétation semble tout à fait plausible en raison de la conductance particulièrement élevée de nos réseaux en comparaison de ceux étudiés par le groupe de H. Jaeger.

Pour conclure, ces résultats nous ont conduit à nous poser un certain nombre de questions qui demandent des travaux supplémentaires. Tout d'abord, sur la valeur de la tension seuil critique, il apparaît clairement qu'il n'est pas encore possible de prétendre que la formule proposée par Middleton et Wingreen ait été confirmée, on peut simplement parler d'un accord entre les ordres de grandeur. Pour vérifier plus précisément cette formule, il faudrait faire une série de mesures systématiques de l'évolution de la tension seuil avec la distance entre électrodes, et avec la distance entre le réseaux et l'électrode de grille. Concernant la loi de puissance, pour vérifier notre hypothèse selon laquelle le co-tunneling est effectivement à l'origine de la loi observée dans les réseaux « fortement » conducteur tandis que les caractéristiques courant-tension des réseaux faiblement couplés sont déterminées par la loi de Middleton et Wingreen, il serait intéressant de mesurer de façon systématique les caractéristiques courant-tension en fonction de la longueur de molécules alcanes C_nS_2 utilisées pour coupler les nanocristaux. On attendrait alors que le transport électronique dans des films couplés par de longues chaînes moléculaires soit décrit par le modèle de Middleton et Wingreen et que le co-tunneling domine de plus en plus au fur et à mesure que la longueur de la chaîne est réduite. Finalement, le modèle de Middleton et Wingreen suggérant que le passage du régime de blocage Coulomb au régime conducteur peut être assimilé à une transition de phase du second ordre évoque la possibilité qu'il pourrait y avoir des phénomènes de fluctuations du courant électronique au voisinage du point de transition V_T particulièrement intéressants, les fluctuations étant un phénomène caractéristique des transitions de phase du second ordre. Cela nous conduit à suggérer que des mesures du bruit électronique pourraient fournir une manière de tester la validité de ce modèle.

Conclusion

L'engouement pour les nanotechnologies a conduit à de nombreux progrès en science des nano-matériaux et a permis le développement de nouvelles stratégies et méthodes de synthèse de nano-objets de formes et de compositions variés. Un besoin essentiel des nanotechnologies est de pouvoir développer des méthodes de synthèses fournissant des quantités macroscopiques de nano-objets identiques. Dans ce contexte, un effort particulier a été fourni pour développer des méthodes de synthèse de nanocristaux produisant des populations extrêmement monodisperses de nanoparticules. Inspiré par ces nouvelles méthodes de synthèses, nous avons développé une méthode de synthèse de nanocristaux de plomb qui fournit à ce jour des populations de nanocristaux supraconducteurs d'une monodispersité sans équivalent.

Cette nouvelle synthèse nous a permis de mesurer l'évolution de la réponse superfluide en fonction de la taille des particules dans le régime de confinement quantique avec une résolution en taille jamais atteinte. Elle nous a permis de montrer que la réponse superfluide des nanoparticules disparaît pour une taille bien plus large que celle prédite par le critère d'Anderson. Il s'agit là d'un résultat remarquable car il implique la possibilité que sur l'échelle de taille comprise entre 5 nm et 16 nm, les paires de Cooper existent mais ne conduisent pas à la formation d'un courant superfluide capable d'écranter le champ magnétique.

En raison de la monodispersité des nanocristaux, nous avons vu qu'il était possible de réaliser des réseaux bidimensionnels auto-organisés, soit par une méthode d'évaporation de solvant, soit par la méthode des films de Langmuir. Nous avons exploité ces méthodes pour réaliser des films de nanocristaux d'or de très petite taille, environ 5.5 nm.

Une problématique fondamentale dans le domaine consiste à mettre au point des méthodes pour améliorer et contrôler le couplage électronique entre les nanocristaux formant le réseau. Nous avons exploré une méthode consistant à coupler les nanocristaux entre eux par des molécules alcanes-dithiols, C_nS_2 . Si les mesures de transport nous permettent d'observer une très forte augmentation (10^4) de la conductivité des films de nanocristaux, les mesures de réflectivité dans l'infrarouge et les mesures de conductivité électrique à basse température nous indiquent que le film est toujours dans un état isolant.

Aux basses températures de l'hélium liquide, les caractéristiques courant-tension présentent une tension seuil pour l'établissement d'un courant électrique dans le réseau, laquelle est une signature caractéristique du blocage de Coulomb. Nous avons analysé ces caractéristiques courant-tension dans le cadre du modèle théorique de Middleton et Wingreen, un modèle où le passage entre le régime isolant et le régime conducteur à la tension seuil est décrit comme un phénomène de percolation. Ce modèle implique que le courant devrait augmenter avec la tension électrique comme une loi de puissance et fournit une valeur précise pour l'exposant. Nous trouvons que l'exposant mesuré expérimentalement s'éloigne énormément de cette prédiction théorique. Toutefois, il est possible de réconcilier les valeurs mesurées expérimentalement avec la théorie si l'on tient compte des mécanismes de co-tunneling qui autorisent le transport électronique même dans le régime de blocage de Coulomb. Cette explication semble plausible en raison de la conductivité relativement élevée des réseaux de nanocristaux utilisé pour ces expériences à basse température.

Annexe A

Spectrophotométrie

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s), fig.A.1(a). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 , fig.A.1(b).

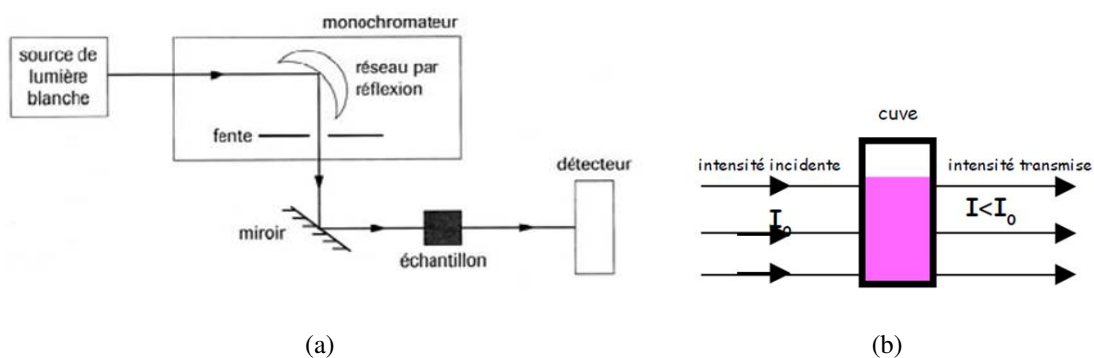


FIGURE A.1 – a) Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible-NIR. b) Schéma représentatif de l'absorption d'une onde monochromatique dans une solution selon la loi de Beer-Lambert. Intensité transmise est plus faible que l'intensité incidente, par conséquent l'onde est absorbée par les molécules de la solution.

On définit l'absorbance de la solution par :

$$A = \log_{10} \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation $T = I/I_0$ c'est-à-dire que $A = -\log T$. L'absorbance est donc une valeur positive sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit, pour une longueur d'onde λ donnée, l'absorbance d'une solution qui est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

Alors, pour une solution limpide contenant une seule espèce absorbante, on a :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l c$$

avec :

- A_λ est l'absorbance ou la densité optique de la solution pour une longueur d'onde λ ;
- c (en mol.L^{-1}) est la concentration de l'espèce absorbante ;
- l (en cm) est la longueur du trajet optique ;
- ε_λ (en $\text{mol}^{-1}.\text{L.cm}^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde λ .

On peut aussi noter que la loi de Beer-Lambert est additive (mais non la transmittance). Ainsi, pour une solution contenant plusieurs espèces absorbantes, l'absorbance de la solution est la somme de leurs absorbances. Pour n espèces absorbantes :

$$A = \sum_{i=1}^n A_i(\varepsilon_{\lambda,i}, l = 1\text{cm}, c_i) = \varepsilon_{\lambda,1} c_1 + \varepsilon_{\lambda,2} c_2 + \dots + \varepsilon_{\lambda,n} c_n$$

Spectrométrie InfraRouge à Transformée de Fourier

Les spectres de réflectivité ont été obtenus avec un spectromètre à Transformée de Fourier, modèle Bruker IFS 66v/S, figure A.2, permet de couvrir la gamme spectrale désirée : l'infrarouge lointain (FIR, 30–500 cm^{-1}), l'infrarouge moyen (MIR, 350–8000 cm^{-1}) et le proche infrarouge–visible (NIR–Vis, 8000–25 000 cm^{-1}). Le spectromètre est constitué d'un interféromètre de Michelson qui décompose le spectre de la source au lieu de sélectionner la longueur d'onde à l'aide d'un élément dispersif suivi d'une fente. Deux sources sont utilisées en fonction de la gamme de fréquence. Pour les basses fréquences (30–100 cm^{-1}), un arc à vapeur de mercure, dont l'émission à haute fréquence est coupée par un filtre noir à l'entrée du détecteur. Pour les fréquences supérieures à 100 cm^{-1} , on utilise un filament de tungstène chauffé « au rouge vif » (nommé "glow-bar"). La lumière émise par la source est collimatée pour former un faisceau quasi-parallèle, puis dirigée vers le Michelson qui est composé d'un miroir fixe M1, d'un miroir M2 se déplaçant d'une longueur $vt = \Delta x$ à vitesse constante, et d'une lame semi-réfléchissante (BS) dépendante de la gamme. L'intensité lumineuse détectée (dit interférogramme) est une fonction modulée dans le temps, c'est-à-dire une Transformée de Fourier du spectre convolué de la source et des fonctions d'appareil des différents éléments optiques (miroirs, BS, etc.) Ainsi, chaque fréquence individuelle du faisceau incident contribue séparément à l'interférogramme avec une composante de Fourier différente et le spectre original peut être reconstitué par une transformée de Fourier.

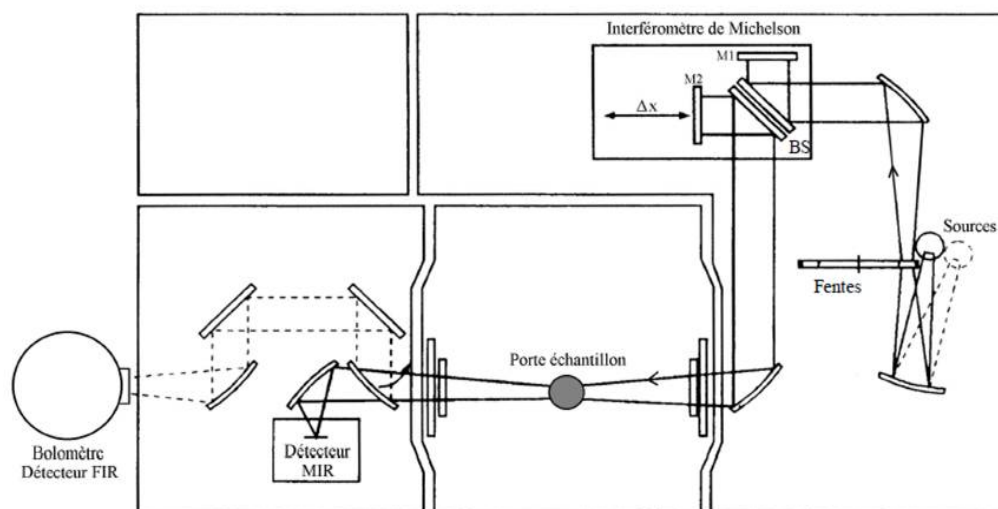


FIGURE A.2 – Schéma du spectromètre Bruker IFS-66 v/s utilisé pour les mesures de réflectivité. Tout le chemin optique du faisceau se trouve sous vide, à fin d'éviter les absorptions dans l'IR typiques de l'eau et d'autres polluants (notamment le CO_2) présents dans l'air.

Chaque gamme spectrale est accessible en fonction des lames séparatrices BS et des sources : dans le FIR ($20\text{--}450\text{ cm}^{-1}$), on utilise une lame Mylar ; dans le MIR ($370\text{--}9000\text{ cm}^{-1}$), une lame KBr ; et dans le NIR-Vis ($1000\text{--}23\,000\text{ cm}^{-1}$), une lame CaF_2 . Le faisceau à la sortie du Michelson est focalisé sur l'échantillon et la lumière réfléchi par celui-ci est ensuite dirigée vers l'un des deux détecteurs : un détecteur pyroélectrique (DTGS) pour le MIR, et un détecteur bolométrique pour le FIR. Finalement, le signal enregistré est traité par ordinateur, qui calcule sa Transformée de Fourier pour ainsi fournir le spectre réfléchi par l'échantillon. Le tableau A.1 résume les différentes combinaisons d'éléments optiques utilisés pour chaque gamme spectrale.

Gamme spectrale (cm^{-1})	Source lumineuse	Lame séparatrice	Miroir de référence	Détecteur
30–100	Hg	Mylar $23\ \mu\text{m}$	Au	Bolomètre
80–600	Glowbar (W)	Mylar $6\ \mu\text{m}$	Au	Bolomètre
500–8000	Glowbar (W)	KBr	Au	DTGS
8000–23000	Hg	CaF_2	Au	DTGS

TABLE A.1 – Eléments optiques pour les différentes gammes spectrales.

Annexe B

Magnétométrie SQUID

Le MPMS est un dispositif de mesures magnétiques spécifiquement configuré pour l'étude de propriétés magnétiques de petits échantillons, de quelques millimètres cube, sur de larges gammes de température et de champ magnétique. Cette technique permet de mettre en évidence les phases magnétiques et supraconductrices grâce à sa sensibilité remarquable et à la précision des mesures. Le modèle que nous avons utilisé est un appareil commercial de Quantum Design, MPMS-5 possédant une gamme de température accessible de 1.9 K à 400 K avec un champ magnétique maximal de 5.5 Tesla.

Dispositif expérimental

Le MPMS est divisé en plusieurs compartiments représentés sur la figure B.1.a. La plus grande enceinte est le cryostat (1) rempli d'hélium liquide. A l'intérieur, on trouve un compartiment sous vide (2) qui lui-même est constitué d'un espace accueillant le gaz hélium (3) lors des étapes de refroidissement et le compartiment central (4), de quelques millimètres de diamètre sous vide, contenant l'échantillon et son support. La figure B.1.b représente la zone de l'échantillon pendant les mesures. Cette zone possède un camouflage de fils de cuivre, orientés verticalement sur la paroi de l'enceinte, qui uniformise la température. En haut du dispositif MPMS, un moteur linéaire (8) attaché à la canne est utilisé pour déplacer l'échantillon à l'intérieur des bobines de détection (9). Enfin, dans le cryostat, un aimant supraconducteur (10), entourant les bobines et l'échantillon, crée un champ magnétique (de 0 à 5.5 T) et piège ce champ pour éviter des fluctuations.

Principe de fonctionnement

Le moteur (8) imprime à la canne de l'échantillon un déplacement pas à pas le long d'un axe vertical à l'intérieur des bobines de détection (9). Le champ magnétique est

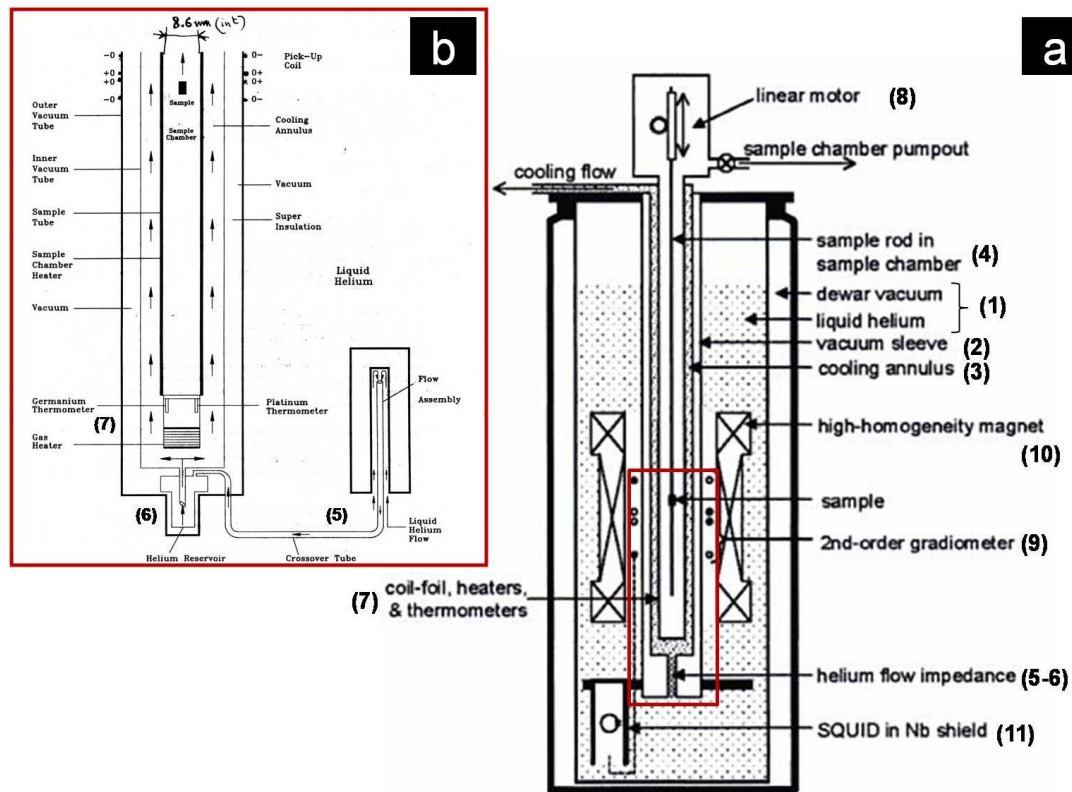


FIGURE B.1 – Magnétomètre SQUID : a) Extrait de [162] et b) extrait du manuel Quantum Design MPMS-5.

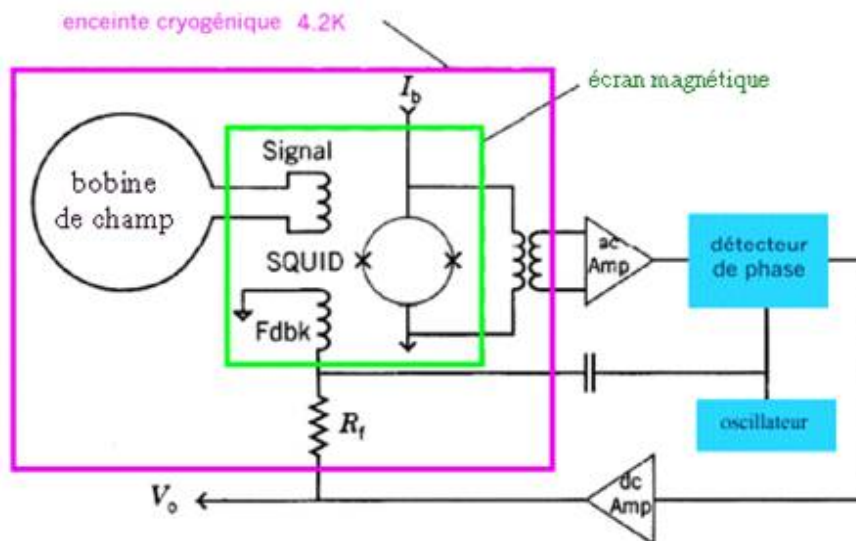


FIGURE B.2 – Schéma du circuit de détection du MPMS.

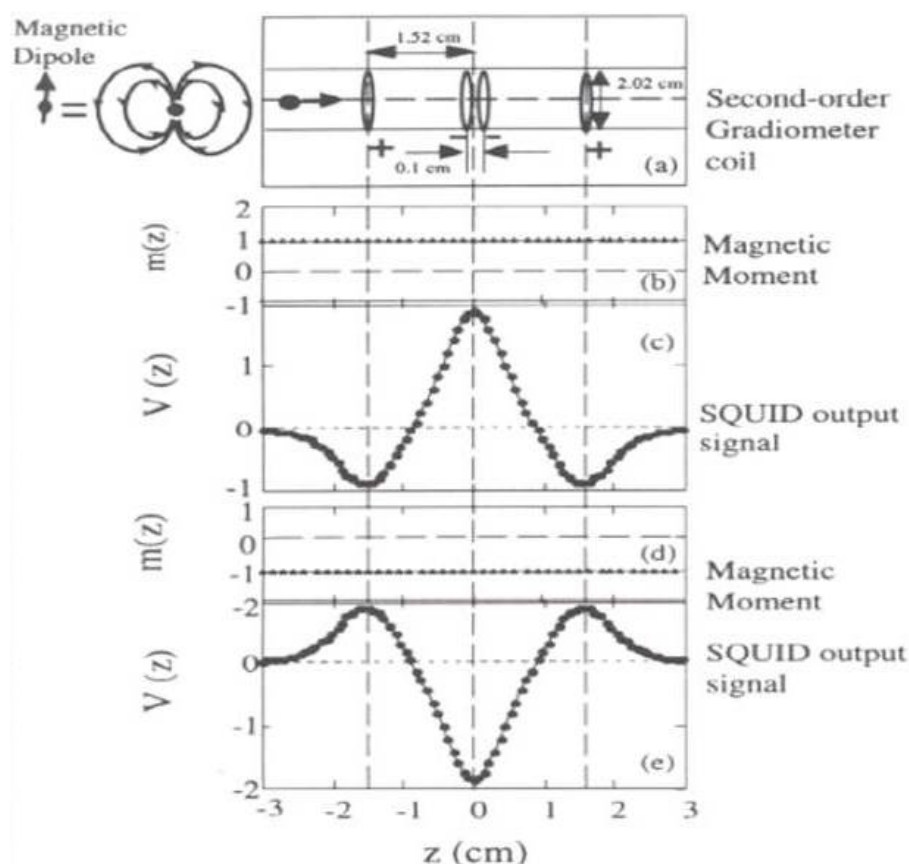


FIGURE B.3 – Tension de sortie du SQUID en fonction de la position de l'échantillon. La tension est proportionnelle au moment magnétique détecté par les bobines.

alors perturbé et produit une variation de flux magnétique qui induit un courant dans les bobines. Cette variation de courant agit ensuite par induction sur le transformateur de flux et sur le SQUID (11), figure B.2. A la sortie du SQUID, le signal de tension est enregistré comme une fonction de la position de l'échantillon, figure B.3. L'aimantation de l'échantillon, proportionnelle à l'amplitude de la tension de sortie du SQUID, est alors déduite pour chaque valeur du champ appliqué. L'usage est d'exprimer l'aimantation en emu (unité CGS).

Le contrôle de la température, sur toute la gamme (1.9 K - 400 K), est réalisable en plaçant l'échantillon et la canne dans une enceinte VTI (Variable Temperature Insert) qui est isolée thermiquement du circuit de détection (où $T = 4.2$ K) et de l'aimant par l'enceinte sous vide. D'une part, l'échantillon est refroidi par le flux de gaz hélium lequel circule dans l'enceinte (3) grâce à deux tubes capillaires (5)(6) permettant l'écoulement du gaz. Dans l'enceinte de l'échantillon, des systèmes de chauffages et des thermomètres (7) fournissent des températures contrôlées jusqu'à 400 K.

Le SQUID, dans le circuit de détection, est un anneau supraconducteur avec une ou

deux zones normales de faibles épaisseur formant des jonctions Josephson [31]. Cet anneau est un instrument très sensible pour la détection de très faibles variations de flux magnétiques. En effet, la sensibilité de détection du SQUID permet de mesurer des champs magnétiques de l'ordre de $10 \cdot 10^{-10}$ Oe. Le détecteur SQUID étant très sensible à toute fluctuation de champ magnétique, il est nécessaire de l'isoler des variations des champs extérieurs, qu'elles proviennent du champ produit par l'aimant supraconducteur ou du champ ambiant. Cette protection est assurée par un écran supraconducteur en niobium (11), en vert sur la figure B.2, au centre duquel règne un champ magnétique stable.

Préparation des échantillons

Remarques sur la technique de mesure

La méthode la plus commune pour mesurer un échantillon est de l'introduire dans le MPMS à l'aide d'un tube de quelques millimètres de diamètre. Ces tubes doivent résister à toute la gamme de température de mesure. Les dispositifs utilisés sont des tubes de quartz ou des pailles en polypropylène (PP). Ils sont très résistants thermiquement et minimisent le "background" du signal magnétique car leur géométrie cylindrique ne donne aucune variation détectable par les bobines. En effet, lorsqu'on déplace un échantillon long et homogène à travers les bobines, aucun signal n'est produit car il s'étend au-delà des limites du gradientmètre pendant la mesure. Ainsi, l'échantillon ne doit pas dépasser 10 mm (dans la direction du champ) afin d'obtenir un signal dont la susceptibilité reste constante sur toute la longueur de scan¹, et il doit rester sur l'axe des bobines pour éviter des déviations du signal. C'est pourquoi l'échantillon doit être centré dans les bobines pour assurer la détection du moment magnétique de l'échantillon dans sa totalité. Pour centrer l'échantillon, le MPMS balaye pas à pas sur toute la longueur de la paille et enregistre le maximum parmi les points mesurés, figure B.3. Ce dernier est centré lorsqu'il est positionné au centre de la longueur de scan.

Echantillons de nanocristaux de plomb

En fin de synthèse (cf. chap. 2, la solution peut être stockée sous argon dans une boîte-à-gants. La préparation des échantillons de nanocristaux de plomb s'effectue par centrifugation de la solution de nanocristaux à 10000 rpm (rotation per minute). La centrifugation nous permet de redisperser le précipité dans quelques microlitres, en répétant l'opération si nécessaire. Dans un premier temps, nous avons introduit cette préparation dans une

1. On définit une longueur de scan correspondant à la longueur balayée pour un échantillon.

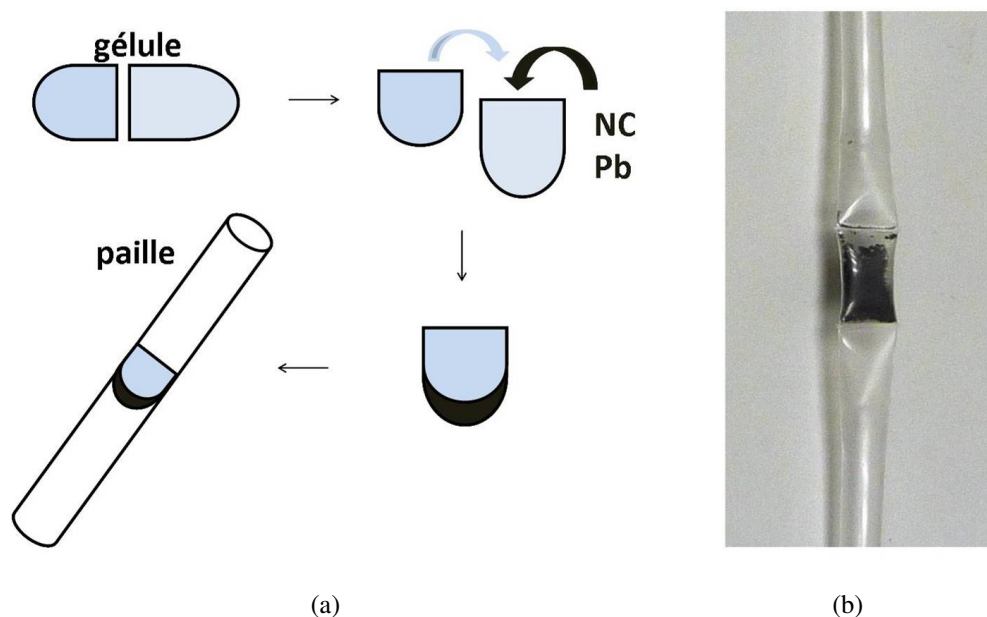


FIGURE B.4 – Préparation des échantillons de nanocristaux de plomb pour des mesures de susceptibilité magnétique par un MPMS. Dans la gélule a) et dans la paille b).

gélule qui était placée au centre de la paille, fig. B.4(a). Finalement, pour s'affranchir du signal magnétique des gélules, nous avons utilisé une deuxième méthode de préparation. Après centrifugation de la solution, on assèche le précipité par évaporation sous vide afin d'obtenir une poudre que l'on installe directement dans la paille en soudant celle-ci, figure B.4(b). Cette préparation nous permet d'obtenir une poudre de nanocristaux d'une centaine de milligrammes environ pour chaque synthèse.

Dans le tableau B.1, nous présentons une série d'échantillons mesurés au MPMS et considérés dans ce manuscrit en indiquant leurs caractéristiques : diamètre des nanocristaux D (TEM) et la masse m de l'échantillon (poudre de nanocristaux).

n°	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8
$D(\text{nm})$	13	16	17	19	23	25	26	30
m (mg)	125	167	80	40	23	140	225	33

TABLE B.1 – Échantillons de nanocristaux de plomb.

Echantillon et susceptibilité du plomb massif

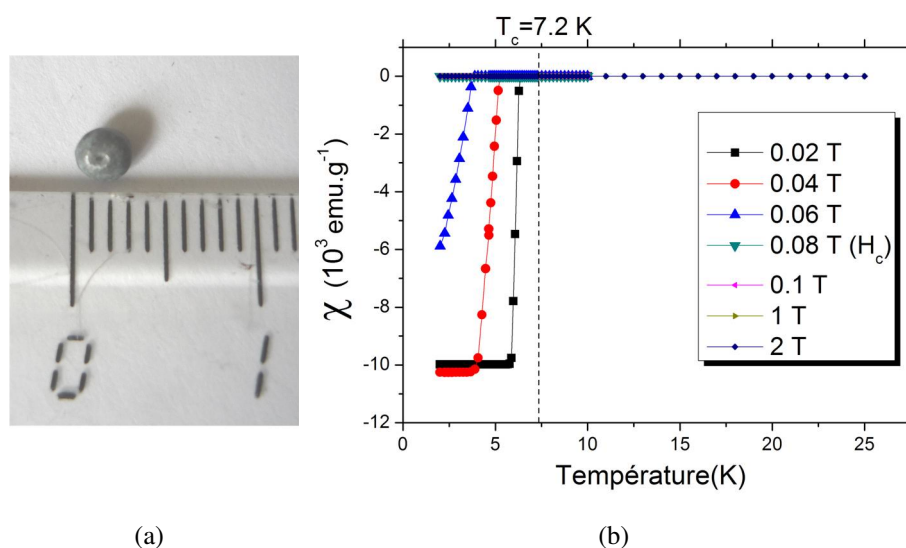


FIGURE B.5 – a) Bille de plomb utilisée pour une mesure de la susceptibilité "bulk" du plomb. b) Susceptibilité magnétique en fonction de la température de la bille pour plusieurs champs magnétiques.

Diagramme de phase du plomb massif

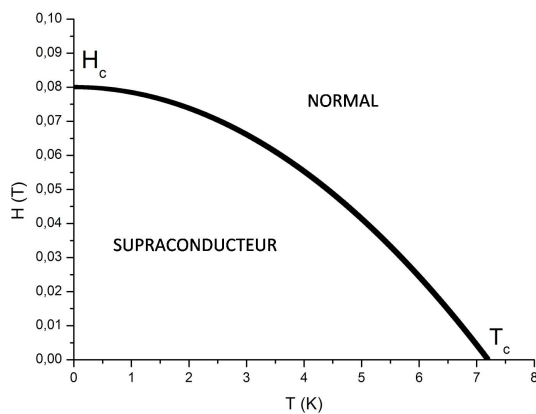


FIGURE B.6 – Diagramme de phase du plomb massif.

Echantillon de nanocristaux de plomb

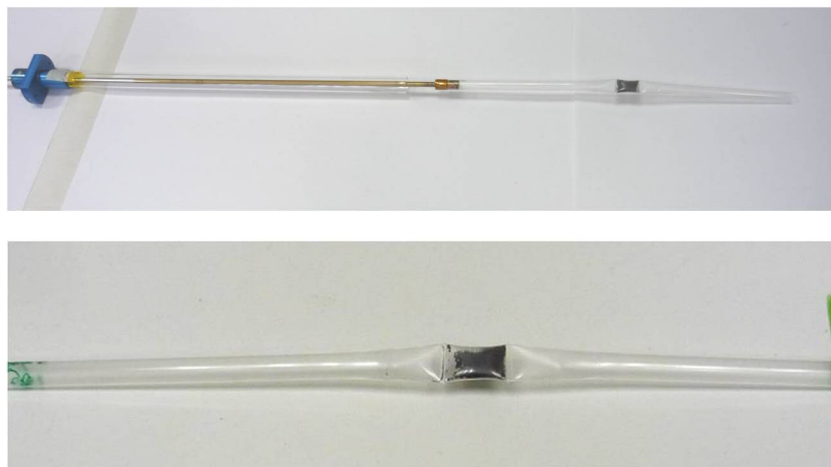


FIGURE B.7 – *Photo d'un échantillon type de nanocristaux de plomb sous forme de poudre dans une paille en plastique et installée sur la canne du MPMS.*

Annexe C

Effet Little-Parks

L'expérience de Little-Parks consiste à réaliser un anneau supraconducteur où la taille de l'anneau est plus faible que la longueur de pénétration du champ magnétique ; d'appliquer un champ magnétique et d'observer que la résistance électrique de l'anneau oscille avec le champ en raison de la quantification du fluxon [88].

Fluxon

London introduisit le concept de fluxon Φ' associé à chaque trou (ou région normale comme un vortex) passant à travers le supraconducteur. La définition est :

$$\Phi' = \Phi + \frac{4\pi}{c} \oint \lambda^2 \mathbf{J}_s \cdot d\mathbf{s} = \Phi + \frac{m^* c}{e^*} \oint \mathbf{v}_s \cdot d\mathbf{s} \quad (\text{C.1})$$

tel que $\Phi = \int \mathbf{h} \cdot d\mathbf{S} = \oint \mathbf{A} \cdot d\mathbf{s}$ soit le flux magnétique total passant à travers le contour. Puisque pour tous les chemins possibles englobant uniquement le matériau supraconducteur (et pas le trou), $\Phi' = 0$ selon (1.21), il s'en suit que Φ' a la même valeur pour tous les contours entourant un trou donné. Ainsi, si on varie le champ magnétique \mathbf{h} , le courant \mathbf{J}_s est modifié, (1.20), de tel sorte que Φ' reste constant. Ces deux lois de conservations impliquent que Φ' possède une unique valeur constante pour tous les contours entourant chaque trou. En appliquant la condition de Bohr-Sommerfeld à l'équation (C.1) :

$$\Phi' = \frac{c}{e^*} \oint \left(m^* \mathbf{v}_s + \frac{e^* \mathbf{A}}{c} \right) \cdot d\mathbf{s} = \frac{c}{e^*} \oint \mathbf{p} \cdot d\mathbf{s} \quad (\text{C.2})$$

$$= n \frac{hc}{e^*} = n\Phi_0 \quad (\text{C.3})$$

on montre que Φ' est quantifié et ne peut prendre que des valeurs entières de $\Phi_0 = \frac{hc}{2e} = 2.07 \cdot 10^{-7} \text{ G.cm}^2 = 2.07 \cdot 10^{-15} \text{ W}$, où $e^* = 2e$. Cette valeur a été trouvée expérimentalement en mesurant le flux dans un cylindre creux suffisamment fin pour que le flux total

et le fluxon soient indiscernables, puisque $v_s \rightarrow 0$ dans (C.1) dès que l'épaisseur de peau est dépassé.

Dans la théorie de GL, ceci est basé sur l'existence d'une unique valeur complexe du paramètre d'ordre supraconducteur ψ . Ce qui requière que la phase doit changer par des multiples de 2π en parcourant entièrement un circuit :

$$\oint \nabla \varphi \cdot ds = 2\pi n \quad (\text{C.4})$$

Expérience Little-Parks

Soit le rayon R d'un cylindre creux d'épaisseur très fine et H le champ magnétique appliqué. En utilisant l'équation (C.1) avec $\Phi = \pi R^2 H$ et $\Phi' = n\Phi_0$, le courant superfluide est fixé par :

$$v_s = \frac{\hbar}{m^* R} \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right) \quad (\text{C.5})$$

où n est un entier. v_s sera donc une fonction périodique en Φ/Φ_0 , figure C.1. Puisque la vitesse v_s est déterminée, on peut l'appliquer à l'équation (4.34) de [31] :

$$|\psi|^2 = \psi_\infty^2 \left(1 - \frac{m^* v_s^2}{2|\alpha|} \right) = \psi_\infty^2 \left[1 - \left(\frac{\xi m^* v_s}{\hbar} \right)^2 \right] \quad (\text{C.6})$$

correspondant à la valeur d'équilibre du paramètre d'ordre. En particulier, la transition se produit lorsque $|\psi|^2 = 0$, c'est-à-dire lorsque :

$$\frac{1}{\xi^2} = \frac{m^* v_s}{\hbar} = \frac{1}{R^2} \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2 \quad (\text{C.7})$$

En utilisant les relations de la longueur de cohérence $\xi(T)$ près de T_c (cas propre et sale), [31], pour apporter les constantes de proportionnalités entre ξ^{-2} et ϵ , on trouve que la variation de T_c est donné par :

$$\frac{\Delta T_c(H)}{T_c} = \begin{cases} 0.55 \frac{\xi_0^2}{R^2} \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2 & \text{propre} \\ 0.73 \frac{\xi_0 l}{R^2} \left(n - \frac{\Phi}{\Phi_0} \right)^2 & \text{sale} \end{cases} \quad (\text{C.8})$$

Le maximum de (C.8) se produit lorsque $n - \Phi/\Phi_0 = 1/2$. A ce point, $\Delta T_c(H)/T_c$ atteint respectivement $0.14 \xi_0^2/R^2$ et $0.18 \xi_0 l/R^2$ pour les cas propre et sale.

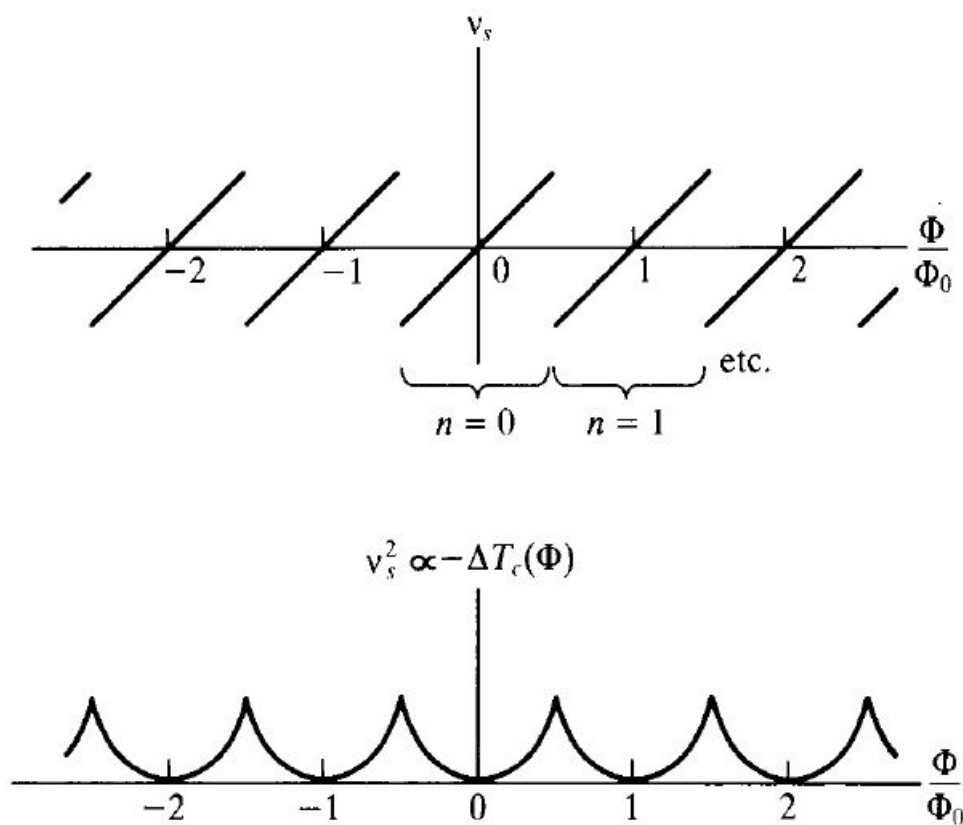


FIGURE C.1 – Résultat de l'expérience Little-Parks : variation de la vitesse v_s et de la température ΔT_c en fonction du flux Φ/Φ_0 à travers le cylindre. L'annulation de la température de transition T_c et donc de l'augmentation de la résistance est proportionnelle à la vitesse au carré v_s^2 qui est donc une fonction périodique avec le flux.

Annexe D

Ré-entrance de la susceptibilité de spin

Bien que dans la limite de taille $\delta \gg \Delta$, les quantités thermodynamiques peuvent révéler l'existence de corrélations de paires, une expérience présentée par Volokitin et al, [52], montre les effets de parité sur la susceptibilité de spin χ_{spin} sur un ensemble de nanoparticules métalliques (Pd). Comment cet effet affecte-t-il les corrélations de paires dans le cas de nanoparticules supraconductrices ? Un modèle théorique a été apporté par Di Lorenzo et al [53] pour répondre à cette question.

La susceptibilité de spin pour une nanoparticule isolée est définie par :

$$\chi_p(T) = - \left. \frac{\partial^2 \mathcal{F}_p(T, H)}{\partial H^2} \right|_{H=0} \quad (\text{D.1})$$

où $\mathcal{F}_p = -k_B T \ln Z_p$ est l'énergie libre de la nanoparticule avec une parité p et Z_p est la fonction de partition canonique. La figure D.1 présente les courbes de $\chi_p(T)$ pour plusieurs modèles de calculs. Dans la limite de l'état massif, $\delta \ll \Delta$, la susceptibilité χ_p tend bien vers sa valeur maximale de Pauli $\chi_P = 2\mu_B^2/\delta$ dès que la température T est réduite en dessous de la température critique. Comme les électrons tendent à se lier en paires de Cooper qui sont des états singulets de spin, ils ne contribuent donc pas à la susceptibilité de spin. Cependant, la susceptibilité devient dépendante de la parité du nombre d'électrons quand la température T diminue en dessous d'une température T_{cr} définie commence la ré-entrance de la susceptibilité de spin.

Dans le cas pair, χ_e décroît exponentiellement à zéro pour des températures suffisamment petites, $T \ll \max(\Delta, \delta)$, dans les deux limites de tailles : $\Delta \gg \delta$ (tous les électrons sont appariés en paires de Cooper) et $\Delta \ll \delta$ (absence de paires de Cooper mais tous les niveaux sont doublement occupés). Dans le cas impair, χ_o montre un comportement de ré-entrance qui augmente selon μ_B^2/T à basse température, à cause de la contribution de Curie provenant de l'électron non-apparié. Par conséquent, χ_o possède un minimum T_{cr} qui peut être une preuve de l'existence de corrélations de paires, puisque ce minimum

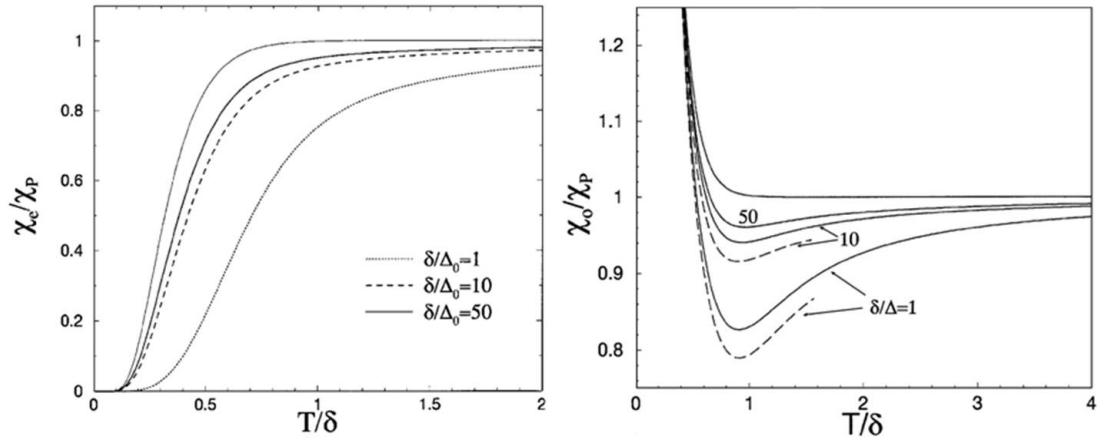


FIGURE D.1 – Susceptibilité de spin paire χ_e et impaire χ_o normalisée par la valeur haute température χ_P en fonction de la température dans la limite de confinement $\delta \gg \Delta$. On distingue la ré-entrance de χ_o lorsque $T < \delta$. Extrait de [53].

est absent pour les nanoparticules impaires non supraconductrices [13, 52]. Un résultat remarquable des calculs de Di Lorenzo et al est la survie de la ré-entrance de la susceptibilité impaire χ_o près du "crossover" $\delta \gtrsim \Delta$. Ainsi les corrélations de paires survivent sous la forme de fluctuations [44, 97] et possèdent suffisamment d'énergies pour réduire la susceptibilité $\chi_o(T)$ par rapport à la valeur de Pauli χ_P de façon significative (de plusieurs pourcents même pour $\delta/\Delta \simeq 50$) avant que la contribution de Curie n'apparaisse à basse température.

Annexe E

Films de Langmuir

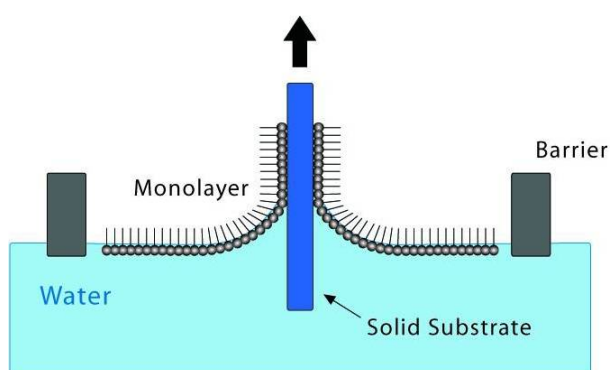


FIGURE E.1 – Représentation d'un dépôt d'une monocouche de surfactants sur un substrat solide selon la technique de Langmuir-Blodgett.

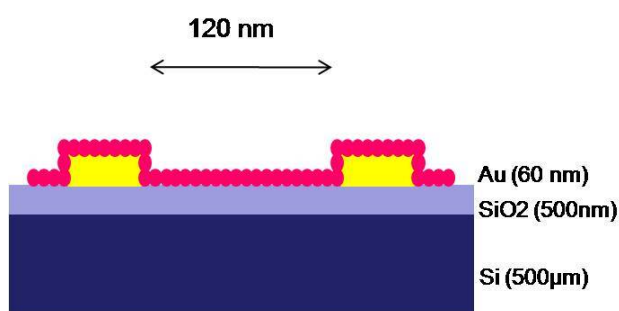


FIGURE E.2 – Représentation du substrat utilisé SI/SiO₂ pour le dépôt des films auto-organisés par la méthode de Langmuir avec une monocouche de nanocristaux d'or.

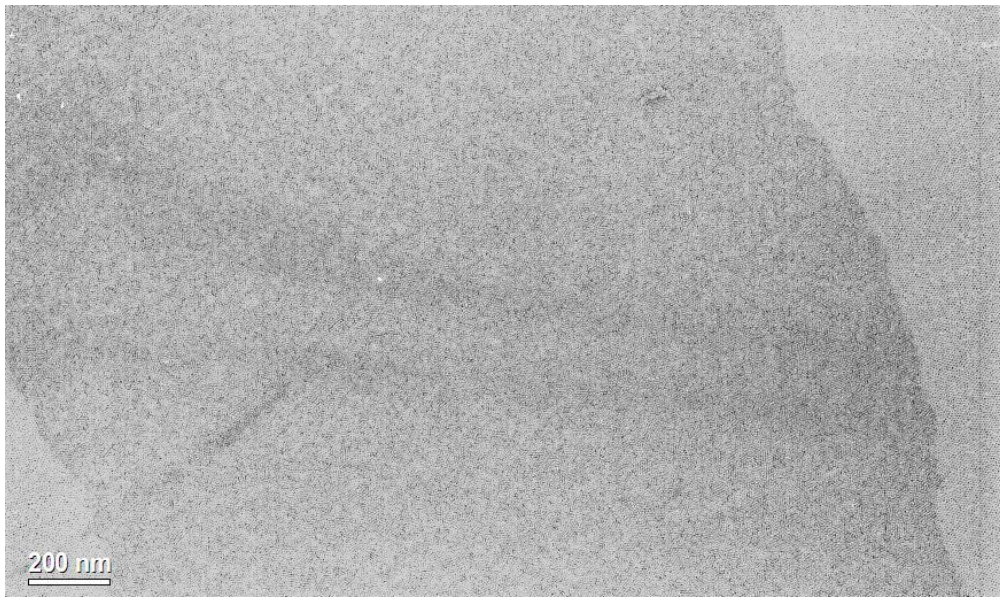


FIGURE E.3 – *Image TEM d'un film de Langmuir de nanocristaux d'or sur une étendue de l'ordre de 2 μm .*

Annexe F

Echantillons de nanocristaux d'or pour les mesures à basse température

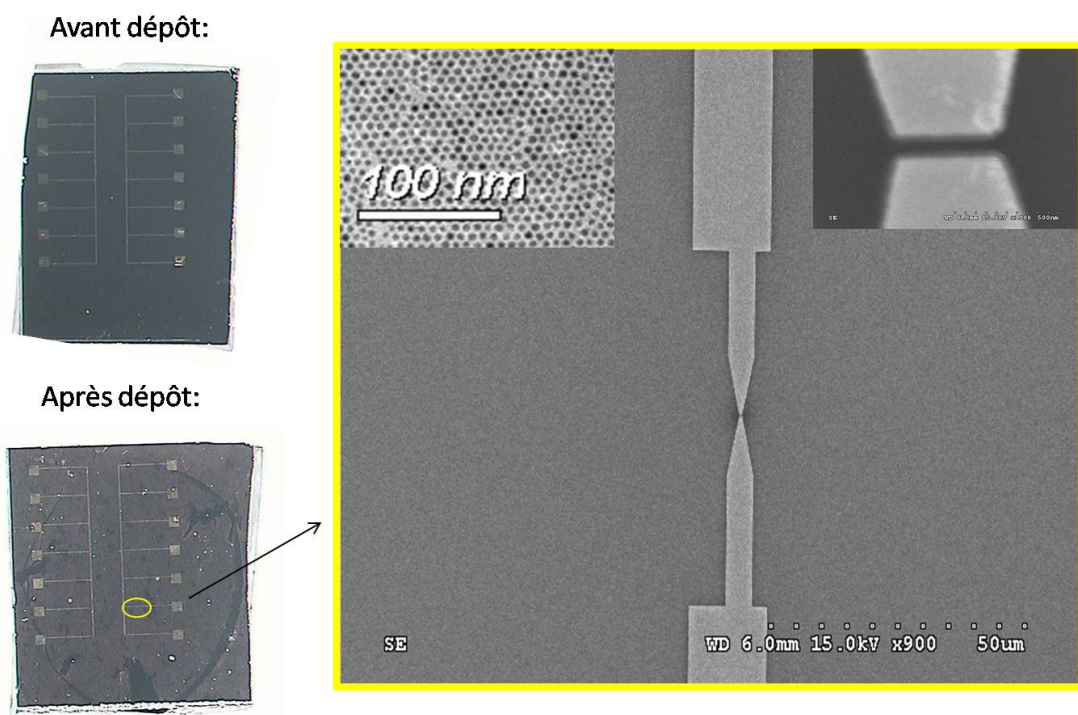


FIGURE F.1 – Gauche : Photographie du substrat (en haut) avant déposition du film de Langmuir et après dépôt du film (en bas). Droite : Image MEB des substrats avec un agrandissement sur les jonctions d'environ 100 nm.

Dispositif de couplage de nanocristaux par pression

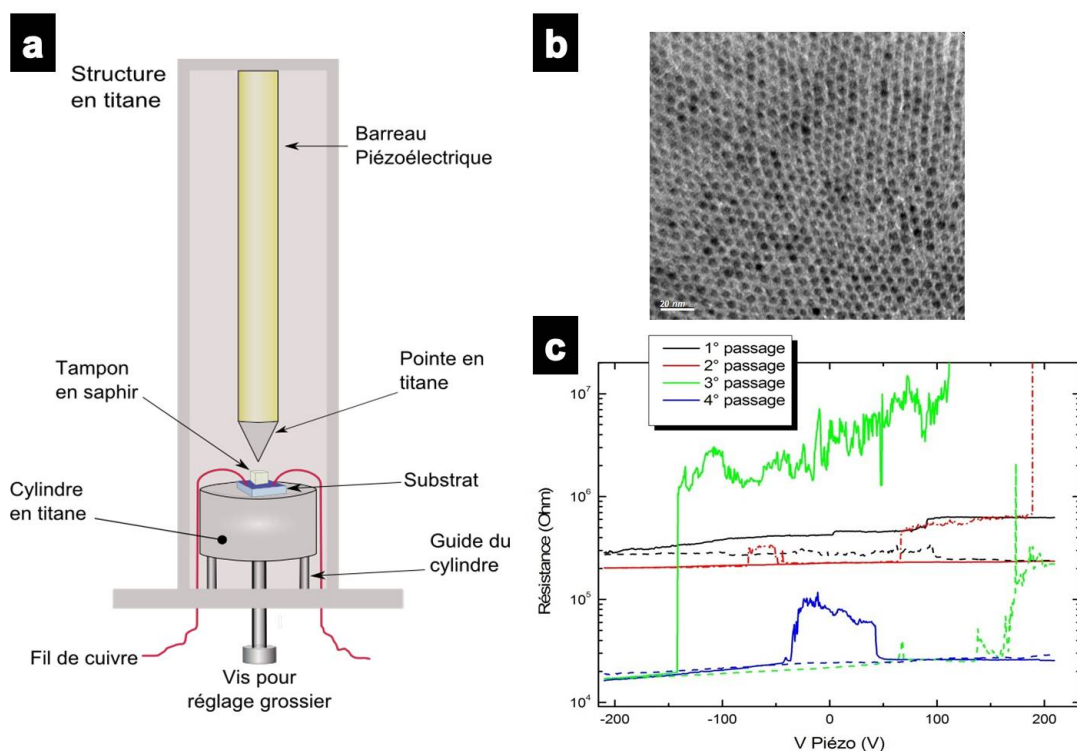


FIGURE F.2 – a) Dispositif de pression. b) Image TEM de nanoparticules d'or pressé directement sur une grille TEM en nitrure de silicium. c) Résistance en fonction de la tension de polarisation du film de nanocristaux sur un échantillon d'or avec des électrodes de 30 nm d'épaisseur et 5 couches de nanocristaux. Les lignes correspondent aux rampes de tension descendantes, et les pointillés aux rampes ascendantes (Au-dessus de 20 MΩ, la résistance n'est plus mesurable avec l'ohmètre Keithley utilisé lors de ces mesures). Une tension négative sur le tube piézoélectrique correspond à une augmentation de la pression sur le film de nanocristaux.

Bibliographie

- [1] F. Steglich, J. Aarts, C. D. Bredl, W. Lieke, D. Meschede, W. Franz, and H. Schäfer, *Superconductivity in the presence of strong Pauli paramagnetism : CeCu₂Si₂*, Physical Review Letter **43** (1979), no. 25, 1892–1896.
- [2] J.G. Bednorz and K.A. Müller, *Possible high T_c superconductivity in the BaLaCuO system*, Z. Phys. B **64** (1986), 189.
- [3] D. Jerome, M. Ribault, and K Bechgaard, *Organic Superconductors*, New Scientist **87** (1980), 104.
- [4] D. B. Haviland, Y. Liu, and A. M. Goldman, *Onset of superconductivity in the two-dimensional limit*, Phys. Rev. Lett. **62** (1989), no. 18, 2180–2183.
- [5] H. M. Jaeger, D. B. Haviland, B. G. Orr, and A. M. Goldman, *Onset of superconductivity in ultrathin granular metal films*, Phys. Rev. B **40** (1989), no. 1, 182–196.
- [6] S. Sachdev, *Quantum Phase Transitions*, Cambridge University Press, 2001.
- [7] C. N. R. Rao, A. Müller, and A. K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials : Synthesis, Properties and Applications, 2 Volumes*, Wiley-VCH, 2004.
- [8] Jan von Delft and D. C. Ralph, *Spectroscopy of discrete energy levels in ultrasmall metallic grains*, Physics Reports **345** (2001), no. 2–3, 61–173.
- [9] R Kubo, A Kawabata, and S Kobayashi, *Electronic Properties of Small Particles*, Annual Review of Materials Science **14** (1984), no. 1, 49–66.
- [10] M. L. Mehta, *Random matrices and the statistical theory of energy levels*, Academic Press, New York, 1967.
- [11] W. P. Halperin, *Quantum size effects in metal particles*, Rev. Mod. Phys. **58** (1986), no. 3, 533–606.
- [12] R. Kubo, *Electronic Properties of Metallic Fine Particles. I.*, Journal of the Physical Society of Japan **17** (1962), no. 6, 975–986.
- [13] R. Denton, B. Mühlischlegel, and D. J. Scalapino, *Thermodynamic Properties of Electrons in Small Metal Particles*, Phys. Rev. B **7** (1973), no. 8, 3589–3607.
- [14] L.P. Gorkov and G.M. Eliashberg, *Minute metallic particles in an electromagnetic field*, Zh. Eksp. i Teor. Fiz. **48** (1965), 1407. [Sov. Phys. JETP 21, 940 (1965)].
- [15] E. P. Wigner, *On the statistical distribution of the widths and spacings of nuclear resonance levels*, Proc. Camb. Phil. Soc. **47** (1951), 790.
- [16] F. J. Dyson, *The Threefold Way. Algebraic Structure of Symmetry Groups and Ensembles in Quantum Mechanics*, Journal of Mathematical Physics **3** (1962), no. 6, 1199–1215.
- [17] Wikipédia, 2009. http://fr.wikipedia.org/wiki/Nombre_hypercomplexe.
- [18] Culturemath, consulté en 2009. <http://www.dma.ens.fr/culturemath/maths/pdf/logique/quaternions.pdf>.

- [19] T. Guhr, A. Müller-Groeling, and H. A. Weidenmüller, *Random-matrix theories in quantum physics : common concepts*, Physics Reports **299** (1998), no. 4-6, 189–425.
- [20] Gilles Montambaux Éric Akkermans, *Physique mésoscopique des électrons et des photons*, EDP Sciences Editions, 2004.
- [21] R. Shankar, *Colloquium : Chaotic quantum dots with strongly correlated electrons*, Rev. Mod. Phys. **80** (2008), no. 2, 379–394.
- [22] *Cours de l'ENSPG*, 2004. http://adkg.free.fr/downloads/klausuren/ENSPG/2A/Physiquedusolide/ENSPG_2A_Physique_du_solide_COURS_2004.pdf.
- [23] C. Kittel, *Physique de l'état solide. 8^e édition*, Dunod, 2007.
- [24] B. Diu, D. Lederer, and B. Roulet, *Éléments de Physique statistique*, Hermann, 2007.
- [25] H. Kamerlingh Onnes, *The Superconductivity of Mercury*, Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden **119b-120b-122b-124c** (1911).
- [26] L Ginzburg and D Landau, *On the theory of superconductivity*, Zh. Eksp. Teor. Fiz. **20** (1950), 1064.
- [27] W. Meissner and R. Ochsenfeld, *Ein neuer Effekt bei Eintritt der Supraleitfähigkeit*, Die Naturwissenschaften **21** (1933), 787.
- [28] A. A. Abrikosov, *On the Magnetic Properties of Superconductors of the Second Group*, Zh. Eksp. i Teor. Fiz. **32** (1957), 1442. [Sov. Phys. JETP **5**, 1174 (1957)].
- [29] F. London and H. London, *The Electromagnetic Equations of the Supraconductor*, Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences **149** (1935), no. 866, 71–88.
- [30] J. Clerk Maxwell, *A Dynamical Theory of the Electromagnetic Field*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **155** (1865), 459–512.
- [31] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity. 2^d edition*, McGraw-Hill, Inc., 1996.
- [32] L. D. Landau and E. M. Lifshitz, *Statistical physics*, Butterworth-Heinemann, 1980.
- [33] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer, *Theory of Superconductivity*, Phys. Rev. **108** (1957), 1175–1204.
- [34] L. N. Cooper, *Bound Electron Pairs in a Degenerate Fermi Gas*, Phys. Rev. **104** (1956), no. 4, 1189–1190.
- [35] H. Alloul, *Physique des électrons dans les solides. Tome I*, Les Editions de l'Ecole Polytechnique, 2007.
- [36] G. Mie, *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen*, Ann. Phys. Leipzig **25** (1908), 377–445.
- [37] H. Fröhlich, *Die spezifische wärme der elektronen kleiner metallteilchen bei tiefen temperaturen*, Physica **4** (1937), no. 5, 406–412.
- [38] C Taupin, *Résonances magnétiques de petites particules de lithium*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **28** (1967), no. 1, 41–47.
- [39] S. Kobayashi, T. Takahashi, and W. Sasaki, *Fine Particle Size Effect of Metallic Al*, Journal of the Physical Society of Japan **31** (1971), no. 5, 1442–1445.
- [40] P. Yee and W. D. Knight, *Quantum size effect in copper : NMR in small particles*, Phys. Rev. B **11** (1975), no. 9, 3261–3267.
- [41] T. Uchihashi, R. Yagi, and S. Kobayashi, *Spectroscopy of a Single Superconducting Fine Particle Using a Scanning Tunneling Microscope*, Journal of the Physical Society of Japan **64** (1995), no. 4, 1059–1062.

- [42] S. Bose, P. Raychaudhuri, R. Banerjee, P. Vasa, and P. Ayyub, *Mechanism of the Size Dependence of the Superconducting Transition of Nanostructured Nb*, Phys. Rev. Lett. **95** (2005), no. 14, 147003.
- [43] C. Brun, I-P. Hong, F. Patthey, I. Yu. Sklyadneva, R. Heid, P. M. Echenique, K. P. Bohnen, E. V. Chulkov, and W-D Schneider, *Reduction of the Superconducting Gap of Ultrathin Pb Islands Grown on Si(111)*, Physical Review Letters **102** (2009), no. 20, 207002.
- [44] C. T. Black, D. C. Ralph, and M. Tinkham, *Spectroscopy of the Superconducting Gap in Individual Nanometer-Scale Aluminum Particles*, Phys. Rev. Lett. **76** (1996), no. 4, 688–691.
- [45] K. Kimura and S. Bandow, *Quantum size effect observed in ultrafine magnesium particles*, Phys. Rev. B **37** (1988), no. 9, 4473–4481.
- [46] D. V. Averin and A. N. Korotkov, *Correlated single-electron tunneling via mesoscopic metal particles : Effects of the energy quantization*, Journal of Low Temperature Physics **80** (1990), no. 3, 173–185.
- [47] P.W. Anderson, *Theory of dirty superconductors*, Journal of Physics and Chemistry of Solids **11** (1959), no. 1-2, 26–30.
- [48] D. C. Ralph, C. T. Black, and M. Tinkham, *Gate-Voltage Studies of Discrete Electronic States in Aluminum Nanoparticles*, Phys. Rev. Lett. **78** (1997), no. 21, 4087–4090.
- [49] J. Dukelsky, S. Pittel, and G. Sierra, *Colloquium : Exactly solvable Richardson-Gaudin models for many-body quantum systems*, Rev. Mod. Phys. **76** (2004), no. 3, 643–662.
- [50] A Kawabata, *Superconductivity of small metallic particles*, Surface Science **106** (1981), no. 1-3, 358–364.
- [51] F. Braun and J. von Delft, *Superconductivity in ultrasmall metallic grains*, Phys. Rev. B **59** (1999), no. 14, 9527–9544.
- [52] Y. Volokitin, J. Sinzig, L. J. de Jongh, G. Schmid, M. N. Vargaftik, and I. I. Moiseevi, *Quantum-size effects in the thermodynamic properties of metallic nanoparticles*, Nature **384** (1996), no. 6610, 621–623.
- [53] A. Di Lorenzo, R. Fazio, F. W. J. Hekking, G. Falci, A. Mastellone, and G. Giaquinta, *Re-Entrant Spin Susceptibility of a Superconducting Grain*, Phys. Rev. Lett. **84** (2000), no. 3, 550–553.
- [54] X. M. Lin, C. M. Sorensen, and K. J. Klabunde, *Ligand-Induced Gold Nanocrystal Superlattice Formation in Colloidal Solution*, Chemistry of Materials **11** (1999), no. 2, 198–202.
- [55] I. Resa, H. Moreira, B. Bresson, B. Mahler, B. Dubertret, and H. Aubin, *Synthesis of Monodisperse Superconducting Lead Nanocrystals*, The Journal of Physical Chemistry C **113** (2009), no. 17, 7120–7122.
- [56] C. B. Murray, D. J. Norris, and M. G. Bawendi, *Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = sulfur, selenium, tellurium) semiconductor nanocrystallites*, Journal of the American Chemical Society **115** (1993), no. 19, 8706–8715.
- [57] C. N. R. Rao, A. Müller, and A. K. Cheetham, *Nanomaterials Chemistry*, Wiley-VCH, 2007.
- [58] A. Gerschel, *Liaisons intermoléculaires*, InterEditions, CNRS Editions, 1995.
- [59] M-P. Pileni, *The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals*, Nature Materials **2** (2003), no. 3, 145–150.
- [60] A. Roucoux, J. Schulz, and H. Patin, *Reduced Transition Metal Colloids : A Novel Family of Reusable Catalysts ?*, Chemical Reviews **102** (2002), no. 10, 3757–3778.

- [61] B. Derjaguin and L. Landau, *Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes*, Acta Physico chemica URSS **14** (1941), 633.
- [62] E. J. W. Verwey and J. Th. G. Overbeek, *Theory of the stability of lyophobic colloids*, Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [63] V. K. LaMer and R. H. Dinegar, *Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols*, Journal of the American Chemical Society **72** (1950), no. 11, 4847–4854.
- [64] J. Park, J. Joo, S. G. Kwon, Y. Jang, and T. Hyeon, *Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals*, Angewandte Chemie International Edition **46** (2007), no. 25, 4630–4660.
- [65] J. Park, K. An, Y. Hwang, J-G. Park, H-J. Noh, J-Y. Kim, J-H. Park, N-M. Hwang, and T. Hyeon, *Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals*, Nature Materials **3** (2004), no. 12, 891–895.
- [66] G. Schmid, *Nanoparticles : from theory to applications*, Wiley-VCH, 2004.
- [67] M. Brust, M. Walker, D. Bethell, D. J. Schiffrin, and R. Whyman, *Synthesis of thiol-derivatised gold nanoparticles in a two-phase Liquid-Liquid system*, Journal of the Chemical Society, Chemical Communications **7** (1994), 801–802.
- [68] J. Stangl, V. Holý, and G. Bauer, *Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures*, Rev. Mod. Phys. **76** (2004), no. 3, 725–783.
- [69] C. Teichert, *Self-organization of nanostructures in semiconductor heteroepitaxy*, Physics Reports **365** (2002), no. 5-6, 335–432.
- [70] A. Karmous, I. Berbezier, A. Ronda, R. Hull, and J. Graham, *Ordering of Ge nanocrystals using FIB nanolithography*, Surface Science **601** (2007), no. 13, 2769–2773.
- [71] M. Lahmani, C. Dupas, and P. Houdy, *Les nanosciences. Nanotechnologies et nanophysique*, Belin, 2004.
- [72] M. Lahmani, C. Dupas, P. Houdy, and C. Brechignac, *Les nanosciences T2. Nanomatériaux et nanochimie*, Belin, 2006.
- [73] M. Lahmani, P. Boisseau, and P. Houdy, *Les nanosciences T3. Nanobiotechnologies et nanobiologie*, Belin, 2007.
- [74] M-C. Daniel and D. Astruc, *Gold Nanoparticles : Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology*, Chemical Reviews **104** (2004), no. 1, 293–346.
- [75] S. A. Maier and H. A. Atwater, *Plasmonics : Localization and guiding of electromagnetic energy in metal/dielectric structures*, Journal of Applied Physics **98** (2005), no. 1, 011101.
- [76] M. Faraday, *The Bakerian Lecture : Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London **147** (1857), 145–181.
- [77] J. Turkevich, P. C. Stevenson, and J. Hillier, *A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold*, Discussions of the Faraday Society **11** (1951), 55–75.
- [78] B. L. V. Prasad, Savka I. Stoeva, Christopher M. Sorensen, and Kenneth J. Klabunde, *Digestive-ripening agents for gold nanoparticles : Alternatives to thiols*, Chemistry of Materials **15** (2003), no. 4, 935–942.
- [79] X. M. Lin, C. M. Sorensen, and K. J. Klabunde, *Digestive ripening, nanophase segregation and superlattice formation in gold nanocrystal colloids*, Journal of Nanoparticle Research **2** (2000), no. 2, 157–164.

- [80] B. L. V. Prasad, S. I. Stoeva, C. M. Sorensen, and K. J. Klabunde, *Digestive Ripening of Thiolated Gold Nanoparticles : The Effect of Alkyl Chain Length*, *Langmuir* **18** (2002), no. 20, 7515–7520.
- [81] T. P. Bigioni, X-M Lin, T. T. Nguyen, E. I. Corwin, T. A. Witten, and H. M. Jaeger, *Kinetically driven self assembly of highly ordered nanoparticle monolayers*, *Nature Materials* **5** (2006), 265–270.
- [82] Scott Prahl, *Mie Scattering Calculator*, 2007. http://omlc.orgi.edu/calc/mie_calc.html.
- [83] L. B. Scaffardi, N. Pellegrini, O. de Sanctis, and J. O. Tocho, *Sizing gold nanoparticles by optical extinction spectroscopy*, *Nanotechnology* **16** (2005), no. 1, 158.
- [84] I. S. Weitz, J. L. Sample, R. Ries, E. M. Spain, and J. R. Heath, *Josephson Coupled Quantum Dot Artificial Solids*, *Journal of Physical Chemistry B* **104** (2000), no. 18, 4288–4291.
- [85] H.D. Burrows, M. da Graça Miguel, R.P.C. Pereira, N.M.B. Proença, S.M.C. Cardoso, C.F.G.C. Geraldes, M.H. Gil, and W. Brown, *Solution behaviour of lead(II) carboxylates in organic solvents*, *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **250** (2004), no. 1-3, 459–465.
- [86] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid state physics*, Fort Worth, Saunders College Publishing, 1976.
- [87] P. G. de Gennes, *Superconductivity of metals and alloys*, New York, W. A. Benjamin, 1966.
- [88] W. A. Little and R. D. Parks, *Observation of Quantum Periodicity in the Transition Temperature of a Superconducting Cylinder*, *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962), 9.
- [89] Y. Liu, Yu. Zadorozhny, M. M. Rosario, B. Y. Rock, P. T. Carrigan, and H. Wang, *Destruction of the Global Phase Coherence in Ultrathin, Doubly Connected Superconducting Cylinders*, *Science* **294** (2001), 2332–2334.
- [90] V. V. Moshchalkov, L. Gielen, C. Strunk, R. Jonckheere, X. Qiu, C. Van Haesendonck, and Y. Bruynseraede, *Effect of sample topology on the critical fields of mesoscopic superconductors*, *Nature* **373** (1995), 319–322.
- [91] P. G. de Gennes and M. Tinkham, *Magnetic behavior of very small superconducting particles*, *Physics* **1** (1964), 107.
- [92] S. Strässler and P. Wyder, *Effect of the Mean Free Path on the Magnetic Behavior of Small Superconducting Particles*, *Phys. Rev.* **158** (1967), no. 2, 319–325.
- [93] F. London, *Superfluids vol. 1*, Wiley, 1950.
- [94] B. Mühlischlegel, D. J. Scalapino, and R. Denton, *Thermodynamic Properties of Small Superconducting Particles*, *Phys. Rev. B* **6** (1972), no. 5, 1767–1777.
- [95] A. Larkin and A. Varlamov, *Theory of Fluctuations in Superconductors*, Oxford University Press, 2005.
- [96] A. Varlamov, *private communication*, 2009.
- [97] W. J. Skocpol and M. Tinkham, *Fluctuations near superconducting phase transitions*, *Reports on Progress in Physics* **38** (1975), no. 9, 1049–1097.
- [98] V. J. Emery and S. A. Kivelson, *Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density*, *Nature* **374** (1995), no. 6521, 434–437.
- [99] Cleuziou J.-P., Wernsdorfer W., Bouchiat V., Ondarcuhu T., and Monthieux M., *Carbon nanotube superconducting quantum interference device*, *Nat Nano* **1** (2006), no. 1, 53–59.
- [100] B Lassagne, Y Tarakanov, J Kinaret, D Garcia-Sanchez, and A Bachtold I, *Coupling mechanics to charge transport in carbon nanotube mechanical resonators*, *Science* **325** (2009), no. 5944, 1107–1110.

- [101] G. A. Steele, A. K. Hüttel, B. Witkamp, M. Poot, H. B. Meerwaldt, L. P. Kouwenhoven, and H. S. J. van der Zant, *Strong coupling between single-electron tunneling and nanomechanical motion*, *Science* **325** (2009), no. 5944, 1103–1107.
- [102] J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, and G. M. Whitesides, *Self-Assembled Monolayers of Thiolates on Metals as a Form of Nanotechnology*, *Chemical Reviews* **105** (2005), no. 4, 1103–1170.
- [103] S. Krämer, R. R. Fuieler, and C. B. Gorman, *Scanning Probe Lithography Using Self-Assembled Monolayers*, *Chemical Reviews* **103** (2003), no. 11, 4367–4418.
- [104] L. Motte, F. Billoudet, and M. P. Pileni, *Self-Assembled Monolayer of Nanosized Particles Differing by Their Sizes*, *The Journal of Physical Chemistry* **99** (1995), 16425–16429.
- [105] C. B. Murray, C. R. Kagan, and M. G. Bawendi, *Self-Organization of CdSe Nanocrystallites into Three-Dimensional Quantum Dot Superlattices*, *Science* **270** (1995), 1335–1338.
- [106] C. B. Murray, S. Sun, W. Gaschler, H. Doyle, T. A. Betley, and C. R. Kagan, *Colloidal synthesis of nanocrystals and nanocrystal superlattices*, *IBM Journal of Research and Development* **45** (2001), 43.
- [107] J. S. Yin and Z. L. Wang, *Ordered Self-Assembling of Tetrahedral Oxide Nanocrystals*, *Phys. Rev. Lett.* **79** (1997), no. 13, 2570–2573.
- [108] X. M. Lin, H. M. Jaeger, C. M. Sorensen, and K. J. Klabunde, *Formation of long-range-ordered nanocrystal superlattices on silicon nitride substrates*, *The Journal of Physical Chemistry B* **105** (2001), no. 17, 3353–3357.
- [109] C. Stowell and B. A. Korgel, *Self-Assembled Honeycomb Networks of Gold Nanocrystals*, *Nano Letters* **1** (2001), no. 11, 595–600.
- [110] A. Pockels, *On the Relative Contamination of the Water-Surface by Equal Quantities of Different Substances*, *Nature* **46** (1892), 418–419.
- [111] ———, *Surface Tension*, *Nature* **43** (1891), 437–439.
- [112] I. Langmuir, *The constitution and fundamental properties of solids and liquids.*, *Journal of the American Chemical Society* **39** (1917), 1848–1906.
- [113] K. B. Blodgett, *Films Built by Depositing Successive Monomolecular Layers on a Solid Surface*, *Journal of the American Chemical Society* **57** (1935), 1007–1022.
- [114] KSV, *Manuel du dispositif de Langmuir*, 2001. <http://www.ksvltd.com/content/index/applicationnotes>.
- [115] P. Papon, J. Leblond, and P. H. E. Meijer, *Physique des transitions de phases : concepts et applications*, Dunod, 2002.
- [116] J. W. M. Bush, *Surface tension*, 2004. <http://web.mit.edu/1.63/www/Lec-notes/Surfacetension/Lecture1.pdf>.
- [117] B. O. Dabbousi, C. B. Murray, M. F. Rubner, and M. G. Bawendi, *Langmuir-Blodgett Manipulation of Size-Selected CdSe Nanocrystallites*, *Chemistry of Materials* **6** (1994), 216–219.
- [118] N. F. Mott, *The Basis of the Electron Theory of Metals, with Special Reference to the Transition Metals*, *Proceedings of the Physical Society. Section A* **62** (1949), no. 7, 416–422.
- [119] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, *Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions*, *Rev. Mod. Phys.* **68** (1996), no. 1, 13.
- [120] M. Imada, A. Fujimori, and Y. Tokura, *Metal-insulator transitions*, *Rev. Mod. Phys.* **70** (1998), no. 4, 1039–1263.

- [121] P. W. Anderson, *Absence of Diffusion in Certain Random Lattices*, Phys. Rev. **109** (1958), no. 5, 1492–1505.
- [122] H. M. Jaeger, D. B. Haviland, A. M. Goldman, and B. G. Orr, *Threshold for superconductivity in ultrathin amorphous gallium films*, Phys. Rev. B **34** (1986), no. 7, 4920–4923.
- [123] A. M. Goldman and N. Marković, *Superconductor-Insulator Transitions in the Two-Dimensional Limit*, Physics Today **51** (1998), no. 11, 39–44.
- [124] C. T. Black, C. B. Murray, R. L. Sandstrom, and S. Sun, *Spin-Dependent Tunneling in Self-Assembled Cobalt-Nanocrystal Superlattices*, Science **290** (2000), 1131.
- [125] D. Yu, C. Wang, and P. Guyot-Sionnest, *n-Type Conducting CdSe Nanocrystal Solids*, Science **300** (2003), no. 5623, 1277–1280.
- [126] D. Yu, C. Wang, B. L. Wehrenberg, and P. Guyot-Sionnest, *Variable Range Hopping Conduction in Semiconductor Nanocrystal Solids*, Phys. Rev. Lett. **92** (2004), no. 21, 216802.
- [127] C. P. Collier, R. J. Saykally, J. J. Shiang, S. E. Henrichs, and J. R. Heath, *Reversible Tuning of Silver Quantum Dot Monolayers Through the Metal-Insulator Transition*, Science **277** (1997), no. 5334, 1978–1981.
- [128] G. Medeiros-Ribeiro, D. A. A. Ohlberg, R. Stanley Williams, and J. R. Heath, *Rehybridization of electronic structure in compressed two-dimensional quantum dot superlattices*, Phys. Rev. B **59** (1999), no. 3, 1633–1636.
- [129] A. Zabet-Khosousi, P.-E. Trudeau, Y. Suganuma, A.-A. Dhirani, and B. Statt, *Metal to Insulator Transition in Films of Molecularly Linked Gold Nanoparticles*, Physical Review Letters **96** (2006), no. 15, 156403.
- [130] J. L. Dunford, A.-A. Dhirani, and B. W. Statt, *Magnetoconductance of molecularly linked Au nanoparticle arrays near the metal-insulator transition*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **74** (2006), no. 11, 115417.
- [131] J. C. M. Garnett, *Colours in Metal Glasses and in Metallic Films*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character **203** (1904), no. 359–371, 385–420.
- [132] D. A. G. Bruggeman, *Berechnung Der Verschiedenen Physikalischen Konstanten Von Heterogenen Substanzen*, Ann. Phys. **24** (1935), 636.
- [133] R. Landauer, *The Electrical Resistance of Binary Metallic Mixtures*, J. Appl. Phys. **23** (1952), 779.
- [134] L. Zhao, K. L. Kelly, and G. C. Schatz, *The Extinction Spectra of Silver Nanoparticle Arrays : Influence of Array Structure on Plasmon Resonance Wavelength and Width*, The Journal of Physical Chemistry B **107** (2003), no. 30, 7343–7350.
- [135] V. V. Agrawal, N. Varghese, G. U. Kulkarni, and C. N. R. Rao, *Effects of Changes in the Interparticle Separation Induced by Alkanethiols on the Surface Plasmon Band and Other Properties of Nanocrystalline Gold Films*, Langmuir **24** (2008), no. 6, 2494–2500.
- [136] K. L. Kelly, E. Coronado, L. Zhao, and G. C. Schatz, *The Optical Properties of Metal Nanoparticles : The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment*, The Journal of Physical Chemistry B **107** (2003), no. 3, 668–677.
- [137] Y. B. Zheng, L. Jensen, W. Yan, T. R. Walker, B. K. Juluri, L. Jensen, and T. J. Huang, *Chemically Tuning the Localized Surface Plasmon Resonances of Gold Nanostructure Arrays*, The Journal of Physical Chemistry C **113** (2009), no. 17, 7019–7024.

- [138] M. K. Kinnan, S. Kachan, C. K. Simmons, and G. Chumanov, *Plasmon Coupling in Two-Dimensional Arrays of Silver Nanoparticles : I. Effect of the Dielectric Medium*, The Journal of Physical Chemistry C **113** (2009), no. 17, 7079–7084.
- [139] M. V. Kovalenko, M. Scheele, and D. V. Talapin, *Colloidal Nanocrystals with Molecular Metal Chalcogenide Surface Ligands*, Science **324** (2009), no. 5933, 1417–1420.
- [140] C. J. Gorter, *A possible explanation of the increase of the electrical resistance of thin metal films at low temperatures and small field strengths*, Physica **17** (1951), no. 8, 777–780.
- [141] C. A. Neugebauer and M. B. Webb, *Electrical Conduction Mechanism in Ultrathin, Evaporated Metal Films*, Journal of Applied Physics **33** (1962), no. 1, 74–82.
- [142] A. N. Omelyanchuk, I. O. Kulik, and R. I. Shekhter, *Contribution to the theory of nonlinear effects in the electric conductivity of metallic junctions*, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **25** (1977), no. 10, 465–469.
- [143] D. V. Averin and K. K. Likharev, *Coulomb blockade of single-electron tunneling, and coherent oscillations in small tunnel junctions*, Journal of Low Temperature Physics **62** (1986), no. 3, 345–373.
- [144] L. S. Kuz'min and K. K. Likharev, *Direct experimental observation of discrete correlated single-electron tunneling*, Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. **45** (1987), no. 8, 389–390. [JEPT Lett., 45, p.495 (1987)].
- [145] J. B. Barner and S. T. Ruggiero, *Observation of the incremental charging of Ag particles by single electrons*, Phys. Rev. Lett. **59** (1987), no. 7, 807–810.
- [146] R. Wilkins, E. Ben-Jacob, and R. C. Jaklevic, *Scanning-tunneling-microscope observations of Coulomb blockade and oxide polarization in small metal droplets*, Phys. Rev. Lett. **63** (1989), no. 7, 801–804.
- [147] P. J. M. van Bentum, R. T. M. Smokers, and H. van Kempen, *Incremental Charging of Single Small Particles*, Phys. Rev. Lett. **60** (1988), no. 24, 2543–2546.
- [148] V. Ray, R. Subramanian, P. Bhadrachalam, L-C. Ma, C-U. Kim, and S. J. Koh, *CMOS-compatible fabrication of room-temperature single-electron devices*, Nat. Nano. **3** (2008), no. 10, 603–608.
- [149] D. K. Ferry and S. M. Goodnick, *Transport in nanostructures*, Cambridge University Press, 1999.
- [150] F. Kuemmeth, K. I. Bolotin, S.-F. Shi, and D. C. Ralph, *Measurement of Discrete Energy-Level Spectra in Individual Chemically Synthesized Gold Nanoparticles*, Nano Letters **8** (2008), no. 12, 4506–4512.
- [151] A. Bezryadin, R. M. Westervelt, and M. Tinkham, *Self-assembled chains of graphitized carbon nanoparticles*, Applied Physics Letters **74** (1999), no. 18, 2699–2701.
- [152] Ç Kurdak, A. J. Rumberg, T. R. Ho, and J. Clarke, *Activated transport and scaling behavior in the current-voltage characteristics and Coulomb-blockade oscillations of two-dimensional arrays of metallic islands*, Physical Review B **57** (1998), no. 12, R6842.
- [153] A. A. Middleton and N. S. Wingreen, *Collective transport in arrays of small metallic dots*, Phys. Rev. Lett. **71** (1993), no. 19, 3198–3201.
- [154] M. Kardar, G. Parisi, and Y.-C. Zhang, *Dynamic Scaling of Growing Interfaces*, Physical Review Letters **56** (1986), no. 9, 889.
- [155] C. Reichhardt and C. J. Olson Reichhardt, *Charge Transport Transitions and Scaling in Disordered Arrays of Metallic Dots*, Physical Review Letters **90** (2003), no. 4, 046802.
- [156] R. Parthasarathy, X.-M. Lin, and H. M. Jaeger, *Electronic Transport in Metal Nanocrystal Arrays : The Effect of Structural Disorder on Scaling Behavior*, Phys. Rev. Lett. **87** (2001), no. 18, 186807.

-
- [157] T. B. Tran, I. S. Beloborodov, X. M. Lin, T. P. Bigioni, V. M. Vinokur, and H. M. Jaeger, *Multiple Cotunneling in Large Quantum Dot Arrays*, Phys. Rev. Lett. **95** (2005), no. 7, 076806.
- [158] T. B. Tran, I. S. Beloborodov, J. Hu, X. M. Lin, T. F. Rosenbaum, and H. M. Jaeger, *Sequential tunneling and inelastic cotunneling in nanoparticle arrays*, Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics) **78** (2008), no. 7, 075437–9.
- [159] L. J. Geerligs, D. V. Averin, and J. E. Mooij, *Observation of macroscopic quantum tunneling through the Coulomb energy barrier*, Phys. Rev. Lett. **65** (1990), no. 24, 3037–3040.
- [160] D. V. Averin and A. A. Odintsov, *Macroscopic quantum tunneling of the electric charge in small tunnel junctions*, Physics Letters A **140** (1989), no. 5, 251–257.
- [161] I. S. Beloborodov, A. V. Lopatin, V. M. Vinokur, and K. B. Efetov, *Granular electronic systems*, Reviews of Modern Physics **79** (2007), no. 2, 469.
- [162] J. Clarke and A. I. Braginski, *The SQUID Handbook Volume 2 : Applications of SQUIDs and SQUID systems*, Wiley-VCH, 2004.

Confinement quantique dans les nanocristaux supraconducteurs et transport électronique dans les réseaux de nanocristaux métalliques.

Une première partie de ce travail de thèse consiste au développement d'une nouvelle synthèse chimique de nanocristaux supraconducteurs de plomb ayant la particularité de produire de grandes quantités de nanocristaux monodisperses. Cette synthèse nous permet de réaliser des mesures précises des propriétés thermodynamiques supraconductrices en fonction de la taille des nanocristaux. Nous présentons des mesures de susceptibilité magnétique de ces nanocristaux afin d'analyser l'amplitude de l'effet Meissner en fonction de la taille des particules. Pour des tailles de nanoparticules de plomb comprises entre 10 et 30 nm, nous avons trouvé que l'amplitude de l'effet Meissner est plus faible de plusieurs ordres de grandeurs que prédite par la théorie de Ginzburg-Landau. Nous avons aussi trouvé que cet effet est totalement supprimé pour des particules de diamètres inférieurs à 16 nm lorsque le spectre électronique devient discret. Ce résultat montre que les effets du confinement quantique altèrent l'état superfluide même pour des tailles supérieures à la taille déterminée par le critère d'Anderson. Ce critère contrôle l'existence des paires de Cooper dans le nanocristal.

Dans une seconde partie de cette thèse, nous présentons une étude du transport électronique dans des réseaux de nanocristaux d'or réalisés par la technique de Langmuir. Nous présentons l'évolution des propriétés de conduction électrique et optique de ces réseaux avec le couplage des nanocristaux par des molécules alcanedithiols. Nous montrons que la conductivité du réseau augmente fortement pour de petites chaînes alcanes sans pour autant conduire à un état métallique. Aux basses températures de l'Hélium liquide, les caractéristiques courant-tension mesurées sur ces réseaux montrent un comportement non-linéaire et exhibent une tension seuil V_T pour l'établissement d'un courant électronique dans le réseau. Nous analysons ce comportement caractéristique du transport dans un réseau avec blocage de Coulomb avec le modèle de Middleton et Wingreen, lequel identifie le passage du régime isolant au régime conducteur à une transition du second ordre. Au voisinage du point critique V_T , on observe que la loi reliant le courant à la tension appliquée suit la relation $I \sim V^\zeta$, tel qu'attendue théoriquement. La valeur de l'exposant trouvé suggère que le transport est dominé par des mécanismes de co-tunneling.

Mots clés : nanocristaux, supraconducteurs, confinement quantique, effet Meissner, critère d'Anderson, réseaux bidimensionnels, conductivité, blocage de Coulomb, co-tunneling.

Quantum confinement in superconducting nanocrystals and electrical conductivity in superlattices of metallic nanocrystals.

A first part of this thesis presents the development of a new synthesis of highly monodispersed populations of superconducting Lead nanocrystals. This synthesis enables us to measure precisely the superconducting thermodynamics properties as function of the size of the nanocrystals. We report on magnetic susceptibility measurements of the amplitude of the Meissner effect in these superconducting Lead nanocrystals as function of their diameter. Within the size range $10 < D < 30$ nm, we find that the Meissner effect amplitude is order of magnitude smaller than expected from Ginzburg-Landau theory and is totally quenched for particles diameter below 16 nm, when the electronic spectrum becomes discrete. This shows that quantum confinement effects alter the Meissner superfluid response even at sizes scales significantly larger than expected from Anderson limit, i.e. the lower size limit for the existence of Cooper pairs in nanocrystals.

A second part of this thesis presents a study of electronic transport in bidimensionnal arrays of Gold nanocrystals realized by the Langmuir technique. We report on the evolution of the electrical and optical conductivity of these arrays as function of the coupling between the nanocrystals by alkanedithiols chains with different lengths. We show that the conductivity of the array increases strongly when the length of alkane chains is reduced but no signature of metallic behavior is visible. Transport measurements at low temperature (4K) show non-linear I-V characteristics with a threshold voltage V_T . These arrays exhibit a Coulomb blockade that can be analyzed by Middleton and Wingreen model which identify the crossover between the insulator and the conductor states with a second order phase transition. In the vicinity of the critical point V_T , the current follows a power law $I \sim V^\zeta$ as function of the voltage applied as expected theoretically. The value of the exponent suggests that the transport of the electrons is dominated by co-tunneling processes.

Keywords : nanocrystals, superconductors, quantum confinement, Meissner effect, Anderson criterion, bi-dimensional arrays, conductivity, Coulomb blockade, co-tunneling.