



Nanospectroscopie par microscopie à effet tunnel à très basse température de jonctions supraconductrices hybrides

Laurent Crétinon

► To cite this version:

Laurent Crétinon. Nanospectroscopie par microscopie à effet tunnel à très basse température de jonctions supraconductrices hybrides. Supraconductivité [cond-mat.supr-con]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT : . tel-00008378v1

HAL Id: tel-00008378

<https://theses.hal.science/tel-00008378v1>

Submitted on 7 Feb 2005 (v1), last revised 24 Feb 2005 (v2)

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

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

UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER - GRENOBLE 1
SCIENCES ET GÉOGRAPHIE

THÈSE

pour obtenir le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ JOSEPH FOURIER
en physique

Présentée et soutenue publiquement par :

Laurent CRETINON

Nanospectroscopie par microscopie à effet tunnel à très basse température de jonctions supraconductrices hybrides

Soutenue le 20 décembre 2004

Composition du Jury :

F. HEKKING, Président
P. JOYEZ, Rapporteur
J. LESUEUR, Rapporteur
V. FALKO
Y. DE WILDE
H. COURTOIS, Directeur de thèse

Thèse préparée au sein du
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
CRTBT-CNRS, 25 rue des Martyrs, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9
www-crtbt.grenoble.cnrs.fr

Remerciements

Je remercie profondément Bernard Hébral, ancien directeur du Centre de Recherches sur les Très Basses Températures pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour son suivi constant et son intérêt pour mes recherches. Que Henri Godfrin, actuel directeur, trouve ici sa part de gratitude.

Merci à Hervé Courtois pour m'avoir proposé ce sujet, alliant instrumentation et expériences, dans ce domaine en pleine effervescence qu'est la physique mésoscopique. Je n'oublierai pas la liberté dont j'ai pu jouir. Ses conseils judicieux et sa minutie m'auront beaucoup appris.

Merci également à Philippe Joyez et Jérôme Lesueur d'avoir accepté d'être les rapporteurs attentifs de ce mémoire. Je suis particulièrement sensible à l'intérêt porté à ces travaux par les autres membres du jury : Volodya Falko, Frank Hekking et Yannick de Wilde.

Je tiens également à associer à ces remerciements l'ensemble de l'équipe 7 du CRTBT, en particulier Bernard Pannetier qui m'a permis d'utiliser son cryostat, m'a formé aux mesures de transport et qui a toujours eu un avis éclairé dans toutes nos discussions, ainsi que Monique Giroud qui m'a initié avec une très grande patience aux subtilités du magnétisme et des jonctions hybrides ferromagnétiques... Je salue également l'ensemble des personnels non permanents qui ont approché cette même équipe, stagiaires divers, thésards... Merci en particulier à Laëtitia pour des discussions pas toujours très scientifiques autour de nos expériences dominicales, ainsi qu'à Félicien avec qui j'ai partagé tant d'heures d'enseignement ! Je n'oublie pas non plus Emmanuel, Julien et Julien (se reconnaîtront-ils ?) pour la bonne humeur qu'ils ont su mettre au sein de l'équipe, ainsi que Pengshun. Bien évidemment, Anjan Gupta a droit à une large part de ces remerciements pour sa sympathie et son savoir-faire déconcertant, tout comme pour m'avoir tenu informé des résultats de l'équipe indienne de cricket !

J'adresse également mes plus sincères remerciements aux chercheurs et doctorants qui ont collaboré de manière plus ou moins importante à la réussite de cette thèse. Merci à Véronique Dupuis et Luc Favre pour les expériences réalisées en commun sur les nanoagrégats. Merci à François Lefloch pour les jonctions de type π et à Hermann Sellier pour les caractérisations des couches de cupro-nickel réalisées au cours de sa thèse et pour de nombreux échanges toujours très fructueux malgré l'heure souvent tardive. Je remercie également Marion Fauré et Alexandre Buzdin pour leur aide dans les calculs théoriques sur les jonctions de type π . Sont naturellement associés à ces remerciements André Sul-

pice à qui nous devons des mesures de SQUID, Denis Jalabert pour les mesures de RBS et Lucian Prejbeanu pour les mesures de MFM. Merci aussi à Olivier Fruchart pour nous avoir facilité l'accès à son microscope à force atomique.

Je remercie aussi tout le personnel du laboratoire, et surtout l'ensemble des services techniques qui ont été amenés à intervenir, souvent de manière rapide et décisive, sur les petits soucis d'entretien ou les évolutions du microscope. Je remercie tout particulièrement le service électronique, Jean-Louis Bret et Maurice Grollier en tête, pour leur savoir-faire, leur maestria et surtout les grands cris de joie avec lesquels ce dernier m'accueillait lorsque je leur amenais un amplificateur HT3 à réparer en urgence! Le service cryogénie a également eu une contribution importante dans la réalisation des pièces mécaniques et je remercie Anne Gérardin qui a réalisé la plupart des petites pièces de précision et Alain Boulbès, réalisateur talentueux des bobines de champ magnétiques. Je n'oublie pas bien sûr les autres services, en particulier l'ensemble du service "Microfabrication" pour sa bonne humeur et son savoir-faire inépuisable, pas plus que le secrétariat toujours très efficace dans toutes les circonstances.

Enfin, je tiens à remercier tous ceux qui m'ont soutenu au cours de cette thèse et qui m'ont permis de me sortir un peu des quatre murs de la salle E301... En vrac pour ne froisser aucune susceptibilité, merci à Fanny, Manon, Marion, François, Gabriel et Michael, qui pour des joutes enflammées au fleuret, qui pour des inoubliables soirées passées à faire tourner les tables et à défier la rationalité de la science face à la magie blanche, ou tout simplement pour un soutien infaillible!

Je remercie également ma famille pour avoir toujours cru en moi, même si elle n'a jamais été capable de retenir l'intitulé de mes travaux! Et la liste ne serait pas complète si j'oubliais Virginie qui se comporte avec moi comme une paire de Cooper et qui démontre si besoin en était que la mécanique quantique s'applique aussi aux objets macroscopiques vivants... Merci également pour ces extraordinaires dessins m'ayant permis de comprendre les comportements électroniques les plus subtils...

Table des matières

1	Introduction théorique	5
1.1	Supraconductivité	5
1.1.1	Phénoménologie de base	5
1.1.2	Théorie microscopique BCS	7
1.2	Jonctions entre un supraconducteur et un métal normal	13
1.2.1	Réflexion d'Andreev	13
1.2.2	Effets de proximité	17
1.2.3	Effet de proximité inverse	18
1.2.4	Equations semi-classiques	19
1.2.5	Densité d'états dans le cas balistique	24
1.2.6	Expériences sur des jonctions N-S	26
1.3	Notions de magnétisme	29
1.3.1	Origines du magnétisme	29
1.3.2	Différents ordres magnétiques	30
1.3.3	Energies mises en jeu par le ferromagnétisme	31
1.4	Supraconductivité et magnétisme	33
1.4.1	Effet Zeeman	34
1.4.2	Coexistence	36
1.4.3	Jonctions hybrides ferromagnétiques artificielles	38

1.4.4	Rôle des impuretés sur la densité d'états	44
2	Microscopie tunnel	
	à très basse température	47
2.1	Effet tunnel et densité d'états	48
2.1.1	Principe du microscope à effet tunnel	48
2.1.2	Imagerie	54
2.1.3	Jonctions planaires vs. microscope à effet tunnel	55
2.1.4	Artefacts de mesures	56
2.2	Microscope à très basse température	59
2.2.1	Cryogénie : le sionludi	60
2.2.2	Le microscope	61
2.2.3	Refroidissement du microscope	63
2.2.4	Champ magnétique	64
2.3	Réalisation des pointes normales	68
2.4	Pointes supraconductrices	70
2.4.1	Intérêt	70
2.4.2	Expériences	72
2.4.3	Réalisations pratiques	73
2.5	Résolution énergétique	79
2.5.1	Améliorations apportées	79
2.5.2	Performances actuelles	81
3	Jonction hybride entre un métal normal et un supraconducteur	87
3.1	Echantillon	87
3.1.1	Réalisation de l'échantillon	87
3.1.2	Intérêt de la méthode	89

3.2	Mesures expérimentales	90
3.2.1	Caractérisation des couches	90
3.2.2	Densités d'états	92
3.2.3	Largeur du "mini-gap"	95
3.3	Calculs et comparaisons avec l'expérience	96
3.3.1	Nature diffusive ou balistique des effets observés	96
3.3.2	Calculs numériques	97
3.3.3	Comparaisons avec l'expérience	97
3.4	Discussion	100
3.5	Conclusion	101
4	Effets de proximité dans un alliage ferromagnétique dilué	103
4.1	Fabrication des échantillons	104
4.2	Caractérisation des couches	105
4.2.1	Composition de l'alliage de CuNi	105
4.2.2	Grandeurs caractéristiques	106
4.2.3	Rugosité de la surface	107
4.3	Homogénéité spatiale	107
4.4	Evolution de la densité d'états	109
4.4.1	Données expérimentales	109
4.4.2	Données plus quantitatives	110
4.4.3	Interprétation sans retournement de spin	111
4.4.4	Introduction du retournement des spins	113
4.5	Configuration particulière	119
4.6	Conclusions	121
5	Nanoagrégats magnétiques dans une matrice supraconductrice	123

5.1	Caractéristiques des agrégats	123
5.1.1	Obtention de nanoagrégats	123
5.1.2	Agrégats magnétiques purs ou mixtes	124
5.2	Fabrication des échantillons	125
5.2.1	Chambre de dépôt	125
5.2.2	Echantillons étudiés	126
5.3	Caractérisation des couches	128
5.3.1	Couches de niobium de référence	128
5.3.2	Mesures de transport	129
5.4	Mesures par microscopie à effet tunnel	131
5.4.1	Imagerie	131
5.4.2	Echantillons quasi-3D	132
5.4.3	Résumé	136
5.5	Discussion sur les nanoagrégats	137
5.5.1	Possibilité d'un effet Zeeman?	137
5.5.2	Effet d'impuretés	138
5.5.3	Etats liés	139
5.5.4	Artefacts	140
5.6	Conclusion et perspectives	141
6	Microscopie à Force Atomique combinée à l'effet tunnel	143
6.1	Motivations	143
6.2	Principe	144
6.2.1	Microscopie à force atomique	144
6.2.2	Diapason	149
6.2.3	Microscopie combinée : contraintes et principe	153

6.3	Premières réalisations	154
6.3.1	Collage des pointes sur les diapasons	154
6.3.2	Montage de la tête du microscope	156
6.3.3	Le microscope	157
6.3.4	Electronique de mesure	158
6.3.5	Evolution de la fréquence avec la distance à la surface	159
6.3.6	Premières images et mesures spectroscopiques	160
	Conclusion	165
	Bibliographie	168

La course à la miniaturisation des systèmes a engendré le domaine de la physique "mésoscopique". Les systèmes mésoscopiques sont des systèmes dits de taille intermédiaire entre les systèmes macroscopiques et les systèmes quantiques. Les dimensions d'un système mésoscopique s'étendent de quelques nanomètres à quelques micromètres. De ce fait, ils constituent autant un défi technologique important qu'un enjeu pour la physique fondamentale. En effet, ils sont trop gros pour être décrits purement par la théorie quantique. A l'inverse, ils ne comportent pas assez d'éléments pour que l'on puisse les considérer comme des systèmes purement classiques. De ce fait, ils suivent souvent un régime "quasi-classique", correspondant à des lois de physique classique dans lesquelles l'on introduit du formalisme quantique [1]. L'un des enjeux de la physique mésoscopique est ainsi de faire le lien entre la physique quantique et la mécanique classique. Dans le contexte de la physique mésoscopique, la phase de la fonction d'onde électronique est une grandeur essentielle. Les questions mises en jeu en mésoscopie sont liées à cette phase ainsi qu'aux interactions qui la modifient.

L'effet de proximité est un terme général qui traduit le fait que les propriétés d'un métal normal et d'un supraconducteur sont réciproquement influencées lorsqu'ils sont mis en contact dans des jonctions appelées "jonctions hybrides". Ces effets entrent totalement dans le cadre défini plus haut de la physique mésoscopique. En effet, la supraconductivité est une manifestation macroscopique du caractère quantique de la matière, nous pouvons la décrire par une fonction d'onde macroscopiquement cohérente. En revanche, le métal normal est caractérisé par une superposition de fonctions d'onde incohérentes. De plus, les caractéristiques d'un supraconducteur sont très différentes de celles d'un métal normal. En particulier, un supraconducteur est constitué de paires électroniques dites "de Cooper", il présente une bande interdite dans sa densité d'états et à une résistance nulle. Dans un métal normal, il n'y a pas de paires de Cooper, la densité d'états est constante au premier ordre et la résistivité est non nulle. L'étude des jonctions hybrides entre un métal normal et un supraconducteur a permis de montrer l'induction de supraconductivité dans le métal normal par effet de proximité. Très près de l'interface, le métal normal présente alors des caractéristiques proches de celles du supraconducteur.

Il est conceptuellement plus intéressant d'étudier des systèmes mésoscopiques alliant magnétisme, en particulier ferromagnétisme, et supraconductivité. Cette fois, le métal au contact du supraconducteur est polarisé en spin : les spins d'un matériau ferromagnétique ont tendance s'aligner majoritairement selon le même sens à cause du champ d'échange. Le supraconducteur est quant à lui toujours caractérisé par des paires de Cooper, avec autant de spins orientés "vers le haut" que "vers le bas". Il y a donc une véritable compétition qui s'installe entre ces deux types de métaux, chacun influençant l'autre. Au contact d'un métal ferromagnétique, un supraconducteur ressent les effets du champ magnétique

et du champ d'échange. Un supraconducteur pouvant être regardé comme un matériau diamagnétique parfait, le premier peut être écranté tant qu'il n'est pas trop intense. En revanche, le supraconducteur demeure directement sensible au champ d'échange qui va, comme nous le verrons plus loin, induire un moment supplémentaire dans les paires de Cooper. A cause de sa polarisation en spin, le métal ferromagnétique s'oppose au passage à l'interface de paires non polarisées issues du supraconducteur. La supraconductivité peut plus difficilement être induite par proximité dans un métal ferromagnétique. Cet antagonisme donne lieu à des observations surprenantes comme le régime π . Dans ce régime, on observe un maximum de densité d'états au niveau de Fermi. Il correspond à des gammes d'épaisseurs de métal ferromagnétiques particulières. Comment se comportent ces matériaux lorsqu'ils coexistent dans la nature? Et lorsque nous les forçons à cohabiter dans des jonctions hybrides artificielles? Tel est tout l'intérêt des études de ces structures.

La presque totalité de cette thèse tourne autour de ces jonctions hybrides supraconductrices, avec soit un métal normal, soit un métal ferromagnétique. L'ensemble du premier chapitre de cette thèse est naturellement dédié à ces systèmes pour lesquels nous présentons quelques théories illustrées d'expériences. Ceci constitue une introduction aux expériences que nous présenterons dans la suite.

Il existe plusieurs techniques pour aller mesurer des systèmes mésoscopiques. Citons par exemple les mesures de transport sous champ magnétique, les mesures de bruit ou encore les mesures de densités d'états. Parmi ces dernières, deux techniques sont couramment utilisées : les jonctions solides planaires avec barrière tunnel et la microscopie à effet tunnel. Un microscope fonctionnant sur ce principe permet de mesurer la densité locale d'états, avec une résolution spatiale de quelques nanomètres seulement. Bien qu'inventé par Binnig et Rohrer [2] il y a seulement 23 ans, il est présent dans de nombreuses études et a su se montrer incontournable grâce à sa capacité à étudier des très petites structures physiques. Il fait partie de la famille des sondes locales, au même titre que le microscope à force atomique. Son utilisation dans le domaine de la physique mésoscopique nécessite des contraintes qui rendent son utilisation délicate. Pour étudier des structures supraconductrices, le recours aux basses températures est indispensable. Pour des supraconducteurs à haute température critique, des études menées à la température de l'hélium liquide sont suffisantes. Ces technologies sont aujourd'hui courantes et assez simples à mettre en œuvre. Il n'en est plus de même dès lors que l'on s'intéresse aux supraconducteurs conventionnels comme le niobium ou l'aluminium qui transitent vers l'état supraconducteur à une température de quelques kelvins ou moins. Par ailleurs, une température inférieure au kelvin est utile pour l'étude de systèmes mésoscopiques car les portées des effets étudiés augmente lorsque la température diminue. Des cryostats à dilution sont alors nécessaires. Cet environnement cryogénique est assez contraignant pour un microscope à effet tunnel.

En effet, les déplacements nécessaires lors des mesures ne se font pas sans dissipation d'énergie. Malgré ces contraintes, il est très intéressant de travailler avec des très basses températures car la résolution énergétique de l'instrument est accrue. Un autre avantage de la cryogénie est qu'elle rend possible l'utilisation de pointes supraconductrices au lieu de pointes en métal normal, ce qui permet d'augmenter la sensibilité énergétique et donc la résolution du microscope à effet tunnel. Cet instrument étant le principal outil que nous avons utilisé, nous consacrons la totalité du second chapitre à présenter son fonctionnement. Les aspects technologiques développés au cours de cette thèse tiennent également une place importante de cette partie du manuscrit.

Avec cet instrument, nous avons regardé divers systèmes de physique mésoscopique, essentiellement des systèmes supraconducteurs hybrides. Le chapitre trois a ainsi pour objet les mesures réalisées sur les jonctions hybrides artificielles entre un métal normal et un supraconducteur. Nous nous sommes proposés de mesurer à haute résolution énergétique l'évolution de la densité d'états supraconductrice induite dans le métal normal en fonction de l'épaisseur de ce dernier.

Les systèmes entre un métal supraconducteur et un métal ferromagnétique ont occupé une très large place dans les expériences réalisées au cours de cette thèse. C'est pourquoi nous leur consacrons deux chapitres de ce manuscrit, correspondant à deux systèmes différents : le premier a pour objet l'influence d'un ordre supraconducteur sur un métal ferromagnétique, ainsi que les phénomènes de retournement des spins électroniques dans ce dernier. Ces phénomènes s'opposent à la propagation de l'ordre supraconducteur. Quant au second chapitre, il présente des mesures sur des échantillons offrant une géométrie inédite : il s'agit de nanoparticules magnétiques noyées dans une matrice supraconductrice. Le but est ici d'étudier les effets de ces petites particules sur la supraconductivité de la matrice.

Le dernier chapitre de cette thèse est quant à lui dédié à un aspect beaucoup plus instrumental. Les microscopes à effet tunnel sont de très puissants outils d'exploration de la physique mésoscopique, mais ils nécessitent des surfaces totalement conductrices. Ceci constitue une limitation importante à la quête de systèmes de dimensionnalité et de tailles toujours plus réduites. Cependant, il est possible de contourner cet inconvénient en associant dans un seul instrument la microscopie à force atomique et la microscopie à effet tunnel. Ces microscopes combinés sont en cours de développement dans de nombreux groupes de recherche et constituent très vraisemblablement l'avenir commun de la microscopie de champ proche et de la physique mésoscopique. Nous finirons donc ce manuscrit en présentant l'état d'avancement du microscope combiné en cours de développement au laboratoire.

Chapitre 1

Introduction théorique

Nous présentons ici le contexte physique des études réalisées au cours de cette thèse. Dans un premier temps, nous nous attacherons à faire quelques rappels phénoménologiques et théoriques sur la supraconductivité. La seconde section est quant à elle dédiée aux jonctions hybrides entre un supraconducteur et un métal normal. Nous présenterons tout particulièrement la réflexion d'Andreev et les effets de proximité. Ensuite, nous ferons quelques rappels de magnétisme, qui nous serviront à introduire les jonctions hybrides entre un métal supraconducteur et un métal ferromagnétique. Tout au long de ce chapitre, diverses expériences récentes portant sur les jonctions hybrides seront présentées.

1.1 Supraconductivité

1.1.1 Phénoménologie de base

La supraconductivité est un phénomène connu depuis le début du siècle dernier et sa découverte par Kammerling Onnes [3] en 1911. Son étude a montré qu'en dessous d'une température critique T_c de 4,25 K, la résistivité du mercure tombe à zéro, dans la limite de la précision des mesures. Cette propriété est l'une des plus spectaculaires et en tout cas la plus connue des manifestations de la supraconductivité.

Une autre manifestation macroscopique de la supraconductivité est l'effet Meissner-Ochsenfeld [4] : lorsqu'un supraconducteur est refroidi dans un champ magnétique faible, les lignes d'induction $\vec{B}$ en sont expulsées (Fig. 1.1). Il est strictement nul à l'intérieur du supraconducteur. Le champ ne pénètre qu'à la surface de celui-ci, sur une couche d'épaisseur λ_L appelée "longueur de pénétration". La théorie de London [5] montre que

λ_L^2 est inversement proportionnel à la densité d'électrons supraconducteurs.

Si à présent nous considérons un supraconducteur à champ nul et que nous augmentons le champ appliqué, nous devons distinguer deux types de supraconducteurs :

FIG. 1.1 – *Champ magnétique rencontrant (gauche) un métal normal ou (droite) un supraconducteur. Les lignes de champs contournent le métal supraconducteur mais pénètrent dans le métal normal.*

- les supraconducteurs dits de "type I" pour lesquels il n'y a pas de pénétration du flux à l'intérieur du supraconducteur jusqu'à atteindre un champ critique H_c . Lorsque l'intensité du champ appliqué dépasse H_c , le métal supraconducteur transite vers sa phase normale. Ce champ critique, fonction de T , s'annule lorsque $T=T_c$ et dépend du matériau. Sa valeur caractéristique est de quelques dizaines de milliteslas pour les supraconducteurs conventionnels purs.

- les supraconducteurs de "type II". Pour ceux-ci, il n'y a pas pénétration du flux tant que le champ reste inférieur à un premier champ critique noté $H_{c1}(T)$. Lorsqu'un champ $H_{c2}(T)$ est dépassé, l'échantillon transite entièrement vers son état normal et le champ le pénètre totalement. H_{c2} est toujours plus élevé H_{c1} . Lorsque le champ est compris entre ces deux valeurs, il y a pénétration des lignes de champ. L'échantillon présente une structure microscopique dans laquelle coexistent des régions supraconductrices et normales qui prennent la forme de vortex et canalisent les lignes de champ. Cet état est appelé "état mixte".

La distinction entre un supraconducteur de type I et de type II est fonction de la géométrie de l'échantillon ainsi que du matériau. La totalité des supraconducteurs que nous avons utilisés au cours de nos expériences sont de type II lorsqu'ils sont en couches minces, même si comme l'aluminium, ils sont de type I dans le matériau massif. Toujours dans le cas des couches minces nous devons faire la différence entre un champ appliqué perpendiculairement ou parallèlement à la couche. Nous définissons ainsi deux champs critiques : $H_{c\perp}$ et $H_{c\parallel}$. La supraconductivité résiste beaucoup mieux à un champ parallèle qu'à un champ perpendiculaire [6].

1.1.2 Théorie microscopique BCS

1.1.2.1 Problème de Cooper

Cooper a considéré le problème de deux électrons à la surface de Fermi. Sans interaction, leur fonction d'onde s'écrit :

$$\psi(r_1, r_2) = e^{i(k_1 r_1 + k_2 r_2)} = e^{i(q(r_1 + r_2) + k(r_1 - r_2))} \quad (1.1)$$

avec :

$$q = \frac{1}{2}(k_1 + k_2) \quad (1.2)$$

$$k = \frac{1}{2}(k_1 - k_2) \quad (1.3)$$

où les k_i et r_i désignent l'impulsion et la position de l'électron i . En présence d'une interaction attractive, la fonction d'onde s'écrit sous la forme :

$$\psi(r_1, r_2) = \sum_k g(k) e^{ik(r_1 - r_2)} \quad (1.4)$$

en considérant le cas où le centre de gravité de la paire formée est au repos ($q=0$). L'équation de Schrödinger pour ces deux électrons est :

$$-\frac{\hbar}{2m}(\nabla_1^2 + \nabla_2^2)\psi + V(r_1, r_2)\psi = (E + 2E_F)\psi \quad (1.5)$$

où V désigne le potentiel, dépendant de la position des électrons, E_F l'énergie de Fermi et m la masse électronique. Les états $|k| < k_F$ (k_F étant le vecteur d'onde au niveau de Fermi) sont déjà occupés. Les deux électrons ne peuvent les occuper en vertu du principe de Pauli. $g(k)$ est ainsi identiquement nulle pour $|k| < k_F$.

D'après les équations 1.4 et 1.5, $g(k)$ est solution de l'équation :

$$\frac{\hbar^2 k^2}{m} g(k) + \sum_{k'} g(k') V_{kk'} = (E + 2E_F) g(k) \quad (1.6)$$

avec :

$$V_{kk'} = \frac{1}{L^3} \int V(r) e^{i(k-k')r} d^3r \quad (1.7)$$

où L^3 est un volume donné. Supposons que $V_{kk'}$ prend la forme simplifiée suivante :

$$\begin{cases} V_{kk'} = -V & , \quad \text{pour } |\epsilon_k|, |\epsilon_{k'}| < \hbar\omega_D \\ V_{kk'} = 0 & , \quad \text{ailleurs} \end{cases} \quad (1.8)$$

où ω_D est la pulsation de Debye et avec ϵ l'énergie cinétique référencée au niveau de Fermi :

$$\epsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} - E_F \quad (1.9)$$

L'équation 1.6 s'écrit :

$$g(k) \left[E + 2E_F - \frac{\hbar k^2}{m} \right] = -V \sum_{k'} g(k') = C \quad (1.10)$$

où C est une constante indépendante de k. On obtient alors l'équation auto-consistante :

$$1 = V \sum_k \frac{1}{\frac{\hbar^2 k^2}{m} - E - 2E_F} \quad (1.11)$$

La densité d'états par direction de spin s'écrit :

$$N(\epsilon) = \frac{4\pi}{(2\pi)^3} k^2 \frac{dk}{d\epsilon} \quad (1.12)$$

ce qui permet de réécrire l'équation 1.11 sous la forme :

$$1 = V \int_0^{\hbar\omega_D} N(\epsilon) \frac{1}{2\epsilon - E} dE. \quad (1.13)$$

En supposant que $\hbar\omega_D \ll E_F$, N est indépendante de ϵ et prend une forme constante $N(0)$.

Dès lors :

$$1 = \frac{N(0)V}{2} \ln \frac{E - 2\hbar\omega_D}{E} \quad (1.14)$$

d'où, en supposant $N(0)V \ll 1$:

$$E = -2\hbar\omega_D e^{-\frac{2}{N(0)V}} \quad (1.15)$$

E est négative ce qui signifie qu'il y a gain d'énergie. Les deux électrons forment ainsi un état lié. Une généralisation au cas où $q \neq 0$ permet de montrer que :

$$E(q) = E(0) + \hbar q v_F \quad (1.16)$$

avec v_F la vitesse de Fermi et $E(0)$ donné à l'équation 1.15. Le gain d'énergie est donc maximum lorsque $q=0$. Il dépend aussi du spin des deux électrons et est maximum dans une configuration où les spins sont anti-parallèles. Une paire électronique de moments cinétique et de spin nuls est désigné sous le nom de "paire de Cooper".

« 1.1.2.2 Interaction attractive

Entre deux électrons, la force de Coulomb est répulsive. Dans un métal, celle-ci est fortement écrantée par les autres charges, mais demeure négative. Nous la décrirons par un élément de matrice $V^C > 0$. La théorie développée au paragraphe ci-dessus suppose une interaction nette positive. Pour cela, nous considérons les interactions entre électrons et phonons : quand un électron se déplace dans un réseau d'ions polarisables, celui-ci se déforme pour augmenter la densité de charges positives au voisinage de l'électron. Cette concentration de charges peut attirer un deuxième électron.

FIG. 1.2 – *Processus d'échange d'un phonon entre deux électrons de vecteur d'onde k et k' . Le phonon a un vecteur d'onde $-q$ [7].*

D'un point de vue microscopique, un électron de vecteur d'onde k et d'énergie associée ϵ_k émet un phonon de vecteur d'onde $-q$ qui est réabsorbé par un deuxième électron de vecteur d'onde k' . Ce processus fait l'objet de la Fig. 1.2. Nous définissons alors un élément matriciel V^P associé à cet échange de phonon :

$$V^P(k, k', q') = \langle k, k' | V | k + q', k' - q' \rangle = \frac{M_{k, k+q'} M_{k', k'-q}}{\epsilon_{k+q'} - \epsilon_k - \hbar\omega_{q'}} \quad (1.17)$$

avec $\omega_{q'}$ la pulsation associée au vecteur d'onde q du phonon. Un processus analogue a lieu lorsque l'électron k' émet un phonon de vecteur d'onde $+q'$. On obtient alors un élément matriciel total, en supposant que M est indépendant de k :

$$V_{kk'}^P = \frac{2\hbar\omega_{q'} |M_{k', k'+q'}|^2}{(\epsilon_{k+q'} - \epsilon_k)^2 - (\hbar\omega_{q'})^2} \quad (1.18)$$

$V_{kk'}^P$ est attractive si $|\epsilon_{k+q'} - \epsilon_k| < \hbar\omega_{q'}$. Sinon, elle est répulsive. Ce dernier cas survient lorsque les ions sont trop lourds pour suivre le mouvement des électrons. L'interaction totale est attractive lorsque :

$$V^P > -V^C \quad (1.19)$$

1.1.2.3 Théorie BCS

Le problème de Cooper a montré qu'en présence d'une interaction attractive, les électrons se condensent en paires. La théorie BCS, du nom de ses auteurs Bardeen, Cooper et Schrieffer [7, 8, 9, 10] présente un formalisme capable de traiter ces corrélations de paires pour un nombre macroscopique d'électrons.

En théorie BCS, l'interaction est attractive au voisinage de la surface de Fermi sur une région de largeur donnée par l'énergie de Debye $\pm\hbar\omega_D$. L'élément de matrice $V_{kk'}$ est pris

de la même façon qu'à l'équation 1.8, avec :

$$V = V^P - V^C \quad (1.20)$$

Pour avoir une énergie de condensation maximale, BCS montrent que le moment cinétique des deux électrons de la paire doit être opposé, soit $k_1 = -k_2$.

La théorie BCS fait intervenir deux types d'électrons : ceux condensés en paires de Cooper et des électrons normaux qui sont seuls présents au-dessus de T_c . Si la paire d'état $(k; -k)$ était occupée par un seul électron, toutes les transitions $(k'; -k') \rightarrow (k; -k)$ seraient interdites et l'énergie de condensation serait réduite. Ce blocage est à l'origine de l'existence d'une bande interdite (ou "gap") dans le spectre des excitations d'un supraconducteur.

BCS ont établi la fonction d'onde de l'état fondamental sous la forme suivante :

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod_k (|u(k)| + |v(k)| e^{i\phi} a_{-k,\uparrow}^+ a_{k,\downarrow}^+) |0\rangle \quad (1.21)$$

Dans cette expression, $|0\rangle$ est la fonction d'onde du vide, l'opérateur $a_{-k,\uparrow}^+$ place un électron dans l'état $-k$ avec un spin orienté vers le haut. v_k^2 est la probabilité pour que la paire de Cooper $(k; -k)$ soit occupée et $u_k^2 = 1 - v_k^2$ celle pour qu'elle soit vide. Si l'on note f_k la probabilité que l'état k (ou $-k$) soit occupé par un électron normal, la probabilité pour que ni un état k ni un état $-k$ ne soit occupé par des électrons normaux est $1 - 2f_k$. En notant N le nombre total d'électron et S l'entropie, l'énergie libre F s'écrit :

$$F = E - TS = E_c + E_p - TS + NE_F \quad (1.22)$$

avec E_c et E_p les énergies cinétique et potentielle :

$$E_c = 2 \sum_k \epsilon_k f_k + (1 - 2f_k) v_k^2 \epsilon_k \quad (1.23)$$

$$E_p = V \sum_{kk'} v_k u_k u_{k'} v_{k'} (1 - 2f_k) (1 - 2f_{k'}) \quad (1.24)$$

et avec :

$$TS = -2k_B T \sum_k f_k \log f_k + (1 - f_k) \log(1 - f_k). \quad (1.25)$$

E_p donne l'énergie de corrélation des paires. L'énergie libre sera minimale lorsque $\frac{\partial F}{\partial v_k^2} = \frac{\partial F}{\partial f_k} = 0$.

Il apparaît une énergie Δ définie par :

$$\Delta = V \sum_k u_k v_k (1 - 2f_k) \quad (1.26)$$

La minimisation de F est alors réalisée pour :

$$E_k u_k = \epsilon_k u_k + \Delta v_k \quad (1.27)$$

$$E_k v_k = -\epsilon_k v_k + \Delta u_k \quad (1.28)$$

avec :

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^2} \quad (1.29)$$

E_k apparaît comme la nouvelle valeur d'énergie de l'excitation de valeur minimale Δ . Par ailleurs, ce calcul permet de déterminer les u_k et les v_k et ainsi déterminer la fonction d'onde BCS.

1.1.2.4 Densité d'états

A partir de l'équation 1.29, la densité d'états $\nu(E)$ des excitations d'un métal supraconducteur, donnée à partir de la relation :

$$\nu(E) = N(\epsilon) \frac{d\epsilon}{dE} \quad (1.30)$$

est, en théorie BCS et en supposant que $N(\epsilon)$ est constant et vaut $\nu_n(0)$:

$$\begin{cases} \nu_s(E) = \nu_n(0) \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & |E| > \Delta \\ \nu_s(E) = 0 & |E| < \Delta \end{cases} \quad (1.31)$$

Cette expression diverge lorsque $E \rightarrow \Delta$ à cause de l'accumulation des états électroniques consécutive à l'ouverture de la bande interdite.

Dans la théorie BCS standard, le supraconducteur est considéré comme parfait. De ce fait, les chocs inélastiques de quelque nature que ce soit ne sont pas pris en compte. Les expressions analytiques de densité d'états doivent être modifiées pour tenir compte de ce paramètre. On introduit ainsi un temps τ_r de recombinaison intrinsèque des quasi-particules lié au temps de vie fini des excitations [11]. Afin de tenir compte de ce taux de recombinaison et de manière totalement phénoménologique, Dynes *et collaborateurs* introduisent un paramètre $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau_r}$, désigné par la suite comme "paramètre de Dynes". Ceci leur permet d'expliquer un arrondissement non thermique sur les mesures de densités d'états qu'ils ont réalisées sur des couches de plomb. L'expression de la densité d'états devient alors [12] :

$$\nu_s(E, \Gamma) = \nu_n(0) \cdot \text{Re} \left(\frac{E - i\Gamma}{\sqrt{(E - i\Gamma)^2 - \Delta^2}} \right) \quad (1.32)$$

L'introduction de ce paramètre dans des couches supraconductrices n'est que rarement justifiable. La valeur typique de Γ est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-1} meV. La Fig. 1.3 montre l'arrondissement de la densité d'états engendrée, à température nulle, par le paramètre de Dynes. Plus Γ augmente, plus la densité est arrondie et moins les pics de cohérence sont élevés. Le paramètre de Dynes coupe la divergence en $E = \pm \Delta$ et remplit partiellement la

bande interdite au voisinage du niveau de Fermi. Pour donner quelques ordres de grandeur, un Γ de 10^{-3} meV correspond à un temps de recombinaison intrinsèque $\tau_r = \frac{\hbar}{\Gamma}$ de 6 ps, soit une longueur caractéristique L_r de l'ordre de $1 \mu\text{m}$ en régime diffusif pour du niobium. Pour $\Gamma=10^{-2}\Delta$, des états apparaissent dès $0,8\Delta$.

FIG. 1.3 – Densités d'états calculées à $0K$ avec l'équation 1.32. $\frac{\Gamma}{\Delta}$ varie de 10^{-4} à 10^{-1} . La courbe à Γ nul, correspondant au cas BCS de l'équation 1.31 est confondue avec la courbe à $\frac{\Gamma}{\Delta}=10^{-4}$ à quelques pourcents près, sauf pour $E=\Delta$ où la densité d'états BCS diverge.

1.1.2.5 Longueur de cohérence

Dans un métal propre (limite balistique), la longueur caractéristique d'évolution spatiale de la fonction de paire est :

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta} \quad (1.33)$$

ξ_0 est alors la longueur de cohérence du métal supraconducteur. L'ordre de grandeur typique de ξ_0 est la centaine de nanomètres à un micromètre dans des métaux comme de l'aluminium ou du niobium, ce qui est grand devant la distance entre électrons. La longueur ξ_0 est souvent reliée à une "dimension" d'une paire de Cooper. Il apparaît ainsi que les paires s'interpénètrent sans interagir.

En présence de désordre, le régime n'est plus balistique mais diffusif. L'expression de la longueur de cohérence va être modifiée. La grandeur pertinente à prendre en compte est en fait le temps $\tau_0 = \frac{\hbar}{\Delta}$ associé à ξ_0 . Pour ce même temps, la longueur de cohérence s'écrit dans un métal diffusif :

$$\xi_S = \sqrt{\frac{\hbar D}{2\Delta}} \quad (1.34)$$

Elle est fonction du coefficient de diffusion D du matériau qui s'écrit :

$$D = \frac{1}{3} v_F l_p \quad (1.35)$$

où l_p est le libre parcours électronique moyen. Dans des couches minces de 20 nm de niobium déposées sous ultra-vide et au canon à électrons, ξ_S vaut une dizaine de nanomètres.

1.1.2.6 Autres prédictions BCS

La théorie BCS est un modèle très puissant qui permet d'expliquer quantitativement bon nombre de caractéristiques de la supraconductivité, en particulier :

- la relation entre la température critique T_c et la largeur de la bande interdite à température nulle $2\Delta(0)$ donnée par :

$$2\Delta(0) = 3,52.k_B T_c; \quad (1.36)$$

- la relation entre le champ critique et les longueurs caractéristiques du supraconducteur que sont les longueurs de cohérence et de pénétration.

En revanche, cette théorie montre ses limites avec les supraconducteurs "non conventionnels". En particulier, elle prédit une température critique maximale possible de l'ordre de 25K, bien inférieure aux plus hautes températures critiques mesurées sur des composés non conventionnels, supérieures à 100K.

1.2 Jonctions entre un supraconducteur et un métal normal

Après avoir examiné le cas d'un système supraconducteur simple, étudions le cas où un métal normal est accolé à un supraconducteur (jonction N-S). Notons bien que nous considérons un métal normal non magnétique.

1.2.1 Réflexion d'Andreev

1.2.1.1 Principe

Dans un métal, les électrons constituent un système de particules en forte interaction. Ce fluide de fermions peut être décrit par un ensemble de fermions indépendants appelés "quasi-particules de Landau" [13]. Si elle a un vecteur d'onde $k > k_F$, une quasi-particule est similaire à un électron. Si $k < k_F$, la quasi-particule est similaire à un trou. Une vision intuitive d'une quasi-particule consiste en un électron (ou un trou) entouré de son nuage

FIG. 1.4 – *Figure de dispersion dans un métal normal et dans un supraconducteur. Sur cette figure est représenté le mécanisme de la réflexion d'Andreev. L'électron incident (I) est rétro-diffusé en un trou (A) et une paire de Cooper (C) entre dans le supraconducteur. E_{ek} et E_{tk} sont les énergies des électrons et trous.*

d'écrantage. Dans la suite, nous désignerons les quasi-particules de type électron (ou trou) par "électron" (ou "trou").

A l'interface entre un métal normal et un supraconducteur (N-S), le transfert d'une quasi-particule d'énergie E inférieure à Δ du métal normal vers le supraconducteur est interdit. Ceci est dû à la bande interdite du supraconducteur. Aucun électron ne peut donc franchir cette interface tant que l'on se limite aux phénomènes du "premier ordre", dépendant linéairement de la transparence t de la barrière d'interface. En revanche, il existe un processus impliquant deux électrons : la réflexion d'Andreev [14]. Elle a ainsi une probabilité d'occurrence en t^2 [15, 16]. La réflexion d'Andreev est la réflexion d'un électron en un trou dans le métal normal. En conséquence, il y a transfert d'une paire de Cooper dans le métal supraconducteur. Ceci est résumé sur la Fig. 1.4. Précisons qu'en application du principe d'incertitude d'Heisenberg, la réflexion d'Andreev n'a pas lieu précisément à l'interface entre le supraconducteur et le métal normal, mais dans le métal supraconducteur sur une échelle spatiale donnée par la longueur de cohérence.

Le processus inverse peut également avoir lieu, avec passage d'électrons du métal supraconducteur vers le métal normal. Il ne s'agit plus de la réflexion d'un électron mais de la réflexion d'un trou. Dans le métal normal, les électrons transférés ne perdent pas immédiatement la cohérence qu'ils avaient avant de franchir l'interface. Même s'il n'y a plus de potentiel attractif, ces électrons restent en paires. Nous désignerons ces paires sous le nom de "paires d'Andreev" pour bien les distinguer des paires de Cooper, présentes

uniquement dans le métal supraconducteur.

Ce phénomène de réflexion d'Andreev est-il fréquent dans une jonction N-S? Comme nous l'avons mentionné plus haut, celle-ci est du second ordre en t . Dans le cas d'une transparence totale à l'interface ($t=1$), la réflexion d'Andreev domine tous les autres phénomènes [16], en particulier la réflexion spéculaire à l'interface. En revanche, la présence d'une barrière résistive (et donc opaque) réduit rapidement la probabilité de réflexion d'Andreev, tout en augmentant celle de la réflexion spéculaire qui peut devenir prépondérante. Si la barrière nuit à la réflexion d'Andreev, celle-ci est favorisée par une faible dimension du métal normal ou par le désordre dans le métal normal. Dans un cas comme dans l'autre, les électrons ont la possibilité de revenir frapper plusieurs fois l'interface et augmentent ainsi la probabilité que la réflexion d'Andreev ait lieu. Les probabilités s'ajoutent en phase et finalement, la probabilité de réflexion d'Andreev est proportionnelle à t . La conductivité de la jonction s'en trouve donc augmentée [17, 18, 19].

1.2.1.2 Effet des collisions

Considérons un électron incident ayant une énergie E strictement positive. Son vecteur d'onde $k_F + \Delta k$ est relié à son énergie selon :

$$\Delta k = \frac{E}{\hbar v_F}. \quad (1.37)$$

E non nulle implique Δk positif.

Lors d'une réflexion d'Andreev, le trou "rétro-diffusé" conserve l'énergie E de l'électron mais a acquis une phase additionnelle :

$$\Delta\phi = \Phi + \arccos\left(\frac{E}{\Delta}\right) \quad (1.38)$$

où Φ est la phase macroscopique du supraconducteur. Nous supposons ici que le potentiel de paire du supraconducteur est fixe et vaut $\Delta.e^{i\Phi}$. Ce trou a un vecteur d'onde $-k_F + \Delta k$, ce qui est équivalent à la vacance d'un électron évoluant dans le sens opposé avec un vecteur d'onde $k_F - \Delta k$. Comme présenté sur la Fig. 1.4, la différence de vecteurs d'onde entre l'électron incident et le trou rétro-diffusé est donc de $2\Delta k$. Remarquons que d'après l'équation 1.37, Δk est nul pour $E=0$. C'est pourquoi la réflexion d'Andreev n'est stricto sensu une rétro-diffusion que pour les électrons incidents ayant une énergie égale à l'énergie de Fermi E_F , i. e. ayant $E=0$ [20].

Nous venons de montrer que la différence des vecteurs d'onde entre l'électron incident et le trou rétro-diffusé était :

$$k_e - k_t = \frac{2E}{\hbar v_F} \quad (1.39)$$

En conséquence, le trou se déphase progressivement (par rapport à la phase qu'avait l'électron) lorsqu'il remonte la trajectoire. Quand la phase est significativement différente, les diffusions sont décorréliées. Ainsi, sur une impureté, la direction la plus probable pour le vecteur d'onde diffusé n'est pas la même pour l'électron initial et pour le trou rétro-diffusé. Ce dernier prend donc une trajectoire différente. Le déphasage entre le trou et l'électron initial dépasse 2π pour des trajectoires de longueur développée L_0 supérieure à $\frac{\hbar v_F}{E}$. Au-delà de ce point, les paires d'Andreev à l'énergie E ne sont plus cohérentes. La modification des propriétés du métal normal suite à la réflexion d'Andreev intervient donc sur une distance caractéristique L_E définie en régime balistique par :

$$L_E = \frac{\hbar v_F}{E} \quad (1.40)$$

et en régime diffusif, par :

$$L_E = \sqrt{\frac{\hbar D}{E}} \quad (1.41)$$

L_E est la longueur caractéristique de l'extension des effets de proximité à une énergie E .

En inversant la relation précédente, il apparaît que si l'on fixe une distance L à l'interface du côté du métal normal, les paires d'énergie supérieures à une énergie statistique caractéristique ϵ_c auront statistiquement perdu leur cohérence. Cette énergie est définie en régime balistique par :

$$\epsilon_c = \frac{\hbar v_F}{L}. \quad (1.42)$$

En régime diffusif, elle s'écrit :

$$\epsilon_c = \frac{\hbar D}{L^2} \quad (1.43)$$

et correspond à l'énergie de Thouless. Notons bien que l'énergie de Thouless est liée à la diffusion et peut être définie dans tous les métaux. Elle n'est pas intrinsèque aux effets de proximité.

A une température donnée, l'énergie E est de l'ordre de $k_B T$. En introduisant $E=2\pi k_B T$ dans l'expression de L_E , nous obtenons la longueur thermique :

$$L_T = \sqrt{\frac{\hbar D}{2\pi k_B T}} \quad (1.44)$$

L_T ne doit pas être considérée comme une distance limite aux effets de proximité, mais comme une distance caractéristique de la portée de ceux-ci [21]. L_T est ainsi proche d'une moyenne statistique des longueurs L_E pour les paires d'électrons présentes. Comme des paires d'énergie $E < k_B T$ sont présentes, il est possible d'observer de la cohérence sur des distances à l'interface supraconductrices supérieures à L_T [22].

Lorsque $E \rightarrow 0$, la longueur L_E diverge mais la longueur de cohérence réelle des paires d'Andreev sera limitée par les chocs inélastiques. A ce phénomène est associé un temps

caractéristique τ_φ , qui correspond à une distance L_φ à l'interface N - S. Cette longueur de cohérence de phase s'écrit en régime balistique :

$$L_\varphi = v_F \tau_\varphi \quad (1.45)$$

et en régime diffusif :

$$L_\varphi = \sqrt{D \tau_\varphi} \quad (1.46)$$

La Fig. 1.5 montre l'évolution de la longueur de portée des effets de proximité dans le métal normal en fonction de l'énergie : aux faibles énergies, la longueur de cohérence L_{coh} d'une paire d'Andreev est limitée par L_φ .

FIG. 1.5 – *Allure de la portée d'une paire d'Andreev formée par la réflexion d'un électron d'énergie $E < \Delta$.*

1.2.1.3 Ordres de grandeur

Précisons quelques valeurs des longueurs que nous avons définies au cours des pages précédentes. Pour de l'or diffusif par exemple, avec coefficient de diffusion $D=80 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$, L_T vaut 100 nm à 1K et 300 nm à 100 mK. Le libre parcours électronique vaut quant à lui $l_p \simeq 40 \text{ nm}$. Ces valeurs dépendent évidemment du nombre d'impuretés présentes dans le métal normal. L_φ est de l'ordre de 2 μm selon la pureté des métaux. Ces grandeurs sont représentées sur la Fig. 1.6

1.2.2 Effets de proximité

Les effets de proximité sont les manifestations physiques de la supraconductivité induite dans un métal par les réflexions d'Andreev à l'interface avec un métal supraconducteur. Nous nous proposons ici d'en donner quelques exemples.

FIG. 1.6 – *Résumé des grandeurs caractéristiques intervenant dans les jonctions entre un métal supraconducteur (S) et un métal normal (N). L'électron incident est supposé avoir une énergie $E < \Delta$.*

- Supercourant Josephson : dans une jonction Josephson S-I-S où un isolant (I) sépare deux métaux supraconducteurs un supercourant $I = I_c \sin(\phi_2 - \phi_1)$ traverse la jonction. ϕ_i représente la phase du supraconducteur i et I_c est le courant critique, proportionnel à Δ [23]. Dans une jonction S-N-S, où un métal normal de longueur L est mis entre deux supraconducteurs, un courant supraconducteur peut s'établir dans le métal normal. I_c est cette fois plus petit que dans le cas d'une jonction S-I-S et est proportionnel à ϵ_c [24].

- Diamagnétisme de proximité. La supraconductivité induite dans un métal normal se traduit par un effet Meissner [4] identique au diamagnétisme parfait observé dans un supraconducteur. L'écrantage total du champ magnétique dans le métal normal est observé [25, 26].

- Modification de la densité d'états. Aux très faibles épaisseurs de métal normal, la densité d'état de ce dernier présente un "gap" supraconducteur et des pics de cohérence. La densité d'états se rapproche d'autant plus de celle d'un supraconducteur BCS que l'épaisseur de métal normal est fine. Nous préciserons ce point plus longuement lors de la discussion des équations d'Usadel qui va suivre.

1.2.3 Effet de proximité inverse

Jusqu'à présent, nous avons essentiellement considéré les effets de la réflexion d'Andreev dans le métal normal. Celle-ci va également influencer le métal supraconducteur sur une longueur caractéristique ξ_S . C'est ce que l'on désigne par l' "effet de proximité inverse". La

Fig. 1.7 représente ainsi l'évolution de la densité de paires, définie par le module au carré de la fonction d'onde des paires (de Cooper dans le métal supraconducteur, d'Andreev dans le métal normal) $|\psi|^2$. L'amplitude de variation au sein du supraconducteur a été exagérée pour plus de lisibilité. Lorsque le métal supraconducteur est de faible épaisseur (de l'ordre de ξ_S ou moins), sa température critique ainsi que sa densité d'états sont affectées par la présence d'électrons normaux. La température critique peut même s'annuler si la couche supraconductrice est trop fine. Dans la limite d'un métal normal épais, des expériences [6] montrent que la densité d'états supraconductrice n'est restaurée qu'au-delà d'une distance de $3\xi_S$ à l'interface.

FIG. 1.7 – *Evolution de la densité de paires dans une jonction entre un métal normal et un supraconducteur.*

1.2.4 Equations semi-classiques

1.2.4.1 Fonctions de Green

Pour calculer des grandeurs observables, nous définissons le hamiltonien H du système observé et résolvons l'équation de Schrödinger. Ceci est réalisé dans la théorie de Bogoliubov – de Gennes [21]. Lorsque nous considérons des systèmes contenant un très grand nombre de particules en interaction, la résolution de l'équation de Schrödinger devient complexe. Nous pouvons alors avoir recours aux fonctions de Green : celles-ci permettent de faire évoluer dans le temps et dans l'espace les grandeurs physiques moyennes du système sans avoir à décrire les fonctions d'onde de chaque particule. La fonction de Green est définie [27] comme un opérateur permettant de relier la fonction d'onde d'un système à un instant et à une position (t, r) à sa fonction d'onde à un instant et à une position (t', r') avec $t' > t$:

$$G(r, t, r', t') = -i \langle \Psi^\dagger(r', t') \Psi(r, t) \rangle \quad (1.47)$$

où $\Psi^\dagger$ et Ψ sont les opérateurs de création et d'annihilation en seconde quantification. L'équation 1.47 décrit donc la probabilité du système d'avoir une particule en (r, t) que l'on retrouve en (r', t') . Les crochets $\langle \rangle$ désignent la moyenne statistique sur le désordre.

Dans le cas d'un métal, il faut pouvoir traiter le gaz électronique avec toutes ses interactions : électron - électron, électron - phonon, retournement de spin, etc. A l'équilibre, nous pouvons décrire l'état du système global sans interaction à un temps $t=-\infty$. Nous pouvons alors calculer son évolution en présence d'interactions jusqu'au temps t . En revanche, pour un système hors équilibre, il est impossible de connaître la fonction d'onde de départ. Il faut alors utiliser le formalisme de Keldysh [28, 29] : nous pouvons "retourner" vers les temps $-\infty$ en considérant un temps ordonné dans le plan complexe. Nous nous ramenons ainsi au formalisme de Green à l'équilibre. Comme chaque valeur du temps possède une partie imaginaire positive ou négative, les fonctions de Green prennent la forme d'une matrice 2×2 $\hat{G}$ dont les quatre éléments peuvent s'écrire à partir de trois indépendants G^R , G^A et G^K :

$$\hat{G} = \begin{pmatrix} \mathbf{G}^R & \mathbf{G}^K \\ 0 & \mathbf{G}^A \end{pmatrix} \quad (1.48)$$

Cette fonction généralisée est composée d'une partie diagonale à l'équilibre, avec deux fonction de Green avancée (G^A) et retardée (G^R). La fonction de Green de Keldysh G^K décrit l'occupation des états du système hors équilibre.

Dans les mesures de microscopie à effet tunnel, nous supposons que nous travaillons à l'équilibre. Nous ne considérerons plus G^K dans la suite et ne nous intéresserons plus qu'à la fonction de Green retardée G^R qui décrit l'évolution des grandeurs physiques pour des temps croissants.

1.2.4.2 Fonctions de Green en présence de supraconductivité

La supraconductivité provient de la corrélation de deux particules de spins opposés. Pour rendre compte de cette origine, il faut alors se placer dans l'espace de Nambu. Celui-ci est composé des fonctions d'onde "électron" et "trou" dont une base est définie par

$\begin{pmatrix} \Psi_{\uparrow}(r, t) \\ \Psi_{\downarrow}^{\dagger}(r, t) \end{pmatrix}$. G^R devient alors un opérateur matriciel :

$$\hat{\mathbf{G}}^R(0, 1) = \begin{pmatrix} G^R(r, t, t', t') & F^R(r, t, r', t') \\ F^{R\dagger}(r, t, r', t') & -G^R(r, t, r', t') \end{pmatrix}. \quad (1.49)$$

Cette matrice est composée de deux fonctions de Green normale G^R et anormale F^R . La première est reliée à $\langle \Psi_{\uparrow(\downarrow)}(r', t') \Psi_{\uparrow(\downarrow)}^{\dagger}(r, t) \rangle$. Elle évalue la probabilité d'évolution d'une particule de spin "vers le haut" (ou "vers le bas"). F^R désigne quant à elle l'amplitude de paire et est reliée à $\langle \Psi_{\uparrow}(r', t') \Psi_{\downarrow}^{\dagger}(r, t) \rangle$. Elle donne la corrélation de deux particules de spins opposés et donc l'évolution des paires de Cooper.

Dans le cas de la limite diffusive, en notant $\tilde{\mathbf{G}}$ la transformée de Fourier de $\hat{G}$, on peut donner une forme simplifiée de l'équation ci-dessus en introduisant un paramètre complexe θ appelé "angle d'appariement" :

$$\tilde{\mathbf{G}}^R(r, E) = \begin{pmatrix} \cos(\theta) & e^{-i\Phi} \sin(\theta) \\ e^{i\Phi} \sin(\theta) & -\cos(\theta) \end{pmatrix}. \quad (1.50)$$

Passer par les transformées de Fourier permet de raisonner en terme d'énergie E . Dans l'expression ci-dessus, Φ désigne la phase supraconductrice. L'angle d'appariement θ dépend de la position r et de l'énergie E . Il donne la "force" de la supraconductivité à (r, E) . Si $\theta=0$, alors $F^R=0$, ce qui signifie que la supraconductivité a disparu. En théorie BCS [8], Θ s'écrit :

$$\cos \Theta_{BCS} = \sqrt{\frac{E^2}{E^2 - \Delta^2}} \quad (1.51)$$

1.2.4.3 Equations d'Usadel quasi-classique

Nous supposons pour la suite que toutes les énergies caractéristiques du système considéré sont très inférieures à l'énergie de Fermi. Ainsi, toutes les quantités considérées varient sur des distances très supérieures à la longueur de Fermi. C'est l'approximation quasi-classique. Dans le cas d'un système supraconducteur, les paires de Cooper ont une taille caractéristique ξ_S et Δ est très inférieur à E_F . Ainsi, pour décrire les effets de proximité du côté du supraconducteur, nous travaillerons avec des fonctions de Green moyennées sur ξ_S .

Dans le cadre de l'approximation quasi-classique, les équation cinétiques des quasi-particules dans un métal ont été dérivées par Eilenberger [30]. En limite diffusive, la dépendance angulaire des fonctions de Green peut être moyennée sur toutes les directions de l'espace [31]. Le cas diffusif se révèle alors plus simple à traiter que le cas balistique. Avec la représentation angulaire présentée ci-dessus, nous obtenons les équations d'Usadel :

$$\frac{\partial}{\partial r} \left[\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{2e}{\hbar} A \right) \cdot \sin^2 \Theta \right] = 0 \quad (1.52)$$

$$\frac{\hbar D}{2} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^2} + \left[iE - \frac{\hbar}{\tau_{in}} - \left(\frac{\hbar}{\tau_{sf}} + \frac{\hbar D}{2} \left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} + \frac{2e}{\hbar} A \right)^2 \right) \cos \Theta \right] \sin \Theta + \Delta(r) \cos \Theta = 0 \quad (1.53)$$

Dans ces équations, $\vec{A}$ représente le potentiel vecteur, τ_{in} est le temps moyen entre deux collisions inélastiques, τ_{sf} désigne le temps moyen pendant lequel un électron ne subit aucun retournement de son spin. Le champ électrique est quant à lui représenté par le gradient de la phase $\partial_r \varphi$. Enfin, notons que $\Delta(r)$ évolue dans l'espace et doit être déterminé de manière auto-consistante. Malgré leur apparente complexité, les Eq. 1.52 et 1.53 ne sont

en fait respectivement que l'expression de la conservation de la densité de courant ($\text{div } \vec{j}=0$) et une équation de diffusion de l'angle Θ .

Avec ces équations, nous pouvons vérifier que nous retrouvons bien la longueur de cohérence du côté du métal normal, dans lequel $\Delta=0$. En considérant une région éloignée de l'interface pour laquelle l'amplitude de paire est fortement affaiblie, $\sin \Theta$ peut être linéarisé. En supposant τ_{sf} grand, l'équation 1.53 devient simplement :

$$\frac{\hbar D}{2} \frac{\partial^2 \Theta}{\partial r^2} + \left[iE - \frac{\hbar}{\tau_{in}} \right] \Theta = 0. \quad (1.54)$$

En supposant également τ_{in} grand, la longueur de diffusion L_E de l'équation 1.41 apparaît immédiatement. Supposons en effet que nous nous intéressons à des énergies $E \ll \Delta$ et que la barrière au contact du métal supraconducteur est parfaitement transparente. Au contact du supraconducteur, nous devons vérifier $\Theta = \frac{\pi}{2}$. A une distance x de l'interface dans le métal normal, Θ s'écrit :

$$\Theta(E, x) = \frac{\pi}{2} e^{(i-1) \frac{x}{L_E}} \quad (1.55)$$

L_E apparaît donc bien comme la largeur de décroissance des corrélations supraconductrices à l'énergie E . A partir de l'équation 1.54, nous voyons que L_φ définit une seconde coupure de Θ .

1.2.4.4 Conditions de raccordement à l'interface N-S

A l'interface N-S, l'angle d'appariement doit être continu. Positionnons l'interface en $x=0$ et donnons des valeurs négatives (positives) pour x dans le supraconducteur (métal normal). En incluant une résistance d'interface par unité de surface ρ_B , les conditions de raccordement s'écrivent [32] :

$$\begin{cases} \rho_B \sigma_N \delta_x \theta(x=0_+) = \sin(\theta(0_+) - \theta(0_-)) \\ \sigma_S \delta_x \theta(0_-) = \sigma_N \delta_x \theta(0_+) \end{cases} \quad (1.56)$$

où σ_S et σ_N sont les conductivités de chaque métal à l'état normal. Si $t=1$, nous trouvons bien que $\Theta(0_+) = \Theta(0_-)$.

Pour tenir compte des autres discontinuités à l'interface, en particulier du fait que les libres parcours sont différents, nous introduisons un paramètre γ :

$$\gamma = \frac{\sigma_N}{\sigma_S} \sqrt{\frac{D_S}{D_N}} \propto \sqrt{\frac{l_{pN}}{l_{pS}}}. \quad (1.57)$$

1.2.4.5 Densités d'états à partir de l'équation d'Usadel

Dans le formalisme développé plus haut, la densité d'états est reliée à l'angle d'appariement par la relation :

$$\nu(E, r) = \nu_0 \cdot \text{Re}(\cos \Theta) \quad (1.58)$$

où ν_0 est la densité d'états au niveau de Fermi dans un métal normal. A partir des équations d'Usadel, nous pouvons donc calculer les spectres de densités d'états dans une jonction N-S, aussi bien à l'intérieur du métal normal que du supraconducteur [33, 34].

- Limites des tailles infinies

Considérons une jonction N - S (par exemple une bicouche) dans laquelle le métal normal est infiniment épais, c'est-à-dire très long devant la longueur de cohérence supraconductrice. Dans ce cas, il n'y a pas d'ouverture de "gap" dans le métal normal. L'influence du supraconducteur se traduit par un affaissement de la densité d'états autour de l'énergie de Fermi dans le métal normal. Nous parlons alors de "pseudo-gap". La Fig. 1.8 montre le calcul de la densité d'états à différentes distances de l'interface N-S, placée en $x=0$. x est positif du côté du métal normal, négatif du côté du supraconducteur. Elle est donnée en unités de ξ_S pour les $x < 0$ et en unités de ξ_N pour les $x > 0$ avec :

$$\xi_N = \sqrt{\frac{\hbar D_N}{2\Delta}} \quad (1.59)$$

où D_N est le coefficient de diffusion du métal normal. Le calcul a été réalisé en supposant une longueur des deux métaux très grande par rapport à ξ_S et ξ_N et avec un paramètre de désadaptation des deux matériaux $\gamma=1,2$. Les phénomènes de retournement des spins ont été négligés.

D'après la Fig. 1.8, lorsque $x > 0$ augmente (à l'intérieur du métal normal), la "bande interdite" se referme de plus en plus, la densité d'états tend vers celle d'un métal normal. Du côté du supraconducteur, lorsque $-x$ augmente, la densité d'états tend vers une densité d'états de type BCS qui est atteinte à plusieurs ξ_S de l'interface. Avec les paramètres de calcul utilisés, l'ouverture de la bande interdite du côté du métal supraconducteur n'est effective qu'à une distance de l'ordre de $2\xi_S$ de l'interface. Le pic de densité bouge lui aussi avec la distance à l'interface, principalement entre $x=0$ et $x=\xi_S$.

- Tailles finies

Dans un métal normal de faible épaisseur d_N , toutes les trajectoires rejoignent régulièrement l'interface. A suffisamment basse énergie, tous les électrons sont donc appariés en paires de Cooper. Il y a alors formation d'une bande interdite dans le métal normal, quelle que soit la distance à l'interface. Il s'agit en fait d'un "mini-gap", car sa largeur E_g est

FIG. 1.8 – Densités d'états de part et d'autre de l'interface N-S ($x=0$) dans le cas de deux métaux N et S infinis. Pour les paramètres, voir texte.

inférieure à la valeur de Δ dans un supraconducteur massif. Belzig *et collaborateurs* [33, 35] montrent que lorsque $\gamma=1$:

$$E_g = \frac{\hbar D_N}{(d_N + 1,125\xi_N)^2} \quad (1.60)$$

La Fig. 1.9 montre l'évolution de la densité d'états à une distance x l'interface N-S. Nous utilisons les mêmes notations que plus haut. Le métal normal a une longueur $d_N=0,9\xi_N$ et le supraconducteur a une longueur $d_S=3\xi_S$. Dans le supraconducteur, le pic de cohérence reste positionné en Δ . La densité d'états est non nulle entre Δ et E_g . A l'intérieur du métal normal, plus x augmente, plus la densité d'états augmente au niveau de E_g . Elle forme progressivement un pic.

1.2.5 Densité d'états dans le cas balistique

Nous n'avons jusqu'à présent que considéré le cas diffusif. Dans le cas balistique, les formes des équations d'Usadel 1.52 et 1.53 ne s'appliquent pas. Le calcul a été réalisé par de Gennes et Saint-James [36] notamment. La densité d'états obtenue dans un métal normal est présentée sur la Fig. 1.10.

La densité d'états est alors indépendante de la position dans le métal normal [36, 37]. Le spectre de densité d'états montre une allure en dents de scie sans "gap". Ceci est dû à la présence d'un continuum d'états liés d'Andreev. Considérons le chemin électronique à

FIG. 1.9 – *Densités d'états de part et d'autre de l'interface N-S ($x=0$) dans le cas de deux métaux N et S de longueurs finies. Pour les paramètres, voir texte.*

FIG. 1.10 – *Densités d'états dans le métal N en régime balistique lorsque $d_N \gg \xi_0$. Il n'y a pas de dépendance spatiale de la densité d'états [38].*

une énergie E de la Fig. 1.11. Le déphasage total entre les points A et B s'écrit :

$$\delta\phi = \frac{4Ed_N}{v_F \cos\Theta} + \pi \quad (1.61)$$

Le premier terme de l'équation 1.61 correspond au déphasage accumulé le long de la trajectoire dans le métal normal. Le terme π est le déphasage cumulé des deux réflexions d'Andreev en A et en B (en supposant $E \ll \Delta$). Les interférences sont constructives si $\delta\phi = 2n\pi$

FIG. 1.11 – *Trajectoire balistique normale à l'interface et trajectoire faisant un angle Θ avec celle-ci qui revient sur l'interface N-S.*

avec n entier non nul.

« A énergie nulle, la densité vaut alors toujours 0 car il n'y a aucune façon de réaliser $\delta\phi=2\pi$. A énergie finie $E \ll \epsilon_c$, il est possible de vérifier cette condition en prenant un vecteur d'onde presque parallèle à l'interface ($\Theta \rightarrow \frac{\pi}{2}$). Le chemin est alors suffisamment long pour réaliser la condition de déphasage ci-dessus. L'énergie caractéristique du premier niveau ($n=1$) vaut :

$$E_A = \frac{\hbar\pi v_F}{4d_N} \quad (1.62)$$

Le calcul de la Fig. 1.10 a été réalisé pour $\Delta=5E_A$ [38]. L'allure de la densité d'états de la Fig. 1.10 s'explique de la manière suivante : le pic à l'énergie E_A correspond au cas $n=1$. Le second à $n=2$ et ainsi de suite. Les contributions correspondant à $\delta\phi=2\pi, 4\pi, \dots$ s'ajoutent. Pour chacune d'elle, Θ varie de 0 à $\frac{\pi}{2}$, ce qui confère à chaque contribution une valeur nulle en $E=0$ et une valeur maximale finie (en $E=E_A$ pour $n=1$).

« Le cas des billards d'Andreev constitue un développement intéressant des jonctions N-S balistiques. Dans le cas où un réservoir normal est couplé à un supraconducteur, la densité d'états dans le billard dépend de sa géométrie. Lorsque celui-ci est chaotique, une bande interdite apparaît dans le spectre des excitations et un pic de conductance apparaît autour de l'énergie de Thouless (voir Fig. 1.12) [39]. En revanche, lorsque le billard est intégrable, on trouve des trajectoires fermées cohérentes à l'intérieur du billard. Ceci se traduit par un pseudo-gap, comme dans le cas d'une bicouche balistique présentée à la Fig. 1.10.

« 1.2.6 Expériences sur des jonctions N-S

Nous nous proposons à présent d'évoquer quelques expériences réalisées sur des systèmes hybrides entre un métal normal et un supraconducteur, ou jonction N-S, en nous concentrant sur des mesures réalisées par microscopie à effet tunnel. Cette technique permet de mesurer les densités locales d'état. Pour plus de détails, l'on se reportera au chapitre 2, entièrement consacré aux mesures de ce type. La grandeur expérimentalement mesurée, au premier ordre proportionnelle à la densité d'états, est la conductance différentielle $\frac{dI}{dV}$.

FIG. 1.12 – (gauche) Densité d'états calculée dans le cas d'un billard d'Andreev chaotique. E_T est l'énergie de Thouless, Γ la probabilité de réflexion d'Andreev. (droite) Le billard est cette fois intégrable [39].

L'un des premiers travaux à mentionner sur les jonctions entre un métal normal et un supraconducteur est celui de Tessmer *et collaborateurs* [40, 41]. Sur une couche de NbSe₂, ils ont réalisé des dépôts submonocouches d'or. L'or s'arrange alors sous forme de structures tridimensionnelles de hauteurs différentes (Fig. 1.13 (gauche)). Tessmer *et collaborateurs* ont mesuré les densités d'états en différentes positions (Fig. 1.13). La mesure du profil de la surface permet de déterminer la distance à l'interface N-S. La comparaison de la courbe obtenue pour du NbSe₂ pur et la courbe D (sur du NbSe₂ entre deux îlots d'or) montre l'influence des effets de proximité inverse. En D, des états apparaissent dans la bande interdite au niveau de Fermi. La comparaison des courbes A et B montre quant à elle le remplissage progressif de la bande interdite lorsque l'épaisseur d'or augmente, i. e. en s'éloignant de l'interface N-S. La température est de 1,6 K, ce qui explique la résolution moyenne des spectroscopies et le manque de finesse des pics de cohérence.

FIG. 1.13 – (gauche): Profil de l'échantillon étudié par Tessmer *et collaborateurs*. (droite): Spectroscopies obtenues. La piètre résolution est liée à la température assez élevée, 1,6 K.

Citons également les travaux de Moussy *et collaborateurs* [42] au laboratoire. Ces travaux constituent les premières mesures de densités locales d'états de jonctions supraconductrices hybrides en-dessous de 1K. La coupe schématique de l'échantillon étudié fait

l'objet de la Fig. 1.14. Il s'agit de plots de niobium de 40 nm déposés par évaporation à travers un masque. La surface de l'échantillon est ensuite dans son ensemble recouverte d'une couche d'or d'environ 20 nm. Des mesures spectroscopiques ont ensuite été réalisées sur cette couche d'or à différentes positions par rapport au plot de niobium. Les spectres mesurés sont montrés sur la Fig. 1.15, ainsi qu'une comparaison théorique calculée à partir des équations d'Usadel (voir Eq. 1.52). A côté des plots de niobium, les courbes montrent la présence d'une pseudo-bande interdite avec la présence d'états dans le gap. La position des pics de cohérence évolue et se rapproche du niveau de Fermi quand l'épaisseur d'or augmente, en accord avec notre discussion des équations d'Usadel. Ceci constitue la signature des effets de proximité dans les jonctions entre un métal normal de grande taille et un supraconducteur. L'accord avec la théorie semi-classique et les équations d'Usadel exposées ci-dessus est très bon. Néanmoins, la position de l'interface N-S est mal définie, à quelques nanomètres près. Dans la comparaison aux calculs semi-classiques, la distance entre le point de mesure et l'interface est laissée comme un paramètre semi-ajustable. On ne peut donc pas réellement parler d'étude systématique en fonction de la position à l'interface, ce qui constitue une différence majeure avec les expériences que nous allons rapporter au Chap. 3. Une autre différence est que le "gap" est réduit, la résolution relative $\frac{\Delta}{k_B T}$ n'est donc pas maximale.

FIG. 1.14 – *Structure des échantillons étudiés par Moussy et collaborateurs. On distingue deux régimes différents, de type "bicouche" ou de type "proximité en fonction de la distance". Pour plus de détails, voir le texte ci-autour.*

Dans le même ordre d'idées, mentionnons les expériences de Vinet *et collaborateurs* [43] qui ont mesuré la première jonctions N-S mésoscopique, en utilisant également de l'or et du niobium. Ils étudient la modification de l'allure de la densité d'états supraconductrice induite dans l'or lorsque celui-ci est d'épaisseur finie ou infinie (à l'échelle mésoscopique). Par rapport aux expériences de Moussy, la géométrie est plus simple, mais les courbes d'ajustement sont réalisées en tenant compte de L_{sf} et L_φ ce qui n'est pas le cas chez Moussy *et collaborateurs*.

FIG. 1.15 – *Série de spectres mesurés aux différentes positions indiquées par Moussy et collaborateurs dans les deux régimes étudiés.*

1.3 Notions de magnétisme

Oublions un instant la discussion précédente pour évoquer les matériaux magnétiques laissés de côté jusqu'à présent. Nous n'évoquerons ici que les grands aspects, et nous nous intéresserons tout particulièrement aux matériaux ferromagnétiques dont nous reprendrons les principales propriétés. Ces matériaux sont au cœur de plusieurs expériences réalisées au cours des travaux de cette thèse.

1.3.1 Origines du magnétisme

L'origine du magnétisme se situe dans le non-remplissage complet des couches atomiques. Dans une couche complètement pleine, chaque orbitale électronique contient deux électrons de spins opposés. Avec toutes les orbitales de la couche, on décrit toutes les projections possibles du moment orbital en unité de $\hbar$, m_l . Comme la somme des m_l est nulle, la contribution magnétique totale du moment orbital est nul. Inversement, tout ion ou atome présentant des couches électroniques partiellement remplies possède des propriétés magnétiques orbitales. En revanche, celles-ci disparaissent dès que l'atome fait une liaison avec l'un de ses voisins pour compléter sa couche de surface. Seuls les atomes possédant des couches partiellement remplies internes, n'entrant pas dans les liaisons chimiques, gardent leurs propriétés magnétiques. Il s'agit principalement des atomes de la série 3d (du chrome au nickel), de ceux de la série 4f constituant les terres rares de la série des lanthanides (du cérium à l'ytterbium, à l'exception du prométhium).

1.3.2 Différents ordres magnétiques

Nous nous proposons ici de faire un résumé succinct des principaux ordres magnétiques qui apparaîtront au fil des prochaines pages : le ferromagnétisme, l'antiferromagnétisme et le superparamagnétisme.

- Ferromagnétisme

Dans les corps ferromagnétiques, les moments magnétiques sont ordonnés de manière à ce que les contributions de chaque moment augmentent le moment magnétique total dans au moins une direction de l'espace.

Les corps ferromagnétiques sont principalement les métaux des séries 3d, la plupart des métaux de la série 4f ainsi que certains oxydes, comme l'oxyde d'euporium EuO , et certains alliages. L'ordre ferromagnétique est imposé par un champ interne au métal, le champ moléculaire de Weiss, et est spontané, au moins sur des échelles de quelques dizaines de distances interatomiques. En revanche, l'agitation thermique a pour conséquence de s'opposer à cet ordre. En pratique, les métaux ferromagnétiques n'acquièrent cette propriété qu'en dessous d'une température critique Θ_{cf} appelée température de Curie ferromagnétique, qui peut dépasser les 1000K pour les composés les plus robustes. Une grandeur intéressante à connaître pour un métal ferromagnétique est sa polarisation p définie comme suit dans le cas d'un matériau présentant du magnétisme itinérant :

$$p = \frac{N_{\uparrow} - N_{\downarrow}}{N_{\uparrow} + N_{\downarrow}} \quad (1.63)$$

expression dans laquelle $N_{\uparrow}$ et $N_{\downarrow}$ représentent respectivement le nombre d'électrons de conduction de spins vers le haut et vers le bas au niveau de Fermi.

- Antiferromagnétisme

Un matériau antiferromagnétique peut être vu comme la somme de deux réseaux ferromagnétiques dont les moments, de même module et de même direction, sont de sens opposés. Ainsi, l'aimantation spontanée d'un métal antiferromagnétique est nulle, tout comme sa polarisation globale.

Il est à noter que la plupart des oxydes de corps ferromagnétiques sont antiferromagnétiques lorsqu'ils sont ordonnés. En revanche, ces mêmes oxydes obtenus sans préparation particulière, par exemple en laissant une couche ferromagnétique à l'air, ne présentent aucune propriété magnétique à cause du désordre. L'oxydation est ainsi un véritable problème qu'il ne faut pas négliger lorsque l'on veut travailler avec du ferromagnétisme.

- Superparamagnétisme

Les très petites particules magnétiques (inférieures à 15 nm dans le cas du fer) présentent un état magnétique particulier : le superparamagnétisme [44, 45]. Du fait des interactions d'échange décrites au paragraphe suivant, les spins s'orientent dans une direction. On parle alors de "macrospin". Suivant le nombre de sous réseaux et le signe de ces interactions, il y a un état ferromagnétique, ferrimagnétique ou antiferromagnétique [46]. Dans le cas d'un milieu dans lequel l'énergie magnéto-cristalline est anisotrope, les spins s'orientent suivant une direction de facile aimantation, la particule étant nécessairement monodomaine à cette échelle-là. Pour passer d'une des directions de facile aimantation à une autre, il faut fournir au système une énergie de barrière, à laquelle correspond une température de blocage T_B telle que :

$$E_B = k_B T_B \quad (1.64)$$

Si la température T du milieu est plus grande que T_B , la probabilité de passage des spins d'une direction à l'autre est importante. Le système de spins va alors relaxer sur une période τ . Sur un temps de mesure $\tau_m \ll \tau$, la relaxation est imperceptible et l'état magnétique est celui du corps massif. Si $\tau_m \gg \tau$ les propriétés magnétiques mesurées résultent d'une moyenne dans le temps du mouvement des spins. L'état constaté est apparemment désordonné, apparent au paramagnétisme. Toutefois, ici, le mouvement des spins est synchrone et a lieu entre les différentes directions de facile aimantation [46]. Un tel phénomène survient également dans les milieux granulaires. On ne peut plus réellement parler d'ordre à longue portée. Des couches minces superparamagnétiques peuvent ainsi se présenter sans le moindre domaine.

1.3.3 Energies mises en jeu par le ferromagnétisme

Nous allons passer ici en revue les différentes énergies à prendre en compte dans des questions de magnétisme, en particulier de ferromagnétisme.

- Énergie d'échange

L'énergie d'échange est le fruit d'une interaction d'origine quantique. Il ne s'agit aucunement d'une interaction magnétique. Elle se traduit pour un métal ferromagnétique par la mise en ordre des électrons des bandes de transition, en alignant parallèlement les moments. Cette interaction est très rapidement décroissante et peut être considérée comme nulle pour des distances plus grandes qu'une à deux distances inter-atomiques. Dans un modèle d'Heisenberg, l'énergie d'échange entre deux électrons voisins de spins $\vec{S}_i$ et $\vec{S}_j$ prend la

forme suivante :

$$E_{ech}^H = -2.A.\vec{S}_i.\vec{S}_j \quad (1.65)$$

formule dans laquelle A est l'intégrale d'échange qui pour le cas des ferromagnétiques cubiques de la série du fer s'écrit :

$$A = \frac{3.k_B.\Theta_{cp}}{2.Z.S.(S+1)} \quad (1.66)$$

expression dans laquelle k_B désigne la constante de Boltzmann, Θ_{cp} la température de Curie paramagnétique, S le spin de l'ion considéré et Z son nombre de premiers voisins. L'énergie d'échange apparaît ainsi comme l'énergie que coûte au système une déviation de la distribution d'orientation des moments de spin par rapport au cas d'une aimantation uniforme. Pour des terres rares, cette énergie est faible car les ions de la série 4f ont un spin généralement assez élevé, jusqu'à $S=\frac{7}{2}$ pour l'euprimum. En revanche, les champs d'échange sont très élevés dans les métaux 3d. Pour du cobalt massif, le champ d'échange est de 1109 teslas.

- Agitation thermique

L'agitation thermique est par essence la représentante du désordre dans le système magnétique. Elle se traduit par une fluctuation permanente de l'orientation des spins du métal ferromagnétique, nuisant à l'ordre imposé par l'énergie d'échange. Dans notre cas particulier, où la température de travail est de l'ordre de 100 mK, cette énergie est totalement négligeable. Elle ne devient importante que près de la température de Curie ferromagnétique Θ_{cf} , température à laquelle les énergies thermiques et d'échange se compensent exactement.

- Anisotropies

L'énergie d'une substance magnétique dépend aussi de l'orientation de l'aimantation par rapport aux axes de symétrie du réseau cristallin. Cette dépendance trouve son origine dans le couplage spin-orbite et est appelée anisotropie magnétocristalline. Celle-ci est minimale lorsque tous les moments sont alignés selon un axe facile d'aimantation. Dans le cas simple d'un cristal cubique, l'énergie correspondante s'écrit sous la forme :

$$E_a = K_1.\alpha + K_2.\beta + K_3.\alpha^2 + \dots \quad (1.67)$$

avec $\alpha = \alpha_1^2.\alpha_2^2 + \alpha_2^2.\alpha_3^2 + \alpha_1^2.\alpha_3^2$ et $\beta = \alpha^2$ où les α_i sont les cosinus directeurs de l'aimantation suivant les axes du cube. Les K_i représentent les coefficients d'anisotropie, accessibles à l'expérience. En règle générale, K_2 et K_3 sont négligeables devant K_1 et les axes faciles vont dépendre du ratio $\frac{K_2}{K_1}$.

L'anisotropie magnétocristalline est la seule anisotropie présente dans un cristal massif sans défaut. Dans le cas de fines couches, il faut également tenir compte des interfaces qui vont induire une brisure de symétrie, créant une anisotropie de surface.

- Energie dipolaire

Cette énergie est aussi connue sous le nom d'énergie magnétostatique voire d'énergie de champ démagnétisant. A cause de son aimantation, un métal ferromagnétique induit un champ magnétique qui interagit avec l'ensemble de la distribution d'aimantation du matériau. Ce champ, dit "démagnétisant" $\vec{H}_d$, se comporte comme un champ extérieur appliqué. Ainsi, il apparaît évident de considérer une énergie dipolaire sous la forme :

$$E_d = -\frac{1}{2} \cdot \vec{H}_d \cdot \vec{M} \quad (1.68)$$

où $\vec{M}$ désigne l'aimantation globale du matériau. Le facteur $\frac{1}{2}$ provient du fait qu'il s'agit d'une auto-énergie, $\vec{H}_d$ étant induit par le matériau lui-même. Contrairement à l'énergie d'échange, l'énergie dipolaire est un phénomène non-local.

- Influence du champ terrestre.

Pour des couches ferromagnétiques très pures, le champ terrestre (dans lequel nous incluons le champ lié à la Terre - $5 \cdot 10^{-5} \text{T}$ - et le champ de l'environnement) doit être pris en compte dans la détermination de la structure magnétique des couches. Il augmente l'énergie des moments magnétiques qui ne lui sont pas parallèles. La plupart des expériences que nous présenterons par la suite ont été réalisées sans précaution particulière vis-à-vis du champ terrestre. Cependant, les couches étudiées sont désordonnées et nous considérerons dans toute la suite que le champ terrestre n'est qu'une perturbation.

1.4 Supraconductivité et magnétisme

Combinons à présent les effets évoqués au cours des trois dernières sections, afin d'étudier les effets d'un métal magnétique sur un métal supraconducteur qui lui est accolé et réciproquement. Nous commencerons par étudier le cas d'un supraconducteur soumis à un champ d'origine quelconque, puis nous considérerons un métal ferromagnétique au contact direct d'un supraconducteur afin de "créer" une jonction hybride artificielle. Nous évoquerons, au fil des lignes, diverses expériences venant à l'appui des théories présentées.

1.4.1 Effet Zeeman

Un électron soumis à un champ magnétique $\vec{B}$ va interagir avec ce champ. Cette interaction est donnée par le hamiltonien $\hat{H}$ suivant :

$$\hat{H} = \gamma_e \hbar \hat{S} \hat{B} = g_e \mu_B B \hat{S}_z \quad (1.69)$$

Ici, γ_e est le rapport gyromagnétique de l'électron $\gamma_e=2,003$ (que nous prendrons par commodité égal à 2 pour simplifier avec le spin $\frac{1}{2}$ de l'électron), $\hat{S}$ est l'opérateur de spin, $\hat{B}$ l'opérateur de champ magnétique et $\hat{S}_z$ est l'opérateur de spin projeté selon l'axe $\vec{z}$. μ_B désigne le magnéton de Bohr : $\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} \approx 9,274.10^{-24}$ J.T⁻¹ avec m_e représentant la masse de l'électron.

En raison de la quantification du moment angulaire du spin électronique, les valeurs propres de l'énergie vont dépendre de l'orientation "vers le haut" ou "vers le bas" des spins. On aura alors deux valeurs propres, l'une pour les spins "vers le haut" :

$$E_{Z\uparrow} = \frac{1}{2} g_e \mu_B B \approx \mu_B B \quad (1.70)$$

l'autre pour les spins "vers le bas" :

$$E_{Z\downarrow} = -\frac{1}{2} g_e \mu_B B \approx -\mu_B B. \quad (1.71)$$

Ceci se traduit par un décalage en énergie de la densité d'états : les électrons de spin "vers le haut" vont être décalés en énergie de $+\mu_B B$, et ceux dont le spin est "vers le bas" vont être translatés de $-\mu_B B$. Dans le cas d'un supraconducteur, l'effet Zeeman dédouble les pics de cohérence. Si à champ nul, la contribution à ces pics liée aux électrons de spin "vers le haut" et celle liée à celle des électrons de spin "vers le bas" se situent à la même énergie, il en va différemment à champ non nul comme montré sur la Fig. 1.16.

L'écart entre les pics dédoublés est naturellement :

$$\Delta E = E_{Z\uparrow} - E_{Z\downarrow} = 2\mu_B B \quad (1.72)$$

Dans le cas où les électrons de conduction sont polarisés en spin ($p>0$), il ne faut pas sommer directement les deux contributions de la Fig. 1.16(b) mais accorder un poids différent à chacune en fonction de la polarisation, égal à la proportion de spins dans la direction considérée. Un exemple est représenté sur la Fig. 1.17. Les électrons de conduction du supraconducteur peuvent être polarisés si celui-ci est placé au contact d'un métal ferromagnétique.

Ces dédoublements de pics ont été observés par Tedrow et Meservey [6]. Sur des jonctions tunnel Al/Al₂O₃/Ag, ils ont mesuré les densités d'états présentées sur la Fig. 1.18

FIG. 1.16 – (a) Densité d'états normalisée sans champ avec contribution de la bande de spins "vers le haut" et "vers le bas". (b) Décalage de $\pm\mu_B B$ pour chacune de ces contributions avec $\mu_B B = \frac{\Delta}{2}$. (c) Somme de ces deux contributions pour obtenir la densité d'états sous champ. Toutes ces courbes sont calculées à polarisation magnétique nulle.

FIG. 1.17 – Densité d'états normalisée avec un champ tel que $\mu_B B = \frac{\Delta}{2}$ pour une polarisation $p = 10\%$. La symétrie de la Fig. 1.16 est perdue.

[47] en appliquant un champ magnétique (jusqu'à 4,3 T) parallèle au plan de la couche supraconductrice. La couche d'aluminium est très fine : l'épaisseur cumulée de celle-ci et de la couche d'oxyde est de 5 nm. C'est cette finesse qui explique le fait que la couche ne transite pas vers son état normal malgré un fort champ appliqué. L'électrode d'argent a quant à elle une épaisseur de 100 nm. Lorsque l'intensité du champ augmente, les pics de cohérence supraconducteurs se dédoublent comme annoncé sur la Fig. 1.16. Dans une autre expérience [48], ils remplacent l'électrode d'argent par du cobalt. Ils observent alors la densité d'états non symétriques par rapport au niveau de Fermi présentée sur la Fig. 1.18 (droite). Les champs appliqués atteignent 4 T.

FIG. 1.18 – (gauche) : Conductance différentielle (proche de la densité d'états - voir Chap. 2) en fonction de la tension pour des jonctions tunnel $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ag}$. Différentes valeurs de champ sont appliquées parallèlement à l'échantillon : (a) 0T (b) $1,5\text{T}$, (c) $2,24\text{T}$, (d) $2,99\text{T}$, (e) $3,72\text{T}$ et (f) $4,31\text{T}$ [47]. (droite) : la couche d'argent est remplacée par du nickel. Les différentes valeurs de champs sont données en Teslas. [48]

1.4.2 Coexistence

1.4.2.1 Supraconductivité et ferromagnétisme

On a longtemps pensé que ferromagnétisme et supraconductivité ne pouvaient pas cohabiter. Comme nous l'avons décrit plus haut, un supraconducteur se caractérise par des paires de Cooper alors que l'ordre ferromagnétique est dominé par des électrons célibataires présentant une orientation principale des moments de spins dans une direction préférentielle, par exemple "vers le haut". Ces contraintes sont difficilement compatibles comme le montrent les premières études menées par Ginzburg *et collaborateurs* [49, 50, 51] : sans être impossible, la coexistence de la supraconductivité avec un ordre magnétique est limitée à des cas très particuliers ne survenant que lorsque les effets de l'induction magnétique sont supprimés, naturellement ou artificiellement. Dans ces cas, la température de Curie ferromagnétique est très fortement abaissée par les interactions supraconductrices : l'effet Meissner coupe les interactions ferromagnétiques à longue distance [52, 53]. Par ailleurs, le champ d'échange va tendre à aligner les spins des paires de Cooper, créant ainsi un effet paramagnétique [54, 55] et contrant le débordement de l'ordre supraconducteur. Ces effets rendent plus délicate la cohabitation entre supraconductivité et ferromagnétisme mais aucun ne l'interdit complètement. De nombreuses autres théories ont été développées sur la coexistence des ordres supraconducteurs et ferromagnétiques [56].

Intéressons-nous particulièrement à la théorie FFLO [57, 58]. Nous n'avons mentionné jusqu'ici que des supraconducteurs conventionnels. Dans ceux-ci, le moment cinétique des électrons des paires de Cooper est nul (correspondant au nombre quantique $l=0$). Nous pouvons cependant imaginer des condensats à impulsion non-nulle [57, 58]. Une impulsion

non nulle impose des oscillations de la fonction d'onde supraconductrice dans l'espace réel. Elle a été prédite dans le cas où l'on combine une condensation supraconductrice avec un ordre ferromagnétique (FFLO). Cet état occupe une faible région du diagramme de phase (T, E_{ech}) où E_{ech} désigne l'énergie d'échange du métal ferromagnétique. En effet, l'énergie d'appariement des paires de Cooper Δ doit être plus grande que E_{ech} . Si $E_{ech} > \frac{\Delta}{\sqrt{2}}$, Clogston [59] a montré que les paires de Cooper sont brisées. En pratique, cette condition est presque toujours réalisée.

1.4.2.2 Mise en évidence expérimentale

Au début des années 1980, la supraconductivité du composé $CeCu_2Si_2$ a été découverte. Celle-ci existe avec des moments très forts localisés sur les ions Ce^{2+} . D'autres composés présentent cette propriété d'être ferromagnétiques et de posséder une température de transition supraconductrice. Il s'agit essentiellement de fermions lourds [60]. Le cas le plus connu est celui d' UPt_3 . La découverte "massive" de ces composés est essentiellement due à la possibilité de pouvoir synthétiser des composés ternaires à base de terres rares. Il s'agit des composés de type boride $TRRh_4B_4$, $TRIr_4B_4$ (où TR désigne une terre rare), de type chalcogénide $TRMo_6S$ ou $TRMo_6Se$, de type silicide $(TR)_2Fe_3Si_5$ ou $(TR)_2Co_3Si_5$ ou encore de type stannide $TRRh_xSn_y$ ou $TROs_xSn_y$. Ces matériaux sont ferromagnétiques ou antiferromagnétiques selon les cas. Dans des composés comme $HoMo_6S_8$ ou $ErRh_4B_4$, la première transition survenant est la transition supraconductrice. Lorsque la température diminue, une transition magnétique a lieu, avec possibilité d'apparition de domaines. En diminuant la température, une seconde transition supraconductrice intervient qui ramène le matériau dans son état normal, tout en préservant son magnétisme. Les températures d'ordre connues restent basses, typiquement inférieures à 10 K [61].

Ceci dit, ces matériaux, qualifiés d'"exotiques", demeurent rares et le meilleur moyen d'étudier l'influence du ferromagnétisme sur l'ordre supraconducteur (et réciproquement) est le recours à une jonction hybride artificielle dans laquelle on place côte à côte un métal magnétique et un autre supraconducteur. Ces jonctions seront par commodités désignées dans la suite sous le nom de "jonctions F-S".

1.4.3 Jonctions hybrides ferromagnétiques artificielles

1.4.3.1 Devenir qualitatif de la réflexion d'Andreev

Considérons un métal ferromagnétique complètement polarisé en spin en contact avec un métal supraconducteur à 0K. Dans le supraconducteur, tous les électrons sont appariés. S'ils subissaient une réflexion d'Andreev, une paire d'Andreev (un électron de spin "vers le haut" et un électron de spin "vers le bas") devrait être transmise dans le métal ferromagnétique qui ne contient que des spins "vers le haut". Ceci est impossible. Les électrons du métal ferromagnétique ne peuvent pas subir la réflexion d'Andreev car celle-ci nécessite des états pour des électrons ayant un spin "vers le bas". Ainsi la jonction peut être considérée comme bloquée. Ceci constitue bien évidemment un cas très particulier dont nous sommes très loin en pratique. Le métal ferromagnétique n'est que très rarement polarisé unitairement. Dans le cas du cobalt, le taux de polarisation, défini à l'équation 1.63 est de l'ordre de 0,35 à 0,4 seulement, ce qui signifie que sur 10 électrons, 7 auront des moments de spin orientés "vers le haut" et 3 "vers le bas". La réflexion d'Andreev sera alors possible. Elle sera simplement moins probable que dans le cas exposé plus haut d'une jonction N-S. Dans le cas que nous venons d'évoquer, c'est la population d'électrons de spins minoritaires "vers le bas" qui va gouverner la conductance d'Andreev à l'interface F-S. Ce résultat a été utilisé par Soulen *et collaborateurs* pour mesurer la polarisation de matériaux magnétiques. Pour cela, ils ont réalisé des points de contact supraconducteurs sur des échantillons de Ni, Co, Fe etc. et ont mesuré la conductance différentielle au niveau du point de contact [62].

1.4.3.2 Raccourcissement des longueurs caractéristiques

Une autre différence avec la jonction N-S réside dans les grandeurs caractéristiques de la jonction. La longueur de cohérence des paires d'Andreev va être modifiée par l'énergie d'échange E_{ech} , caractéristique de l'ordre ferromagnétique. En effet, la réflexion d'Andreev couple deux particules de spins opposés. En plus de la différence d'impulsion Δk qui survient dans une jonction N-S (cf. l'équation 1.37) le trou acquiert une impulsion supplémentaire par rapport à l'électron [63] (voir Fig. 1.19) :

$$Q = \frac{2E_{ech}}{\hbar v_F} \quad (1.73)$$

Ainsi, si nous voulons écrire l'équation d'Usadel pour une jonction F-S, nous devons tenir compte du champ d'échange. Ainsi, nous sommes amenés à réaliser une transformation

FIG. 1.19 – Représentation d'une paire de Cooper dans le métal supraconducteur (S) et d'une paire d'Andreev dans un métal ferromagnétique (F) dans les deux configurations de spin envisageables. A cause du champ d'échange, l'impulsion totale est non nulle [63]. Ici, $Q=2\Delta P$.

pour les termes dont la dépendance en énergie E est reliée à l'effet de proximité :

$$E \rightarrow E + E_{ech}\sigma \quad (1.74)$$

où $\sigma = \pm 1$ pour tenir compte des différentes configurations de spin. Cette transformation se montre de manière plus rigoureuse à partir des équations de Gorkov en présence d'un ordre ferromagnétique [63]. Les équations d'Usadel s'écrivent alors :

$$\frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{\partial \chi_\sigma}{\partial x} \sin^2 \theta_\sigma \right] = 0 \quad (1.75)$$

$$\frac{\hbar D}{2} \frac{\partial^2 \theta_\sigma}{\partial x^2} + \left[i(E + E_{ech}\sigma) - \frac{\hbar}{\tau_{in}} - \frac{\hbar}{\tau_{sf}} \cos \theta_\sigma \right] \sin \theta_\sigma - \frac{\hbar D}{2} \left(\frac{\partial \chi_\sigma}{\partial x} \right)^2 \sin \theta_\sigma \cos \theta_\sigma = 0 \quad (1.76)$$

avec les notations précédemment utilisées pour les jonctions N-S. Les effets électriques et le potentiel vecteur sont regroupés dans la fonction χ_σ . En supposant que le gradient de phase est nul dans la jonction F-S, aucun supercourant ne traverse celle-ci et de ce fait :

$$\frac{\partial \chi_\sigma}{\partial x} = 0 \quad (1.77)$$

Dès lors, l'équation d'Usadel prend la forme simplifiée suivante, en négligeant les phénomènes inélastiques et de retournement des spins :

$$\frac{\hbar D}{2} \frac{\partial^2 \theta_\sigma}{\partial x^2} + i(E + E_{ech}\sigma) \sin \theta_\sigma = 0 \quad (1.78)$$

Dans la limite où l'angle d'appariement θ_σ est petit, et que E est négligeable devant E_{ech} , ces équations se linéarisent et l'angle d'appariement s'écrit :

$$\theta_\sigma = \theta_0 \exp\left((i\sigma - 1)\frac{x}{\xi_F}\right) \quad (1.79)$$

θ_0 est l'angle d'appariement à l'interface et ξ_F la longueur de cohérence dans le métal ferromagnétique qui prend la forme suivante :

$$\xi_F = \sqrt{\frac{\hbar D}{E_{ech}}} \quad (1.80)$$

Cette expression est établie en régime diffusif. En régime balistique, ξ_F s'écrit :

$$\xi_F = \frac{\hbar v_F}{E_{ech}} \quad (1.81)$$

L'hypothèse $E \ll E_{ech}$ n'est pas qu'une façon élégante de simplifier le calcul : 2 à 4 ordres de grandeur séparent la température de Curie (caractéristique de l'énergie d'échange) et la température de travail T (environ 100 mK dans nos expériences). En particulier, les métaux de la série 3d ont une température de Curie de 800K ou plus. Dans le cas d'alliages dilués où l'énergie d'échange est très faible (quelques milliélectronvolts), cette simplification demeure néanmoins une bonne approximation. Ainsi, si l'on compare la longueur de cohérence dans un métal normal et dans un métal ferromagnétique, ξ_F est typiquement 100 fois plus faible que L_T et varie de quelques angströms à quelques nanomètres. Ainsi, les effets de proximité ont lieu beaucoup plus près de l'interface que dans le cas d'une jonction N-S.

1.4.3.3 Régimes 0 et π

A partir de l'Eq. 1.79, on calcule la fonction de paire dans le métal ferromagnétique :

$$\Psi \propto \int \sum_\sigma \theta_\sigma . dE \propto \cos\left(\frac{x}{\xi_F}\right) . \exp\left(-\frac{x}{\xi_F}\right) \quad (1.82)$$

On représente la partie réelle de Ψ sur la Fig. 1.20. D'après l'Eq. 1.82 ci-dessus, celle-ci a un comportement oscillant qui n'apparaît pas dans le cas des jonctions N-S où la décroissance de la fonction de paire dans le métal normal est purement exponentielle. De ce fait, la fonction de paire s'annule pour $x=2n\frac{\pi}{2}\xi_F$ (n entier naturel non nul). Entre un n pair et un n impair, la fonction de paire est positive, comme dans le cas d'une jonction N-S. Cela se traduit par une densité d'états assez similaire à celle obtenue dans un métal

FIG. 1.20 – *Fonction de paire dans une jonction F-S. Lorsque la partie réelle est positive, on est dans un régime "0". Sinon, il s'agit d'un régime " π ".*

normal en contact avec un supraconducteur. On parle alors de "régime 0". Entre un n impair et un n pair, la fonction de paire est négative. A l'équilibre, ce cas est inédit par rapport à la jonction N-S. On parle alors de "régime π ". Cette terminologie vient des jonctions SFS dans lesquelles en l'absence de courant, le déphasage entre les deux supraconducteurs est égal à π [64]. La densité d'états est alors retournée par rapport à la densité d'états supraconductrice induite standard : le maximum est observé au niveau de Fermi et les deux pics de cohérence à $\pm\Delta$ se transforment en deux creux, toujours à $\pm\Delta$. Les densités d'états attendues dans les différents régimes sont montrées sur la Fig. 1.21. En pratique, compte-tenu de la décroissance exponentielle de la fonction de paire, seuls sont observables les deux premiers régimes π entre $n=1$ et $n=2$ ainsi qu'entre $n=3$ et $n=4$ [65]. Enfin, lorsque $x=\frac{\pi}{2}\xi_F$ [$\pi\xi_F$], tout se passe comme si l'on avait affaire à un métal normal isolé : aucune influence du supraconducteur n'est visible. Notons que les oscillations de phase sont proches de celles que nous avons décrites dans la phase FFLO.

1.4.3.4 Quelques expériences sur le régime π

L'existence du régime π est désormais acquise. Plusieurs expériences en témoignent. Citons tout d'abord l'expérience réalisée par Kontos *et collaborateurs* sur des bicouches de niobium / palladium-nickel [66]. Les échantillons étudiés sont constitués d'une couche de niobium, épaisse de 50 nm, qui recouvre une couche de palladium-nickel faiblement ferromagnétique, de 5 à 10 nm d'épaisseur. Au préalable, de l'aluminium oxydé en surface a été évaporé afin de réaliser une jonction tunnel de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. A travers cette jonction tunnel, la densité d'états à la limite de la couche ferromagnétique, moyennée sur la surface de contact, est mesurée (pour plus de détails sur cette technique, voir le chapitre 2).

L'échantillon type peut être visualisé sur la Fig. 1.21 (gauche). Pour une épaisseur de 7,5 nm de palladium-nickel, un régime π apparaît très clairement : le maximum de densité d'états est situé au niveau de Fermi, et des dépressions apparaissent à $\pm\Delta$. En revanche, pour des épaisseurs de palladium-nickel légèrement moins élevées, par exemple 5 nm, le régime 0 est encore là, comme montré sur la Fig. 1.21 (droite).

FIG. 1.21 – *Expérience de mesure du régime π sur des jonctions planaires [66]. (gauche) : structure de l'échantillon. (droite) courbes de densité d'état mesurées pour deux épaisseurs de palladium-nickel, l'une dans le régime 0 (5 nm) et l'autre dans le régime π (7,5 nm).*

Cette expérience, la première en la matière, pose néanmoins un certain nombre de questions. L'amplitude de la densité d'états dans le régime π , tout comme dans le régime 0, est très faible. De nombreux états apparaissent dans la bande interdite. Ceci a été expliqué par une mauvaise transparence d'interface entre le niobium et le palladium-nickel [67]. Par ailleurs, l'ajustement théorique des résultats expérimentaux nécessite de prendre en compte une épaisseur effective pour le métal ferromagnétique environ 2 nm plus faible que l'épaisseur réellement déposée. L'explication fournie pour cela serait la présence d'une couche magnétiquement morte à l'interface F-S. Ce phénomène n'a pas été montré formellement dans ces couches.

D'autres expériences sur les jonctions π étudient la mesure des courants critiques de multicouches. Citons par exemple les travaux de Sellier *et collaborateurs* [68, 69]. Les échantillons étudiés sont différents de ceux précédemment présentés qui étaient du type bicouche. Ici, il s'agit de tricouches de type SFS, c'est à dire où un métal ferromagnétique (du cupro-nickel en l'occurrence) est mis en sandwich par deux couches supraconductrices de niobium. Dans ces couches de cupro-nickel, le champ d'échange est très faible, de l'ordre de T_c . Lorsque la température est diminuée, il apparaît alors un changement de régime 0/ π . Ce changement de signe a été mis en évidence par Sellier *et collaborateurs* et est présenté sur la Fig. 1.22. Pour des épaisseurs de cuivre-nickel comprises entre 17 et plus de 20 nm, un régime π est observé.

Cependant, en comparant avec les résultats théoriques, force est de constater que les

courant critiques mesurés sont 1000 fois plus faibles que ceux attendus. Ceci ne peut être expliqué par une mauvaise transparence de barrière. En effet, le paramètre de barrière estimé à partir des expériences est $\Gamma_b = 0,3$ et le courant critique ne serait que faiblement atténué par ce paramètre [70]. Pour rendre compte de cette très forte atténuation, les auteurs invoquent un phénomène de retournement de spins sur une longueur caractéristique L_{sf} de l'ordre de 2,7 nm. Ce processus de diffusion a été pressenti lors de l'étude de multicouches Nb/CuNi par le même groupe. Comme les alliages utilisés sont proches de la limite ferromagnétique - superparamagnétique (voir le paragraphe 4.3 pour plus de détails), les moments magnétiques des atomes de nickel sont faiblement couplés entre eux. Ils peuvent fluctuer assez librement sans coût énergétique conséquent. En conséquence, la longueur caractéristique de retournement des spins est réduite. Si le métal ferromagnétique a une épaisseur supérieure ou de l'ordre de L_{sf} , les paires d'Andreev sont détruites lors du passage de cette barrière et réduisent donc le courant critique.

FIG. 1.22 – Mesures de courant critique en fonction de l'épaisseur de CuNi sur des tricouches Nb/CuNi/Nb. La courbe continue est calculée pour une longueur de retournement des spins de 2,7 nm et une énergie d'échange dans le CuNi de 7,2 meV. R_n désigne la résistance d'interface, soit 0,16 m Ω [69].

Notons également d'autres travaux mesurant le courant critique de tricouches SFS Nb/CuNi/Nb, en particulier ceux de Ryazanov *et collaborateurs* [71, 72] qui présentent également des courants critiques mesurés 5 ordres de grandeur plus bas que ceux attendus. D'autres types de jonctions à base de PdNi ont également été étudiés [65].

1.4.4 Rôle des impuretés sur la densité d'états

1.4.4.1 Impuretés normales

Considérons un métal supraconducteur dans lequel se trouvent des impuretés normales (non magnétiques). Dans ce cas, le théorème d'Anderson (1959) stipule qu'il n'y a aucune influence sur la densité d'états du supraconducteur et sur sa température critique tant que les impuretés sont suffisamment diluées : "Toute perturbation qui ne brise pas la symétrie par renversement du temps ne modifie pas les propriétés thermodynamiques du système" [73]. Même dans le cas de concentrations très importantes en impuretés, la température critique ne décroît pas plus de quelques pourcents. Les collisions des électrons avec des impuretés normales préservent en effet l'invariance par renversement du temps. De ce fait, les paires ne sont pas cassées et conservent ainsi une durée de vie quasi infinie.

1.4.4.2 Impuretés magnétiques

Dans le cas d'impuretés magnétiques, il n'y a pas de commutation possible entre le hamiltonien du système et l'opérateur renversement du temps, en particulier en ce qui concerne l'interaction entre les spins de l'électron et de l'impureté [74]. En conséquence, la symétrie par renversement du temps est brisée, ce qui se traduit par un abaissement de la température critique, [75]. Au-delà d'une certaine concentration critique en impuretés magnétiques c_c , la température critique tombe à zéro. Dans la théorie d'Abrikosov-Gorkov [55], chaque impureté est vue comme un spin $\vec{S}$ localisé et couplé avec un électron de spin $\vec{s}$ par une interaction d'échange du type $J\vec{S}\cdot\vec{s}$. Par ailleurs, les impuretés sont réparties aléatoirement dans le métal supraconducteur. On montre que pour une concentration en impuretés comprise entre $0,9 c_c$ et c_c , la bande interdite disparaît complètement dans la densité d'états. De ce fait, on a affaire à de la supraconductivité sans bande interdite, ou "gapless". Lorsqu'il s'agit d'impuretés magnétiques, il faut faire la différence entre l'énergie de la bande interdite Ω_g et la corrélation des paires Δ [76].

Pour calculer la densité d'états en présence d'impuretés magnétiques, il faut tenir compte du temps de vie fini τ_s des paires en présence d'impuretés magnétiques. En conséquence il apparaît une énergie caractéristique $\Gamma = \frac{\hbar}{\tau_s}$ qui introduit des états dans la bande interdite du supraconducteur. Ce Γ est analogue à celui de Dynes (cf. Chap. 1.1). La densité d'états d'un supraconducteur contenant des impuretés magnétiques en fonction de Γ a été calculée et les résultats sont présentés sur la Fig. 1.23.

Une autre approche consiste à utiliser des formes analytiques approchées de la densité d'états supraconductrice BCS. On montre que l'expression de cette densité d'états en

FIG. 1.23 – Densité d'états calculée numériquement par Skalski et collaborateurs [76] pour différentes valeurs de Γ . La courbe en tirets correspond au cas $\Gamma = 0$, i. e. au cas BCS.

présence d'impuretés magnétiques prend la forme suivante [77] :

$$\nu_s(E) = \nu_n(0) \left[1 + 2 \left(\frac{\Delta\tau}{\hbar} \right)^2 \frac{(2E)^2 - \left(\frac{\hbar}{\tau} \right)^2}{[(2E)^2 + \left(\frac{\hbar}{\tau} \right)^2]^2} \right]. \quad (1.83)$$

Il est à noter que cette expression est très approchée et ne donne pas toujours les mêmes résultats que la simulation numérique.

La mise en évidence par microscopie à effet tunnel des effets d'une impureté ferromagnétique sur une couche supraconductrice est due à Yazdani *et collaborateurs* [78, 79]. Dans une très belle expérience, ils ont mesuré la densité d'états d'un monocristal de niobium. Cette mesure faite, ils ont déposé 0,005 monocouche d'impuretés magnétiques, en l'occurrence du manganèse et du gadolinium. Après avoir repéré les atomes d'impuretés déposés sur le niobium, ils ont réalisé plusieurs spectroscopies sur la surface de niobium en s'éloignant du cœur de cette impureté. Ces mesures spectroscopiques sont présentées sur la Fig. 1.24. Il est intéressant de constater que des effets subtils apparaissent dans la densité d'états du niobium. Leurs études montrent que chacune des deux impuretés étudiées a sa propre influence : si pour le manganèse, on trouve les effets les plus importants directement au niveau du centre de l'impureté, ce n'est plus vrai pour le gadolinium pour lequel les effets les plus importants sont observés à 0,6 nm du centre de l'impureté. Dans tous les cas, au-delà de 2 ou 3 nm, plus aucune influence ne se fait sentir. Par ailleurs, Yazdani *et collaborateurs* ont bien pris soin de vérifier que ceci était bien dû à une cause magnétique : des impuretés d'argent ne donnent aucun résultat.

FIG. 1.24 – *Différence entre la conductance différentielle du niobium proche d'une impureté magnétique (haut : impureté de manganèse; centre : de gadolinium) et celle du niobium sans impureté. Les courbes ont été décalées pour plus de lisibilité. Bas : comparaison avec une impureté non magnétique d'argent. Pour chaque courbe, on donne la distance d en nanomètres au centre de l'atome d'impureté [78].*

1.4.4.3 Systèmes de tailles intermédiaires

Que se passe-t-il à présent si l'on examine les cas intermédiaires, à savoir des systèmes composés de "grosses" impuretés, beaucoup plus massives que quelques spins isolés, mais néanmoins ne formant pas une couche continue, comme par exemple des nanoagrégats de quelques centaines à quelques milliers d'atomes ou des plots ferromagnétiques. Ces systèmes sont intéressants car intermédiaires entre les atomes isolés régis par la mécanique quantique et les fonctions de Green et les couches continues qui obéissent aux lois des équations quasi-classiques. Cependant, à l'heure actuelle et à notre connaissance, aucune théorie ni expérience n'a donné lieu à publication.

Chapitre 2

Microscopie tunnel à très basse température

La première mise en pratique de l'effet tunnel dans la microscopie du même nom est due à Binnig *et collaborateurs* [2] en 1981. Très rapidement après son invention, le microscope à effet tunnel a été utilisé à basse température pour mesurer les densités d'états de couches supraconductrices. En particulier, les travaux de de Lozanne *et collaborateurs* ne datent que de 1984 [80, 81]. Plus que le résultat scientifique, ces travaux ont démontré la faisabilité d'un microscope tunnel à basse température, même si la résolution énergétique reste modeste. Une alternance de zones normales et supraconductrices a été mise en évidence sur une couche de Nb_3Sn . Notons qu'une pléthore de travaux similaires a été référencée, améliorant la résolution et/ou étudiant certains effets liés à la supraconductivité [82, 83, 84, 85].

Au fil de ce chapitre, nous allons donner quelques bases sur la microscopie à effet tunnel. Après avoir décrit notre propre microscope et son environnement cryogénique, nous nous attacherons tout particulièrement à mettre en exergue les développements que nous lui avons apportés, notamment en matière de pointes supraconductrices et de résolution énergétique des mesures spectroscopiques.

2.1 Effet tunnel et densité d'états

2.1.1 Principe du microscope à effet tunnel

2.1.1.1 Principe

L'effet tunnel, représenté sur la Fig. 2.1, n'est rien d'autre que la possibilité qui est offerte à une particule de passer à travers une barrière de potentiel de hauteur supérieure à l'énergie thermique disponible. Un tel phénomène, interdit par la physique classique, est purement quantique. Il est lié au recouvrement partiel des fonctions d'onde électroniques de part et d'autre de la barrière. Dans le cas d'un microscope à effet tunnel, un électron situé en surface de l'échantillon subit une transition tunnel vers une pointe approchée à une distance d de quelques angströms seulement.

FIG. 2.1 – *Cheminement d'un électron lorsqu'il rencontre une barrière de potentiel d'énergie (a) inférieure à $k_B T$: l'électron passe classiquement la barrière selon une statistique de Boltzmann; (b) supérieure à $k_B T$: l'électron ne peut passer que par effet tunnel.*

Comme montré plus loin, le courant tunnel décroît exponentiellement lorsque la distance pointe - échantillon d augmente. Un asservissement électronique du courant tunnel à une valeur de consigne permet de garder constante la distance pointe-échantillon. Le signal d'erreur, qui résulte de la comparaison entre le courant tunnel et la consigne, est injecté dans un régulateur de type PID ou PI. La tension de rétro-action agit sur le tube piézo-électrique soutenant la pointe (ou l'échantillon). Ceci permet d'ajuster la distance d afin de maintenir le courant tunnel à sa valeur de consigne. A différence de potentiel V fixe entre la pointe et l'échantillon, on asservit donc la valeur de la résistance tunnel R_t de la jonction :

$$R_t = \frac{V}{I_t} \quad (2.1)$$

où I_t est le courant tunnel. Le déplacement de la pointe parallèlement au plan de l'échantillon (directions $\vec{x}$ et $\vec{y}$) est également assuré par un tube piézoélectrique. L'utilisation de telles céramiques assure une bonne maîtrise de très faibles déplacements avec une résolution sub-nanométrique. Le principe de base du microscope à effet tunnel est résumé sur la figure 2.2

FIG. 2.2 – *Principe de base du microscope à effet tunnel. Dans notre microscope, la polarisation est appliquée comme ici sur la pointe. La mesure du courant tunnel se fait sur l'échantillon. Notons que l'opposé est également possible.*

2.1.1.2 Expression du courant tunnel

Selon la mécanique quantique, dans le cas d'une barrière rectangulaire, la probabilité de transition tunnel p décroît exponentiellement avec la distance pointe - échantillon d [86, 87] :

$$p \propto \exp\left(-\frac{\sqrt{2mW}}{\hbar}d\right) \quad (2.2)$$

Dans cette expression, m et W représentent respectivement la masse de l'électron et le travail de sortie du métal. Pour $W \simeq 4\text{ eV}$, correspondant au cas de métaux usuels, il vient :

$$\frac{\sqrt{2mW}}{\hbar} = 10\text{ nm}^{-1} \quad (2.3)$$

Pour que la probabilité de transition tunnel soit significative, la distance pointe - échantillon doit ainsi être de seulement quelques angströms.

Considérons deux métaux A et B de densités d'états respectives $\nu_A(E)$ et $\nu_B(E)$ quelconques (voir la Fig. 2.3). L'application d'une tension V au métal B décale son niveau de Fermi de $E=eV$. Selon la règle d'or de Fermi, le nombre d'électrons se mouvant du métal A vers le métal B est proportionnel au nombre d'états occupés dans A $\nu_A(E-eV).f(E-eV)$ et au nombre d'états libres dans B $\nu_B(E).(1-f(E))$. Ici f est la fonction de distribution énergétique des électrons. A l'équilibre, celle-ci est donnée par la distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.4)$$

Sur une fenêtre énergétique dE , compte-tenu de la dégénérescence du spin de l'électron et de la probabilité p de transition tunnel, il vient que l'élément de courant d'électrons d'énergie E allant de A vers B s'écrit :

$$dI_{A \rightarrow B} \propto 2p\nu_A(E - eV)\nu_B(E)f(E - eV)[1 - f(E)].dE \quad (2.5)$$

FIG. 2.3 – Densités d'états quelconques de deux métaux autour d'une jonction tunnel. On suppose qu'une polarisation V est appliquée sur le métal B, ce qui décale son niveau de Fermi d'une valeur eV . Les zones grisées correspondent aux états occupés à $0K$.

Nous pouvons écrire une forme analogue pour l'élément de courant circulant de B vers A. Le courant total obtenu en intégrant sur l'énergie la somme de ces deux éléments de courant s'écrit :

$$I_t \propto 2 \cdot \int_{\mathfrak{R}} [f(E - eV) - f(E)] \nu_{ech}(E - eV) \nu_{pointe}(E) p \cdot dE \quad (2.6)$$

Ici, nous avons posé que le métal A correspond à l'échantillon et le métal B à la pointe.

2.1.1.3 Application au cas d'une pointe normale

Appliquons la formule 2.6 au cas où la pointe du microscope est constituée d'un métal normal. Nous supposons alors que ν_{pointe} et p sont indépendantes de l'énergie. Cette approximation est particulièrement justifiée dans la gamme d'énergie dans laquelle nous travaillons : quelques milliélectronvolts autour du niveau de Fermi. Ainsi, à $T=0$, l'expression du courant tunnel 2.6 devient :

$$I_t \propto 2p\nu_{pointe} \cdot \int_{\mathfrak{R}} \nu_{ech}(E - eV) \cdot dE \quad (2.7)$$

La dérivée par rapport à la tension, qui est donc la conductance différentielle σ , s'écrit alors :

$$\sigma(V) = \frac{dI_t}{dV} \propto \nu_{ech}(eV) \quad (2.8)$$

Nous rappelons que les énergies sont référencées au niveau de Fermi E_F . Ainsi, en mesurant une caractéristique $I_t(V)$ et en la dérivant numériquement, nous avons un accès direct à la densité locale d'états au point sondé sous la pointe, à un facteur multiplicatif près.

2.1.1.4 Effet de la température

Dans le cas où la température est non nulle, l'équation 2.8 devient :

$$\sigma = \frac{dI_t}{dV} \propto - \int_{\mathbb{R}} \frac{\partial f}{\partial E} \cdot \nu_{ech}(E - eV) \cdot dE \quad (2.9)$$

La quantité expérimentalement accessible σ n'est plus alors rigoureusement la densité locale d'états, mais cette dernière convoluée à la fonction d'élargissement thermique $\frac{\partial f}{\partial E}$. La Fig. 2.4 montre l'allure de σ pour un métal supraconducteur, pour différentes températures données en unités réduites $\frac{T}{\Delta}$. Nous avons utilisé l'expression BCS de la densité d'états (cf. Eq. 1.31). Il ne faut pas perdre de vue que la température ne modifie pas la densité d'états tant qu'elle est bien inférieure à la température critique T_c . C'est la conductance différentielle (et donc la mesure) qui est affectée. En ce sens, la température agit différemment d'un paramètre de Dynes [12]. Elle apparaît comme un facteur limitant de la mesure : la résolution énergétique du microscope est limitée par la température qui va avoir pour effet d'"étaler" les densités d'états au point de rendre inaccessibles certains phénomènes. Dans la suite, nous nous efforcerons de bien marquer la différence entre densité d'états et conductance différentielle.

FIG. 2.4 – *Conductance différentielle telle que mesurée par microscopie à effet tunnel pour différentes températures. Les courbes sont calculées avec $\Delta=1$ meV et normalisées à $\nu(\infty)=1$. La courbe à $\frac{T}{\Delta}=0$ diverge à $\frac{E}{\Delta}=1$.*

2.1.1.5 Résolution énergétique et température effective

Pour quantifier la résolution énergétique d'un microscope à effet tunnel, nous considérons que la différence d'énergie que nous pouvons résoudre est donnée par la moitié de

la largeur de la fenêtre thermique :

$$\delta E_{th} \simeq 2k_B T_{eff} \quad (2.10)$$

où T_{eff} est la température effective des électrons. Cette température peut être sensiblement différente de la température mesurée par les thermomètres qui, elle, est a priori inférieure. Nous pouvons donner trois causes à cela :

- En-dessous de 1K, phonons et électrons sont découplés. De ce fait la thermalisation des électrons se fait plus difficilement et la température des électrons est supérieure à celle des phonons.
- L'injection d'électrons hors équilibre lors de la mesure par effet tunnel va chauffer localement les électrons. Ceux-ci vont devoir relaxer. Si la relaxation se fait loin de la jonction tunnel, nous pourrions les considérer à l'équilibre. Sinon, il faut considérer une distribution énergétique électronique hors équilibre. A très basse température, ceci peut augmenter de quelques millikelvins la température des électrons par rapport aux phonons.
- La présence d'un champ électromagnétique parvenant à la jonction tunnel peut autoriser des transitions qui n'auraient pas lieu en son absence. Ce champ électromagnétique est par exemple dû au rayonnement thermique de parois plus chaudes que la température de l'échantillon. Les électrons peuvent réaliser l'effet tunnel en absorbant l'un de ces photons et être décalés en énergie. L'hypothèse que nous faisons, vérifiée expérimentalement, est que la distribution énergétique des électrons peut même dans ce cas être décrite par une température. L'effet du champ électromagnétique est alors d'augmenter artificiellement la température électronique apparente. C'est principalement cette contribution qui est à l'origine de la différence entre la température des phonons et celle des électrons.

Pour estimer δE , il faut déterminer la température des électrons. Un thermomètre (résistance à base de carbone ou d'oxyde de ruthénium) ne donne que la température des phonons. Pour mesurer la température électronique une technique consiste à mesurer des courbes de conductance différentielle d'une jonction tunnel entre une pointe normale et un supraconducteur (aluminium ou niobium par exemple). Les courbes obtenues sont comparées à celles numériquement calculées à partir de la théorie BCS et de la convolution thermique. Deux paramètres entrent dans ce calcul : la largeur de la bande interdite 2Δ (déterminée à partir des spectres mesurés) et la température électronique qui est un paramètre libre. La température permettant le meilleur ajustement des données est la température électronique effective.

Une estimation qualitative de la température effective est déjà obtenue en regardant simplement le rapport entre la conductance maximale mesurée sur le sommet des pics de cohérence supraconducteurs et la conductance "de fond", mesurée à $eV > 3\Delta$. En théorie

FIG. 2.5 – *Evolution de la hauteur des pics de cohérence en fonction de la température et/ou de la largeur de bande interdite. Seul le rapport de ces deux grandeurs intervient dans la théorie BCS.*

BCS, ce rapport dépend uniquement du rapport $\frac{T_{eff}}{\Delta}$ et son évolution est calculée sur la Fig. 2.5.

La Fig. 2.5 montre que pour déterminer T_{eff} il est plus précis de minimiser le rapport $\frac{T_{eff}}{\Delta}$. L'incertitude sur T_{eff} liée à l'incertitude sur la mesure de la hauteur de pics est plus faible. De ce fait, nous préférons travailler avec des matériaux à large Δ , en l'occurrence du niobium, même s'il est avéré que la théorie BCS s'y applique un peu moins bien que sur de l'aluminium par exemple. En effet, le rapport $\frac{2\Delta(0)}{k_B T_c}$ (qui vaut 3,52 en théorie BCS) est égal à 3,4 pour l'aluminium massif et 3,8 pour le niobium massif [88].

Au cours de cette discussion, nous n'avons jamais parlé de la limite de résolution imposée par le dispositif instrumental, principalement l'électronique. Nous considérons en effet que celle-ci n'est pas limitante par rapport à la résolution due à l'élargissement thermique. Nous n'avons jamais déterminé exactement la résolution instrumentale qui n'est pas accessible à partir de l'expérience proposée pour déterminer T_{eff} . Une solution passe par la mesure spectroscopique d'une couche supraconductrice par une pointe supraconductrice [89]. On s'affranchit alors de l'arrondi thermique sur la mesure de conductance différentielle de la jonction tunnel et la largeur des pics mesurés donne la résolution du dispositif expérimental.

2.1.2 Imagerie

2.1.2.1 Différentes façons d'imager une surface

D'après les équations 2.2 et 2.7, lorsque la différence de potentiel entre la pointe et l'échantillon V est maintenue constante, la variation de courant tunnel ne dépend que de la distance pointe - échantillon d . En mesurant les variations de courant tunnel lorsque la pointe est déplacée dans un plan $(\vec{x}, \vec{y})$, nous connaissons l'évolution spatiale de d et donc le relief de l'échantillon. Pour cette mesure, il faut avoir déconnecté l'asservissement contre-réactif de d . Une image réalisée de la sorte est dite "à hauteur constante". Elle est sensible au bruit de mesure ainsi qu'aux dérives de la pointe, liées par exemple à des dérives thermiques ou des relâchements de contraintes au niveau des tubes piézo-électriques. C'est pourquoi nous utilisons préférentiellement la technique dite "à courant constant" : une valeur de consigne du courant tunnel est fixée. La mesure de la tension appliquée au tube piézo-électrique afin de maintenir le courant constant est mesurée et nous renseigne sur la topographie de l'échantillon. Ces deux modes d'imagerie sont explicités sur la Fig. 2.6.

FIG. 2.6 – *Déplacement de la pointe au-dessus d'un échantillon (a) pour une image à "hauteur constante" : on mesure la variation de courant tunnel et (b) pour une image à "courant constant" : cette fois, c'est le signal de régulation qui est mesuré.*

2.1.2.2 Pertinence de l'image topographique

Il faut rester prudent sur la notion de topographie. En mode "imagerie", nous cartographions le courant tunnel (ou la tension de régulation, ce qui revient in fine au même). Celui-ci est dépendant de la distance pointe - surface, mais aussi de la densité d'états de la surface comme l'indiquent les équations 2.2 et 2.7. Celle-ci peut être fortement modifiée par la pollution et l'oxydation locale de la surface. De manière générale, une variation locale de la densité d'états (qu'elle soit due à une variation intrinsèque à l'échantillon ou à un phénomène de pollution) conduit à une variation de courant tunnel traduite par un

relief inexistant en imagerie. Un domaine où la densité d'états est plus faible qu'ailleurs produira l'image d'une dépression inexistante dans la réalité. Ceci est représenté sur la Fig. 2.7. Pour obtenir une image qui reflète uniquement la topographie de la surface, il faut utiliser un instrument insensible aux propriétés électroniques, un microscope à force atomique par exemple.

FIG. 2.7 – *Illustration de l'influence de la différence de densité d'états de la surface. Au centre : grain de plus faible densité d'états. Malgré la planéité parfaite de la surface, le profil "topographique" montre une dépression.*

La remarque que nous venons de faire sur la pertinence de l'imagerie topographique n'est pas un cas d'école. Nous avons observé cette rugosité accrue à plusieurs reprises, en particulier sur des couches de niobium sales et oxydées. Celles-ci, d'une épaisseur de 20 nm et de rugosité réelle de l'ordre de 5 nm (déterminée indépendamment par des mesures de microscopie à force atomique), ont parfois montré des rugosités apparentes de l'ordre de 20 nm.

2.1.3 Jonctions planaires vs. microscope à effet tunnel

Il n'est pas nécessaire d'utiliser un microscope à effet tunnel pour mesurer des densités d'états. Une technique plus simple est le recours à des jonctions planaires solides : sur un échantillon, on évapore une couche isolante qui joue le rôle de barrière tunnel (généralement une couche d'Al oxydée). Par-dessus un métal normal est évaporé. Après avoir polarisé la jonction, on mesure le courant tunnel entre l'échantillon et le métal normal, exactement comme dans un microscope à effet tunnel.

Le microscope à effet tunnel présente l'énorme avantage de mesurer des densités locales

d'états. Il permet donc de décrire l'évolution spatiale de la densité d'états en surface de l'échantillon. Les spectroscopies réalisées dans des jonctions planaires solides donnent la densité d'états moyennée sur l'ensemble de la surface de l'échantillon. Par ailleurs, ces deux techniques ne sondent pas les mêmes électrons. Dans une jonction planaire, le courant tunnel provient d'électrons ayant une forte projection k_z de leur vecteur $\vec{k}$ selon l'axe $\vec{z}$ perpendiculaire au plan de l'échantillon. Dans le cas d'un microscope à effet tunnel, de par la géométrie de la pointe, les électrons sont interceptés de manière plus uniforme. Le microscope est donc sensible aux états localisés de surface, pour lesquels k_z est quasi nul. Il est ainsi possible d'observer des mirages quantiques [90] ou des ondes de densité de charges [91].

Par contre, le microscope implique plus de contraintes expérimentales. L'utilisation d'un environnement cryogénique est plus difficile. En pratique, très peu de microscopes fonctionnent en dessous de 300 mK [89, 92, 93] alors que les jonctions planaires solides peuvent être mesurées en-dessous 20 mK [94]. A cause du bruit sur la haute tension et des dérives, la jonction tunnel réalisée avec un microscope a une stabilité limitée. Les temps de moyenne du courant tunnel sont alors plus courts (10 à 30 minutes pour un microscope à comparer à plusieurs heures voir jours pour des jonctions solides), induisant un rapport signal sur bruit moins important dans le cas du microscope. Notre microscope a un rapport signal sur bruit caractéristique de l'ordre de 200. Dans des jonctions planaires solides, des rapports de 10000 ont été mesurés [66, 94]. Ces chiffres ne sont donnés qu'à titre indicatif et dépendent fortement des conditions expérimentales (qualité de la couche, environnement...). Ces éléments donnent au microscope tunnel une résolution spectroscopique réduite par rapport aux jonctions planaires solides.

2.1.4 Artefacts de mesures

Comme sur toute mesure, la mesure d'un courant tunnel par un microscope à effet tunnel peut engendrer un certain nombre d'artefacts. Nous nous proposons de présenter ici les principaux que nous avons rencontrés.

L'artefact le plus usuel sur un microscope à effet tunnel est la présence d'une pointe multiple suite à une mauvaise gravure électrochimique par exemple. Ainsi plusieurs chemins de conduction du courant tunnel coexistent, comme le montre la Fig. 2.8. Chaque petite pointe se comporte comme une pointe indépendante. Les conséquences sont d'une part la perte de la localité de la mesure puisque les pointes sont potentiellement éloignées les unes des autres et d'autre part la convolution de mesures qui peuvent être différentes. De ce fait, nous pouvons observer la superposition de deux spectres (ou plus) présentant

des bandes interdites de largeurs différentes, par exemple si l'une des deux pointes est au-dessus d'un grain mal couplé qui fait chuter la tension au niveau de la jonction tunnel. Un exemple est donné sur la Fig. 2.8. En regardant de plus près ces spectres, nous nous apercevons que les deux pics intérieurs ne sont que la reproduction, à un facteur d'échelle près, des deux pics extérieurs.

FIG. 2.8 – (gauche) : Représentation schématique d'une pointe double. (centre) : Image 400×400 nm² d'un plot de fer. Il s'agit du même plot, imagé plusieurs fois à cause d'une pointe multiple. Il s'agit au minimum d'une pointe quadruple. Le contour du plot a été matérialisé pour en faciliter la visualisation. (droite) : Spectroscopie à 160 mK d'une couche de 10 nm de Nb par une pointe normale double.

Un autre artefact est lié à des effets de blocage de charge. Dans le cas où un grain se situe sous la pointe, on peut obtenir du blocage de Coulomb. S'il est mal couplé à la surface, il y aura une double jonction tunnel capacitive entre la surface et l'échantillon, et le grain se comportera comme un îlot avec une énergie de charge E_{ch} :

$$E_{ch} = \frac{Q_1^2}{2C_1} + \frac{Q_2^2}{2C_2}, \quad (2.11)$$

expression dans laquelle Q_1 , Q_2 , C_1 et C_2 sont respectivement les charges et capacités des deux jonctions tunnel entourant le grain [95]. La courbe $I(V)$ présente alors des sauts régulièrement espacés en tension. On parle d'"escalier de Coulomb". Il se traduit sur les courbes de conductance différentielle par une série de pics régulièrement espacés. Un exemple est montré sur la Fig. 2.9. La position des pics dépend de la charge du grain. Cet artefact est hélas assez usuel. Ils apparaissent notamment quand la pointe heurte un peu violemment la surface et emmène avec elle un peu de matière de l'échantillon, ou tout simplement lorsque l'échantillon est granulaire.

Toujours dans le domaine du blocage de charges, un autre artefact apparaît couramment lorsque la pointe est sale ou que la surface est très granuleuse : autour du niveau de Fermi, une bande interdite apparaît, large d'une fraction de milliélectronvolts à quelques 10 meV,

FIG. 2.9 – (gauche) Exemple d'un spectre présentant des pics régulièrement espacés dans la conductance tunnel, symptômes d'un blocage de Coulomb. La mesure a été réalisée sur un échantillon de Sr_2RuO_4 à 150 mK. (droite) : Exemple d'un spectre présentant un autre type de blocage de Coulomb, très fréquent, lorsqu'un grain est situé sous la pointe. Cette mesure a été réalisée à 60 mK sur une bicouche de cobalt - aluminium (50/100 nm).

ce qui se traduit par un affaissement brutal de la conductance différentielle. Ceci est observé aussi bien sur des échantillons supraconducteurs que sur des échantillons normaux. Un exemple est donné sur la Fig. 2.9. La "bande interdite" observée n'a rien à voir avec celle d'un métal supraconducteur, les pics de cohérence sont absents ce qui rend donc cet artefact aisément détectable.

Un autre artefact de mesure est une conséquence du cycle d'hystérésis des tubes piézo-électriques. Les conséquences en sont d'une part une distorsion des images lorsque celles-ci sont prises rapidement. D'autre part, lorsque l'on fait faire un cycle en tension au tube piézo-électrique, la pointe devrait, en l'absence d'effet hystérétique, être en face de la même position de l'échantillon. Avec un cycle hystérétique, ce n'est plus le cas. Si la densité locale d'états de l'échantillon évolue rapidement par rapport à la variation de position, deux mesures spectroscopiques prises "au même point" donne des spectres différents. La seule façon de réduire ces effets est de ne pas dépasser des vitesses de déplacement latéral estimées pour notre microscope à 100 pm.s⁻¹. Cette valeur est empirique. Un exemple de deux spectroscopies mesurées au "même point", après une excursion de la pointe de l'ordre de 8 nm, fait l'objet de la Fig. 2.10. Le déplacement n'a pourtant eu lieu qu'à 5 nm.s⁻¹. L'échantillon mesuré est une tricouche niobium - niobium avec agrégats de cobalt - or (20/5/5 nm) présentée au chapitre 5. La particularité de ces échantillons est que la densité d'états présente des structures apparaissant et disparaissant sur des échelles de 3 nm. Un petit effet hystérétique suffit donc à passer d'une zone à une autre.

L'oxydation de la surface de l'échantillon engendre aussi un artefact de mesure sur des

FIG. 2.10 – *Superposition de deux mesures spectroscopiques prises pour la même position de la pointe après que celle-ci a été bougée sur 8 nm et ramenée à sa position supposée de départ. La vitesse de déplacement est de 5 nm.s^{-1} . Nous estimons le décalage réel entre les deux positions à environ 3 nm. L'échantillon mesuré est un tricouche Nb-Nb+Co-Au (20/5/5 nm).*

couches supraconductrices. Une faible épaisseur d'oxyde isolant est une barrière tunnel. Tant que la résistance de celle-ci est inférieure à la résistance de consigne du microscope (environ une dizaine de mégohms), le passage de courant tunnel se fait normalement. En revanche, sur des métaux à oxydes épais, comme l'aluminium pour lequel l'oxyde a une épaisseur typique de 4 nm environ, la pointe est obligée de percer l'oxyde pour mesurer le courant tunnel de consigne. Il a été montré [96, 97] que la pression localement exercée par la pointe peut modifier sensiblement l'énergie de la bande interdite mesurée. Pour le supraconducteur à haute T_c $\text{La}_{0,85}\text{Sr}_{0,15}\text{CuO}_{4-\delta}$ ($T_c=33 \text{ K}$), la variation de l'ordre de $0,7 \text{ K.kbar}^{-1}$ [96]. Des pressions de l'ordre du kilobar peuvent paraître élevées mais il ne faut pas perdre de vue la très faible surface de contact de la pointe : 1 kilobar n'est jamais qu'une force de $10 \text{ }\mu\text{N}$ appliquée sur une surface de $0,1 \text{ }\mu\text{m}^2$.

2.2 Microscope à très basse température

Nous nous proposons à présent de décrire le microscope à effet tunnel que nous avons utilisé au cours de ces trois années de thèse. Le canevas général du microscope a été défini par N. Moussy au cours de sa propre thèse. Nous nous sommes contentés d'y apporter quelques améliorations en fonction de nos besoins expérimentaux : installation d'une bobine de champ supraconductrice, modification des filtres sur les lignes de mesure et développement de pointes supraconductrices.

2.2.1 Cryogénie : le sionludi

La principale contrainte d'une expérience de microscopie tunnel à très basse température réside dans les aspects cryogéniques. Il s'agit en général d'adapter le microscope au cryostat dont nous disposons, et non pas l'inverse.

FIG. 2.11 – Photographie et schéma de principe du cryostat à dilution de type sionludi utilisé.

L'enceinte frigorifique que nous utilisons est un cryostat à dilution inversé développé au laboratoire [98] et connu sous le nom de "sionludi". Sa dénomination vient du fait que la platine froide est située au sommet du cryostat, et non pas en bas comme dans le cas d'une dilution standard. En conséquence, un relativement gros volume est dégagé dans la zone de plus basse température, la platine froide ayant un diamètre de 13 cm. Les contreparties sont la nécessité d'un fort débit d'hélium 4 et l'impossibilité de réaliser un pré-refroidissement à l'azote liquide. La consommation d'hélium 4 liquide est d'environ 50 L pour une expérience de vingt-quatre heures, incluant la phase de refroidissement. Le cryostat est composé de cinq étages intermédiaires à des températures différentes : 80K, 20K, 4K, 1K et 200 mK, ainsi que de l'étage à 50 mK. Il comporte deux circuits distincts de circulation. L'un est un circuit ouvert dans lequel circule l' ^4He à partir d'un vase de 100 L pressurisé à 0,4 bar au-dessus de la pression atmosphérique. L'autre est un circuit d' ^3He dilué dans de l' ^4He . Ce circuit est lui-même composé de 3 sous-circuits, un à fort débit, dit "circuit 4K", un autre à moins fort débit dit "circuit 4K $\rightarrow$ 1K" et un autre à très faible débit dit "circuit de dilution".

Le refroidissement a lieu en trois étapes. Dans un premier temps, l' ^4He liquide est injecté directement au niveau de l'étage à 4K et thermalise au cours de sa redescende dans

le cryostat via un échangeur les étages à 20K et 80K. Le mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$ circule dans les trois circuits en parallèle. Le débit est assez important puisque, en sortie du cryostat, donc sous conditions normales de température et de pression, celui-ci est d'environ 1 mL.s^{-1} pour un refroidissement standard, ou 6 mL.s^{-1} pour un refroidissement accéléré. Le mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$ est thermalisé à la température de l' ^4He via un échangeur à flux inversé, ce qui permet de thermaliser les étages supérieurs notés "1K", "200 mK" et "50 mK" sur la Fig. 2.11. A la fin de ce processus, les étages à 80K, 20K et 4K ont atteint leur température fonctionnelle, les autres étages sont thermalisés à 4K. Dans un deuxième temps, le circuit à fort débit est coupé. Le mélange circule alors principalement par le circuit $4\text{K} \rightarrow 1\text{K}$. Comprimé à 3 bars, il subit une détente Joule-Thomson qui le porte à 1,3K en quelques minutes et thermalise les étages supérieurs du cryostat à cette température, en traversant successivement le bouilleur 2, la boîte à mélange et le bouilleur 1. Au cours de la condensation du mélange, une pompe à palettes et, au besoin, une pompe roots assurent le pompage primaire en sortie du cryostat. Après condensation des deux tiers du mélange, le circuit "4K $\rightarrow$ 1K" est fermé. Le débit de mélange n'est plus assuré que par le circuit "dilution" et la circulation se fait directement dans la boîte à mélange. Les bouilleurs se remplissent progressivement. A ce stade, la température de la dilution oscille entre 800 mK et 1K, puis s'effondre brutalement à environ 150 mK lorsque le bouilleur 1 est rempli pour atteindre 50 mK en approximativement une heure et demie. Aux très basses températures, la puissance frigorifique du système est de quelques microwatts seulement ($10 \mu\text{W}$ à 70 mK).

2.2.2 Le microscope

Une photographie du microscope fait l'objet de la Fig. 2.12. Pour plus de détails sur le fonctionnement général, on se référera aux travaux de Moussy *et collaborateurs* [99, 100]. Les modifications apportées, comme le changement de la tête tunnel pour autoriser la présence de bobines de champ magnétique (voir plus bas) ou l'adaptation des pièces servant de support à la pointe et aux tubes piézoélectriques, ont en effet toujours été faites dans un souci de ne pas modifier fondamentalement la structure et le principe existants du microscope.

L'échantillon a une taille minimale de 0,25 mm de côté pour une dimension maximale de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. La taille minimale est imposée par le fait que la pointe est alignée "à l'oeil" par rapport à l'échantillon, sans optique de visualisation. L'échantillon est collé à la laque d'argent sur une plaque de cuivre. La laque d'argent sert tout aussi bien au contact métallique qu'au contact mécanique et permet un gain de temps de séchage par rapport à l'usage d'une colle cyanolite par exemple. Cette plaque de cuivre est ensuite insérée contre

FIG. 2.12 – Photographie du microscope à effet tunnel. Noter les échelles et la compacité du microscope. 1. Etage de suspension, 2. Tubes piézo-électriques concentriques, 3. Pointe, 4. Echantillon, 5. Chariot déplaçant l'échantillon, 6. Thermomètre, 7. Amortisseurs [100].

un chariot en laiton. Comme montré sur la Fig. 2.12, ce chariot glisse le long de deux rails de saphir lors de la phase d'approche. Il s'agit d'un déplacement inertiel utilisant un tube piézoélectrique d'une longueur d'un pouce. Lors d'un pas, une accélération brutale est transmise au tube piézoélectrique [101]. Si celle-ci est supérieure aux forces de frottement divisées par la masse du chariot, ce dernier se décroche des rails et glisse. L'amplitude typique d'un pas pour une impulsion envoyée sur le tube est environ 100 nm.

Notre microscope comporte deux tubes piézo-électriques concentriques. Sur la face intérieure du tube extérieur est envoyée l'impulsion d'approche grossière décrite précédemment. La face extérieure recueille la tension de contre-réaction servant à asservir la distance pointe-échantillon. Le tube intérieur, qui supporte la pointe, possède quatre cadrans sur sa face extérieure. Il réalise les déplacements dans le plan $(\vec{x}, \vec{y})$ parallèle à la surface de l'échantillon (deux cadrans pour les déplacements selon $\vec{x}$, deux pour les déplacements selon $\vec{y}$). La face intérieure permet de jouer finement sur la distance pointe-échantillon.

Une bonne isolation mécanique est nécessaire au fonctionnement du microscope à effet tunnel. La moindre vibration arrivant sur la tête du microscope peut faire osciller la distance pointe - échantillon, et quelques fractions d'angströms suffisent à donner de brutales variations de courant tunnel. L'isolation mécanique se fait en deux endroits. Tout d'abord, le cryostat et le microscope sont positionnés sur une dalle de béton soutenue par quatre vérins pneumatiques. Elle est donc totalement découplée du sol. Un second niveau d'isolation mécanique est placé sur la tête même du microscope. Celle-ci est maintenue par six ressorts montés en opposition. De plus, la tête elle-même est constituée de pièces de cuivre assez lourdes pour assurer une inertie maximale. Seules les vibrations de basses fréquences, moins de 10 Hz, peuvent passer au niveau des ressorts. Les vérins bloquent les fréquences supérieures à environ 2 Hz. Grâce à ces précautions, nous avons une excellente

isolation au bruit mécanique. Nous avons pu réaliser des mesures spectroscopiques en plein milieu d'un transfert d'hélium, avec compresseur allumé, sans bruit supplémentaire sur la mesure du courant tunnel.

Compte tenu de cette isolation, le microscope a une excellente résolution spatiale. Celle-ci est donnée par sa capacité à discerner des structures de petites tailles. Ainsi, la résolution atomique est atteinte sur des plans de graphite fraîchement clivés. En revanche, la résolution atomique n'a jamais pu être observée de manière claire sur des surfaces de NbSe₂ ou d'or sur notre microscope. A l'autre extrémité de la gamme, la tension de déflexion maximale imposée au tube piézo-électrique supportant la pointe permet à celle-ci de se déplacer sur une surface de $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ à froid. Ceci constitue une échelle évolutive de près de quatre ordres de grandeur. Deux exemples d'images sont montrés sur la Fig. 2.13.

FIG. 2.13 – (*gauche*) : image $1,5 \times 1,5 \text{ nm}^2$ sur une surface de graphite à 60 mK montrant la résolution atomique sur les atomes de carbone. (*droite*) : image $6 \times 6 \mu\text{m}$ sur un réseau carré, de pas $3,5 \mu\text{m}$.

2.2.3 Refroidissement du microscope

L'absence de chambre de préparation sous vide intégrée au microscope oblige à réaliser à l'air (ou sous flux contrôlé d'azote) les étapes de découpe et de collage de l'échantillon avant la fermeture du calorimètre. L'échantillon reste au minimum 15 minutes à l'air. La contamination de la surface est alors inévitable. Le calorimètre est ensuite fermé, placé au sommet du sionludi, et rincé trois fois à l'hélium. Une pression résiduelle d'hélium de quelques 10^{-2} mbar est laissée à l'intérieur de celui-ci. Les écrans thermiques sont alors positionnés en poupées gigognes sur les différents étages et un vide secondaire est réalisé dans la cloche, typiquement $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Ensuite, le circuit d'hélium 4 est ouvert, assurant un cryopompage efficace à l'intérieur de la cloche. Après une nuit, le microscope atteint les 4K grâce à l'hélium gazeux. Au cours de cette phase de refroidissement, le chariot et l'échantillon sont chauffés à 30K au-dessus de la température de la dilution afin d'éviter la condensation en surface de l'échantillon. Ensuite l'hélium se condense et est piégé par

des charbons placés dans le calorimètre. La suite du refroidissement se poursuit par simple conduction. Une tresse de cuivre assure la thermalisation de la pièce de titane supportant la pointe, tandis qu'une autre assure celle de la pièce supportant les rails de saphir sur lesquels glisse le chariot. La thermalisation du chariot est assurée par un fil de cuivre de 0,12 mm de diamètre et 10 cm de long. Alors qu'il ne faut que deux heures à la dilution pour passer de 4,2 K à 60 mK, il faut plus de 4 heures au microscope pour se thermaliser à sa température plancher, variable d'une expérience à l'autre de 70 à 110 mK en général. Notons que même lorsque l'on refroidit plus lentement le cryostat pour s'assurer qu'aucun point chaud ne subsiste, la température de base de la dilution et du microscope n'évolue pas de manière significative. De même la température de base du microscope est indépendante de la pression d'hélium laissée pendant le refroidissement à 4,2K comme l'ont montré des expériences au cours desquelles nous avons laissé jusqu'à 1 mbar de pression résiduelle. La cause de la différence entre la température plancher de la dilution et celle du microscope est donc à chercher dans les très basses températures. Elle provient en fait de la mauvaise thermalisation du chariot, où est situé le thermomètre de la tête tunnel. Comme précisé plus haut, elle est faite uniquement par un fil de cuivre de 0,12 mm de diamètre. Ainsi, il y a une constante de temps de refroidissement de quelques dizaines de minutes, plus élevée que la dilution. Le microscope est donc plus long à thermaliser. Les déplacements de la pointe au cours d'une image par exemple engendrent aussi de la dissipation au niveau des tubes piézo-électriques. Par ailleurs, l'installation du calorimètre peut déplacer les fils de mesure et d'amenées de tension entre les étages à 1K et 60 mK. Ceux-ci peuvent toucher l'étage à 1K et donc convoyer de la puissance au microscope auquel ils sont directement reliés. D'une expérience à l'autre, la puissance amenée peut être différente, d'où des températures de base différentes pour le microscope et une température du microscope différente de celle de la dilution.

2.2.4 Champ magnétique

Lorsque l'on travaille sur des substances magnétiques, il est intéressant de disposer d'un champ magnétique extérieur. Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, les parois et les tailles de domaines magnétiques des couches ferromagnétiques jouent un rôle crucial dans les effets de proximité lorsque celles-ci sont mises au contact d'un métal supraconducteur. Dès lors, modifier le champ magnétique dans l'environnement de la jonction revient à jouer de manière contrôlée sur ces deux paramètres.

2.2.4.1 Caractéristiques des bobines

Nous avons commencé par mettre au point une configuration avec une bobine placée le plus près possible de l'échantillon, à l'intérieur du calorimètre. Ce choix présente le double avantage de ne pas avoir à modifier profondément le microscope (il a juste fallu adapter la tête tunnel) et d'utiliser une bobine de petite dimension et de faible poids (donc rapide à refroidir) car elle est proche de l'échantillon.

La bobine est impérativement réalisée avec un fil supraconducteur pour ne pas dissiper de chaleur. Le fil utilisé est un faisceau de 54 brins supraconducteurs en alliage de titane et de niobium, insérés dans une matrice de cupro-nickel. Son diamètre est de 0,1 mm. Il a une résistance à température ambiante de $35 \Omega \cdot \text{m}^{-1}$. Sa température critique est de 15K environ et le courant critique qui le fait transiter dans son état normal est de 20 A à 4K. A cause de la promiscuité entre l'échantillon et la bobine, il faut que celle-ci soit bien thermalisée. Sinon, elle rayonne sur l'échantillon et augmente sa température. C'est pourquoi le fil est bobiné autour d'un mandrin en cuivre vissé sur la tête du microscope.

Afin d'obtenir un champ le plus homogène possible au niveau de l'échantillon, nous avons opté pour une configuration de type Helmholtz. Rappelons que cette configuration correspond au cas particulier où les bobines ont le même rayon R et sont distantes de R . Dans ce cas, le champ magnétique généré par le passage d'un courant dans les bobines est homogène entre elles. Cependant, le manque de place à l'intérieur du calorimètre nous a conduits à adopter une configuration "quasi-Helmholtz" : les bobines ont un rayon de 1,5 cm et sont séparées de 2 cm. De ce fait, le gradient de champ entre les bobines n'est pas tout à fait nul. A l'échelle de l'échantillon (placé au centre des deux bobines et de taille inférieure à 2 mm), les variations de champ sont très faibles. La simulation donne le profil montré sur la Fig. 2.14 pour la composante du champ parallèle au plan de l'échantillon. La composante perpendiculaire est nulle au centre entre les deux bobines, et toujours insignifiante pour les autres positions.

2.2.4.2 Amenées de courant. Problématique propre au sionludi

Les champs magnétiques à très basse température sont souvent produits par l'immersion d'une bobine supraconductrice dans un bain d'hélium liquide. Si le courant critique de la bobine est atteint, celle-ci transite, mais la thermalisation est assurée par le bain d'hélium liquide et l'on peut très rapidement la réutiliser. Dans le cas du sionludi, la bobine est sous vide. Si elle transite, toute l'énergie magnétique se retrouve évacuée dans la dilution. L'énergie dissipée est augmentée de perte par effet Joule car un courant de quelques milliampères continue à circuler dans la bobine si l'alimentation de courant n'est pas

FIG. 2.14 – *Champ magnétique délivré par la bobine pour un courant de 1 A en fonction de la position z par rapport au centre de l'échantillon et à la distance r de l'axe joignant le centre des deux bobines (le centre de l'échantillon est en $r=0$). La configuration Helmholtz n'est pas respectée mais le champ varie très peu malgré tout à l'échelle de l'échantillon.*

arrêtée à temps. Lorsque la bobine transite vers son état normal, il est ainsi presque impossible de bloquer le désamorçage de la dilution. C'est alors la fin de l'expérience.

Les amenées de courant de la bobine sont placées entre 300K et 60 mK. Elles vont inévitablement apporter de l'énergie à la bobine et donc la chauffer par conduction thermique. Lorsque du courant circule dans ces amenées, les fils vont s'échauffer par effet Joule et donc convoyer encore plus de chaleur vers la bobine. Une solution pour limiter la conduction thermique serait d'utiliser un fil mauvais conducteur de la chaleur. Mais alors il dissiperait plus par effet Joule. Nous avons choisi d'utiliser des fils en cuivre. Il faut alors trouver les bonnes longueurs de fil entre les différents étages du sionludi, ainsi que les diamètres à employer. Nous rappelons que l'effet Joule est proportionnel à la longueur du fil divisé par sa section et que la conduction thermique est quant à elle proportionnelle à la section divisée par la longueur. Pour la phase de développement, nous n'avons pas connecté la bobine aux amenées de courant. Nous avons simplement positionné un fil supraconducteur identique à celui de la bobine et long de 10 cm.

Pour limiter les dissipations des amenées de courant, le principe de base est d'utiliser un fil supraconducteur dès que possible. Il ne dissipe pas d'énergie par effet Joule et, loin de sa température critique, c'est un mauvais conducteur thermique. C'est pourquoi nous avons installé un relais supraconducteur sur la boîte à 4K du sionludi, et un fil supraconducteur, identique à celui de la bobine, relie la bobine à ce relais. Le reste de la descente s'effectue avec un fil de cuivre. L'opération n'est pas simple, et à ce jour, ne donne pas de résultats

aussi satisfaisants que souhaités. Des problèmes de thermalisation subsistent. Avec des fils de diamètre 0,9 mm entre 300K et 4K, il s'est avéré impossible de refroidir le sionludi en-dessous de 1,7K, les apports thermiques étant trop importants. Une solution utilisant un fil de diamètre 0,3 mm entre les mêmes étages a permis de faire circuler un courant de 4,8A dans les amenées de courant. Ce courant est très proche de nos objectifs (5A, soit un champ produit par les bobines de 0,5T). Malheureusement, il fait fondre l'isolant autour du fil de cuivre entre les étages à 300K et à 80K, rendant impossible leur réutilisation.

Nous avons alors tenté une solutions intermédiaire en faisant varier les diamètres des fils en diminuant celui-ci à chaque étage. L'inconvénient de cette technique est que nous n'avons plus alors un fil unique, mais une succession de fils et donc de soudures qui peuvent dissiper. La solution que nous avons retenue consiste en un fil de longueur et diamètre respectifs 20 cm et 0,9 mm entre 300K et 80K, 10 cm et 0,53 mm entre 80K et 20K et 10 cm et 0,3 mm entre 20K et 4K. Dans cette configuration, la transition du fil supraconducteur apparaît alors aux environs de 1,05 A de manière reproductible et sans dommage pour le fil. Ceci est dû à un apport trop important de chaleur et/ou à une mauvaise thermalisation sur l'étage à 4,2 K. En effet, un thermomètre placé sur le bout de la patte de thermalisation de cet étage indique, sans que le moindre courant ne passe dans le fil supraconducteur, une température supérieure à 7K. La Fig. 2.15 montre le décrochement brutal de la dilution lorsque le fil supraconducteur transite vers son état normal. Cette transition se fait brutalement, rien ne l'annonce. Les oscillations observées sur les températures ne sont rien d'autre que les oscillations habituelles de la dilution lorsque la température de base n'est pas atteinte (autrement, les oscillations ne dépassent pas les 2 mK sur 1 heure), amplifiées au niveau du microscope.

FIG. 2.15 – *Evolution des températures de la dilution et du microscope, ainsi que du courant en fonction du temps.*

2.2.4.3 Performances actuelles et perspectives

Avec ces bobines de type Helmholtz, le champ produit est estimé à 100 mT d'après la simulation de la Fig. 2.14. Ce champ est déjà suffisant pour bouger des parois magnétiques par exemple dans des couches de nickel ou de cobalt, mais il est insuffisant pour retourner complètement l'aimantation de couches magnétiques. selon les matériaux, des champs de 200 à 400 mT sont nécessaires.

Pour augmenter le champ, nous travaillons sur deux points. D'une part, nous pensons utiliser un fil supraconducteur à haute température critique (autour de 80 K) entre l'étage à 20K et l'étage à 4K afin de réduire les apports de chaleur et disposer de courants plus importants.

En parallèle, nous installons une nouvelle bobine thermalisée non plus sur l'étage à 60 mK du cryostat, mais sur l'étage à 4K. Il s'agit cette fois en fait d'un solénoïde avec un trou de champ de 8 cm de diamètre. Le microscope sera placé en son centre. Cette solution passe par la reconstruction d'un nouveau microscope plus compact pour tenir à l'intérieur du solénoïde. Celui-ci a déjà été réalisé et les tests sont en cours. Avec un fil unique d'amenée de courant de diamètre 0,53 mm entre 300K et 4K, nous avons récemment été capables de fournir 3 A au nouveau solénoïde. avant qu'il ne transite. Avec ce diamètre, nous ne pouvons pas obtenir plus de 0,8 A lorsque le fil supraconducteur de 10 cm est relié. Nous expliquons cette différence de courant par le fait que la matrice des fils supraconducteurs est cette fois en cuivre donc ils sont mieux thermalisés que dans le cas d'une matrice cupro-nickel. Le solénoïde est très massif et peut recevoir plus de chaleur sans s'échauffer sensiblement. Ces résultats sont très encourageants pour les prochaines expériences.

2.3 Réalisation des pointes normales

La fabrication de pointes normales est effectuée à partir d'un fil de Pt₉₀Ir₁₀ de 250 μ m de diamètre. Ce matériau est un grand classique de la microscopie tunnel, le platine assurant une faible oxydation et l'iridium apportant la rigidité mécanique qui fait défaut à une pointe en platine pur. La méthode la plus simple pour obtenir une pointe est de couper le fil avec des ciseaux selon un angle de 45° environ. Ceci donne de très bons résultats avec des échantillons ne présentant aucun relief particulier. En revanche, pour des échantillons à fort relief, il faut avoir une pointe fine, capable de suivre la topographie de la surface sans produire d'artefacts et permettant de garder la localité de la spectroscopie.

En effet, si la pointe a un grand rayon de courbure (plusieurs centaines de nanomètres

FIG. 2.16 – *Gauche : cas d'une pointe présentant un fort rayon de courbure : le courant tunnel est la somme de plusieurs contributions, l'une provenant de la zone plate, l'autre du relief. Droite : cas d'une pointe ayant un faible rayon de courbure : le courant tunnel provient exclusivement du point situé à la verticale de la pointe.*

à plusieurs micromètres), il peut y avoir plusieurs chemins possibles pour le courant tunnel, comme montré sur la Fig. 2.16. Nous nous retrouvons dans une situation analogue à celle des pointes multiples. Pour pallier ce problème, nous utilisons une méthode électrochimique, adaptée de celle de Lindhal *et collaborateurs* [102]. Il s'agit d'une technique en trois temps. Après un nettoyage aux ultra-sons dans un bain d'acétone puis d'isopropanol, le fil de $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$ est attaqué dans une solution à base de CaCl_2 saturé ($\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}$ (60:40:4)). Un col se crée dans le fil. Ce col sera attaqué par une solution de H_2SO_4 à 90% pour former la pointe proprement dite. Une étape de désoxydation est alors nécessaire, toujours dans une solution de H_2SO_4 . Cette méthode permet d'obtenir des pointes dont le rayon de courbure est fréquemment inférieur à 100 nm. Un exemple est donné sur la Fig. 2.17. Notons également que bien qu'utilisant la méthode de Lindhal *et collaborateurs*, les courants nécessaires à la réalisation de la pointe avec nos solutions sont 10 fois plus élevés que ceux de Lindhal (300 mA au lieu de 30).

FIG. 2.17 – *Image au microscope électronique en balayage (MEB) d'une pointe électrochimique de $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$. Le rayon de courbure est inférieur à 50 nm. Nous l'estimons à 30 nm.*

2.4 Pointes supraconductrices

Nous avons développé des mesures de spectroscopie tunnel avec des pointes supraconductrices. Cette technique est de plus en plus utilisée et présente de nombreux avantages qui seront décrits dans cette partie. Les premiers résultats obtenus sont aussi présentés.

2.4.1 Intérêt

Le principal avantage des pointes supraconductrices réside dans le gain manifeste de résolution qu'elles permettent d'obtenir. La Fig. 2.18 est un calcul numérique du courant tunnel et de la conductance différentielle à 2K dans trois types de jonctions tunnel : à gauche, la pointe est normale ainsi que l'échantillon. Au milieu, l'un est supraconducteur, l'autre normal. Et à droite, la pointe et l'échantillon sont supraconducteurs. En comparant ces deux derniers cas, nous voyons que les pics de cohérence sont plus pointus et plus fins dans le cas où pointe et échantillon sont supraconducteur. La résolution est accrue.

FIG. 2.18 – *Courbes numériquement calculées du courant tunnel et de la conductance différentielle de la jonction tunnel avec, de gauche à droite : un échantillon et une pointe normale, une pointe normale et un échantillon supraconducteur (ou vice-versa) et un échantillon et une pointe supraconducteurs. La température de calcul est 2K, $\Delta=1$ meV et un paramètre de Dynes $\Gamma=0,005$ est introduit [103].*

Ce gain de résolution peut être compris en regardant la Fig. 2.19. Pour simplifier les choses, nous avons pris un modèle où les pics de cohérence ont une forme rectangulaire. A des fins pédagogiques, nous supposons que la densité d'états de l'échantillon présente un renflement au niveau de Fermi. Lorsque la tension appliquée à la pointe est $V=\frac{\Delta}{e}$,

le pic de cohérence du supraconducteur se retrouve au niveau de ce renflement. Sur le produit des deux densités d'états (qui va déterminer le courant tunnel - voir l'équation 2.6), le renflement apparaît accentué. La valeur pertinente pour le courant tunnel est l'intégrale sur l'énergie de ce produit. La différence relative de courant tunnel pour le même renflement apparaît plus importante lorsque l'on utilise une pointe supraconductrice au lieu d'une pointe normale. Dès lors, la sensibilité aux non-linéarités de la caractéristique $I(V)$ est accrue. Nous pouvons raisonner de manière analogue en montrant que plus la densité d'états de la pointe est pointue, plus la sélectivité en énergie est accrue. Ce gain en résolution est donc fonction de la valeur de Δ pour la pointe et de la température. Nous rappelons qu'en théorie BCS, à une température T donnée, les pics de cohérence sont d'autant plus fins et élevés que la bande interdite est large.

FIG. 2.19 – (a) Densités d'états de la pointe et de l'échantillon dans le cas où tous deux sont faits du même métal supraconducteur et lorsque la tension appliquée à la pointe est $V = \frac{\Delta}{e}$, (b) produit de ces deux contributions.

En plus de cette résolution accrue et de cette meilleure sélectivité, les pointes supraconductrices offrent la possibilité d'élargir le spectre des expériences réalisables sur des supraconducteurs. En particulier, on peut imaginer sonder localement des jonctions Josephson constituées de la pointe, d'un échantillon supraconducteur, et ayant pour isolant le contact tunnel. Plusieurs groupes tentent de visualiser cet effet [89].

2.4.2 Expériences

Les premières expériences ont simplement visé à démontrer la faisabilité expérimentale des pointes supraconductrices et la possibilité d'obtenir des pointes présentant de très faibles rayons de courbure tout en demeurant supraconductrices. Il n'est a priori pas évident d'avoir un apex supraconducteur. Il peut parfois se comporter comme un métal normal, supraconducteur par proximité [104]. Ceci est dû au désordre engendré lors de la fabrication de la pointe et au fait que l'apex est inévitablement oxydé. Une pointe est en effet plus sensible à l'oxydation et est plus désordonnée qu'un point contact atomique supraconducteur par exemple. Si l'épaisseur de la couche normale est très faible, les propriétés mesurées sont celles d'un supraconducteur massif. Par ailleurs, la faible taille du contact induit une densité de courant très importante, une fraction de gigaampères par mètre carré.

La possibilité d'obtenir une pointe supraconductrice a été pressentie à partir des travaux de Yazdani *et collaborateurs* [78]. De nombreux autres groupes ont développé des pointes supraconductrices. Citons en particulier les travaux de Pan *et collaborateurs* [105]. La technique qu'ils ont mise au point consiste à couper un fil de niobium de 200 μm de diamètre qui est ensuite affiné mécaniquement. La pointe est placée dans un microscope à effet tunnel, le contact est établi puis la pointe est placée dans des conditions d'émission de champ. Les auteurs revendiquent ainsi une pointe "atomiquement pointue". Avec ces pointes, ils ont étudié des couches de NbSe et NbSe₂ et ont mis en évidence la faisabilité de la spectroscopie, mais aussi la capacité de ces pointes à atteindre la résolution atomique. Les mesures spectroscopiques obtenues sont présentées sur la Fig. 2.20.

FIG. 2.20 – *Conductances différentielles mesurées avec une pointe en plomb (gauche) sur une couche d'or : on mesure ainsi approximativement la densité d'états de la pointe (droite) sur une surface de NbSe₂, où les deux densités d'états sont convoluées. Des pics de conductance apparaissent à haute température à $\pm(\Delta_{\text{pointe}} - \Delta_{\text{echantillon}})$.*

Le groupe de Dynes [103, 106] propose, à partir d'une pointe de platine-iridium gravée électrochimiquement, de réaliser un dépôt épais de plomb (500 nm), protégé de l'oxydation par une fine couche d'argent. L'or est à proscrire de par les alliages qu'il est susceptible de créer avec le plomb [107]. En revanche, il n'y a pas de contre-indication avec l'argent [108]. On obtient le schéma de fabrication décrit par la Fig. 2.21.

FIG. 2.21 – *Principe de fabrication à partir d'un fil normal de PtIr. De gauche à droite : fil coupé, pointe normale à l'issue de la phase d'électrochimie standard, premier dépôt d'un métal supraconducteur, second dépôt d'une couche normale de protection (or ou argent).*

Récemment, des expériences plus élaborées ont été menées à bien, notamment dans le groupe de Madrid [89]. Les pointes en aluminium sont fabriquées in-situ et à froid dans la chambre du microscope à effet tunnel. Ces précautions permettent de s'assurer que celles-ci ne subissent aucune contamination d'aucune sorte. Les pointes sont ensuite caractérisées toujours in-situ. Les auteurs donnent une température électronique effective de 150 mK. La résolution instrumentale est évaluée à 15 μeV .

2.4.3 Réalisations pratiques

Pour réaliser des pointes supraconductrices, il y a deux approches différentes : soit nous utilisons un supraconducteur massif, soit nous prenons une pointe normale que nous rendons supraconductrice par l'une des méthodes précisées par la suite.

2.4.3.1 Méthode simple et efficace

Considérons le cas d'un fil supraconducteur massif en niobium. Le choix de ce matériau est essentiellement lié à sa température critique assez élevée (9K). Il est disponible dans le commerce déjà sous forme de fil d'un diamètre de 0,25 mm. Sa pureté est supérieure à 99,9%. Le fil de niobium, nettoyé aux ultra-sons dans un bain d'acétone puis d'éthanol, est coupé aux ciseaux nettoyés à l'éthanol. Cette technique ne permet donc pas d'obtenir des pointes avec des rayons de courbure submicroniques. La pointe est alors connectée sur le porte-pointe juste avant la fermeture du calorimètre. Cette précaution limite l'oxydation.

Pour mesurer la densité d'états de la pointe, nous refroidissons une couche d'or. La reproductibilité des caractéristiques $\frac{dI}{dV}$ est assez remarquable. Les variations du paramètre Δ sont faibles d'une pointe à l'autre, 10% au maximum. La valeur moyenne relevée pour Δ est de l'ordre de 1,35 à 1,40 meV. Un exemple est donné sur la Fig. 2.22. Nous sommes très proches des propriétés du niobium massif ($\Delta=1,5$ meV). Cette reproductibilité est un paramètre crucial : comme nous l'avons vu précédemment, pour déterminer la densité d'états de l'échantillon à partir du signal mesuré, il faut réaliser une déconvolution par la densité d'états de la pointe. Une connaissance précise de celle-ci est indispensable.

FIG. 2.22 – *Mesure spectroscopique réalisée sur une couche d'or (100 nm) avec une pointe en Nb obtenue en coupant un fil de Nb de diamètre 0,25 mm. Pour cette pointe, $\Delta \simeq 1,4$ meV.*

Nous pourrions aussi réaliser ces travaux à partir de fils en aluminium. Toutefois, l'oxydation est à craindre, et l'aluminium est un métal mou. Son module d'Young est en effet deux fois plus faible que pour le niobium et sa dureté Vickers est quatre fois moins importante que du niobium ou du Pt₉₀Ir₁₀, comme le montre la Table 2.1. Ainsi, il est à craindre que la pointe en aluminium se torde facilement. Par ailleurs, il est a priori avantageux d'avoir recours à un supraconducteur à large bande interdite car, à température donnée, ses pics de cohérence sont plus fins et plus élevés. La résolution attendue du niobium est donc meilleure que celle de l'aluminium.

2.4.3.2 Attaque chimique sur des fils supraconducteurs

Le point faible de la méthode donnée ci-dessus est de ne pas donner une pointe affinée. Pour pallier ce défaut, nous proposons de réaliser une attaque chimique sur un fil

Elément	Al	Nb	Au	Ag	Pt	Ir	Pt ₉₀ Ir ₁₀ *
HV (MPa)	40	160	60	95	100	650	150

TAB. 2.1 – *Dureté Vickers HV des matériaux utilisés pour les pointes normales ou supraconductrices. La dureté du plomb (non représentée ici) est difficilement mesurable par la méthode Vickers. Sur l'échelle Mohs, il se situe vers l'argile. * La mesure a été réalisée selon la méthode Binnel et convertie pour une méthode Vickers [109].*

de niobium de 0,25 mm de diamètre. Pour cela, nous disposons de plusieurs techniques, toutes à base d'acide fluorhydrique. La solution la plus facile à mettre en œuvre consiste à tremper le bout du fil de niobium sur une distance de 3 mm dans une solution de HF (40%)/HNO₃ (68%) (2:1) [110]. L'attaque se fait de manière assez isotrope sur toute la partie immergée du fil qui s'affine. La pointe est formée au bout de 3 à 5 minutes. Un rinçage pendant deux minutes à l'eau désionisée est indispensable sinon l'attaque se poursuit.

Le rayon de courbure demeure assez moyen (plusieurs centaines de nanomètres - voir Fig. 2.23), mais la pointe est évidemment plus fine que dans le cas d'un fil simplement coupé. Par ailleurs, la solution est très corrosive et ses vapeurs suffisent à attaquer les parties du fil non trempées dans celle-ci : à l'œil, nous voyons des crevasses se former dans le fil. Contrairement à ce que l'on pourrait attendre, l'attaque au HF n'affecte pas la supraconductivité du fil. Les spectres mesurés se rapprochent de ceux observés pour du niobium massif et ont les mêmes caractéristiques que celles d'un fil simplement coupé. Un spectre caractéristique est présenté sur la Fig. 2.24.

FIG. 2.23 – *Images au microscope électronique en balayage (MEB) d'une pointe supraconductrice réalisée à partir d'un fil de niobium attaqué chimiquement. (gauche) : le bout de la pointe présente un rayon de courbure de l'ordre de 500 nm. (droite) : image à faible grossissement d'une pointe sur laquelle l'on peut voir l'effet des vapeurs de la solution d'attaque. (Images CRTBT-Nanofab).*

Nous craignons également que l'attaque chimique n'engendre une oxydation trop importante de la pointe. Elle n'est pas suffisante pour poser des problèmes pour les mesures spectroscopiques : des jonctions stables de seulement 5 M Ω peuvent être établies entre la pointe la couche d'or servant d'échantillon. Ceci reste vrai même quand la pointe est

conservée quatre jours sous vide primaire avant d'être refroidie. Nous n'avons pas fait de tests sur des pointes laissées à l'air pendant cette même période mais nous sommes assez optimistes quant à la conservation de ces pointes. De plus, il existe des solutions s'attaquant aux principaux oxydes du Nb que sont NbO , Nb_2O_3 et Nb_2O_5 . Par exemple, il suffit de plonger la pointe pendant une minute environ dans une solution de $(\text{COOH})_2/\text{HNO}_3/\text{CH}_5\text{CHOHCOOH}/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{COOH}$ (3:3:10:5:35:60) [111]. Cette solution est assez délicate à obtenir car il faut partir d'anhydres et il n'est pas simple de respecter rigoureusement les proportions. Selon la littérature, la stoechiométrie est très importante. Lorsque nous trempions une pointe de niobium dans cette solution, nous n'observons aucun dégagement gazeux particulier. Ceci confirme qu'il n'y a pas d'oxydation importante de la pointe. C'est pourquoi nous n'avons utilisé cette solution qu'une seule fois (sur une pointe non mesurée) et plus du tout par la suite. L'utilisation de cette solution n'a été nécessaire pour aucune des pointes mesurées avec le microscope.

Notons dans la littérature l'existence d'autres solutions d'attaque du niobium moins riches en acide hydrofluoridrique, et donc moins corrosives pour le fil de niobium [112]. Elles nécessitent de travailler soit en chauffant la solution à 310 K, ce qui produit des dégagements toxiques, soit en réalisant la solution à 240 K. La solution la plus simple donnant des résultats satisfaisants, nous n'avons pas cherché à en changer. Il serait néanmoins intéressant de regarder les rayons de courbure obtenus avec ces différentes méthodes.

2.4.3.3 Dépôts sur des pointes préformées

Une autre méthode consiste à partir d'une pointe de $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$ gravée par électrochimie, de placer celle-ci dans un bâti et de réaliser un dépôt épais de 500 nm de plomb suggéré par Dynes *et collaborateurs* [106]. Le gros avantage de ces pointes par rapport aux pointes coupées est d'améliorer considérablement la finesse de la pointe supraconductrice. Bien que grossie par les dépôts successifs, son rayon de courbure demeure submicronique. La phase de dépôt est délicate car il faut s'assurer de l'exacte perpendicularité de la pointe par rapport à la cible utilisée lors du dépôt. Sinon, un effet d'ombrage survient et selon l'inclinaison de la pointe, l'apex de celle-ci ne voit pas le dépôt supraconducteur. Par ailleurs, une couche de 5 nm d'argent peut commencer à induire des modifications très fines sur la densité d'états mesurée. Celles-ci peuvent être gênantes à haute résolution énergétique.

En ce qui nous concerne, nous rencontrons des problèmes de reproductibilité de la densité d'états de la pointe au cours d'une même expérience : la Fig. 2.25 montre deux types différents de spectres réalisés au cours du même refroidissement. La courbe de gauche,

FIG. 2.24 – Spectroscopie réalisée avec une pointe de niobium attaquée chimiquement. La température du microscope est de 90 mK, la température effective de 140 mK, la conductance tunnel de 11 M Ω . Nous déduisons de l'ajustement montré une valeur de Δ de 1,35 meV, très proche de la valeur pour du niobium massif. L'échantillon est une couche d'or de 100 nm.

FIG. 2.25 – Mesures spectroscopiques réalisées avec la même pointe de PbAg en différents endroits au-dessus d'une surface d'or malheureusement non-reproductibles. La courbe de gauche, ayant un "gap" proche de celui attendu (1,3 meV) est représentative d'un tiers des spectres mesurés.

montrant une bande interdite avec $\Delta \simeq 1,3$ meV, est représentative d'environ un tiers des courbes mesurées. Cette valeur correspond à celle attendue pour du plomb massif. Les autres spectres mesurés présentent des largeurs de "gap" très variables, allant de 1,0 à 1,7 meV. L'évolution d'une courbe à une autre semble aléatoire. Nous ne pouvons jamais ajuster les courbes mesurées à celles déduites d'un modèle BCS. Ceci est vraisemblablement

dû à une mauvaise accroche de la couche de plomb sur le $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$. L'interface $\text{Pb}/\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$ semble donc très mauvaise ce qui affecte la supraconductivité. A cause de ces variations importantes dans les mesures, nous ne pouvons utiliser ces pointes pour faire des mesures spectroscopiques d'un échantillon puisque leur densité d'états est inconnue et varie aléatoirement.

Il est aussi possible de réaliser une pointe supraconductrice à base d'aluminium et d'or. Les premiers résultats sont décevants : la caractéristique $I(V)$ obtenue avec une pointe recouverte de 100 nm d'aluminium montre un "gap" très peu ouvert. La conductance différentielle au niveau de Fermi est plus de 80% de celle obtenue en-dehors du "gap". Nous nous expliquons ceci par le fait que, compte-tenu de la longueur de cohérence de l'aluminium (100 nm) et des problèmes d'accroche de la couche supraconductrice mentionnés plus haut, il faut réaliser des dépôts d'Al très épais, supérieurs à 300 nm. Ceci est techniquement délicat avec le bâti Joule utilisé. Il faudrait déposer l'aluminium avec un canon à électrons, ce que nous n'avons pas eu le temps de faire.

2.4.3.4 Réalisation in-situ

Une dernière façon de procéder consiste à partir d'une pointe normale de platine-iridium réalisée par attaque électrochimique (voir plus haut). En grattant la surface d'un échantillon supraconducteur avec la pointe, nous pouvons arracher un bout de celui-ci et le fixer sur le bout de la pointe. L'opération ne réussit pas systématiquement : un effleurement de la surface n'arrache pas suffisamment de matière à l'échantillon pour rendre l'apex de la pointe supraconducteur. A l'inverse, un choc trop brutal fige la pointe dans l'échantillon. Notre meilleure méthode consiste à établir un courant tunnel de quelques centaines de picoampères avec une polarisation de la pointe à 100 mV. Nous déconnectons ensuite les procédures de contrôle de l'approche et réalisons très rapidement une dizaine de pas d'approche. La probabilité de succès est de l'ordre de 30 %. L'inconvénient principal de cette technique est l'émoussement de la pointe. Observée au microscope électronique à balayage, celle-ci présente un rayon de courbure de plusieurs microns en fin d'expérience. La supraconductivité de la pointe est fragile car le bout d'échantillon arraché n'est pas en contact mécanique solide avec la pointe. Lorsque nous procurons volontairement une forte accélération aux tubes piézo-électriques dans le plan $(\vec{x}, \vec{y})$ de l'échantillon, le bout supraconducteur de la pointe se détache et nous retrouvons une pointe normale. La Fig. 2.26 montre les spectres obtenus pour une pointe avant et après avoir retiré le bout supraconducteur. Lorsque la pointe est supraconductrice, la largeur de la bande interdite ne vaut plus 2 mais 4Δ (avec $\Delta \simeq 0,2$ meV pour de l'aluminium) et la densité d'états est fortement piquée. En revanche, lorsque l'on fait revenir la pointe à son état normal, on

retrouve une largeur de bande interdite de 2Δ pour une hauteur de pic deux fois moins élevée, liée uniquement à la température.

Avec ces pointes, nous ne pouvons étudier en pratique qu'une jonction de type S-I-S où les deux supraconducteurs sont identiques. Elles sont adaptées à des études sur l'effet Josephson local avec une résistance tunnel variable simplement en modifiant la distance pointe-échantillon. Pour visualiser l'effet Josephson, il est nécessaire d'avoir des barrières très transparentes, quelques dizaines de kiloohms [89]. Un autre avantage de ces pointes est leur capacité à passer très simplement d'une jonction S-I-S à une jonction S-I-N sur le même échantillon et au cours du même refroidissement. Dans le cas d'une mesure Josephson, nous pourrions déterminer facilement la densité d'états du supraconducteur. Nous n'avons malheureusement pas eu le temps nécessaire à la poursuite de ces expériences.

FIG. 2.26 – Mesures spectroscopiques sur une couche d'aluminium (125 nm). (gauche): avant grattage, la pointe est normale. (centre): après grattage, la pointe est supraconductrice. (droite): la pointe est redevenue normale. La température du microscope est située aux environs des 130 mK. La pointe initiale est en $Pt_{90}Ir_{10}$.

2.5 Résolution énergétique

2.5.1 Améliorations apportées

Comme nous l'avons dit au cours de la discussion sur la résolution énergétique, la présence d'un rayonnement électromagnétique peut augmenter la température électronique déduite des mesures spectroscopiques. Il convient donc de protéger l'échantillon de tout rayonnement parasite. Pour cela, des filtres radio-fréquence sont placés sur toutes les lignes du cryostat (thermomètres, haute tension, chauffages, etc.), à température ambiante. Il s'agit de filtres RC avec $R=93\ \Omega$ et $C=1\ \text{nF}$ pour les lignes haute-tension et $R=1\ \text{k}\Omega$ et $C=220\ \text{pF}$ pour les autres. Des filtres plus sophistiqués peuvent être envisagés à très basse température [113, 114]. Mais cette protection se révèle insuffisante puisqu'elle ne filtre pas

le rayonnement thermique émanant de l'intérieur du cryostat.

2.5.1.1 Filtres à l'entrée du calorimètre

La première idée pour augmenter le niveau de protection a été de filtrer les fils à l'entrée du calorimètre. En effet, du rayonnement électromagnétique provenant des écrans thermiques à l'intérieur du cryostat peut pénétrer à l'intérieur du calorimètre via les fils nécessaires au fonctionnement du microscope. Nous avons commencé par filtrer les lignes arrivant au plus près de l'échantillon : l'amenée de la polarisation à la pointe et la mesure du courant tunnel. Ces filtrages ont été effectués en utilisant des câbles Thermocoax [115]. Ces câbles offrent une résistance par unité de longueur de $r_l = 50 \Omega \cdot m^{-1}$ et une capacité par unité de longueur $c_l = 490 \text{ pF} \cdot m^{-1}$. Ainsi pour une longueur de $L = 15 \text{ cm}$, on obtient une fréquence de coupure f_c :

$$f_c = \frac{1}{L^2 r_l c_l} = 290 \text{ MHz} \quad (2.12)$$

Pour avoir une fréquence de coupure plus basse et augmenter l'atténuation, il faudrait augmenter la longueur des fils. Mais la capacité augmenterait également, amenant du bruit supplémentaire sur la mesure du courant tunnel.

Avec des Thermocoax de première génération, nous avons rencontré quelques problèmes au cours des cyclages thermiques car l'isolant de ceux-ci était constitué de MgO qui est hydrophile. Au fil du temps, cet isolant a présenté une résistance de fuite de plus en plus faible, jusqu'à $10 \text{ M}\Omega$ sur le courant tunnel (équivalent à la résistance de la jonction tunnel), ce qui a rendu toute mesure impossible après quelques mois. En revanche, les Thermocoax de deuxième génération sont isolés avec du polytétrafluoroéthylène ("téflon"), non hydrophile, palliant cet inconvénient.

Malgré le montage de ces filtres, aucune amélioration de la résolution n'a été observée. Sans doute obtiendrions-nous un meilleur résultat en filtrant de même toutes les lignes entrant dans le calorimètre. En raison de la rigidité et de la résistance des Thermocoax, cette opération est délicate pour les câbles haute tension. En effet, une dissipation supplémentaire est induite : lorsque l'on change la polarisation sur une charge capacitive, un courant i s'établit de la forme :

$$i = c_{tube} \frac{\Delta V}{dt} \quad (2.13)$$

où ΔV représente la différence de potentiel appliquée et dt la durée pendant laquelle dure cette différence. Une valeur maximaliste de $\frac{\Delta V}{dt}$ correspond à l'envoi d'une impulsion d'approche sur un tube, à savoir environ $1 \cdot 10^6 \text{ V} \cdot s^{-1}$. On en tire un courant maximum $i_{max} \approx 6 \text{ mA}$ soit une dissipation de l'ordre de $270 \mu W$ par fil. Toutefois, cette dissipation

ne devrait pas poser de problèmes. En effet, la durée d'une impulsion est très brève donc l'énergie dissipée est de l'ordre de 100 nJ par pas, ce qui est absorbé par la dilution assez rapidement, sur un temps caractéristique de l'ordre de la seconde. L'installation de ces câbles sur toutes les voies est en cours.

2.5.1.2 Isolation du champ électromagnétique

Une autre voie envisagée a été de protéger le cryostat par un écran de μ -métal. Nous avons recouvert la cloche extérieure du cryostat d'un écran réalisé avec un métal présentant une forte perméabilité, qui canalise les lignes de champ et atténue ainsi le champ électromagnétique de faible fréquence entrant à l'intérieur du cryostat, incluant le champ terrestre. Cette protection vise notamment à réduire le bruit parasite à 50 Hz et les phénomènes de vibrations des fils dans le champ terrestre, induisant un échauffement. Là encore, compte tenu de la géométrie du cryostat, la protection n'est pas maximale car seuls le dessus et les côtés du cryostat peuvent être protégés alors que le bas ne le peut. Au niveau de l'échantillon, le champ électromagnétique à 50 Hz est atténué d'un facteur 224. Ceci n'a pas amélioré la résolution énergétique de nos mesures spectroscopiques.

Nous avons aussi placé un écran supraconducteur en plomb (1 mm d'épaisseur) à l'intérieur du calorimètre, directement autour du chariot et des tubes piézoélectriques. Là, une légère amélioration a été enregistrée avec une diminution de 40 mK de la température effective, mais cette température n'a pas évolué lorsque l'écran supraconducteur a été retiré, ce que nous expliquons par le fait que la mise en place de l'écran nous a amené à améliorer les thermalisations existantes dans le microscope. Ce résultat est certes positif, mais ne résout pas les problèmes liés au rayonnement.

2.5.2 Performances actuelles

Pour connaître la résolution énergétique du microscope, il suffit de déterminer la température effective électronique par une mesure indirecte. Pour cela, nous effectuons des mesures spectroscopiques, soit sur des couches supraconductrices avec une pointe normale, soit sur des couches normales avec une pointe supraconductrice. Les meilleurs résultats ont été obtenus dans cette dernière configuration (voir Fig. 2.27). La température effective est alors de 106 mK, correspondant, d'après l'Eq. 2.10 à $\delta E_{th} = 18 \mu\text{eV}$. Cette résolution est la meilleure jamais démontrée par cette méthode sur un microscope à effet tunnel.

Deux points doivent particulièrement attirer l'attention sur ces mesures de résolution. En premier lieu, la température électronique obtenue lorsque nous mesurons une couche

FIG. 2.27 – Mesures spectroscopiques réalisées sur une couche d'or (100 nm) avec une pointe supraconductrice gravée par attaque chimique. La courbe en trait plein correspond à la mesure. La courbe en tirets est l'ajustement de type BCS avec une température effective de 106 mK et $\Delta=1,33$ meV.

supraconductrice avec une pointe normale ne tombe pas en-dessous de 170 mK ($\delta E_{th}=29$ μ eV) ainsi que le montre la Fig. 2.28. Cette température a été mesurée aussi bien sur des couches de niobium que sur des couches d'aluminium de 150 nm d'épaisseur.

FIG. 2.28 – Mesures spectroscopiques réalisées sur une couche de niobium (150 nm), fabriquée avec un bâti d'évaporation sous ultra-vide, avec une pointe normale coupée. La courbe en trait plein correspond à la mesure. La courbe en tirets est l'ajustement de type BCS avec une température effective de 170 mK et $\Delta=1,35$ meV.

Ce résultat nous montre clairement que des problèmes de thermalisation existent au sein du microscope. En effet, la conductance différentielle d'une jonction N-S ne dépend pas de la température du supraconducteur mais uniquement de celle du métal normal. On montre que le courant tunnel peut s'écrire à partir de l'Eq. 2.6 :

$$I_t \propto 2. \int_{\mathbb{R}} [f_S(E - eV) - f_N(E)] \cdot \nu_s(E - eV) \cdot dE \quad (2.14)$$

où S et N désignent le métal auquel se réfère la fonction de Fermi. Cette expression peut être réécrite :

$$I_t \propto 2. \int_{\mathbb{R}} [f_N(E + eV) - f_N(E - eV)] \nu_s(E) \cdot dE. \quad (2.15)$$

Ceci est dû aux propriétés mathématiques de la fonction de Fermi-Dirac :

$$f(u) + f(-u) = 1 \quad (2.16)$$

ainsi qu'à la symétrie de la densité d'états supraconductrice autour du niveau de Fermi. Par ailleurs, il faut supposer que l'on travaille loin de la température critique. Ainsi Δ ne varie pas avec la température et $k_B T$ est petit devant Δ .

Partant de ce constat, nous pouvons supposer que la pointe est plus "chaude" que l'échantillon. Une raison à cela est qu'elle est plus soumise au rayonnement électromagnétique car elle est placée directement au-dessus du tube piézo-électrique intérieur, et donc très près des fils de haute-tension. La pièce de titane intermédiaire entre le tube et la pointe, même si elle est supraconductrice à très basse température, n'assure pas une protection suffisante contre le rayonnement. Néanmoins, cette observation nous fournit quelques pistes pour améliorer la résolution avec une pointe normale. Par exemple, l'utilisation d'un fil de cuivre plus gros pour amener la polarisation à la pointe entre la thermalisation à 60 mK et la pointe pourrait aider. Actuellement, nous utilisons un fil de diamètre 0,12 mm. Un fil de 0,24 mm de diamètre permettrait d'évacuer quatre fois plus de chaleur sans nuire à l'expérience. Le filtrage des lignes de haute-tension (voir plus haut) apparaît également nécessaire.

L'autre point que nous aimerions mettre en exergue est l'écart croissant qui apparaît avec la théorie BCS lorsque les températures effectives diminuent : les courbes de régression calculées deviennent de plus en plus éloignées des courbes mesurées (voir Fig. 2.27). Précisons que les courbes d'ajustement que nous venons de présenter ont été obtenues en laissant comme paramètre libre la température effective. Nous avons considéré que la meilleure courbe est celle ajustant le mieux la hauteur du pic de cohérence, sa forme et l'allure à l'extérieur de la bande interdite.

Ce désaccord avec les courbes calculées apparaît essentiellement pour des énergies juste inférieures à Δ : la conductance différentielle s'arrondit beaucoup plus que la courbe cal-

culée à partir des postulats BCS. La Fig. 2.29 montre un zoom des Fig. 2.27 et 2.28 autour de la valeur de $0,96 \frac{\Delta}{e}$. L'introduction d'un paramètre de Dynes $\Gamma = 5 \cdot 10^{-2}$ (non montré sur la figure) diminue l'écart entre la courbe théorique et la courbe calculée (tout en diminuant la température effective électronique ajustée de plus de 15 mK) mais ne permet pas d'obtenir un ajustement convenable de la forme du pic. De plus, une telle valeur de Γ est très élevée et ne peut être justifiée sur du niobium.

Sur la courbe "106 mK", la prise en compte d'une légère anisotropie du "gap" du niobium [116] donne également un meilleur accord entre les courbes calculées et mesurées. Mais cette fois, nous ne pouvons pas ajuster la forme du pic de cohérence qui est plus arrondi dans le calcul que dans l'expérience. Pour faire ce calcul, nous avons utilisé une distribution gaussienne de Δ (comme suggéré par Rodrigo *et collaborateurs* sur l'aluminium [89]) de demi-largeur $40 \mu\text{eV}$ (soit 3% de la valeur de Δ). Cette anisotropie correspond à celle donnée dans la littérature, mais l'ajustement n'est toujours pas convenable.

La seule solution qui donne quelques résultats est d'appliquer à l'intérieur de la bande interdite, une seconde courbe calculée, avec un paramètre Δ plus faible (environ 1,2 meV) et une température effective beaucoup plus élevée, supérieure à 200 mK. Nous ne voyons aucune justification physique à tout cela. Au contraire, un effet de refroidissement pourrait être attendu au voisinage de Δ comme l'ont montré de récentes expériences sur les jonctions N-I-S réfrigérantes (ou "coolers") [117, 118, 119]. Dans ces jonctions, pour des énergies proches de Δ , les électrons sont refroidis car les quasi-particules chaudes peuvent être évacuées. Cependant, lorsque la barrière tunnel a une résistance de $10 \text{ M}\Omega$ ou plus comme c'est le cas ici, cet effet est presque inexistant.

FIG. 2.29 – Zoom des mesures spectroscopiques présentées sur les Fig. 2.27 et 2.28, ainsi que des courbes ajustées calculées avec la théorie BCS présentées intégralement sur les mêmes figures.

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer l'écart mesuré. D'une part, il se peut que la distribution des électrons soit hors équilibre auquel cas nous ne pouvons pas utiliser la distribution de Fermi-Dirac dans nos calculs. D'autre part, le niobium n'est pas un métal parfaitement bien décrit par la théorie BCS (voir la partie 2.1.1.5). En augmentant la résolution du microscope, nous sommes plus sensibles aux écarts entre le comportement réel du niobium et celui prédit par la théorie BCS. A l'heure actuelle, nous ne pouvons pas trancher entre ces deux hypothèses.

Chapitre 3

Jonction hybride entre un métal normal et un supraconducteur

Dans ce chapitre, nous nous proposons d'évoquer les mesures que nous avons réalisées sur des jonctions hybrides entre un métal supraconducteur et un métal normal (non magnétique).

Comme nous l'avons montré dans le premier chapitre, de nombreuses mesures de densités locales d'états ont déjà été réalisées sur les jonctions hybrides entre un métal supraconducteur et un métal normal [40, 41, 43, 99]. Cependant, aucune étude méthodique n'a permis d'étudier quantitativement, en fonction de l'épaisseur de métal normal et à très haute résolution spectroscopique, l'évolution de l'allure de la bande interdite. C'est ce que nous nous sommes proposés de faire. Ces travaux ont été effectués en très étroite collaboration avec Anjan Gupta au cours de son séjour post-doctoral au laboratoire.

3.1 Echantillon

3.1.1 Réalisation de l'échantillon

Nos études portent sur une série de bicouches niobium-or. Il s'agit de matériaux bien connus au laboratoire [100]. L'or permet de s'affranchir de tout problème d'oxydation. Nous avons choisi le niobium et non pas l'aluminium pour éviter la formation d'alliages à l'interface et pour son large "gap".

L'ensemble de cette étude repose sur une plaque unique à partir de laquelle nous avons

obtenu dix échantillons. La plaque originelle est un morceau de silicium standard de taille $6 \times 40 \text{ mm}^2$. Cette plaque a été introduite dans un bâti ultra-vide en même temps qu'un masque mécanique. Ce masque est en fait une autre plaque de silicium placée à moins d'1 mm du substrat des échantillons. Ce masque peut coulisser à volonté le long de l'échantillon afin de masquer une plus ou moins grande surface de celui-ci, comme montré sur la Fig. 3.1.

FIG. 3.1 – *Principe de réalisation de l'échantillon. Le masque mécanique situé entre la cible et l'échantillon coulisse et permet de déposer différentes épaisseurs d'or sur l'échantillon.*

Nous avons tout d'abord évaporé une couche de niobium épaisse de 120 nm, le masque étant en position retirée afin que toute la plaque "échantillons" reçoive la même épaisseur de niobium. La pression dans la chambre de dépôt était de l'ordre de 7.10^{-9} mbar. Ensuite, un premier dépôt d'or d'une épaisseur de 10 nm a été effectué. Puis le masque mécanique a été placé de manière à ombrer les quatre premiers millimètres de la plaque "échantillons". Un second dépôt de 20 nm a été ensuite réalisé. Le masque a alors été à nouveau décalé de quatre millimètres. Un nouveau dépôt de 20 nm a été effectué et ainsi de suite. Au cours de la fabrication des échantillons, l'évaporation de la cible d'or a été continue. Nous avons utilisé un cache situé au-dessus de celle-ci afin d'arrêter le dépôt le temps de régler la position du masque. De ce fait, le laps de temps entre deux dépôts d'or consécutifs est très court, généralement inférieur à une minute. Tous les dépôts sont réalisés à des vitesses de $0,2 \text{ nm.s}^{-1}$. Au moment de sa sortie du bâti ultra-vide, l'échantillon se présente ainsi que montré sur la Fig. 3.2. La plaque est ensuite découpée par tranches de quatre millimètres afin d'obtenir dix échantillons de 120 nm de niobium et x nm d'or, x étant compris entre 10 et 260 nm. Les épaisseurs x de chacun des échantillons sont répertoriées sur la Fig. 3.2.

FIG. 3.2 – *Schéma de principe de l'échantillon à la sortie du bâti ultra-vide. Les couches de Nb et d'Au sont à la même échelle. Les épaisseurs d'or et de niobium sont données en nanomètres.*

3.1.2 Intérêt de la méthode

La méthode de fabrication des échantillons peut paraître complexe. Cependant elle offre de nombreux avantages. En particulier, tous les échantillons sont réalisés rigoureusement dans les mêmes conditions de dépôt (pression, oxydation, etc.). La couche supraconductrice a donc la même qualité et l'interface entre le niobium et l'or présente les mêmes caractéristiques d'un échantillon à l'autre. Les mesures sont ainsi directement comparables les unes aux autres.

Par ailleurs, le masque mécanique a reçu les dépôts réalisés dans les mêmes conditions que les échantillons. De ce fait, il peut être utilisé pour une caractérisation des propriétés du niobium et de l'or sans avoir à détruire un échantillon.

Cette technique d'évaporation présente néanmoins l'inconvénient d'imposer une pression relativement élevée ($7 \cdot 10^{-9}$ mbar). En effet, la porte de communication entre la chambre ultra-vide et le sas d'introduction doit être ouverte pour pouvoir manipuler le masque mécanique. Les propriétés supraconductrices étant très sensibles à la pression de dépôt, nous aurions pu obtenir des largeurs de "gap" réduites. Comme nous le verrons à partir des résultats obtenus, ceci n'a pas été le cas. De plus, entre deux dépôts d'or s'écoule un temps de l'ordre de la minute (au plus cinq minutes). A cause de la pression résiduelle dans la chambre (à peine inférieure à 10^{-8} mbar), des impuretés se déposent. A partir d'une statistique de Boltzmann, nous estimons celle-ci à l'équivalent d'une couche d'un nanomètre au maximum. Il s'agit en fait de la contamination maximale calculée en supposant que toute molécule venant taper la surface est adsorbée.

3.2 Mesures expérimentales

3.2.1 Caractérisation des couches

3.2.1.1 Rugosité

Il est important de connaître la rugosité des couches d'or. Si celle-ci n'est pas négligeable en comparaison de l'épaisseur de la couche d'or, tout se passera comme si nous avions différentes épaisseurs sur le même échantillon. Ceci induira une incertitude sur les épaisseurs réelles de couche. Afin d'estimer la rugosité, nous avons réalisé des images avec notre microscope tunnel. Un exemple est donné sur la Fig. 3.3 pour l'échantillon présentant une couche d'or de 72 nm. La rugosité maximale est de l'ordre de 12 nm, tandis que la rugosité rms calculée sur des images de $500 \times 500 \text{ nm}^2$ est de l'ordre de 3 à 4 nm. Nous rappelons que les mesures obtenues par microscopie à effet tunnel donnent une borne maximale de la rugosité (cf. Chap. 2). Notons également que l'image n'a pas été réalisée avec une pointe multiple, certaines structures ne se retrouvant qu'une seule fois sur l'image, en particulier la structure rectangulaire centrale.

FIG. 3.3 – Image prise à 100 mK par microscopie à effet tunnel sur l'échantillon présentant une épaisseur d'or de 72 nm. La rugosité rms mesurée sur cette image est de 3,4 nm.

3.2.1.2 Propriétés électroniques

Les propriétés électroniques des couches d'or et de niobium ont été déterminées par des mesures de transport sur les couches déposées sur le masque mécanique. Pour dégager le niobium, l'or a été attaqué chimiquement dans une solution à base d'iodure de potassium

(KI+I₂). Un motif, présenté sur la Fig. 3.4, est dessiné par lithographie UV et par gravure ionique réactive (ou RIE pour "reactive ion etching") standard. Les propriétés de transport de l'échantillon sont ensuite mesurées par une méthode "quatre fils". Nous mesurons alors le rapport de résistivité résiduelle (ou RRR) défini par :

$$RRR = \frac{R_{T_c}}{R_{amb}} \quad (3.1)$$

où R_{T_c} et R_{amb} sont respectivement la résistance de l'échantillon juste au-dessus de la température critique (10 K ici) et à température ambiante. Le RRR donne une bonne indication qualitative du taux d'impuretés contenues dans les couches et de leur propreté. Plus le RRR est proche de 1, plus la couche est sale. Ici, le RRR vaut 3,7. La couche est donc assez propre.

FIG. 3.4 – Motif gravé sur le niobium pour les mesures de transport. 4 plots permettent de réaliser des mesures 4 fils. Le dessin n'est pas à l'échelle.

A partir de la valeur de la résistance par carré mesurée $R_{\square}=1,3 \Omega$ juste au-dessus de T_c nous déduisons le libre parcours moyen l_p :

$$l_p = \frac{mv_F}{ne^2 R_{\square} e_c} \approx 5,4 \text{ nm} \quad (3.2)$$

où m et e sont les masse et charge de l'électron, v_F la vitesse de Fermi dans le métal, n la densité des électrons de conduction (soit $1,37 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ et $5,56 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ respectivement pour le niobium [13]). e_c est l'épaisseur de la couche et vaut ici 120 nm. De cette mesure, nous déduisons le coefficient de diffusion $D=24,7 \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$ selon la relation 1.35 puis la longueur de cohérence supraconductrice $\xi_S=23 \pm 2 \text{ nm}$ par la relation 1.34.

Nous réalisons les mêmes mesures avec le bicouche Nb/Au (120/260 nm) du masque mécanique. La mesure est effectuée à environ 10K pour que la couche d'or ne soit pas court-circuitée par le niobium supraconducteur. Connaissant les propriétés de la couche de niobium à cette température, nous en déduisons celles de l'or. En particulier, nous en déduisons la valeur de la longueur $\xi_N=61 \pm 4 \text{ nm}$, définie à l'équation 1.59. Nous avons utilisé pour l'or $v_F=1,4 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$ et $n=5,9 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$ [13]. Les propriétés mesurées ou déduites pour le niobium et l'or sont présentées dans le tableau 3.1.

Elément	ρ ($\mu\Omega.\text{cm}$)	RRR	l_p (nm)	D ($\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$)	ξ (nm)
Nb	16,2	3,7	5,4	24,7	23
Au	2,34	4,7	36	169	61

TAB. 3.1 – *Résumé des propriétés directement mesurées et/ou déduites des mesures de transport sur les bicouches Nb/Au. ρ est la résistivité dans l'état normal.*

3.2.2 Densités d'états

Tous les échantillons de la Fig. 3.1 ont été refroidis et étudiés dans notre microscope à effet tunnel, pour certains à deux reprises. Certaines mesures sur lesquelles nous avons quelques doutes ou présentant des valeurs de largeur de bande interdite suspectes ont été écartées du traitement des données et l'on se retrouve in fine avec sept échantillons exploitables. A chaque fois, la reproductibilité des mesures est excellente, preuve de la très bonne qualité de surface de nos échantillons. La Fig. 3.5 montre la superposition de 15 courbes prises le long d'une ligne de 150 nm de long. Elles sont toutes indiscernables les unes des autres. La jonction tunnel est très stable d'un point à l'autre de la surface.

FIG. 3.5 – *Superposition de 15 courbes de conductance tunnel mesurées le long d'une ligne de 150 nm par pas de 11 nm. La reproductibilité est remarquable. L'échantillon mesuré ici est celui présentant 160 nm d'or en surface.*

Les courbes mesurées sur l'ensemble des échantillons sont présentées sur la Fig. 3.6. Nous les avons simplement normalisées. Sur cette figure, nous voyons que la bande interdite

se referme et sa largeur diminue lorsqu'augmente l'épaisseur de métal normal. C'est pourquoi nous parlerons de "mini-gap" E_g . La valeur de E_g est définie ici comme étant l'énergie du point d'inflexion de la courbe de conductance différentielle à l'intérieur de la bande interdite. La courbe de conductance différentielle mesurée sur l'échantillon le plus fin (10 nm d'or) montre une largeur de "mini-gap" de 1,45 meV. Pour une épaisseur aussi fine, E_g et Δ ont presque la même valeur. Cette valeur de 1,45 meV est très proche de la valeur obtenue pour du niobium massif. Cette observation montre la bonne qualité du niobium.

Pour les épaisseurs de la couche d'or comprises entre 10 et 72 nm, les spectres demeurent très proches de la théorie BCS, en particulier la courbe à 10 nm. Elles s'en éloignent d'autant plus que l'épaisseur d'or sous la pointe augmente. Ceci est attendu (voir la discussion du chapitre 1.2). Les pics de cohérence sont très pointus et la décroissance de la densité d'états dans la bande interdite est très rapide également. Il n'y a presque aucune évolution de la position du maximum de conductance différentielle. Moins de 100 μ eV séparent la position du maximum de la courbe à 10 nm de celle de la courbe à 72 nm.

A plus forte épaisseur, la position du maximum des pics se rapproche rapidement du niveau de Fermi. Pour une épaisseur de 260 nm, le maximum de conductance différentielle est situé à 0,3 meV. La bande interdite s'amenuise lorsqu'augmente l'épaisseur de la couche d'or. Les pics de cohérence s'arrondissent et leur hauteur diminue d'autant plus que l'arrondissement est prononcé. De plus en plus d'états apparaissent dans le "mini-gap". A $V=1,5$ meV, correspondant à la valeur de $\frac{\Delta}{e}$ pour du niobium massif et pour les bicouches présentant une grande épaisseur d'or, un affaissement de la densité d'états est visible. Cet affaissement n'est pas visible sur les couches de moins de 72 nm et s'amoindrit lorsque l'épaisseur d'or augmente. Il est pratiquement invisible sur la courbe à 260 nm d'or.

FIG. 3.6 – *Courbes de conductance différentielle pour 7 des échantillons mesurés. La température est de 60 mK, la résistance tunnel vaut de 5 à 12 M Ω .*

A partir de la Fig. 3.6, nous traçons la hauteur des pics, la demi-largeur E_g du "mini-gap" ainsi que la valeur de la conductance différentielle au niveau de Fermi en fonction de l'épaisseur de métal normal. Les résultats sont présentés sur la Fig. 3.7. Sur la figure de gauche, nous voyons que la hauteur des pics ne cesse de diminuer quand l'épaisseur d'or augmente. A 260 nm, la hauteur du pic (1,2) est très proche du fond de conductance (normalisé à 1 pour $eV \gg \Delta$).

Pour ce qui est de la conductance différentielle au niveau de Fermi, nous constatons que celle-ci ne cesse de croître avec l'épaisseur, de manière pratiquement linéaire. A 10 nm, nous n'observons pour ainsi dire aucun état à E_F alors qu'à 260 nm, la conductance différentielle à E_F est égale à 49% de la conductance différentielle de fond. Il est important de noter que la conductance différentielle est relativement constante autour du niveau de Fermi. Nous entendons par là qu'elle n'est pas pointue mais au contraire assez plate. Ce résultat est tout à fait inattendu. A cause de la taille finie de nos couches, nous attendrions une conductance différentielle nulle à l'intérieur du "mini-gap", avec un arrondi dû seulement aux effets inélastiques ou à la température. En reprenant la Fig. 3.6, nous pouvons noter que ce fond dans la bande interdite n'est pas tout à fait plat. Des structures apparaissent, très souvent symétriques par rapport au niveau de Fermi. Pour les courbes mesurées à faible épaisseur d'or (jusqu'à 50 nm), ces structures se traduisent par deux bosses symétriques dans la conductance différentielle. Cette symétrie nous fait dire qu'il ne s'agit pas de bruit. D'ailleurs, l'amplitude de ces structures (de l'ordre de 5% de la conductance en-dehors du "gap") est supérieure au niveau de bruit de la mesure. Au-delà de 72 nm, il n'y a plus qu'un seul renflement. Sur la courbe à 160 nm, il est décalé du niveau de Fermi de $50 \mu\text{eV}$. Un doute subsiste quant à la valeur de ce renflement pour la courbe à 260 nm. En effet, il semblerait qu'une partie de cette amplitude soit liée à un problème de mesure lié à un saut de courant lorsque la tension change de signe sur l'échantillon suite à un problème d'électronique. Néanmoins, cet artefact n'est pas survenu lors des mesures des autres échantillons.

Si nous nous intéressons à présent à la valeur de E_g , nous constatons que celle-ci évolue significativement d'une mesure à l'autre, y compris pour les faibles épaisseurs d'or. Entre 10 et 72 nm, la valeur de E_g est divisée par 1,9 alors que la position du maximum de conductance différentielle reste inchangée (voir plus haut). La décroissance de E_g se fait rapidement aux faibles épaisseurs. A 260 nm, la valeur de E_g représente cependant encore 15% de la valeur à 10 nm.

FIG. 3.7 – Tracés de (gauche) la hauteur des pics de cohérence (centre) E_g et (droite) la conductance différentielle au niveau de Fermi en fonction de l'épaisseur de la couche d'or.

3.2.3 Largeur du "mini-gap"

Nous nous proposons de comparer l'évolution de la largeur du "mini-gap" (Fig. 3.7 (centre)) avec ce qui est attendu à partir de la théorie semi-classique et des équations d'Usadel (voir l'équation 1.60). Nous verrons plus loin quelles sont les précautions à prendre pour utiliser ce modèle diffusif. Pour faire le lien entre nos expériences et l'équation 1.60, nous précisons que la distance d_N considérée est l'épaisseur de la couche L_N .

Pour aider la comparaison, nous traçons sur la Fig. 3.8 l'évolution de l'inverse de la racine carrée de E_g en fonction de l'épaisseur de métal normal L_N . E_g est en unités réduites du "gap" Δ . Nous avons pris $\Delta=1,57$ meV. Cette valeur est celle que nous déterminerons lorsque nous comparerons nos mesures aux densités d'états prédites par les équations d'Usadel (voir paragraphe suivant). La loi de l'équation 1.60 est respectée pour les faibles épaisseurs d'or. En revanche, dès que nous dépassons 100 nm, une forte divergence apparaît. Le "mini-gap" observé est systématiquement plus large que ce qui est attendu. Il semblerait en fait que nous ayons deux régimes linéaires différents. Il faut cependant rester prudent sur cette dernière assertion : il n'est en effet pas difficile de trouver un régime linéaire en ne considérant que quatre points. Si nous nous limitons aux échantillons à faible épaisseur d'or, la courbe de régression obtenue par ajustement des données a pour équation :

$$E_g = \frac{1,3 \cdot 10^4}{(76 + L_n)^2}, \quad (3.3)$$

les longueurs étant exprimées en nanomètres et E_g en millielectronvolts.

A partir des valeurs données dans le tableau 3.1, la valeur attendue pour $\hbar D$ est $1,0 \cdot 10^4$ meV. La valeur obtenue de $1,3 \cdot 10^4$ meV est donc extrêmement satisfaisante. La longueur supplémentaire $1,125\xi_N$ est de 76 nm, en assez bon accord avec la valeur attendue. D'après

l'équation 1.59, nous attendons en effet une valeur de l'ordre de 90 nm. Cette loi n'est suivie que pour le régime des faibles épaisseurs, mais l'accord est très bon. Pour le "régime linéaire" à plus forte épaisseur, il faudrait introduire des valeurs beaucoup plus éloignées de D et $1,125\xi_N$ que celles attendues. En particulier, ce dernier paramètre serait de l'ordre de 280 nm, ce qui est exclus. Dans cette gamme d'épaisseur, les expériences diffèrent des prédictions.

FIG. 3.8 – Evolution de E_g en fonction de l'épaisseur de la couche de métal normal. E_g est en unités réduites. En pointillés est figuré le comportement attendu.

3.3 Calculs et comparaisons avec l'expérience

3.3.1 Nature diffusive ou balistique des effets observés

Nous nous proposons de discuter ici la limite qu'il convient d'employer pour analyser nos résultats. Nos couches sont-elles balistiques ou diffusives ? La question se pose car les couches d'or ont une épaisseur de 10 à 260 nm alors que le libre parcours électronique moyen a été déterminé à 36 nm (voir tableau 3.1). Cette valeur a été déterminée par des mesures de transport parallèles au plan de l'échantillon. Néanmoins, le transport perpendiculaire peut être différent car les grains d'or ont des croissances privilégiées et peuvent croître "en colonnes". Le libre parcours perpendiculaire aux couches peut alors être supérieur à celui mesuré dans le plan. Cette direction perpendiculaire est en fait la direction principale de propagation des corrélations supraconductrices.

Si nous étions en régime balistique, nous devrions observer sur les couches d'or les plus fines l'allure en dents de scie de la Fig. 1.10. La densité d'états ne devrait s'annuler qu'au niveau de Fermi. L'énergie E_A du premier maximum (voir l'équation 1.62) serait située à une énergie de l'ordre de $\frac{\hbar v_F}{L_N} \simeq 4$ meV pour la couche d'or la plus épaisse (260 nm). Une

énergie E_A de 0,5 meV, correspondant à la position du maximum de densité d'états à 260 nm, n'est attendue que pour une épaisseur de couche de 2 μm . Ceci ne correspond pas à nos observations.

Ainsi, même si le régime étudié n'est pas purement diffusif, nous appliquerons par la suite les équations d'Usadel. Comme nous le verrons par la suite, les résultats donnés par ces équations sont très satisfaisants pour les plus fines épaisseurs alors même que les effets balistiques devraient être au moins autant présents que pour des couches plus épaisses.

3.3.2 Calculs numériques

Afin de comparer les résultats obtenus avec ceux attendus à partir des équations d'Usadel [31], nous avons utilisé le code numérique développé par Belzig *et collaborateurs* [33] et qui a déjà été utilisé notamment par Moussy *et collaborateurs* [42]. Pour résoudre les équations d'Usadel, ce programme nécessite la saisie de divers paramètres. Certains peuvent être mesurés directement, d'autres extrapolés ou estimés.

Le paramètre γ , rendant compte des désaccords des propriétés électroniques entre les métaux normal et supraconducteur (voir chapitre 1.2.4) peut être directement calculé à partir du tableau 3.1. Il est ainsi estimé à 2,6. Les autres paramètres connus sont les épaisseurs de métal normal et supraconducteur $L_{n,s}$ ainsi que les longueurs de cohérence $\xi_{n,s}$ introduites aux équations 1.34 et 1.59. Elles figurent dans le tableau 3.1.

Les paramètres restants sont la résistance d'interface entre le niobium et l'or r_B et les taux de dispersion liés aux effets de retournement des spins γ_{sf} et de diffusion inélastique γ_{in} . Afin de faire le lien avec l'équation 1.53, précisons que :

$$\gamma_{sf,in} = \frac{1}{\tau_{sf,in}}. \quad (3.4)$$

3.3.3 Comparaisons avec l'expérience

Forts du code précédemment décrit, nous avons essayé de rendre compte au mieux des courbes mesurées à la Fig. 3.6. Comme évoqué précédemment, certains paramètres ne peuvent qu'être estimés. De ce fait, nous disposons d'un certain nombre de degrés de semi-liberté.

Nous commençons par réaliser les simulations avec $\gamma=2,6$. Une telle valeur ne permet pas d'obtenir des calculs satisfaisants. Les courbes expérimentales sont très éloignées de celles calculées, en particulier pour ce qui est de l'allure des pics de cohérence. Dès lors, nous

autorisons la variation de γ comme paramètre semi-libre. Pour $\gamma = 0,6$ nous obtenons les résultats présentés sur la Fig. 3.9. Nous nous retrouvons ainsi avec des courbes théoriques qui ajustent assez bien les courbes expérimentales. Nous reviendrons plus loin sur ce point. Il est très difficile de s'expliquer un facteur quatre sur le paramètre γ . Nous sommes largement en dehors des barres d'erreur expérimentales. Une rugosité non négligeable de l'interface niobium - or affectant la réflexion d'Andreev à l'interface pourrait induire une modification du paramètre γ effectif [38]. Les autres paramètres de calcul utilisés sont $L_s = 5,17\xi_S$, $\Delta = 1,57$ meV et la température est la température effective au moment de la réalisation des mesures, à savoir 210 mK. Par ailleurs, $\xi_n = 60,8$ nm et la résistance spécifique d'interface r_b est prise nulle. A l'exception de ce dernier paramètre, les autres sont ceux déduits directement des mesures.

Pour améliorer l'ajustement de nos courbes expérimentales, nous faisons varier γ_{in} , rendant compte des phénomènes inélastiques. Sur la Fig. 3.9, nous présentons des calculs pour deux valeurs différentes de γ_{in} : 0 et $0,05\frac{\Delta}{\hbar}$. La valeur 0 signifie que L_φ est beaucoup plus grand que les autres longueurs caractéristiques (ξ_N , l_p , etc.). Ici, cela signifie que la longueur L_φ est supérieure à quelques micromètres. La valeur $\gamma_{in}=0,05\frac{\Delta}{\hbar}$ a été retenue comme celle rendant le mieux compte de la valeur de la conductance différentielle mesurée au niveau de Fermi. Les phénomènes inélastiques peuvent en effet contribuer à remplir la bande interdite. Néanmoins, l'accord est encore loin d'être excellent, comme cela est montré sur la Fig. 3.10. Cette valeur de γ_{in} pose un autre problème de taille : elle correspond en effet à un libre parcours électronique moyen de 370 nm. La valeur attendue serait plutôt de l'ordre de 2 μm pour ce genre de systèmes.

Pour ces deux valeurs de γ_{in} , les courbes calculées ne rendent pas compte de l'évolution de la position du maximum de conductance différentielle avec l'épaisseur de métal normal L_n . A faibles épaisseurs, nous les observons pratiquement à la même position et à forte épaisseur, ils sont situés à des énergies plus élevées que celles calculées. Ainsi, sur la couche de 260 nm, le maximum de conductance différentielle mesuré se situe vers 0,38 meV alors que le maximum calculé est situé à 0,17 meV. De plus, la position du "mini-gap" calculée est trop petite pour les fortes épaisseurs par rapport aux valeurs mesurées. Ce point a déjà été soulevé dans la discussion de la largeur du "mini-gap".

L'introduction d'une variation du libre parcours électronique moyen $l_{e,n}$ et de ξ_n avec l'épaisseur de métal normal L_n [120] ne change que très peu les courbes calculées. Les modifications sont de l'ordre du pourcent et ne permettent pas de rendre compte des différences mentionnées ci-dessus. L'introduction d'un phénomène de retournement de spins ne change rien non plus. Il en va de même en introduisant un paramètre de Dynes, qui se comporte en fait comme un paramètre γ_{in} .

FIG. 3.9 – Courbes de conductance différentielle calculées pour comparaison avec les courbes mesurées. (gauche) : $\gamma_{in}=0$. (droite) : $\gamma_{in}=0,05\frac{\Delta}{\hbar}$. Pour les autres paramètres du calcul, se référer au texte.

FIG. 3.10 – Superposition des courbes des Fig. 3.9 et 3.6. Si qualitativement l'accord est très bon pour les petites épaisseurs d'or, il n'en va plus de même aux fortes épaisseurs.

3.4 Discussion

Comparons les mesures que nous avons obtenues avec celles d'autres groupes. Les travaux de Vinet *et collaborateurs* [43] ont montré des allures de densité d'états assez proches de celles que nous observons. Dans le cas d'un bourrelet d'or, ils ont montré que la mini-bande interdite pouvait se remplir lorsque l'épaisseur de métal normal augmente, sans que pour autant sa largeur évolue. Ils ne fournissent pas d'explication à cette observation, qui correspond assez bien à ce que nous voyons sur nos couches pour les faibles épaisseurs d'or. Ils se contentent de souligner qu'elle ne peut survenir que dans des cas où l'interface est transparente.

Néanmoins, les effets que nous observons n'ont pas été mis en évidence par le passé. Il ne faut pas perdre de vue l'excellente résolution énergétique de notre microscope ainsi que son grand rapport signal sur bruit. Si l'on se réfère aux travaux de Tessmer *et collaborateurs* [40] présentés au chapitre 1, nous constatons que la remontée de conductance que nous observons autour du niveau de Fermi a une amplitude relative de l'ordre de l'arrondi de leurs mesures, arrondi lié au bruit et à la température élevée. La température effective revendiquée est de 8K. Par rapport aux expériences de Vinet *et collaborateurs*, notre résolution énergétique est 10 fois meilleure. En comparant aux travaux de Truscott *et collaborateurs* [121], nous ne pouvons pas plus conclure à la présence ou l'absence des structures que nous observons. Précisons qu'au cours de ces travaux, les auteurs étudient par microscopie à effet tunnel la densité d'états d'une couche d'or d'épaisseur variable déposée au-dessus d'une couche de NbSe₂. De plus, les géométries des échantillons sont différentes dans chaque cas (îlots d'or chez Tessmer, plots recouverts d'or chez Vinet et Moussy, bicouches ici). Outre les questions de résolution et de bruit, la comparaison directe n'est pas aisée.

Que ces structures n'aient jamais été observées nous amène à nous poser la question des artefacts de mesure. Ceux-ci sont exclus. En effet, les mesures sont parfaitement reproductibles et les échantillons sur lesquels quelques doutes pouvaient subsister ont été refroidis et mesurés une seconde fois. Par ailleurs, nous avons exclu de la discussion les deux échantillons sur lesquels des doutes restaient. Nous sommes donc très confiants à ce sujet.

L'image de la Fig. 3.3 démontre l'aspect granulaire de nos couches d'or. A partir de cette image, nous pouvons estimer la taille des grains à 7 à 10 nm sur l'échantillon ayant une épaisseur d'or de 72 nm. La taille des grains est a priori dépendante de l'épaisseur de la couche d'or. Comme nous l'avons mentionné plus haut, les grains peuvent présenter une croissance "en colonnes". Ainsi, perpendiculairement au plan, nous avons probablement

des grains balistiques en très petit nombre. Nous ne sommes pas en régime balistique parfait, mais ces grains en faible nombre n'apportent a priori pas de désordre suffisant pour pouvoir appliquer rigoureusement une approximation diffusive. Dans le cas de l'or, à cause de la croissance dans des directions privilégiées, il n'est pas évident de conclure qu'augmenter l'épaisseur de la couche va augmenter le désordre. Ainsi, nous pouvons observer des déviations plus importantes aux équations d'Usadel aux épaisseurs les plus importantes que nous ayons sondé et pas aux faibles car proportionnellement le désordre y est plus important.

Dès lors, nous pouvons nous demander quel modèle utiliser. Le modèle d'Ostrovsky [122] nous permettrait d'expliquer l'apparition d'états au niveau de Fermi. Mais il postule un fort désordre et ne s'applique donc pas ici. Pour ce qui est des modèles balistiques, qu'il s'agisse du modèle de De Gennes - Saint James [36] ou des billards d'Andreev [39], ils prédisent des conductances différentielles nulles au niveau de Fermi et le premier pic de densité d'états est situé à des énergies bien plus élevées que celles observées. Aucune théorie n'explique la remontée de la densité d'états autour du niveau de Fermi. Il semblerait donc que la description de nos expériences nécessite un modèle intermédiaire. Ce modèle devrait prendre en compte des trajectoires non balistiques ne subissant que très peu de diffusions élastiques.

3.5 Conclusion

A défaut de pouvoir expliquer nos expériences, nous pouvons résumer les principales observations. Le point-clé est l'observation d'un fond plat de la conductance différentielle autour du niveau de Fermi. Ceci est tout à fait inattendu. L'évolution de la position des maxima de conductance différentielle est également singulière : pour des épaisseurs faibles (moins de 72 nm), elle varie très peu et se rapproche rapidement du niveau de Fermi ensuite. Pour ce qui est de la largeur $2E_g$ du "mini-gap", celle-ci diminue moins rapidement que ce qui est prévu à partir des équations d'Usadel à forte épaisseur.

Une suite à donner à ces travaux serait de refaire les mêmes échantillons en jouant cette fois sur la vitesse de dépôt de l'or. Ce faisant, nous pourrions modifier la taille des grains et voir si en diminuant celle-ci (en augmentant la vitesse de dépôt) l'accord avec les prédictions des équations d'Usadel sont meilleures. Inversement, nous pourrions étudier des systèmes balistiques avec la même géométrie.

Chapitre 4

Effets de proximité dans un alliage ferromagnétique dilué

Comme nous l'avons vu précédemment, l'étude de bicouches F-S à base de PdNi a permis à T. Kontos *et collaborateurs* [66] de réaliser les premières mesures de densités d'états du régime π et aussi dans le régime 0. Ces expériences suscitent un certain nombre de questions, notamment en ce qui concerne les faibles amplitudes de supraconductivité induite. Celles-ci ont été expliquées [71] par une faible transparence de barrière à l'interface F-S. Nous pouvons ainsi nous demander si des effets plus grands ne peuvent être observés en changeant de matériaux et en cherchant à améliorer cette interface. Par ailleurs, aucune mesure de l'état 0 ou de l'état π n'a été réalisée localement. Ainsi, on ne sait si des modulations spatiales de la densité d'états sont à prendre en compte ou non. En effet, on pourrait imaginer que les mesures précédemment citées correspondent en fait à une moyenne entre des régions où le régime π est de forte amplitude et d'autres où celle-ci est quasi-nulle. Le même effet est envisageable aussi pour l'état 0. C'est à ces questions que nous allons tenter de répondre. Les couches de cupro-nickel que nous avons utilisé ont déjà servi de base au travail de thèse d'H. Sellier [69], et des interrogations subsistent, notamment sur l'introduction d'un retournement des spins dans le métal ferromagnétique sur une très faible longueur $L_{sf} \simeq 2,7$ nm. L'autre but de ces travaux est ainsi de confirmer cette valeur à partir non pas de mesures de courant critique comme l'a fait H. Sellier mais à partir d'études de la densité locale d'états.

4.1 Fabrication des échantillons

Les échantillons sont fabriqués dans un bâti sous vide secondaire présentant une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-7} mbar, atteinte grâce à l'utilisation d'une pompe à diffusion. Les cibles de $\text{Cu}_{50}\text{Ni}_{50}$ et de niobium sont placées sur un magnétron et refroidies par une circulation d'eau. Le dépôt est réalisé par pulvérisation cathodique des cibles, grâce à une pression d'argon de $1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar. Le substrat est une plaque de silicium de trois pouces de diamètre ($\simeq 7,6$ cm). Avant dépôt, celle-ci est décapée par un plasma d'argon pendant quelques minutes. Puis elle est placée au-dessous du cache de la cible de niobium. Nous établissons le plasma de ce matériau puis le cache est ouvert pendant 25 s. Ce temps est suffisant pour déposer environ 200 nm de niobium. Ensuite, le cache est refermé, l'échantillon est immédiatement amené au-dessus de la cible de cupro-nickel et le même processus est répété. Pour chaque matériau, le taux de dépôt n'est pas vérifié au cours de l'élaboration de la couche. Celui-ci a été déterminé au préalable en fonction des conditions expérimentales au cours du dépôt. La réalisation de ces échantillons a lieu dans la salle blanche de la plate-forme PROMES du DRFMC/CEA Grenoble. Les plaques sont ensuite transférées sous vide primaire dans notre laboratoire où elles sont découpées avant d'être conservées sous vide secondaire statique de $5 \cdot 10^{-6}$ mbar. Ces couches sont très stables avec le temps et souffrent peu de l'oxydation de la surface. Après un mois de conservation, un contact tunnel peut être établi sans difficulté à très basse température. Nous avons ainsi étudié six plaques dont les caractéristiques ne diffèrent que par l'épaisseur de cupro-nickel déposée.

FIG. 4.1 – *Épaisseurs de CuNi effectivement déposées en fonction de la position sur le substrat pour un dépôt nominal de 210 nm au plus. L'épaisseur la plus importante ne se trouve pas au centre, et l'épaisseur la plus faible est environ 50% de l'épaisseur maximale [68].*

De par la géométrie de la chambre de dépôt utilisée et la taille du substrat, l'épaisseur déposée varie en fonction de la position sur la plaque de silicium. Un gradient d'épaisseur apparaît donc sur les couches déposées sur le substrat, ainsi que montré sur la Fig. 4.1. Ce gradient ne change pas les propriétés de la couche de niobium : l'épaisseur minimale

reste de l'ordre de 100 nm, soit bien supérieure à la longueur de cohérence (9 nm). Ainsi, aucune différence n'est visible. En revanche, la variation d'épaisseur de la couche ferromagnétique constitue un avantage, puisqu'à partir d'un même substrat, nous obtenons des échantillons d'épaisseurs différentes. Comme ceux-ci ont été réalisés ensemble, ils ont les mêmes propriétés d'interface. Les épaisseurs de cuivre-nickel sondées font l'objet de la table 4.1.

Substrat	1	2	3	4	5	6
$e_{min, CuNi}$ (nm)	1,7	2,8	3,5	4,9	5,2	10,5
$e_{max, CuNi}$ (nm)	3,3	5,3	6,6	9,3	10	20
t_{CuNi} (s)	5	8	10	14	15	30

TAB. 4.1 – *Gammes d'épaisseur de cuivre-nickel sondées sur les différentes plaques étudiées. Nous donnons le temps d'ouverture du cache correspondant.*

4.2 Caractérisation des couches

4.2.1 Composition de l'alliage de CuNi

FIG. 4.2 – *Mesure par spectroscopie Rutherford de la composition des couches de cuivre-nickel au centre de la plaque 1 et ajustements théoriques. La composition est de 54% de cuivre et 46% de Ni, avec une incertitude de 2%.*

Pour pouvoir comparer nos mesures à celles d'H. Sellier *et collaborateurs*, nous devons vérifier que la composition des couches magnétiques n'a pas bougé. Nous avons réalisé avec D. Jalabert des mesures par spectrométrie de type rétrodiffusion de Rutherford, ou RBS (de son acronyme anglosaxon "Rutherford Back Scattering"). L'analyse des résultats, présentée sur la Fig. 4.2, révèle la présence d'un alliage de $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{46}$, à $\pm 2\%$. Ces valeurs correspondent à celles trouvées par H. Sellier. Pour un alliage massif de cette composition, la valeur attendue pour l'énergie d'échange est 12 meV. H. Sellier [69] a mesuré pour cette composition une température de Curie de 23K et une aimantation de $0,06 \mu_B.\text{atome}^{-1}$.

La barre d'erreur, bien que de seulement 2% sur la composition de l'alliage, donne des incertitudes importantes sur les propriétés magnétiques. En effet, l'alliage perd ses propriétés magnétiques pour une composition critique correspondant à 45% de nickel. Cette limite appartient à la barre d'erreur. Il n'est donc pas totalement exclu d'avoir une couche superparamagnétique, voire des cohabitations de zones normales et faiblement paramagnétiques. Ceci ne constitue pas véritablement une gêne : localement, un métal superparamagnétique se comporte comme un métal ferromagnétique en dessous de sa température de blocage qui serait ici autour de 20K. Cependant le champ d'échange est beaucoup plus faible et donc la longueur de cohérence ξ_F est augmentée. A l'autre extrémité de la barre d'erreur se trouve la composition $\text{Cu}_{52}\text{Ni}_{48}$. A cette composition, le champ d'échange attendu est environ trois fois supérieur à celui d'une couche $\text{Cu}_{54}\text{Ni}_{46}$, soit environ 35 meV. Il en résulte une longueur ξ_F 1,8 fois plus faible.

Ces analyses RBS ont été réalisées au centre de la plaque mais aussi au bord. Nous voulions vérifier qu'aucun gradient de composition n'apparaît sur la plaque. Si tel était le cas, la composition de l'alliage ferromagnétique changerait avec la position sur l'échantillon, et avec elle la valeur de la longueur ξ_F . Les comparaisons au sein d'une même plaquette deviendraient impossibles. D'après les mesures RBS, aucune différence de composition n'est révélée entre les bords et les centres de plaques.

4.2.2 Grandeurs caractéristiques

Comme nous l'avons vu, les épaisseurs des couches déposées ne sont pas contrôlées directement, par exemple par l'utilisation d'un quartz. Il est important de s'assurer que les épaisseurs de cuivre-nickel sont bien celles attendues. Des marches ont été gravées par attaque chimique dans les couches de cupro-nickel et ont été mesurées après expérience par un microscope à force atomique, afin de comparer l'épaisseur effective de métal ferromagnétique à celle prévue. L'accord est toujours excellent, moins de 10% d'écart sont constatés.

Dans la couche ferromagnétique, il faut connaître le libre parcours électronique moyen

l_p et le coefficient de diffusion. Ceux-ci ont été évalués par H. Sellier à $l_p \simeq 1$ nm et $D=5$ $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$. Cette valeur est obtenue en prenant la vitesse de Fermi du cuivre ($1,57.10^6 \text{m.s}^{-1}$). A partir de ces valeurs et de l'équation 1.80, nous trouvons une valeur de $\xi_F \simeq 5$ nm. Pour la couche supraconductrice, les grandeurs caractéristiques sont $\xi_S \simeq 9$ nm et une largeur de bande interdite $2.\Delta=3,2$ meV. L'ensemble de ces valeurs est résumé sur le tableau 4.2

	CuNi			Nb	
l_p (nm)	D (cm.s^{-2})	E_{ech} (meV)	ξ_F (nm)	Δ (meV)	ξ_S (nm)
1	5	12	5	1,6	9

TAB. 4.2 – *Propriétés mesurées ou déduites sur les couches de cuivre-nickel et de niobium.*

4.2.3 Rugosité de la surface

La rugosité de la surface est un paramètre clé de nos expériences. En effet, compte tenu des très faibles épaisseurs de métal ferromagnétique déposées, une faible variation absolue d'épaisseur entraîne des variations relatives très importantes. La rugosité de la surface de CuNi est évaluée directement par des images prises à froid grâce à notre microscope à effet tunnel. L'une de ces images fait l'objet de la Fig. 4.3. Nous montrons ainsi que la rugosité maximale est de l'ordre de 0,5 nm sur une zone de 500×500 nm^2 . La rugosité rms quant à elle est d'environ 0,2 nm. Cette rugosité est la plus faible que nous avons visualisée au cours de cette thèse. Les résultats concernant la rugosité sont confirmés à température ambiante par des mesures par microscopie à force atomique.

4.3 Homogénéité spatiale

A partir de chacune des 6 plaques décrites dans la Table 4.1, nous avons obtenu deux à quatre échantillons. Chacun a été mesuré dans notre microscope. Au cours de chaque refroidissement, nous nous sommes attachés à faire des études spatiales systématiques de l'évolution de la densité d'états. Sur la Fig. 4.4, nous avons superposé 20 spectres pris à différentes positions le long d'une ligne. Entre chaque mesure spectroscopique, la pointe du microscope est décalée d'environ 11 nm. Comme on le voit très clairement, l'homogénéité est excellente sur cette échelle de 200 nm. En fait, nous aurions pu montrer plus d'une centaine de spectres, le résultat aurait été identique. Il est également le même lorsque le

FIG. 4.3 – Image 20×20 nm de la surface de CuNi prise par mesure de la tension de contre-réaction. L'échelle en $\bar{z}$ est de l'ordre de 1 nm. Il s'agit principalement du bruit de la mesure, principalement sur le haut de l'image. Au centre, le bruit est très faible, équivalent à une variation d'épaisseur d'environ 0,1 nm. Sur cette image, des grains sont visibles. Pour faciliter la lecture, ils ont été matérialisés sur le calque à droite de l'image.

pas de balayage est de 1 nm. Nous montrons ainsi qu'il n'y a aucune évolution remarquable dans la densité d'états pour une jonction F-S sur des grandes échelles. Ce résultat confirme aussi l'excellente qualité de la surface de cuivre-nickel. Par la suite, nous ne montrerons qu'une seule courbe pour une épaisseur de cuivre-nickel donnée, compte tenu du fait qu'une courbe est représentative de l'ensemble des mesures.

FIG. 4.4 – Série de 20 spectroscopies prises tous les 11 nm le long d'une ligne. Cette série a été mesurée sur le centre de la plaque 1, soit une épaisseur de cuivre-nickel de 3,3 nm.

4.4 Evolution de la densité d'états

4.4.1 Données expérimentales

L'évolution des conductances différentielles est montrée qualitativement sur la Fig. 4.5 en fonction de l'épaisseur. Les trois spectres présentent tous un pic de conductance différentielle à $\pm\Delta$. L'amplitude des pics de cohérence est d'autant moins importante que l'épaisseur de métal ferromagnétique augmente et nous voyons la bande interdite se refermer. La largeur de la bande interdite diminue légèrement dans les mêmes conditions, passant de 1,5 meV à 1,35 meV environ. Ces valeurs seront déterminées plus précisément dans la suite.

FIG. 4.5 – *Mesures spectroscopiques sur des bicouches Nb/CuNi de différentes épaisseurs (a) 2,5 nm (b) 4,1 nm (c) 5,3 nm. Noter les changements d'échelle entre les courbes (b) et (c).*

Pour plus de clarté, nous superposons certaines courbes sur la Fig. 4.6. La bande interdite se referme lorsque l'épaisseur de cuivre-nickel augmente. Pour des épaisseurs de 10 nm et plus, la conductance différentielle mesurée est plate : plus aucun effet de proximité n'est induit par le niobium, ou du moins ils ne sont plus détectables par notre instrument.

Par ailleurs, si nous comparons l'allure de ces spectres à celle des spectres observés sur les bicouches niobium - or du chapitre 3, il apparaît que la forme en dehors de la bande interdite est totalement différente. La montée vers les pics de cohérence se fait de manière beaucoup plus abrupte dans le cas d'une couche ferromagnétique. De plus, pour 10 nm de cupro-nickel, la bande interdite est totalement fermée, alors que dans le cas des bicouches N-S, la densité d'états mesurée pour une épaisseur de 10 nm d'or est presque BCS. Enfin, la hauteur de pic observée sur la couche de 3,3 nm de cupro-nickel se retrouve sur la couche d'or de 260 nm soit pour une épaisseur 20 fois plus grande. Nous comparons ces spectres sur la Fig. 4.7. La couche de cuivre-nickel est donc bien magnétique, ce qui lève les doutes induits par les incertitudes des mesures RBS.

FIG. 4.6 – *Superposition de mesures spectroscopiques normalisées pour différentes épaisseurs de cuivre-nickel.*

FIG. 4.7 – *Comparaison des mesures réalisées sur les bicouches Nb/Au présentées au chapitre 3 et celles réalisées ici. Le niobium est recouvert par (trait plein) du cuivre-nickel (3,3 nm), (pointillés) de l'or (10 nm), (trait mixte) de l'or (260 nm).*

4.4.2 Données plus quantitatives

Pour obtenir une approche plus quantitative de nos résultats, nous définissons le paramètre η d'ouverture de la bande interdite par la relation :

$$\eta = \frac{\frac{dI}{dV}_\infty - \frac{dI}{dV}_0}{\frac{dI}{dV}_\infty} = 1 - \frac{\frac{dI}{dV}_0}{\frac{dI}{dV}_\infty} \quad (4.1)$$

Ainsi, un paramètre η positif correspond à de la supraconductivité induite par proximité, $\eta=0$ est révélateur d'un état normal, tandis que $\eta<0$ correspondrait à un régime π . La Fig. 4.8 montre l'évolution de η en fonction de l'épaisseur de la couche de cuivre-nickel. Les points à 5,1 et 6,3 nm ont été exclus de cette figure car mesurés dans des conditions particulières. Nous reviendrons dessus à la fin de ce chapitre.

Globalement, la courbe présente une décroissance exponentielle très rapide avec l'épaisseur : à 2,5 nm, l'ouverture est de 70 % pour être autour de 0 vers 6 nm. Nos résultats présentent une certaine dispersion. Toutefois, la plupart des études sur les alliages ferromagnétiques dilués présentent une dispersion équivalente des données [66, 69, 71]. Tous les points de mesure ne s'inscrivent jamais parfaitement dans un modèle de décroissance continue dans le régime 0 des effets de proximité en fonction de l'épaisseur de l'alliage.

FIG. 4.8 – *Ouverture de la bande interdite en fonction de l'épaisseur de la couche de cupro-nickel.*

Les barres d'erreur sont très faibles. Pour ce qui est de l'incertitude sur η , les spectres étant très reproductibles, celle-ci est de l'ordre de 1%. L'incertitude sur l'épaisseur de cuivre-nickel est quant à elle estimée à 1,3 nm au maximum. Elle inclut les incertitudes relatives à l'épaisseur exacte du dépôt ainsi qu'au repérage de l'échantillon sur la plaquette 3 pouces.

4.4.3 Interprétation sans retournement de spin

Essayons d'interpréter simplement nos données à partir de l'équation d'Usadel 1.78. En négligeant tous les termes inélastiques et de retournement des spins, nous avons montré à l'équation 1.82 que la fonction de paire varie comme $\cos\left(\frac{x}{\xi_F}\right) \cdot \exp\left(-\frac{x}{\xi_F}\right)$ en fonction de la distance x à l'interface F-S. Cette fonction donne immédiatement qu'un régime π est

compris entre $x_1 = \frac{\pi}{2}\xi_F$ et $x_2 = \frac{3\pi}{2}\xi_F$. Dans le cadre de ce modèle, la Fig. 4.8 suggère une valeur de 3 nm pour la longueur ξ_F . Cette valeur correspond à l'intersection de la tangente de la courbe au niveau de l'interface avec l'axe des abscisses. De là, nous déduisons que si aucun phénomène inélastique ou de retournement de spin n'avait lieu, nous aurions un régime π pour des épaisseurs de cuivre-nickel comprises entre 4,7 et 14 nm. Or ce n'est pas le cas. La courbe montrée à 5,3 nm sur la Fig. 4.5 n'est pas une courbe attendue pour un régime π . La Fig. 4.9 montre également la densité d'états calculée à 5,3 nm de l'interface dans le cas d'une transparence totale de barrière à partir de l'équation 1.78. Le calcul ne prend en compte que la diffusion et est fait pour $\xi_F = 3$ nm. Nous le comparons avec la courbe expérimentale mesurée (traits pointillés). Une longueur ξ_F de 3 nm sans aucun phénomène autre que diffusif ne correspond pas à nos expériences.

FIG. 4.9 – Simulation numérique à partir de l'équation d'Usadel de la densité d'états attendue pour une épaisseur de 5,3 nm de cupro-nickel (trait plein). Nous supposons une transparence d'interface totale et un ξ_F de 3 nm. La courbe expérimentale est en pointillés.

Nous sommes alors amenés à donner une valeur plus grande pour ξ_F . Pour rendre compte de l'amortissement rapide présenté sur la Fig. 4.8, nous devons prendre en compte un phénomène de coupure efficace, le retournement des spins sur une longueur caractéristique L_{sf} . Les études de Sellier et Ryazanov [69, 71] permettent de le pressentir important.

4.4.4 Introduction du retournement des spins

4.4.4.1 Modèle théorique

Nous allons à présent comparer nos courbes expérimentales à un modèle théorique afin d'estimer la longueur de retournement des spins L_{sf} ainsi que la longueur ξ_F . Pour ce faire, nous utilisons un modèle développé par M. Fauré et A. Buzdin au CPMOH-CNRS Talence, non publié à l'heure actuelle [123].

En incluant le phénomène de retournement des spins dans l'équation d'Usadel, nous écrivons celle-ci :

$$-\frac{D}{2} \frac{\partial^2 \theta_\sigma}{\partial x^2} + (\omega + iE_{ech}\sigma) \sin \theta_\sigma + \frac{1}{\tau_{sf}} \sin \theta_\sigma \cos \theta_\sigma = 0 \quad (4.2)$$

avec $\omega = iE$. Cette expression est totalement identique à l'équation 1.53. L'idée est de commencer par négliger les termes en ω ainsi que les termes en τ_{sf} avant de réintroduire ces derniers comme une perturbation nécessitant un terme correctif. M. Fauré et A. Buzdin montrent ainsi que l'angle d'appariement à l'extrémité de la couche ferromagnétique d'épaisseur e_f s'écrit :

$$\theta_{ef} \simeq \frac{8}{\sqrt{1-p^2}} \exp \left(-\sqrt{2} \sqrt{i + \frac{1}{\tilde{\tau}_{sf}}} \tilde{e}_f \right) \sqrt{\frac{\sqrt{1-p^2 \sin^2(\frac{\theta_0}{2})} - \cos(\frac{\theta_0}{2})}{\sqrt{1-p^2 \sin^2(\frac{\theta_0}{2})} + \cos(\frac{\theta_0}{2})}} \quad (4.3)$$

avec :

$$p^2 = \frac{\frac{1}{\tilde{\tau}_{sf}}}{i + \frac{1}{\tilde{\tau}_{sf}}} \quad (4.4)$$

$$\hbar \tilde{\tau}_{sf} = \tau_{sf} \cdot E_{ech} \quad (4.5)$$

$$\tilde{e}_f = \frac{e_f}{\xi_F} \quad (4.6)$$

$$\cos \theta_0 = \frac{\omega}{\sqrt{\omega^2 + \Delta^2}} \quad (4.7)$$

$$\sin \theta_0 = \frac{\Delta}{\sqrt{\omega^2 + \Delta^2}}. \quad (4.8)$$

$\cos \theta_0$ est la densité d'états BCS pour un supraconducteur, évoquée à l'équation 1.31. A partir de là, nous calculons directement la densité d'états par la relation donnée au chapitre 1 :

$$\nu_f(E) = \nu_n(0) \cdot \text{Re} [\cos(\theta_{ef})] \quad (4.9)$$

Le calcul se fait de manière numérique. Afin de tenir compte des effets thermiques qui influencent la mesure de la conductance différentielle, nous convoluons la densité d'états ainsi obtenue par une fenêtre thermique (voir chapitre 2). La température effective retenue est celle relevée à l'époque de ces mesures, à savoir 170 mK.

4.4.4.2 Comparaisons avec l'expérience

Commençons par regarder si une valeur autour de 3 nm pour ξ_F , associée à une longueur caractéristique L_{sf} finie permet d'obtenir des ajustements satisfaisants. Nous calculons à cette fin la conductance différentielle en imposant $\xi_F=3,3$ nm et en laissant la longueur L_{sf} de retournement de spins comme paramètre libre. Les résultats obtenus avec l'échantillon présentant une couche ferromagnétique de 3,3 nm font l'objet de la Fig. 4.10. Aucune courbe d'ajustement ne permet de décrire à la fois l'amplitude du pic de cohérence et le taux d'ouverture de la bande interdite. Le critère retenu pour déterminer la meilleure courbe est un ajustement de la hauteur des pics de cohérence, du niveau de Fermi et, si possible, de l'arrondi de la conductance différentielle à l'intérieur de la bande interdite. La moins mauvaise valeur de L_{sf} vaut alors 3,7 nm. Dans ce cas, L_{sf} est de l'ordre de ξ_F (3,3 nm dans ce calcul). Pour les épaisseurs à 2,5, 4,1 et 5,3 nm, il est également impossible d'obtenir une courbe calculée proche de celle mesurée avec $\xi_F=3,3$ nm. Cette valeur n'est donc pas la bonne.

FIG. 4.10 – *Simulations numériques à partir de l'équation 4.3 pour $\Delta=1,45$ meV, $T=170$ mK, $d_f=3,3$ nm et $\xi_F=3,3$ nm. L_{sf} est laissé comme paramètre libre et varie de 2,95 à 4,71 nm. La courbe expérimentale est en pointillés.*

Nous faisons maintenant varier ξ_F et pour chaque valeur étudiée, nous cherchons la valeur de L_{sf} qui ajuste le mieux les courbes expérimentales. Nous trouvons ainsi plusieurs couples de valeurs (ξ_F , L_{sf}). Ces couples sont présentés sur le tableau 4.3 pour deux bicouches d'épaisseurs différentes de métal ferromagnétique : 2,5 et 3,3 nm. Par ailleurs, la Fig. 4.11 montre les courbes de régression obtenues en comparaison avec la courbe expérimentale dans le cas d'une épaisseur de 3,3 nm de cupro-nickel.

ξ_F	3,3	5,0	6,7	8,3	15	20
$d_f=2,5$ nm	X	3,4	3,4	3,33	3,35	3,23
$d_f=3,3$ nm	X	2,5	2,6	2,5	2,6	2,6

TAB. 4.3 – Différentes valeurs possibles L_{sf} à ξ_F donné (première ligne) pour deux épaisseurs de couche ferromagnétique différentes. X signifie qu'aucune valeur de L_{sf} n'est satisfaisante. Les valeurs de L_{sf} sont données à 0,2 nm près.

FIG. 4.11 – Simulations numériques à partir de l'équation 4.3 pour $\Delta=1,45$ meV, $e_f=3,3$ nm, $T=170$ mK. Les valeurs de (ξ_F, L_{sf}) sont en nanomètres (5; 2,7), (6,7; 2,6), (8,3; 2,6), (15; 2,8). La courbe expérimentale est en pointillés.

Nous voyons sur la Fig. 4.3 que la meilleure courbe de régression est obtenue pour $\xi_F=15$ nm et $L_{sf}=3,4$ nm. Cependant, les spectres ne correspondent pas parfaitement à l'expérience. S'il est possible d'ajuster assez bien l'allure de la conductance différentielle en dehors de la bande interdite, l'ouverture de cette dernière et la hauteur des pics de cohérence, nous n'arrivons jamais à ajuster parfaitement l'arrondi à l'intérieur de la bande interdite.

Il apparaît ainsi que le phénomène dominant est le retournement des spins : bien que nous fassions varier la valeur de ξ_F sur presque un ordre de grandeur, la valeur de L_{sf} ne varie pratiquement pas. La valeur moyenne est proche des 2,7 nm supposés par H. Sellier [69]. Avec une telle valeur de L_{sf} , la valeur de ξ_F intervient peu dans les simulations. Elle ne modifie que l'arrondi des courbes de conductance différentielle à l'intérieur de la bande interdite, mais n'influence pas l'ouverture de celle-ci. Nous ne sommes donc pas très

précis sur l'évaluation de ce paramètre. D'après la Fig. 4.11, une valeur de $\xi_F=8$ nm est acceptable, même si elle rend moins bien compte de la courbe expérimentale qu'une valeur de 15 nm. Il en va de même pour une valeur de $\xi_F=20$ nm.

La valeur de ξ_F la plus probable (15 nm) est assez éloignée de celle de Sellier *et collaborateurs*, seulement 4,1 nm, correspondant à une énergie d'échange $E_{ech}=7,2$ meV. Sur la Fig. 4.12, nous montrons une comparaison entre la courbe expérimentale mesurée pour une épaisseur de cuivre-nickel de 4,1 nm et celle calculée avec les paramètres déterminés par H. Sellier : la bande interdite est beaucoup plus refermée que ce qui est observé. Il faut diminuer le champ d'échange et donc augmenter ξ_F pour obtenir une bande interdite plus ouverte. Nous expliquons cette plus grande valeur de ξ_F par la différence de la gamme d'épaisseurs entre nos études et celles de Sellier *et collaborateurs*. Les mesures de Sellier *et collaborateurs* ont été réalisées sur des couches plus épaisses, comprises entre 15 et 20 nm. Ils sont ainsi sensibles au champ d'échange du cuivre-nickel proche du massif. Ce n'est pas notre cas. Nous sommes beaucoup plus sensibles aux conditions près de l'interface. Ainsi, en postulant la présence d'une couche magnétiquement affaiblie de quelques nanomètres à l'interface à cause du désordre qui y règne, nous pouvons expliquer une valeur plus faible du champ d'échange (et donc plus importante de ξ_F). Rappelons que Kontos *et collaborateurs* invoquent le même type d'arguments pour expliquer leurs données. Dans leur système à base de PdNi, ils parlent de couches magnétiquement mortes. Nous préférons parler ici de couche affaiblie car les épaisseurs que nous mesurons sont très faibles. Une couche magnétiquement morte se traduirait par des échantillons magnétiquement morts, ce qui n'est pas le cas.

FIG. 4.12 – Comparaison de la courbe mesurée (pointillés) et de la courbe calculée (trait continu) à $e_f=4,1$ nm, $\xi_F=4,1$ nm, $\Delta=1,37$ meV et $L_{sf}=2,7$ nm.

La longueur L_{sf} a un fort impact sur nos couches. Ceci est dû au fait que $e_f \simeq L_{sf}$. Pour nous rendre compte de l'importance de cette influence, nous posons $\xi_F = 15$ nm, ce qui correspond à la valeur la plus probable pour nos couches, et faisons varier L_{sf} . Les résultats font l'objet de la Fig. 4.13. Le premier résultat est qu'évidemment, plus on réduit L_{sf} , plus la jonction est dominée par le retournement des spins et donc plus la bande interdite se referme. Le point intéressant est qu'une variation de 50% de L_{sf} fait passer l'ouverture de la bande interdite de 45 à 5%. Ceci renforce tout à fait ce que nous disions plus haut, à savoir l'extrême sensibilité des mesures spectroscopiques à la moindre inhomogénéité de composition des couches.

FIG. 4.13 – *Simulations numériques pour $\Delta = 1,45$ meV, $e_f = 3,1$ nm, $T = 170$ mK et $\xi_F = 15$ nm. L_{sf} varie de 1,5 à 3,4 nm. L'influence sur l'allure de la conductance différentielle est très marquée.*

Nous avons ajusté l'ensemble des courbes expérimentales avec une longueur de cohérence fixée à 15 nm et une longueur de retournement des spins L_{sf} variable. La Fig. 4.14 montre les courbes calculées pour les quatre plus fines épaisseurs de cuivre-nickel ainsi que les courbes expérimentales correspondantes. Nous retrouvons sur cette figure la dispersion de la Fig. 4.8 dans le sens où la courbe à 4,1 nm se situe entre celle à 2,5 et celle à 3,3 nm. Nous obtenons un assez bon accord entre les courbes calculées et expérimentales mais comme mentionné plus haut, jamais avec la même valeur de L_{sf} . Une valeur d'environ 3 nm $\pm 15\%$ pour L_{sf} permet toutefois d'obtenir des courbes très satisfaisantes. Les valeurs de L_{sf} pour les échantillons de 2,5 et 3,3 nm, pourtant issus de la même plaque, sont chacune à une extrémité de cette fourchette. Les échantillons auraient dû avoir des caractéristiques voisines. Il serait possible que nous ayons effectivement à faire la différence de composition, même minime, entre centre et bords de plaque ou du moins, qu'il y ait des évolutions très lentes à l'échelle du micron de la composition de l'alliage. Nous rappelons en effet que sur des échelles de plus d'un micromètre, tous les spectres mesurés sont identiques et ont donc

la même valeur de L_{sf} . Ces variations de composition permettraient également d'expliquer la légère dispersion des résultats de la Fig. 4.8.

FIG. 4.14 – *Comparaison entre les simulations numériques et les courbes expérimentales pour les 4 plus fines épaisseurs de cuivre-nickel. Les paramètres de calcul (Δ , L_{sf}) sont pour une épaisseur de 2,5 nm : (1,5 meV, 3,4 nm); pour 3,3 nm : (1,45 meV, 2,6 nm); pour 4,1 nm : (1,37 meV, 3,5 nm) et pour 5,3 nm : (1,38 meV, 3,0 nm). Pour tous, $\xi_F=15$ nm et $T=170$ mK.*

Toujours à partir de la Fig. 4.14, nous pouvons quantifier les variations de Δ en fonction de l'épaisseur de cuivre-nickel. Celles-ci font l'objet de la Fig. 4.15. Il n'y a pas d'évolution totalement monotone. Cependant, la tendance est à la diminution de la valeur de Δ . Elle passe de 1,5 meV à 1,38 meV entre 2,5 et 5,3 nm. Cette diminution est attendue au même titre que dans les jonctions N-S. Dans le cas d'une jonction F-S, elle a lieu sur une échelle beaucoup plus resserrée.

A partir des discussions précédentes, nous pouvons expliquer pourquoi nous n'avons pas été capables de mesurer un régime π en configuration bicouche. A partir des valeurs données pour L_{sf} et ξ_F , les simulations réalisées pour des épaisseurs correspondant au régime π montrent que l'amplitude relative attendue est de l'ordre de 10^{-5} , soit plus de 100 fois inférieure à notre résolution. Il semble donc impossible de mesurer un régime π en configuration bicouche par microscopie à effet tunnel avec ces matériaux.

FIG. 4.15 – *Evolution de Δ en fonction de l'épaisseur de cupro-nickel pour les couches ayant les plus faibles épaisseurs. Nous ne présentons que les incertitudes sur Δ , estimées à $20 \mu\text{eV}$.*

4.5 Configuration particulière

Pour être complets sur ces travaux, signalons que pour deux épaisseurs différentes (5,1 et 6,7 nm), nous avons mesuré des courbes de conductance différentielle présentant un maximum de densité d'états au niveau de Fermi et une concavité tournée vers le bas. Ces deux courbes sont présentées sur la Fig. 4.16. Nous ne les avons pas présentées plus en amont dans ce chapitre car comme nous allons le suggérer, elles semblent correspondre à des configurations de spectroscopie particulières.

FIG. 4.16 – *Mesures spectrométriques réalisées sur les bicouches Nb/CuNi avec des épaisseurs de cupro-nickel (a) de 5,1 nm et (b) 6,7 nm.*

Avant de décrire cette figure, précisons bien que la mesure réalisée à 5,1 nm est liée à un problème avec la pointe. Au cours de l'expérience, la pointe a été brutalement et

involontairement précipitée contre la surface suite à un problème informatique. Avant cet événement, nous n'avons mesuré que des courbes analogues à celle de la Fig. 4.16. Nous ne discuterons que les spectres relevés avant cet incident. Après celui-ci, les conductances différentielles mesurées étaient constantes. Nous sommes d'avis que lors de la phase d'approche, la pointe a arraché un bout de la surface comme cela arrive parfois. Le choc subi ensuite l'a en quelque sorte "nettoyée". Nous donnerons plus loin des arguments en faveur de ce scénario. Pour ce qui est de la courbe à 6,7 nm, aucun événement particulier n'est à rapporter au cours de l'expérience. Cependant, le signal mesuré correspond à la limite de détection de notre microscope. Le rapport "différence de signal sur bruit" est de l'ordre de 0,8. Ceci précisé, regardons ce que nous pouvons apprendre de ces courbes.

Ces deux mesures spectroscopiques montrent une densité d'états dont la concavité est retournée par rapport à toutes celles que nous avons montrées jusqu'à présent. Nous observons des creux de conductance aux énergies $\pm\Delta$, ce qui fait penser à des effets induits par le niobium. Les courbes attendues dans un régime π présentent les mêmes caractéristiques. La structure observée sur la couche à 5,1 nm a persisté lorsque nous avons déplacé la pointe sur une distance d'une cinquantaine de nanomètres, montrant là encore une grande homogénéité en surface. Sur l'échantillon à 6,7 nm, nous ne pouvons pas être aussi affirmatifs car pour maximiser le rapport signal sur bruit, nous avons réalisé des mesures allant jusqu'à une heure. Elles sont donc en nombre limité. Comme nous l'avons montré plus haut, il est impossible d'avoir une valeur de ξ_F proche de 3 nm qui serait indispensable pour expliquer la présence d'un régime π aux épaisseurs de l'ordre de 5 à 6 nm. Il faudrait alors invoquer une inhomogénéité locale de la composition de la couche ferromagnétique. Cependant, il faudrait prendre en compte des fortes variations, amenant un facteur 5 sur le ξ_F , d'où un facteur 25 sur l'énergie d'échange. Ceci est totalement exclu.

Supposons, comme nous le suggérons sur l'expérience à 5,3 nm, que la pointe ait arraché au cours de la phase d'approche par exemple, un grain ferromagnétique, plus ou moins bien couplé avec la pointe, plus ou moins bien couplé avec l'échantillon, comme montré sur la Fig. 4.18. Nous nous retrouvons ainsi, non pas dans une configuration de type bicouche SFIN (avec I pour isolant), mais plus dans une configuration de type SFIFN. Un effet de résonance peut apparaître, analogue à celui prédit dans les jonctions de type SFIFS, à cause de la présence de la barrière tunnel. Un régime π peut être observé pour des épaisseurs de métal F plus faible que dans le cas d'une jonction SFS [124, 125]. Ce scénario a le mérite d'expliquer pourquoi la mesure est aussi sensible à l'état de la pointe.

FIG. 4.17 – *Comparaison des spectres mesurés pour des épaisseurs de cuivre-nickel de 2,5 et 5,1 nm.*

FIG. 4.18 – *(Gauche) : configuration bicouche standard. (Droite) : Élément de cuivre-nickel arraché par la pointe.*

4.6 Conclusions

Pour résumer nos travaux, nous pouvons conclure sur deux points : d'une part, l'homogénéité est parfaite sur des échelles de plusieurs centaines de nanomètres. D'autre part, le phénomène de retournement de spins joue un rôle prépondérant dans les bicouches Nb/CuNi. Une valeur de L_{sf} de 3 à 3,5 nm permet de bien rendre compte des densités d'états que nous avons mesurées. Le calcul, extrêmement sensible à la valeur de L_{sf} , permet d'obtenir une grande précision sur la valeur de ce paramètre. En revanche, nous ne pouvons donner une valeur précise de ξ_F mais au plus une fourchette : 8 à 20 nm, et une valeur plus probable : 15 nm. Il apparaît très clairement que le régime π n'est pas mesurable avec notre instrument qui n'a pas une résolution en amplitude suffisante pour cela. Les courbes mesurées à 5,1 et 6,3 nm, présentant un maximum de densité d'états au niveau de Fermi, sont dues à des configurations particulières dans une géométrie autre que "bicouche".

Chapitre 5

Nanoagrégats magnétiques dans une matrice supraconductrice

L'idée de base des travaux que nous présentons maintenant est d'enrober des nanoagrégats magnétiques dans une matrice supraconductrice, de niobium en l'occurrence. Nous nous proposons ainsi d'étudier par microscopie à effet tunnel les effets de proximité induits par cette jonction F-S originale auparavant jamais étudiée . Nous ne sommes en effet plus dans un cas d'impuretés, les agrégats étant relativement gros (1300 atomes en moyenne), sans être pour autant dans une limite bicouche comme c'était le cas avec les expériences présentées au chapitre précédent. Dans ce système, le flux magnétique reste de l'ordre de 0,01 fois le quantum élémentaire de flux. Le champ magnétique des agrégats n'a donc que peu d'effets et il n'induit pas de vortex dans la matrice supraconductrice. Par ailleurs, à cause des agrégats, des états liés sont possibles. Nous reviendrons plus loin sur ce point. La microscopie à effet tunnel s'impose à nouveau dans ce genre d'expériences, eu égard à la dimension du système étudié et à la dispersion des agrégats en surface de l'échantillon.

5.1 Caractéristiques des agrégats

5.1.1 Obtention de nanoagrégats

La production contrôlée d'agrégats de diamètre largement inférieur au micron, ou nanoagrégats, a moins de 15 ans. Il existe divers procédés pour produire ceux-ci. L'une de ces méthodes est la technique de dépôt d'un jet d'agrégats à basse énergie, ou LECBD [126] (Low Energy Clusters Beam Deposition). Cette technique consiste à déposer des agrégats

électriquement neutres à basse énergie sur un substrat après condensation en phase gazeuse. A l'origine, un faisceau laser très puissant (YAG pulsé ou Titane-Saphir - TiSa - avec un taux de répétition de l'ordre de 10 Hz) est focalisé sur un barreau du matériau dont on veut obtenir des nanoagrégats et qui sert de cible. Ceci permet l'ablation d'une certaine quantité de matière. En même temps, un jet très bref d'hélium sous pression (2 à 5 bars) est injecté au niveau de la source afin d'assurer la nucléation des agrégats. Ceux-ci sont alors figés et stabilisés par l'expansion supersonique produite par la forte pression d'hélium. Tout ceci se fait dans une chambre sous vide secondaire.

La technologie actuelle est telle qu'il est possible de produire un faisceau relativement intense d'agrégats à partir de presque tous les métaux, incluant des systèmes réfractaires, des oxydes ou encore à partir de barreaux bimétalliques [127] ou magnétiques. En jouant sur des paramètres comme la source laser, sa puissance, la durée de son pulse, la pression d'hélium etc., il est possible de modifier la taille et le taux de dépôt des agrégats. Pour fixer un ordre de grandeur, un agrégat typique est constitué de quelques milliers d'atomes.

5.1.2 Agrégats magnétiques purs ou mixtes

Dans les expériences que nous allons décrire, nous avons travaillé essentiellement avec des agrégats purs de cobalt, caractérisés par le passé [128]. Ils se présentent sous une forme quasi-sphérique, plus précisément sous la forme d'un octaèdre tronqué [126, 129, 130] qui est thermodynamiquement plus favorable pour minimiser l'énergie de surface [131]. Cette minimisation est maximale lorsque l'agrégat a un diamètre de 3,1 nm et contient 1289 atomes. Il s'agit en fait d'un nombre magique correspondant au polyèdre parfait. En pratique, les agrégats possèdent une distribution de taille assez large (de 2 à 6 nm) autour de cette valeur préférentielle. La Fig. 5.1 montre une image au microscope électronique à transmission (MET) d'un de ces agrégats, ainsi qu'une reconstitution 3D de l'un d'eux.

FIG. 5.1 – (gauche) Image au microscope à transmission d'un nanoagrégat de cobalt. Sa taille caractéristique est de 3 nm. (droite) Reconstitution 3D d'un agrégat en application du théorème de Wulf [132].

Compte tenu de leur distribution de taille, les agrégats peuvent avoir jusqu'à 50% de leurs atomes sur la couche la plus extérieure, en surface. L'oxydation peut donc se révéler très importante, même si elle ne pénètre pas sur plus d'une monocouche. Par ailleurs, lorsqu'ils sont déposés sur du niobium, il a été relevé une certaine interdiffusion entre le niobium et le cobalt. La taille magnétique réelle de l'agrégat est alors diminuée, le diamètre étant typiquement de l'ordre de 2,7 nm.

Il y a également possibilité d'obtenir des agrégats mixtes cobalt – argent ou cobalt – platine. Dans le cas du couple immiscible cobalt - argent, il semblerait qu'il y ait ségrégation entre le cobalt et l'argent et que ce dernier se retrouve en surface. Ainsi, on obtiendrait un agrégat dont le cœur de cobalt serait protégé par une couche d'argent [133]. Par contre, leur moment à saturation est légèrement moins important que dans le cas du cobalt. Dans le cas du couple miscible cobalt - platine, une seule phase d'alliage fcc désordonnée a été identifiée [133, 134]

5.2 Fabrication des échantillons

5.2.1 Chambre de dépôt

Ces échantillons sont synthétisés au Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et des Nanostructures (ex Département de Physique des Matériaux) à l'Université Claude Bernard - Lyon I dans le groupe "Agrégats".

FIG. 5.2 – *Vue schématique de la chambre de fabrication des échantillons. Voir description dans le texte. Schéma : L. Favre.*

Les échantillons sont fabriqués dans un bâti représenté schématiquement sur la Fig.

5.2. Ce bâti peut être décomposé en trois unités. Les agrégats sont produits dans une première chambre qui contient le laser TiSa et le barreau de cobalt. Une seconde chambre sert à l'évaporation par canon à électrons de matériaux purs comme le niobium ou l'or. Enfin, la troisième chambre, placée à la jonction des deux premières, accueille l'échantillon. Les jets de matière arrivent tous deux avec un angle de 45° par rapport à la surface de l'échantillon. De ce fait, il est possible de déposer au choix des agrégats, un métal pur ou les deux en simultané sans avoir à bouger ou à tourner le substrat. Les dépôts sont réalisés sous ultra-vide. La pression pendant le co-dépôt est de quelques 10^{-8} mbar. Elle est due à la présence du gaz d'hélium indispensable à la formation des agrégats.

5.2.2 Echantillons étudiés

L'ensemble de cette étude porte sur une trentaine d'échantillons. Nous avons réalisé sur ceux-ci des mesures spectroscopiques ou des mesures de transport. Lors de la fabrication des échantillons synthétisés en vue de réaliser des mesures spectroscopiques, une couche épaisse de niobium est déposée (20 nm au minimum). Elle assure un socle supraconducteur. Par-dessus, nous réalisons un co-dépôt de niobium et d'agrégats. Deux possibilités s'offrent à nous selon l'épaisseur de cette couche mixte. Si elle est de l'ordre de la distance entre agrégats (à partir de 5 nm), nous travaillons avec des échantillons quasi-3D. Cela signifie que nous avons des agrégats sur au moins deux couches. La dénomination "quasi-3D" apparaît donc légèrement abusive. Si l'épaisseur est faible (environ 2 nm), il n'y a qu'une couche très diluée d'agrégats en surface. Nous sommes alors spécifiquement en géométrie bidimensionnelle. En dernière étape, nous avons la possibilité d'opérer un dépôt in-situ de niobium ou d'or sur quelques nanomètres afin de protéger les agrégats de l'oxydation. Ceci a néanmoins pour conséquence d'éloigner les agrégats de la surface et de rendre très difficile leur éventuelle visualisation directe par imagerie. Pour ce qui est du matériau de protection, l'or présente l'avantage de ne pas s'oxyder. Par contre, il mouille mal le niobium pour de faibles épaisseurs, et surtout présente l'inconvénient qu'il faut changer de cible au cours du dépôt, d'où une oxydation possible des agrégats pendant ce laps de temps. Avec le niobium, ce problème est évité, mais une oxydation de surface apparaît lors de l'installation de l'échantillon sur notre microscope.

Dans le cas d'échantillons dédiés aux mesures de transport, nous avons modifié cette configuration en supprimant la sous-couche de niobium. En effet, sans cette précaution, tout se passerait comme si nous mesurions en parallèle une couche pure de niobium et une couche mixte. Le niobium étant supraconducteur, si la couche mixte présente une résistivité même très faible, celle-ci sera court-circuitée car nous mesurerions alors essentiellement le niobium. Nous réalisons donc des dépôts mixtes sur la totalité de l'épaisseur

de l'échantillon. Ces différentes configurations sont résumées sur la Fig. 5.3.

FIG. 5.3 – *Différentes configurations des échantillons étudiés. De gauche à droite : couche 2D, couche quasi-3D, échantillon massif.*

Dans chaque cas, la vitesse de dépôt de niobium est de $0,2 \text{ nm.s}^{-1}$. La pression est généralement de quelques 10^{-8} mbar . En revanche, la vitesse de dépôt des agrégats peut être ajustée en jouant sur la puissance du laser que nous utilisons pour fabriquer les agrégats. Ainsi, si l'on ramène la quantité de cobalt déposée sous forme d'agrégats à l'ensemble de l'échantillon, nous avons des taux moyens de dépôt de $0,0001$ à $0,001 \text{ nm.s}^{-1}$. Par ailleurs, pour des dépôts courts (2D), nous pouvons également jouer sur la concentration en agrégats en jouant sur le temps d'ouverture du cache de la source d'agrégats, typiquement 2 à 5 secondes. Enfin, précisons que sur un substrat, le dépôt d'agrégats se fait à l'intérieur d'un ellipsoïde d'axes 6 et 9 mm environ. En dehors de cette zone, aucun agrégat n'est déposé. En revanche, le niobium et les métaux déposés avec le canon à électrons couvrent naturellement l'ensemble de l'échantillon. De ce fait, sur le même substrat, nous pouvons avoir l'échantillon proprement dit, ainsi qu'une référence de niobium déposée exactement dans les mêmes conditions de pression et de vitesse que celui de l'échantillon avec agrégats. Cela permet ainsi de mettre en évidence la contribution des agrégats.

Dans la suite, nous discuterons principalement 7 types d'échantillons. Leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 5.1.

Type	A	B	C	D	E	F	G
Dimension	3D	3D	quasi-3D	quasi-3D	quasi-3D	quasi-3D	2D
Couverture	Aucune	Aucune	5 nm Nb	5 nm Au	5 nm Nb	Aucune	Aucune
e (nm)	25	25	5	5	5	5	2
d (nm)	15	20	9	9	14	9	56

TAB. 5.1 – *Caractéristiques des différents types d'échantillons que nous discuterons dans la suite. e est l'épaisseur de la couche mixte, d la distance moyenne entre agrégats. Nous présentons ici seulement les échantillons discutés le plus.*

5.3 Caractérisation des couches

5.3.1 Couches de niobium de référence

Les échantillons de référence sont des couches de niobium évaporées en même temps que les couches mixtes, avec ou sans couverture d'or. Il s'agit principalement de vérifier que la couche de niobium ne présente pas une densité d'états "anormale". De même nous avons réalisé des mesures sur une couche ne contenant que des agrégats d'argent. Sur l'ensemble de ces échantillons, quelques sur-structures sont observées dans la bande interdite mais ne sont pas robustes à la répétition de la mesure. Elles sont vraisemblablement dues à un contact tunnel peu stable et/ou à une pollution de surface. Dans tous les cas, la bande interdite est complètement ouverte. Par contre le paramètre Δ est relativement faible : Δ varie de 0,5 à 1,2 meV, avec une valeur le plus souvent rencontrée entre 1,0 et 1,2 meV. Malheureusement, aucun ajustement n'est possible à partir de la théorie BCS, à moins de supposer une température effective très élevée, de l'ordre de 800 mK à 1,6 K. Ces valeurs ne sont pas réelles. De telles températures effectives n'ont en effet jamais été observées sur notre microscope. Cela signifie que les spectres mesurés ne suivent pas la théorie BCS. Ceci n'est cependant pas critique car sur un échantillon donné la conductance différentielle mesurée est très reproductible.

A partir des échantillons non recouverts d'or, nous avons réalisé une mesure de résistivité à froid du niobium comme décrit au chapitre 3. Les échantillons ont été lithographiés afin de permettre des mesures en 4 fils, et plongés dans un bain d'hélium liquide. Les rapports de résistivité résiduelle (ou "RRR") que nous mesurons varient de 1,7 à 2,2 selon les couches mesurées. Ceci est vraisemblablement lié à la présence de nombreuses impuretés dans le niobium dues au gaz porteur présent dans l'enceinte de co-dépôt. A titre de comparaison, pour des couches de niobium de même épaisseur déposées dans le bâti UHV de notre laboratoire, les RRR sont fréquemment compris entre 4 à 7. Comme décrit au

chapitre 3, nous tirons de ces mesures le libre parcours électronique moyen l_p pour le niobium : $l_p \simeq 0,46$ nm et la longueur de cohérence pour le niobium en limite sale : $\xi_s \simeq 11$ nm. Cette valeur ne varie que de ± 2 nm d'un échantillon à l'autre. Elle est très raisonnable malgré le faible RRR. A titre de comparaison, dans les bicouches Nb/Au et Nb/CuNi, nous avons donné respectivement des valeurs de ξ_s de 23 et 9 nm (voir chapitres 3 et 4).

Les couches mesurées ont des épaisseurs de 250 nm et une résistance par carré $R_\square$ d'environ 37Ω . Nous déduisons ainsi la résistivité de la couche de niobium, de l'ordre de $10 \mu\Omega\text{.cm}$.

5.3.2 Mesures de transport

Avec les échantillons ayant des agrégats dans tout le volume, nous avons réalisé des mesures de transport sous champ afin de déterminer l'influence des agrégats sur la température critique et la longueur de cohérence du niobium. Ces mesures de transport ont été réalisées avec l'aide de B. Pannetier dans son cryostat à hélium 3 capable d'atteindre 330 mK. Nous avons refroidi deux échantillons différents. Chacun des deux échantillons a une concentration en agrégats différente. Néanmoins, alors que les deux échantillons ont été réalisés dans les mêmes conditions apparentes, l'un des deux, le plus dilué (un agrégat tous les 20 nm, type B dans le tableau ci-dessus), présente une température critique inférieure à 0,3 K. Il n'est donc pas mesurable. En revanche, le second (un agrégat tous les 15 nm en moyenne, type A) présente une T_c autour de 7 K. Sur ce dernier échantillon, nous avons découpé un rectangle de $1 \times 5 \text{ mm}^2$ au milieu de la tâche où sont déposés les agrégats. Un autre rectangle de même dimension a été découpé en-dehors de la tâche pour nous servir de référence. Une mesure rapide de la résistance de la couche nous montre que la T_c du niobium s'abaisse de 7,2 K (sans agrégats) à 5,9 K (avec agrégats).

Par la suite, nous effectuons un cyclage de champ sur l'échantillon contenant les agrégats en faisant varier le champ entre 0 et 200 mT. Les courbes obtenues sont présentées sur la Fig. 5.4. Ces courbes sont assez standards pour des mesures de transport : lorsque nous augmentons le champ, la température critique diminue et la largeur de transition augmente. Aucune signature spécifique de la présence des agrégats n'apparaît sur la forme des courbes mesurées.

A partir des courbes obtenues sous champ, nous déduisons la caractéristique $H_{c2}(T)$ et de là, la longueur de cohérence de la couche mesurée par la relation de Ginzburg - Landau :

$$H_{c2}(T) = 0,397 \frac{\phi_0}{2\pi\xi_s^2} \left(1 - \frac{T_c}{T}\right) \quad (5.1)$$

Le facteur 0,397 provient du fait que le ξ mesuré dans la théorie de Ginzburg-Landau n'est

FIG. 5.4 – *Mesures de résistance sous différents champs magnétiques appliqués à l'échantillon. Les agrégats sont répartis dans tout le volume et sont séparés en moyenne par 15 nm.*

pas égal à ξ_S mais à $1,58\xi_S$. Pour déterminer la courbe $H_{c2}(T)$, qui fait l'objet de la Fig. 5.5, nous considérons la courbe à champ nul et calculons la résistance de fluctuation R_f définie par :

$$\frac{1}{R_f} = \frac{1}{R(T)} - \frac{1}{R_n} \quad (5.2)$$

où $R(T)$ est la résistance mesurée en fonction de la température et R_n la résistance dans l'état normal, au-dessus de la transition. Il apparaît alors un régime linéaire proche de T_c correspondant aux fluctuations thermiques. A partir du modèle d'Aslamasov - Larkin, l'équation de régime linéaire est la suivante :

$$R_{f,AL} = 16.N_{\square} \frac{\hbar}{e^2} \left(\frac{T - T_c}{T} \right). \quad (5.3)$$

A partir de là, nous déduisons $T_c = 5,96 \pm 0,02$ K. Nous remontons à la valeur de la résistance mesurée à T_c ($15,5 \Omega$ soit 61% valeur de R_n). Nous supposons alors que la température de transition pour toutes les mesures sous champ est la température pour laquelle nous mesurons cette même valeur de résistance. Nous en déduisons alors la courbe $H_{c2}(T)$ présentée à la Fig. 5.5.

A partir de l'Eq. 5.1, et d'une pente de $1,25 \text{ T.K}^{-1}$, nous déduisons $\xi_s = 6 \pm 2$ nm. La forte incertitude sur la mesure présentée ici est liée à la difficulté à trouver la pente près de T_c sur la Fig. 5.5. Cette valeur est à rapprocher de celle trouvée par une mesure 4 fils sur du niobium pur soit 11 nm. Une longueur de cohérence plus importante dans ce cas n'est donc pas surprenante.

FIG. 5.5 – *Evolution du champ critique avec la température sur une couche de niobium dans laquelle sont déposés des agrégats sur toute l'épaisseur. La distance moyenne entre agrégats est de l'ordre de 15 nm (type A).*

5.4 Mesures par microscopie à effet tunnel

5.4.1 Imagerie

L'imagerie est primordiale afin de pouvoir corréler les spectres mesurés à la position de la pointe par rapport aux agrégats. Les agrégats sont très petits, leur diamètre est inférieur à 3 nm. La tâche est d'autant plus rude que généralement ceux-ci sont enterrés sous une couche plus épaisse que leur diamètre et le relief qu'ils impriment à la surface se retrouve ainsi lissé. De ce fait, le microscope à effet tunnel doit être utilisé aux limites de ses capacités.

Les premières séries d'échantillons présentaient d'énormes rugosités apparentes. Ainsi, la Fig. 5.6 (gauche) montre une rugosité de 18 nm. Ceci n'est bien sûr pas la rugosité réelle, la couche ayant une épaisseur de seulement 30 nm. Il nous est même arrivé localement de mesurer des rugosités bien plus grandes que l'épaisseur de la couche, de parfois plus de 100 nm. Ceci prouve que cette surface de niobium présentait de grandes différences de propriétés électriques locales. Il est impossible de visualiser un agrégat de 3 nm de diamètre dans ces conditions. Par la suite, la rugosité a pu être diminuée, notamment en nettoyant systématiquement les plaques de silicium au RBS avant dépôt.

De plus, la recherche des agrégats est assez fastidieuse, surtout dans le cas d'échantillons où les agrégats sont dilués. En effet, une image de 256 points de côté ne doit pas dépasser 80 nm de large pour que l'agrégat soit visible assez nettement (il n'occupe alors qu'environ

une cinquantaine de pixels). Or, il n'y a statistiquement qu'un agrégat dans ce champ et la durée typique d'une image pour avoir assez de sensibilité pour mesurer la présence éventuelle de l'agrégat est de 45 minutes. Ceci impose des contraintes temporelles. C'est pourquoi nous n'avons décelé par imagerie que quatre ou cinq agrégats sur plus d'une vingtaine d'échantillons mesurés. Ceux-ci ont toujours été détectés sur des échantillons présentant une faible rugosité ou alors sur des zones localement stables à l'imagerie. L'une de ces images est présentée sur la Fig. 5.6 (droite). Il faut noter par ailleurs que les mesures spectroscopiques réalisées au-dessus de ces agrégats n'ont donné aucune signature particulière sur la densité d'états. Ceci n'est néanmoins pas totalement surprenant, car un agrégat est d'autant plus sensible à la pollution qu'il affleure la surface. Ainsi une incompatibilité apparaît entre l'imagerie d'un agrégat métallique magnétique (à la surface) et l'observation d'un effet sur la mesure spectroscopique de la densité locale d'états du niobium (agrégat magnétique enterré donc protégé).

FIG. 5.6 – (gauche) Image $500 \times 500 \text{ nm}^2$ sur un échantillon de type C dont les mesures spectroscopiques sont montrées sur la Fig. 5.7. L'échelle en z est de 20 nm. On voit nettement deux grains sur l'image. (droite) Image 3D $30 \times 30 \text{ nm}^2$ sur un autre échantillon : nous voyons une boule de 5 nm de diamètre au bout de la flèche. Cette image a été prise sur un échantillon 2D dilué (type G - 56 nm entre agrégats) sans couverture.

5.4.2 Echantillons quasi-3D

Examinons le cas des échantillons quasi-3D. Nous ne présenterons pas les résultats obtenus sur les échantillons 2D qui n'apportent aucun éclairage supplémentaire. Nous avons mesuré les conductances différentielles en fonction de la position pour ces échantillons. D'un échantillon à l'autre, nous avons fait varier deux paramètres : d'une part la densité des agrégats (avec une distance moyenne entre agrégats de 9 à 75 nm), et d'autre part

FIG. 5.7 – *Evolution de la densité d'états en surface d'un échantillon de Nb/Nb+Co/Nb (20/5/5 nm) de type C : passage d'une configuration où des sur-structures apparaissent dans la bande interdite à une densité d'états plus conventionnelles sur une échelle de quelques nanomètres. En considérant que le spectre (a) est l'origine des distances, le spectre (b) est à 1 nm, le (c) à 2 nm... et le (i) à 8 nm de (a). La position de la pointe est rappelée en bas à droite de chaque spectre.*

la profondeur à laquelle sont enterrés ceux-ci sous la surface (0 à 7,5 nm). Dans le cas d'échantillons denses avec agrégats de cobalt (distance moyenne entre agrégats comprise entre 9 et 17 nm - échantillons de type C, E, F), enterrés sous 5 nm de niobium, des surstructures apparaissent dans la bande interdite. Celles-ci se manifestent sous la forme d'un dédoublement des pics de cohérence. Ce dédoublement n'est pas présent sur tous les spectres mesurés et est dépendant de la position de la pointe sur la surface. Le passage d'un point de la surface présentant un dédoublement des pics de cohérence à un point n'of-

frant qu'une densité d'états supraconductrice classique se fait typiquement sur quelques nanomètres et est présentée sur la Fig. 5.7 pour un échantillon de type C.

Cette figure amène des commentaires. D'une part, la largeur de la bande interdite est assez réduite, seulement 1,4 meV, à comparer à 3,2 meV pour du niobium massif. Toutefois, ceci n'est pas dû aux agrégats mais à la couche de niobium. Ceci a été montré par la mesure réalisée sur la couche test de cet échantillon, qui donne la même valeur pour le paramètre Δ . Ensuite, il faut noter le mode d'évolution d'une spectroscopie à l'autre : entre chaque mesure, la pointe est décalée d'un nanomètre le long d'une ligne. L'évolution de la conductance différentielle se fait comme suit : à partir d'un spectre standard et symétrique (0 nm), on voit se former un épaulement de chaque côté du niveau de Fermi. Cet épaulement est asymétrique (dans le cas présenté, il est plus prononcé pour des tensions négatives appliquées à la pointe). En parallèle, la hauteur des pics de cohérence diminue d'autant plus que l'épaulement, puis le pic supplémentaire apparaît. Ce phénomène s'accroît jusqu'à la courbe prise à 3 nm. Ensuite, le phénomène inverse se produit : une décroissance de l'amplitude des sur-structures est observée, tandis que les pics de cohérence reprennent toute leur amplitude initiale.

Quelques faits sont intéressants à noter : tout d'abord, la position des pics "extérieurs" comme "intérieurs" ne bouge pas au cours de la mesure. Seule l'amplitude est modifiée. Par ailleurs, lorsque l'on reproduit la mesure, les spectres sont généralement très bien superposables. Une autre remarque importante est que l'intégrale de la densité d'états est identique pour les tensions positives et pour les tensions négatives. De même, que l'on ait affaire à un spectre présentant des sur-structures ou non, l'intégrale de la conductance différentielle sur une fenêtre énergétique de ± 3 meV autour du niveau de Fermi reste constante, à moins de 3% près. De ce fait, il apparaît clairement qu'aucun état n'est ajouté ou supprimé lorsqu'apparaissent les pics supplémentaires. Notons également que la bande interdite n'est jamais totalement ouverte.

Pour plus de lisibilité, nous présentons sur la Fig. 5.8 une vue à trois dimensions de la conductance différentielle en fonction de la polarisation et de la position de la pointe le long d'une ligne de 28 nm. La corrélation entre les hauteurs relatives des pics intérieurs et extérieurs est immédiatement visible.

Divers échantillons, présentant des caractéristiques similaires, ont été synthétisés à nouveau par ailleurs. Sur l'un d'entre eux, les mêmes sur-structures ont été observées, mais avec une occurrence plus faible, et avec une amplitude moins importante. Ainsi sur l'échantillon présenté sur la Fig. 5.7, on peut définir une amplitude relative du deuxième pic par rapport au pic de cohérence de l'ordre de 110% au point où ce premier est le plus élevé. Par ailleurs, l'ouverture au niveau de Fermi, définie par la relation 4.1, est de 55%. Sur

FIG. 5.8 – *Représentation de la conductance différentielle en fonction de la position de la pointe et de la tension appliquée à la pointe. Cette dernière varie de -3 à 3 mV et la pointe s'est déplacée linéairement sur 28 nm. (gauche) : carte en niveaux de gris. Le saut brutal qui apparaît sur l'axe des tensions est un artefact de mesure lié à un brutal changement des tensions thermoélectriques suite à une fluctuation des débits d'hélium au sein du cryostat. Nous laissons volontairement les mesures brutes. (droite) : courbes de niveaux.*

l'autre échantillon, l'amplitude relative des sur-structures est au plus de 60 %, alors que la bande interdite est plus ouverte, de l'ordre de 70 %. Il est intéressant de noter que ces sur-structures apparaissent moins souvent que dans le cas du premier échantillon décrit. Toutefois, un bémol est à apporter à cette comparaison dans la mesure où le paramètre Δ mesuré est franchement différent dans les deux cas : seulement 0,37 meV dans ce dernier cas. L'intérêt de cette seconde expérience est d'avoir permis de revoir ces sur-structures.

Il est à noter que sur deux autres échantillons théoriquement similaires aucun pic supplémentaire n'a pu être mis en évidence de manière convaincante.

FIG. 5.9 – Mesures spectroscopiques réalisées (gauche) sur un échantillon Nb/Nb+Co/Au (20/5/5) (type D) et (droite) sur un échantillon Nb/Nb+Co/Nb (20/5/5) (type E) légèrement moins dense que sur la Fig. 5.7.

Afin d'être complets sur le cas des échantillons denses en cobalt, précisons que lorsque l'échantillon n'est pas recouvert de 5 nm de niobium, mais de 5 nm d'or, pour une même largeur de bande interdite que pour l'échantillon de la Fig. 5.7, l'occurrence des sur-structures est plus faible. Il en va de même pour leur amplitude (seulement 45%). Par contre, le niveau de Fermi présente une ouverture plus prononcée, soit environ 90%. Ces deux derniers résultats sont présentés sur la Fig. 5.9. La protection d'or protège ainsi le niobium de la contamination. Il est surprenant de voir que la présence de l'or affecte l'observation des sur-structures. Celles-ci semblent donc en partie liées au fait que le niobium est affleurant. Par ailleurs, lorsque aucune couverture n'est présente sur les agrégats, aucune sur-structure n'est visualisée. Ceci montre l'importance de l'oxydation sur les mesures réalisées.

5.4.3 Résumé

Une question cruciale dans cette étude est de comprendre la non-reproductibilité des mesures. Deux facteurs doivent être pris en compte. Il s'agit tout d'abord de la qualité de la couche de niobium. Ceci est un problème pour de nombreux groupes travaillant avec du niobium et il n'est jamais aisé de maîtriser la qualité de ce matériau. Il est évident qu'un problème demeure au niveau de l'évaporation du niobium. La pression régnant dans la chambre de dépôt est un paramètre critique. Au cours de sa thèse, M. Jamet [128] a montré que la température critique de la couche de niobium dépend fortement de cette pression. Pour une pression supérieure à 10^{-7} mbar, le niobium ne devrait pas être supraconducteur. Nous précisons bien que cette valeur de pression n'est valable que pour le bâti que nous avons utilisé. Il ne s'agit pas d'une limite universelle. Cependant, au cours des 3 dernières années, nous avons réalisé des couches de niobium supraconductrices

à 4K malgré une pression de dépôt de l'ordre de 5.10^{-7} mbar. Ceci suggère que d'autres paramètres influencent la qualité du dépôt. Au cours d'une même campagne de fabrication d'échantillons, deux échantillons fabriqués à la suite l'un de l'autre dans des conditions de pression et de vitesses de dépôt analogues ont ainsi montré des températures critiques très différentes.

Par ailleurs, le problème de l'oxydation de la surface est lui aussi bien réel. Le transport des échantillons entre Villeurbanne et notre laboratoire s'effectue dans un dessiccateur sous vide primaire. L'oxydation est ainsi inévitable car cobalt et niobium s'oxydent facilement. Le cobalt oxydé devient soit antiferromagnétique si l'oxyde est ordonné, soit non magnétique. Pour ce qui est du niobium, il existe divers oxydes, isolants, métalliques ou supraconducteurs. Il arrive que l'oxyde soit tellement épais que le contact tunnel est impossible. Sur certains échantillons, nous avons mesuré une transition métal isolant vers 15 K, empêchant l'établissement d'un courant tunnel à très basse température.

Néanmoins, nous pouvons tirer quelques caractéristiques de l'ensemble des échantillons mesurés et présentés précédemment. Tout d'abord, il faut noter la présence de surstructures dans la densité d'états à l'intérieur de la bande interdite lorsque les échantillons contiennent des agrégats de cobalt et lorsqu'ils sont recouverts, préférentiellement par du niobium. Malheureusement, deux échantillons réalisés dans des conditions très proches ne donnent pas exactement les mêmes résultats. De manière générale, les effets semblent être plus prononcés dans le cas des échantillons denses que dans le cas des échantillons dilués. Toutefois, nous ne disposons pas d'assez de données pour réaliser des statistiques fiables.

5.5 Discussion sur les nanoagrégats

Nous allons à présent chercher à expliquer les dédoublements asymétriques des pics de cohérence observés dans divers échantillons.

5.5.1 Possibilité d'un effet Zeeman?

La première idée qui vient à l'esprit est celle d'un dédoublement des pics lié à un effet Zeeman. Qualitativement, les courbes montrées sur la Fig. 5.7 ressemblent, en ajoutant un fond, à celles des expériences de Tedrow et Meservey [6] et à la théorie développée à la Fig. 1.17. D'après la Fig. 5.7, l'écart observé entre pics pourrait être expliqué par un champ (champ d'échange ou champ magnétique) de 3T. Pour trouver une telle valeur de champ, nous nous apercevons que le champ magnétique des agrégats est insuffisant, il faut

faire intervenir le champ d'échange (1109 T pour du cobalt massif). Nous n'expliquerons pas plus longuement l'origine possible d'un tel champ car une interprétation en termes d'effet Zeeman se révèle être incompatible avec les courbes mesurées. En effet, la figure 1.17 montre qu'en l'absence de champ magnétique, les pics de cohérence sont positionnés autour de $\pm\Delta$. En présence d'un champ B , le pic de cohérence en $+\Delta$ ($-\Delta$) se scinde en deux pics autour de $\Delta \pm \mu_B B$ ($-\Delta \pm \mu_B B$). Or lorsque nous superposons un spectre "dédoublé" (réputé soumis à un champ magnétique dans ce modèle) sur un spectre non "dédoublé" (soumis à aucun champ significatif), nous constatons que la position des pics extérieurs n'a pas évolué (voir Fig. 5.10), contrairement aux prédictions de l'effet Zeeman. Ce n'est donc pas un effet Zeeman que nous observons.

FIG. 5.10 – Comparaison des deux spectres (a) (pointillés) et (d) (trait plein) de la Fig. 5.7. Le spectre présentant une sur-structure a son pic extérieur à la même position que le pic de cohérence du spectre non-dédoublé. Le dédoublement n'est pas lié à un effet Zeeman.

5.5.2 Effet d'impuretés

Comparons à présent nos mesures à celles de Yazdani *et collaborateurs* présentées au chapitre 1 [78, 79]. Pour cela, nous traçons comme eux la différence de la conductance différentielle obtenue sans agrégats et à proximité de l'agrégat. Sur la Fig. 5.11, nous avons repris les courbes de la Fig. 5.7 et avons considéré la position (a) comme référence. Les cinq courbes présentées correspondent aux différences de conductance observées entre la courbe (a) et les courbes (b) à (f).

Dans leur expérience avec une impureté de gadolinium, Yazdani *et collaborateurs* ont observé des différences de conductance différentielle présentant les mêmes formes que nous.

FIG. 5.11 – *Différence entre les conductances (b) (courbe du bas) et (f) (courbe du haut) différentielles présentées sur la Fig. 5.7 avec la courbe (a). Pour plus de lisibilité, les courbes ont été décalées de 150 nS l'une par rapport à l'autre.*

Cependant, dans nos expériences, les variations d'amplitude de la conductance atteignent 200 % de la conductance de fond, alors que chez Yazdani *et collaborateurs*, elles sont de l'ordre de 20 %. Par ailleurs, dans leurs expériences, l'évolution de la conductance différentielle se fait sur 1 nm, à comparer à 9 chez nous. Nous nous garderons donc bien de faire une comparaison directe. En effet, nos "impuretés" sont constituées de mille fois plus d'atomes et ont un diamètre de 3 nm. Il est néanmoins intéressant de retrouver ces analogies.

Nous ne pouvons aller plus en avant dans la comparaison. Les modèles développés dans la Fig. 1.23 ou dans l'équation 1.83 ne permettent pas d'expliquer un doublement des pics de cohérence en présence d'impuretés magnétiques. Nous ne pouvons donc pas traiter nos agrégats comme des impuretés magnétiques.

5.5.3 Etats liés

Une possibilité pour expliquer l'apparition de sur-structures sur le spectre de densité d'états consiste à invoquer des états liés. Au voisinage d'un agrégat le paramètre d'ordre

du supraconducteur est affaibli par l'interaction avec le cobalt. De ce fait, on peut envisager la présence d'un puits de potentiel pour les quasi-particules. Dans ce puits des états résonnants peuvent être présents, comme on peut le visualiser sur la Fig. 5.12 et donc induire des états supplémentaires dans la bande interdite. Ce modèle permet d'expliquer que les pics supplémentaires arrivent sans que le pic le plus extérieur ne bouge en position. En appliquant un modèle primaire de puits de potentiel infini au niveau de l'agrégat, nous montrons que pour avoir des états à une énergie de 0,4 meV, le diamètre du puits de potentiel devrait être 25 nm. Ceci correspond approximativement à la taille d'un agrégat augmenté de deux fois la longueur de cohérence ($2\xi_S$). Ceci peut s'expliquer par le fait que les paires de Cooper voient tout les événements survenant dans leur volume de cohérence, donc elles perçoivent l'agrégat jusqu'à une distance ξ_S de lui. De plus, ξ_S est la longueur sur laquelle la réflexion d'Andreev a lieu. Ce modèle n'est malheureusement pas entièrement satisfaisant car il ne rend pas compte de la dissymétrie des pics.

FIG. 5.12 – (gauche) : cas d'un supraconducteur pur : l'amplitude de paires est constante. (droite) : Perturbation sphérique équivalent à un puits de potentiel.

5.5.4 Artefacts

Reste à envisager le cas des artefacts de mesure. A ce niveau, il est toujours possible d'envisager des scénarii complexes pour expliquer les phénomènes observés. Par exemple, nous pourrions imaginer qu'un agrégat a été accroché par la pointe. De ce fait, un léger blocage de Coulomb peut apparaître, avec des pics dans la courbe de conductance différentielle. Si l'on suppose en plus que lorsque la pointe se déplace, elle chasse devant elle l'agrégat pour le récupérer quelques nanomètres plus loin, on explique l'alternance des courbes avec ou sans sur-structures. Et si en plus, la pointe est une double pointe, une contribution supplémentaire peut être ajoutée à la conductance différentielle pour expliquer le fond observé. Néanmoins, ce scénario est très peu probable pour une expérience donnée. Comme ces sur-structures ont été observées sur plusieurs échantillons différents, ce scénario est exclu.

5.6 Conclusion et perspectives

Pour résumer l'ensemble de ces expériences, nous pouvons affirmer que la présence d'agrégats induit des effets non triviaux et jusqu'alors jamais observés sur la densité d'états d'un métal supraconducteur. Ces effets se caractérisent par la redistribution dans la "bande interdite" d'une partie des états contenus dans les pics de cohérence supraconducteurs. Les expériences réalisées montrent que ces effets apparaissent globalement plus fréquemment lorsque la densité en agrégats est élevée (un agrégat tous les 9 nm en moyenne). Malheureusement, l'imagerie ne permet pas de détecter des agrégats non oxydés. Il nous est donc impossible de corréler les mesures spectroscopiques avec la position des agrégats.

Actuellement, aucun scénario envisagé ne permet de rendre compte des effets observés. L'effet Zeeman est totalement exclus. Le phénomène le plus probable serait la présence d'états liés induits par les agrégats qu'il nous reste cependant à confirmer ainsi que le rôle de la densité des agrégats.

Une voie intéressante pour poursuivre ces travaux serait d'utiliser les agrégats mixtes moins sensibles à l'oxydation. Une couche de protection en niobium ou en or pourrait être évitée, ce qui simplifierait la recherche des agrégats en imagerie. Les premières expériences déjà réalisées sur le système cobalt (cœur de l'agrégat) - argent (coquille) et non mentionnées ici sont pour le moment assez décevantes mais quelques sur-structures ont déjà été visualisées. Il semble néanmoins prometteur de continuer dans cette voie, d'autant plus que le groupe de Villeurbanne progresse rapidement dans la connaissance de ces systèmes mixtes.

Chapitre 6

Microscopie à Force Atomique combinée à l'effet tunnel

6.1 Motivations

Jusqu'à présent, nous ne nous sommes intéressés qu'à des mesures par microscopie à effet tunnel. Celles-ci présentent un certain nombre de limitations. Notons en particulier la nécessité d'avoir une surface totalement conductrice et la très grande lenteur de l'imagerie. Dans des conditions standards, une image nécessite un temps de mesure de 20 à 45 minutes. L'imagerie de champs de $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ peut même nécessiter plusieurs heures selon la finesse du détail recherché, avec tous les problèmes de dérives induits par une mesure aussi longue. Quant à la surface totalement conductrice, elle est indispensable. En effet, l'alignement entre la pointe et l'échantillon se fait à vue. Au mieux avons nous réalisé des alignements de pointe sur des échantillons de $200 \mu\text{m}$ de large, mais nous ne pouvons faire mieux en raison du diamètre du fil de la pointe ($250 \mu\text{m}$). De ce fait, nous sommes limités dans nos études à des structures à 2 ou 3 dimensions.

Ces inconvénients n'existent pas avec une autre sonde locale : le microscope à force atomique (ou AFM d'après son acronyme anglo-saxon). En effet, celui-ci est principalement sensible aux forces de surface à courte ou longue portée, notamment aux forces de van der Waals. Par ailleurs, la vitesse d'imagerie permet de balayer des surfaces de quelques microns carrés en quelques minutes seulement. L'idée qui naît naturellement de cette constatation est de combiner ces deux types de microscopie afin d'être capables de repérer une structure conductrice d'une taille de l'ordre d'une fraction de micromètre au milieu d'un substrat isolant. Cette structure repérée, nous pouvons alors utiliser l'effet tunnel afin

de mesurer des densités locales d'états, en oubliant totalement l'aspect "force atomique" de cette microscopie combinée. Nous nous retrouvons en fait à faire une phase de repérage en mode "force atomique" pur, puis à réaliser les mesures précédemment développées en mode "effet tunnel" pur. Ces deux modes sont ainsi découplés et ne fonctionnent jamais en même temps.

L'un des grands intérêts de cette microscopie combinée est qu'elle rend possible l'étude de la densité locale d'états de structures à basse dimensionnalité (1 voire quasi-0). En particulier, nous pouvons envisager d'examiner des fils supraconducteurs dans lesquels circule un courant. Il est ainsi possible de mesurer l'influence du courant sur la densité locale d'états ou encore la transition vers la dissipation et l'état normal tout en demeurant à très basse température. L'on maintient ainsi une grande résolution énergétique, ce qui n'est pas possible si l'on étudie la transition vers l'état normal au voisinage de la température critique. Il ne faut pas perdre de vue que ces études ne sont pas possibles sur des couches minces. En effet le courant critique y est très élevé, plusieurs ampères, alors qu'il est de seulement quelques milliampères dans des fils minces. De même, nous pouvons envisager de réaliser in-situ une constriction sur un fil peu épais en se servant de la pointe du microscope pour induire un centre de glissement de phase (plus connu sous l'anglicisme de "phase-slip center") au niveau de cette constriction et observer l'influence de celui-ci sur la densité d'états. Par ailleurs, en réduisant les tailles des systèmes mesurés, nous pouvons faciliter l'étude de systèmes balistiques. Comme on le voit, il y a de très nombreuses perspectives rendues possibles par l'usage d'un microscope combinant effet tunnel et force atomique.

6.2 Principe

6.2.1 Microscopie à force atomique

6.2.1.1 Forces mises en jeu

Alors que la microscopie à effet tunnel est sensible uniquement au courant tunnel s'établissant entre la pointe et l'échantillon, la microscopie à force atomique est sensible aux forces surfaciques et volumiques qui s'exercent entre le capteur (une pointe, un levier...) et l'échantillon. Parmi celles-ci, notons en particulier :

- les forces de van der Waals. Il s'agit d'une interaction attractive d'origine dipolaire, liant les atomes du capteur et de l'échantillon. Nous incluons ici les forces de Keeson entre deux molécules polaires, les forces de Debye entre un dipôle permanent et un dipôle induit par le champ du dipôle permanent et les forces de London entre atomes neutres ou molé-

cules non polaires. Il ne faut en effet pas oublier ces derniers car si leur moment électrique moyenné sur le temps est nul, il n'en va pas de même pour leur moment dipolaire électrique instantané. Avec toutes ces contributions, l'interaction dipolaire prend la forme :

$$U_{vW} = -\frac{4\alpha P^2 A}{r^6} \quad (6.1)$$

où A est la constante de Hamaker, α la polarisabilité électronique et P le moment inducteur. r désigne la distance entre les deux centres du dipole, pouvant être sensiblement plus grande que la seule distance entre la sonde et la surface de l'échantillon, même s'il s'agit d'une force à courte portée.

- les potentiels de Lennard-Jones : à cause du principe d'exclusion de Pauli, une force de répulsion va apparaître lorsque les orbitales électroniques de la sonde et de l'échantillon vont tenter de se recouvrir. Parallèlement à cela, une force attractive va être exercée par les liaisons pendantes de la surface et de la sonde dans le but de limiter celles-ci. Il en découle un potentiel de Lennard-Jones qui s'écrit :

$$U_{LJ} = -E_{LJ} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} \right] \quad (6.2)$$

où E_{LJ} est une constante et r la distance entre la sonde et la surface de l'échantillon. σ représente le rayon atomique.

- les forces électrostatiques. Elles obéissent aux lois de Coulomb et sont donc attractives ou répulsives selon les signes des charges considérées. Ces forces sont attractives dans la plupart des cas car soit la sonde soit l'échantillon sont conducteurs, ce qui induit des charges images du côté conducteur. Selon la géométrie de la sonde, de l'échantillon, la façon dont ils sont placés l'un par rapport à l'autre... , nous allons obtenir une certaine capacité $C(r)$ qui va induire un potentiel attractif, fonction également du potentiel électrostatique V [135] :

$$U_{el} = \frac{1}{2} C(r) V^2. \quad (6.3)$$

- les forces de dissipation. Il s'agit de forces dynamiques qui apparaissent lorsque la sonde est déplacée parallèlement à la surface. Cette contribution est très importante en particulier à très basse température et elle ouvre la voie à de nombreuses études nanotribologiques par exemple.

6.2.1.2 Poutre encastrée pour la détection statique des forces

Le principe de la microscopie à force atomique réside dans la possibilité de détecter ces forces qui sont toutes très petites. Un calcul rapide montre qu'elles n'excèdent pas le

nanonewton et sont généralement plus proches du piconewton. Cependant, aussi faibles que soient ces forces, elles obéissent aux lois de la physique classique. Comme tout corps qui subit une force suffisante pour vaincre son inertie, la sonde subit une déviation par rapport à sa position de repos lorsqu'elle subit une force. Le tout est d'être capable de mesurer cette force.

Pour cela, une technique courante consiste à utiliser une poutre souple, encastrée à l'une de ses extrémité, sur laquelle est collée, sur l'autre extrémité, une pointe de forme pyramidale ou conique. Les rayons de courbure typiques sont de l'ordre de 10 nm au bout de la pointe et la poutre ne fait que quelques micromètres de large (voir par exemple Wolter *et collaborateurs* [136]). On montre dans un simple modèle de résistance des matériaux que la flèche Z_0 de la poutre s'écrit sous la forme :

$$Z_0 = \frac{8L^3}{bh^3} \frac{F}{E} \quad (6.4)$$

où b , L et h sont respectivement les largeur, longueur et hauteur de la poutre et E son module d'Young. Nous en déduisons la constante de raideur de la poutre :

$$k_p = \frac{h^3bE}{8L^3} \quad (6.5)$$

Les valeurs de k_p dépendent de la géométrie donnée à la poutre. En ajustant les paramètres de celle-ci, nous obtenons une valeur usuelle de k_p de l'ordre de 50 N.m^{-1} . Cette valeur correspond par exemple à $L=250 \text{ } \mu\text{m}$, $b=38 \text{ } \mu\text{m}$, $h=7 \text{ } \mu\text{m}$ et $E=450 \text{ GPa}$ (carbure de silicium). Certaines poutres en carbure de silicium donnent des valeurs de k_p inférieures à $0,1 \text{ N.m}^{-1}$ ($b=40 \text{ } \mu\text{m}$, $L=100 \text{ } \mu\text{m}$ et $h=500 \text{ nm}$ seulement).

La détection des forces mentionnées plus haut peut se faire de plusieurs manières. Les méthodes les plus courantes utilisent un faisceau laser qui est focalisé sur la pointe ou sur l'arrière de la poutre. On peut ensuite mesurer très précisément le déplacement du faisceau laser réfléchi, soit directement, soit par des méthodes interférométriques [137]. Nous ne nous attarderons pas plus sur ces mesures statiques. Celles-ci ne sont pas adaptées aux environnements cryogéniques en raison de la puissance dissipée, principalement par le laser.

6.2.1.3 Détection dynamique des forces

Le paragraphe précédent a présenté des techniques de détection statiques, i. e. la pointe ne vibre pas. Nous allons maintenant nous intéresser à ce qu'il se passe lorsque l'on fait osciller la pointe selon une certaine pulsation ω_e .

A priori, la théorie que nous allons développer s'applique pour tout type de solide sur lequel une pointe est collée, aussi bien des poutres que des diapasons. Notons bien qu'un diapason n'est en fait qu'une association de deux poutres. Diapasons et poutres sont les objets utilisés en pratique dans un microscope à force atomique. Pour nous rapprocher de nos conditions expérimentales, nous nous limitons au cas où la pointe oscille dans une seule direction, perpendiculairement à la surface de l'échantillon, selon l'axe $\vec{z}$.

Le mouvement de la pointe est bien décrit par un modèle d'oscillateur harmonique de masse m et de constante de raideur k , plongé dans un champ de forces $F_{int}(z)$. Ce mouvement est donc régi par l'équation différentielle suivante :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} = -k(z - z_0) - (\gamma_\infty + \gamma) \frac{dz}{dt} + F_{int}(z) + F_{exc}(t) \quad (6.6)$$

Dans cette équation, z_0 est la position de repos de la pointe, γ_∞ est la dissipation loin de la surface, γ la dissipation due aux forces de surface. Les variations relatives de z étant très faibles, l'on peut faire un développement au premier ordre de $F_{int}(z)$ sous la forme :

$$F_{int}(z) = -k'z \quad (6.7)$$

De là, nous définissons une constante de raideur effective k_{eff} par :

$$k_{eff} = k + k' \quad (6.8)$$

Dans le cas d'une excitation sinusoïdale d'amplitude A à la pulsation ω_e , la force d'excitation s'écrit :

$$F_{exc}(t) = A \cos(\omega_e t) \quad (6.9)$$

De tout cela, il résulte que l'équation différentielle régissant le déplacement de la pointe s'écrit sous la forme :

$$m \frac{d^2 z}{dt^2} + (\gamma_\infty + \gamma) \frac{dz}{dt} + k_{eff} z = A \cos(\omega_e t) \quad (6.10)$$

Lorsque l'on approche la pointe de la surface, γ et k_{eff} varient. De ce fait, la pulsation de résonance qui s'exprime sous la forme

$$\omega = \sqrt{\frac{k_{eff}}{m}} \quad (6.11)$$

va varier aussi. Il suffit dès lors d'être capable de mesurer cette variation de fréquence pour obtenir les renseignements désirés sur les forces de surface ou sur la distance entre la pointe et l'échantillon, ce qui permet d'avoir un capteur de distance. Pour fixer les idées, la variation de fréquence est de quelques hertz au plus. Ceci est facilement détectable par rapport aux fréquences de résonance de quelques dizaines de kilohertz. Ces valeurs

sont celles qui correspondent à notre expérience. Là encore, il ne s'agit pas de nombres absolus. La fréquence de résonance en particulier peut être ajustée lors de la fabrication de la poutre ou du diapason utilisé.

Cette technique dynamique offre l'avantage de pouvoir utiliser une électronique de type "détection synchrone" et donc d'avoir une très grande sensibilité de mesure (la fréquence étant la quantité physique mesurable avec la plus grande précision), tout en s'affranchissant des problèmes de dérives des signaux continus.

Le développement ci-dessus est intéressant pour avoir une compréhension qualitative de ce qu'il se passe. Cependant, lorsque le diapason fonctionne en mode "contact intermittent" (voir la définition au paragraphe suivant), la pointe parcourt tout le domaine de variation du potentiel de Lennard-Jones. Le développement au premier ordre de $F_{int}(z)$ n'est pas rigoureusement valable. En réalité, c'est un problème non-linéaire très complexe.

6.2.1.4 Modes d'imagerie

Un microscope à force atomique fonctionne selon trois modes standards d'imagerie :

- le mode contact où la sonde est maintenue en contact répulsif avec l'échantillon. Pour une poutre, les images sont obtenues en maintenant la déflexion de la poutre constante. C'est l'équivalent du mode "courant constant" en microscopie à effet tunnel.
- le mode "contact intermittent" ou "tapping" dans lequel la sonde oscille à sa fréquence de résonance et la boucle d'asservissement maintient l'amplitude constante. Ce mode présente l'avantage de ne laisser la pointe et l'échantillon au contact que pendant un laps de temps très court, limitant ainsi les risques de dégradation. De plus, il permet l'utilisation de pointes plus fines que dans le mode contact, permettant ainsi d'atteindre une meilleure résolution. Il est également possible d'étudier ainsi des matériaux mous, comme des polymères ou des tissus biologiques.
- le mode non-contact dans lequel la sonde ne touche jamais l'échantillon. La pointe est éloignée de 10 à 100 nm de la surface. A ces distances, l'interaction pointe-échantillon est dominée par les interactions de van der Waals.

6.2.1.5 Limitation théorique de la détection des forces en mode dynamique

La microscopie à force atomique ne permet pas de détecter des gradients de force aussi petit que ce que l'on souhaiterait. Il existe une certaine limite thermodynamique en mode dynamique [138, 139, 140]. En appliquant le théorème de fluctuation - dissipation, l'on

montre que le bruit blanc thermique $F_{th}(\omega)$ d'un oscillateur de fréquence de résonance ω_0 et de facteur de qualité Q est donné par :

$$F_{th}(\omega) = \sqrt{\frac{4m\omega_0 k_B T}{Q}} \quad (6.12)$$

En multipliant ce résultat par la fonction de transfert d'un oscillateur harmonique, l'on déduit que la densité spectrale de bruit s'écrit sous la forme :

$$z_{th}^2(\omega) = \frac{4k_B T \omega_0}{mQ \left(\frac{\omega^2 \omega_0^2}{Q^2} + (\omega_0^2 - \omega^2)^2 \right)} \quad (6.13)$$

d'où il vient à partir du théorème d'équipartition de l'énergie que le gradient de force minimum détectable s'exprime comme suit :

$$F_{min}^d = \sqrt{\frac{4k k_B T B}{\omega_0 Q < z_{osc}^2 >}}, \quad (6.14)$$

B étant la bande passante de l'électronique de mesure, $< z_{osc} >$ l'amplitude de vibration. A partir de cette formule, nous voyons l'intérêt de travailler avec les très basses températures (T diminuée et Q augmenté par rapport aux conditions ambiantes). Tout contribue donc à minimiser F_{min}^d . Cette limite thermodynamique a été observée dans plusieurs conditions, aussi bien à température ambiante [141] qu'à basse température [142]. Dans ce dernier cas, la détection minimale de gradient de force est de l'ordre $1,5 \text{ pN} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ à 7 K, avec un facteur de qualité de 3600.

6.2.2 Diapason

Les diapasons sont des résonateurs très anciens, inventés dès 1711 par John Share. Ils sont utilisés de nos jours dans de nombreuses applications de la vie quotidienne, comme les montres à quartz, les gyroscopes, les capteurs de gaz... De ce fait, ils sont très faciles à trouver et sont produits à des quantités industrielles, ce qui assure une excellente reproductibilité de leurs propriétés et un faible coût, bien qu'il s'agisse de produits de haute technologie.

6.2.2.1 Diapason et champ proche

La première utilisation des diapasons dans le domaine de la microscopie en champ proche est due à Günther *et collaborateurs* [143] pour des expériences de microscopie

acoustique de champ proche. Peu de temps après, Karrai *et collaborateurs* [144] l'introduisaient comme capteur de distance entre la fibre optique de leur microscope optique de champ proche (SNOM selon l'acronyme anglo-saxon) et la surface de leur échantillon. Nous verrons plus loin comment cette utilisation est possible. Cette technique a été largement adoptée par la suite [145, 146]. Dans ces microscopes, la fibre optique (et donc le diapason) est déplacée parallèlement à la surface de l'échantillon, ce qui renseigne sur les forces de cisaillement [147].

D'autres développements ont également rapidement vu le jour. Mentionnons en particulier les travaux visant à implémenter une pointe magnétique sur un diapason afin de faire de la microscopie de force magnétique (MFM) [148, 149]. Une autre prouesse technologique a été de fixer une sonde de type micro-SQUID sur un diapason. On se référera pour cela aux travaux de Veauvy *et collaborateurs* [150, 151].

6.2.2.2 Description mécanique

Une photo du diapason fait l'objet de la Fig. 6.3. Les longueur, largeur et épaisseur d'un bras sont respectivement $L=3,65$ mm, $b=0,34$ mm et $h=0,57$ mm. Il existe plusieurs modes de vibration naturels pour le diapason. Une méthode d'éléments finis permet de déterminer un mode de torsion le long de l'axe des bras du diapason et un mode de flexion selon le même axe [152]. Le long de l'axe parallèle à la largeur des bras, on trouve un mode antisymétrique et un mode symétrique de flexion. Ces modes sont représentés sur la Fig. 6.1. C'est le dessin des électrodes du diapason qui sélectionne préférentiellement tel ou tel mode. Le mode que nous utiliserons par la suite est un mode de flexion selon l'axe $\vec{y}$.

FIG. 6.1 – Modes de vibration en flexion du diapason. Le mode de torsion selon l'axe $\vec{z}$ n'est pas représenté.

A partir des caractéristiques géométriques du diapason, nous pouvons calculer sa raideur k_d pour le mode de flexion selon $\vec{y}$ [153] :

$$k_d = \frac{E}{4} b \left(\frac{h}{L} \right)^3. \quad (6.15)$$

En prenant un module d'Young E égal à $78,7 \text{ GN.m}^{-2}$ pour du quartz, il vient que k_d vaut 25500 N.m^{-1} en statique. A titre de comparaison, nous rappelons que les constantes de raideur typiques des poutres sont de l'ordre de 50 N.m^{-1} .

Par ailleurs, précisons que le diapason présente plusieurs fréquences de résonance. Celle pour laquelle l'amplitude de vibration et le facteur de qualité sont les plus importants a une fréquence $f_0=32768 \text{ Hz}$ (2^{15}). Cette fréquence de résonance est choisie par le dessin des électrodes déposées sur le diapason. Un seul mode peut se coupler avec ces électrodes.

6.2.2.3 Excitation du diapason

Comme nous l'avons vu dans la partie sur la microscopie à force atomique, il faut exciter le diapason à une certaine fréquence, si possible sa fréquence de résonance. Le diapason est constitué de quartz, donc d'un matériau piézoélectrique. De ce fait, il y a deux façons de l'exciter : soit mécaniquement, soit électriquement.

- L'excitation mécanique est la plus facile à mettre en oeuvre : il suffit de solidariser le diapason sur une céramique piézoélectrique que l'on a tout loisir d'exciter électriquement par une tension oscillante. Il s'ensuit une excitation mécanique transmise de proche en proche au diapason qui vibre à son tour. L'inconvénient de cette technique est que la bande passante de l'excitation n'est pas infiniment étroite, donc il est possible que plusieurs modes soient excités, ce qui nuit à la sensibilité de mesure.
- L'excitation électrique : une tension oscillante V est appliquée au diapason et le signal mesuré est le courant I traversant le diapason. Celui-ci peut être modélisé comme un circuit RLC série, monté en parallèle avec une capacité parasite C_p qui trouve son origine dans les contacts métalliques sur le diapason. Ce schéma est représenté sur la Fig. 6.2.

FIG. 6.2 – *Représentation électrique équivalente du diapason.*

A partir de ce schéma, il apparaît que loin de la résonance, le diapason est équivalent uniquement à sa capacité parasite, de l'ordre du picofarad. Le courant qui le traverse est alors :

$$I = \omega C_p V \quad (6.16)$$

A une fréquence ω donnée (résonance ou hors résonance), le courant traversant le

diapason s'écrit :

$$I = \left(\frac{iC\omega}{(1 - LC\omega^2) + jRC\omega} + jC_p\omega \right) V \quad (6.17)$$

Cette équation nous amène à trouver deux fréquences de résonance :

$$f_0 = \frac{1}{2\pi\sqrt{LC}} \quad (6.18)$$

$$f_1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{1 + \frac{C}{C_p}}{LC}} \quad (6.19)$$

Avec les valeurs expérimentalement déterminées par Rychen *et collaborateurs* [154, 155], l'on trouve $f_0 \simeq 32768$ Hz et $f_1 \simeq 32800$ Hz. Ces deux fréquences de résonance sont très proches. Néanmoins avec une excitation électrique, il est très facile de ne stimuler que la résonance désirée. Celle qui est la plus intéressante pour nous est évidemment f_0 . En effet elle est associée au circuit RLC qui est sensible aux forces d'interactions entre la pointe et l'échantillon. La fréquence f_1 relève quant à elle d'un couplage entre les deux capacités. Même si elle contient des informations liées aux forces de surface, elle est moins facilement exploitable.

6.2.2.4 Diapason vs. poutres

Le principal avantage du diapason par rapport aux poutres vibrantes est d'être totalement adapté à un environnement cryogénique comme nous l'avons souligné plus en amont dans la discussion. De ce fait, il peut être utilisé dans un cryostat à hélium liquide [154] ou même de type sionludi [150]. Tout comme les poutres, sa production se fait à des échelles industrielles et il est donc très facile de s'en procurer avec des caractéristiques identiques d'un diapason à l'autre. Le diapason est également très rigide, ce qui permet de contrôler précisément les faibles déplacements de la pointe. Dans notre cas, la rigidité du diapason permet une bonne stabilité des mesures spectroscopiques.

Le diapason présente néanmoins un inconvénient par rapport aux poutres. Sa rigidité est un danger pour la pointe en cas de choc avec la surface de l'échantillon. Aucun amortissement n'est possible via le diapason, alors que la poutre peut légèrement se déformer. Ainsi, avec un diapason, les risques d'émousser la pointe sont élevés. Nous avons assez souvent conclu, à partir des images réalisées, à la présence d'une pointe multiple, consécutive à un choc contre la surface.

6.2.3 Microscopie combinée : contraintes et principe

La réalisation d'une microscopie combinée "effet tunnel" et "force atomique" n'est pas évidente. De nombreuses contraintes de nature expérimentales doivent être prises en compte.

Le point-clé est lié à l'antagonisme des deux types de microscopie : la microscopie à effet tunnel nécessite de la rigidité pour éviter les vibrations, tandis que pour faire de la microscopie à force atomique, il faut faire vibrer le levier ou le diapason. C'est pourquoi nous choisissons d'utiliser un diapason, qui est beaucoup plus rigide qu'un levier. La géométrie que nous retiendrons est donc une pointe métallique identique à celles utilisées en microscopie à effet tunnel, collée au bout d'un diapason. Cette pointe tunnel doit être électriquement connectée à l'une des électrodes du diapason afin de pouvoir se servir du signal de celle-ci pour mesurer le courant tunnel. Lors des mesures de courant tunnel, il ne faut pas avoir la moindre vibration sur le diapason ce qui n'est a priori pas aisé à obtenir, attendu que c'est par essence un résonateur. Si tel n'est pas le cas, compte tenu de la décroissance exponentielle du courant tunnel avec la distance à l'échantillon, le courant tunnel mesuré va être très bruité. Un autre risque est que la pointe touche la surface.

La présence de cette pointe impose de travailler en mode "non-contact" pour l'aspect microscopie à force atomique. En effet, travailler en mode "contact intermittent" reviendrait à écraser en permanence la pointe contre la surface de l'échantillon. La pointe serait émoussée et les spectroscopies fortement bruitées. Quant au mode contact, il est inadapté pour les mêmes motifs.

De plus, si nous avons parlé des effets de la microscopie à force atomique sur l'effet tunnel, il ne faut pas oublier l'effet inverse. Le diapason est un résonateur. Comme tout résonateur, si on le charge en masse, ses amplitude et fréquence de résonance sont très fortement affectées. Le facteur de qualité peut très facilement être divisé par dix ou plus en ajoutant une masse de quelques milligrammes au diapason. De ce fait, il faut utiliser une pointe de petite taille qui doit rester rigide. De même, la colle utilisée pour fixer la pointe doit être mise à dose infinitésimale afin d'éviter une surcharge en masse du diapason et une dissymétrisation de ses deux bras. Le facteur de qualité est en effet très fortement dépendant de ces deux paramètres. Quelques milligrammes suffisent à éteindre totalement la résonance.

Enfin, il ne faut pas oublier que nous évoluons en milieu cryogénique. Il faut s'assurer que le diapason ne se comporte pas comme un chauffage. En prenant un modèle simple de ressort, il vient immédiatement que la puissance dissipée par un diapason s'écrit :

$$P_d = \frac{1}{4\pi}(k_{eff}f_0z_0^2) \quad (6.20)$$

On rappelle que z_0 est l'amplitude de vibration du diapason, soit au plus 20 nm. Compte-tenu des données précédentes, et avec un facteur de qualité de 5000 à froid, il vient une constante de raideur dynamique effective de $2,9 \text{ N.m}^{-1}$. Cela nous conduit à une puissance dissipée par le diapason de l'ordre de 15 pW. L'utilisation d'un diapason est donc totalement compatible avec un sionludi, dont on rappelle que la puissance frigorifique aux plus basses températures est de l'ordre de quelques microwatts.

6.3 Premières réalisations

6.3.1 Collage des pointes sur les diapasons

Les diapasons sont vendus dans une petite boîte sous vide, scellée. La première étape consiste donc à sortir les diapasons de leur emballage protecteur sans pour autant les abîmer. Cette opération se fait relativement bien en écrasant avec une pince ou dans un étau la résine qui constitue l'embase du diapason, puis en le dessoudant des deux pattes qui sortent de son emballage.

L'étape suivante consiste à coller la pointe sur le diapason. Cette étape est très délicate et peut à elle seule rendre le diapason inutilisable. Les pointes sont des pointes normales de $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$, soit coupées au ciseau nettoyé, soit électrochimiques. Le diamètre du fil de $\text{Pt}_{90}\text{Ir}_{10}$ a finalement été conservé à $250 \mu\text{m}$. Nous avons été en effet tenté de le réduire à 100 voire $50 \mu\text{m}$ afin de diminuer sa masse et donc de ne pas trop perdre au niveau de la fréquence de résonance et du facteur de qualité. Cependant, il s'est avéré que ces pointes étaient trop souples et se tordaient facilement lorsque le contact était établi avec la surface de l'échantillon. Pour gagner en masse, il faut donc utiliser des pointes les plus courtes possible, à défaut de pouvoir les prendre fines.

Les pointes sont alors collées sur l'extrémité de l'un des bras du diapason comme montré sur la photo de la Fig. 6.3. La colle utilisée est de l'époxy argent conductrice EPOTEK 711. Si un contact électrique entre la pointe et le diapason n'est pas nécessaire en mode "force atomique", il devient indispensable lorsque l'on cherche à faire de l'effet tunnel. Le temps de séchage est assez long, de l'ordre de 48 heures. La colle est visuellement sèche plus rapidement, mais des mesures ont montré que le facteur de qualité est réduit si l'on attend moins longtemps. Nous nous expliquons ceci par le fait que de la dissipation a lieu au niveau de la colle lorsque celle-ci n'est pas tout à fait sèche. Le diapason est ensuite rendu solidaire d'une céramique piézo-électrique située en-dessous de lui et qui sera utilisée pour l'exciter mécaniquement. Nous reviendrons plus longuement sur la façon dont s'effectue le

montage.

FIG. 6.3 – *Photo du diapason sur lequel est collé une pointe de platine - iridium.*

Sur la Fig. 6.4, nous présentons des courbes de résonance du diapason prises dans deux conditions différentes : à gauche, il s'agit du diapason sans pointe, débarrassé de son emballage et mesuré à l'air. A droite est montrée une mesure dans l'air également, mais avec une pointe collée. L'on voit tout de suite que le facteur de qualité et la fréquence de résonance ont tout deux varié : le premier est passé de 10900 à 2670, alors que la seconde a été réduite de plus de 730 Hz. La technique de mesure de ces courbes est assez simple : le diapason est excité mécaniquement comme décrit plus haut par un générateur de tension sinusoïdale à fréquence variable. Le courant engendré est recueilli et amplifié.

FIG. 6.4 – *Courbes de résonance du diapason à l'air (gauche) : sans pointe. (droite) : avec une pointe collée à son extrémité. Le facteur de qualité et la fréquence de résonance ont été modifiées. Ces courbes ont été obtenues en excitation mécanique. Elles sont présentées avec la même différence de fréquence en abscisse (150 Hz) pour faciliter la comparaison. L'amplitude à la résonance est normalisée à 1.*

L'inconvénient principal de cette technique de collage est l'extrême sensibilité du facteur de qualité de l'ensemble "pointe + diapason" à la quantité de colle utilisée et à la longueur de la pointe. Comme nous l'avons mentionné plus haut, le facteur de qualité est très sensible à la masse présente sur le diapason. Or le collage et la découpe de la pointe se font manuellement, donc les masses déposées varient d'une fois à l'autre. La reproductibilité des

propriétés de la tête de mesure s'améliore avec la pratique, mais il est impossible d'avoir deux fois de suite les mêmes fréquences de résonance et facteur de qualité à mieux que 10 % près. Sur les premiers diapasons que nous avons montés, les écarts étaient beaucoup plus importants que cela, le facteur de qualité pouvant varier d'un facteur 5.

Nous avons également essayé plusieurs techniques pour compenser la dissymétrie engendrée par la présence de la pointe sur l'un des deux bras seulement du diapason, et donc espérer regagner au niveau de la fréquence de résonance et du facteur de qualité. Nous avons essayé de limer le bras du diapason sur lequel est collé la pointe pour l'alléger, de coller une seconde pointe sur l'autre bras pour essayer de symétriser un peu plus. Cependant rien ne change vraiment bien les choses.

6.3.2 Montage de la tête du microscope

Cet ensemble "pointe - diapason" constitue la sonde de notre microscope. Il convient ensuite de le fixer convenablement au sommet du tube piézoélectrique. Afin de pouvoir réaliser une excitation mécanique, nous avons recours à une cellule piézoélectrique excitatrice, elle-même excitée électriquement. Il faut la rendre solidaire du diapason afin que celui-ci vibre avec elle. Cependant, elle ne doit être en contact électrique avec aucune autre pièce. C'est pourquoi elle est collée et isolée entre deux pièces de macor qui est une céramique de verre usinable et isolante. Sur cet ensemble est fixé un écran de cuivre qui isole le rayonnement provenant de la cellule excitatrice du reste de la tête et du diapason en particulier. Sans cette précaution, même s'il n'est pas excité, un couplage électrostatique apparaît avec le diapason. Ceci perturbe énormément les mesures de courant tunnel. Sur cet écran est fixé le diapason. Pour faciliter sa mise en place une pièce supplémentaire en macor est collée sur l'écran. Au sommet de cette pièce, une rainure est faite pour pouvoir insérer le diapason bien perpendiculairement à l'écran. Lors de la fixation du diapason, il faut être tout particulièrement vigilant à ce qu'il soit positionné de telle manière à ce que la pointe dépasse bien du diapason. En effet, si celui-ci est monté en biais, ce qui est inévitable, la pointe peut ne jamais arriver au contact de la surface, le diapason faisant contact avant elle tant elle est petite. La tête tunnel est représentée schématiquement et en photographie sur la Fig. 6.5. En comparaison à la tête tunnel qui ne nécessitait qu'un fil pour la polarisation de la pointe, ici il y en a quatre : deux pour la cellule excitatrice, deux pour le diapason. Ceci est un peu plus lourd à gérer, mais ne devrait pas poser de problème majeur.

FIG. 6.5 – (gauche) : Schéma de la tête du microscope utilisée. L'échafaudage est quelque peu complexe. Les échelles sur le schéma ne sont pas respectées. (droite) : Photographies de dessus et de profil de la tête du microscope utilisée. La languette en titane est insérée dans une fente réservée à cet effet dans la pièce, en titane également, surmontant le tube piézo-électrique intérieur.

6.3.3 Le microscope

Le microscope à effet tunnel utilisé avec le sionludi fonctionnant très bien, nous ne voulions pas essayer d'implanter directement la sonde combinée directement dans le cryo-stat à dilution, du moins pendant la première phase de développement qui ne nécessite que la température ambiante. Nous avons alors "recyclé" la première version du microscope à effet tunnel construit par N. Moussy au cours de sa thèse. Le principe de fonctionnement est assez proche de celui du microscope à effet tunnel actuel. Ainsi, il ne devrait pas y avoir de problème conceptuel pour passer de l'un à l'autre. Les déplacements de la pointe sont toujours assurés par deux tubes piézoélectriques concentriques. La seule différence est que dans cette vieille version du microscope, ils ont une longueur de deux pouces au lieu de un dans la version actuellement utilisée, ce qui rend la pointe un peu plus instable. De plus, la configuration pointe - échantillon est inversée. Cette fois, le chariot portant l'échantillon doit remonter les rails pour aller au contact. Sinon, les mêmes précautions quant à l'isolation mécanique ont été prises, la procédure d'approche de l'échantillon s'effectue de la même façon, etc.

Le passage d'une configuration "microscope à effet tunnel" à une configuration "microscope combiné" se fait de manière assez facile : la pièce de titane servant de porte-pointe au microscope à effet tunnel sert maintenant de "porte-tête". L'ajustement de la tête doit être parfait, aucune vibration n'est autorisée. Si ce n'est pas le cas, l'essentiel des vibrations du diapason est absorbé par la tête du microscope et nous ne pouvons pas réaliser d'image utilisant l'aspect "force atomique". Une fois ce changement opéré, il ne reste plus qu'à utiliser quelques fils en plus pour connecter le diapason et la cellule piézo-électrique excitatrice si l'on souhaite travailler en mode d'excitation mécanique. Une photo du microscope est présentée sur la Fig. 6.6.

FIG. 6.6 – Photographie du montage expérimental. La taille réelle de l'image est $5 \times 2,5 \text{ cm}^2$.

6.3.4 Electronique de mesure

6.3.4.1 Electronique Nanosurf

Dans un premier temps, nous avons utilisé une électronique "maison" très largement inspirée de celle de Veauvy et Hasselbach [151] qui nous ont grandement aidés à la mettre en place. Cependant, il s'est avéré plus judicieux d'utiliser une électronique commerciale pour la partie "microscopie à force atomique". Il s'agit de l'électronique suisse NanoSurf-easyPLL, commercialisée en France par Schaeffer. Elle gère l'excitation et la mesure du signal renvoyé par le diapason. Elle contient des boucles de régulation qui calculent un signal d'erreur, lequel est traité et renvoyé au tube piézoélectrique du microscope gérant le déplacement en $\vec{z}$ de la pointe. L'électronique permet plusieurs types distincts d'excitation du diapason et de mesure de son signal :

- le mode d'auto-excitation : le signal reçu du diapason lui est retourné en phase. De ce fait, l'oscillation du diapason à sa fréquence de résonance est auto-entretenu. Néanmoins, ce mode nécessite un facteur de qualité élevé, supérieur à 500, pour fonctionner correctement. Par ailleurs, il faut être vigilant à bien régler la phase des signaux pour limiter la dissipation, i. e. l'énergie nécessaire à fournir pour entretenir l'oscillation. Dans ce mode, on s'attache à mesurer la différence de fréquence entre la consigne et le signal injecté. L'électronique rend un signal proportionnel à cette différence de fréquence dF qui est

transmis au régulateur de distance, identique à celui que nous utilisons pour les mesures de courant tunnel. C'est ce mode que nous avons principalement utilisé.

- un mode "excitation constante" : une excitation constante en fréquence et amplitude est envoyée au diapason, et l'amplitude et la phase du signal du diapason sont mesurées. D'un point de vue purement électronique, ce mode est assez simple et peut être vu comme deux entités distinctes : un générateur de fréquences pour l'excitation, une détection synchrone pour la mesure. Ce mode est particulièrement adapté pour des mesures où la pointe du microscope est en contact intermittent, ainsi que pour les diapasons présentant des faibles facteurs de qualité, inférieurs à 500.
- un mode dit "PLL" (pour "Phase Locked Loop") dans lequel la phase du signal issu du diapason est maintenue constante. A la résonance, la phase change rapidement avec la fréquence et un asservissement de la phase permet de maintenir le diapason à la résonance (la fréquence est ajustée). L'électronique renvoie la variation Δf de la fréquence de résonance.

6.3.4.2 Passage d'un mode de fonctionnement à l'autre

Afin de limiter les opérations nécessaires au passage d'une microscopie à force atomique à une microscopie à effet tunnel, le système de régulation du courant tunnel a été adapté de manière à recevoir le signal tunnel et le signal d'erreur de l'électronique NanoSurf. Un simple interrupteur (géré par le programme de pilotage du microscope) permet de passer d'une mesure à l'autre. Le signal de contre-réaction alors déterminé par cette boîte de régulation est transmis de la même manière au tube piézo-électrique dans les deux cas. De même, le logiciel pilotant le microscope a été adapté. De ce fait le passage d'un mode à l'autre du microscope se fait très simplement : pour entrer en mode tunnel, il suffit de débrancher l'excitation du diapason, de mettre celui-ci à la masse pour éviter qu'il ne reçoive du rayonnement parasite qui le ferait osciller, lui ou sa cellule excitatrice et de régler la partie "logiciel". Tout ceci est très simple et très rapide, ce qui est un point fort de l'expérience et permet d'éviter que la pointe ne soit précipitée contre la surface lors des changements de mode de fonctionnement, ou que celle-ci bouge latéralement perdant ainsi la position repérée.

6.3.5 Evolution de la fréquence avec la distance à la surface

La Fig. 6.7 présente la variation de fréquence Δf en fonction de la distance r à l'échantillon, telle que nous l'avons mesurée sur notre expérience. Il faut faire attention au fait que la position 0 n'est pas connue exactement. Ce qui est bien connu, c'est la variation de la

distance. En effet, les tubes piézo-électriques sont bien calibrés et il est facile de connaître le déplacement en z de la pointe selon la tension appliquée. En revanche, déterminer le point pour lequel il y a contact n'est pas simple et reste assez subjectif.

Revenons un peu plus en détail sur cette figure. On voit que la variation de fréquence est de ± 8 Hz au maximum, ce qui est très facile à détecter. Lorsque la pointe s'approche de l'infini, la fréquence commence à augmenter sensiblement. C'est le signe que la pointe se trouve dans une région dominée par les forces répulsives, d'après les équations ci-dessus. Ce qu'il se passe dans la zone entre $r=0$ et $r=2$ nm est beaucoup moins net. Il semblerait qu'il s'agisse du contact direct qui s'établit entre la pointe et l'échantillon.

Le fait d'atteindre directement le régime dominé par les forces répulsives sans passer par un régime attractif s'explique selon nous par un manque de sensibilité de notre instrument. Si nous avions une meilleure résolution, nous verrions Δf commencer par diminuer entre 5 et 4 nanomètres, correspondant à un régime attractif.

FIG. 6.7 – Variation Δf de la fréquence de résonance du diapason en fonction de sa distance r à la surface [156]. Cette courbe a été obtenue avec une pointe collée sur le diapason.

6.3.6 Premières images et mesures spectroscopiques

L'idée de base étant d'être capable d'imager des surfaces par microscopie à force atomique pour s'affranchir de surfaces totalement conductrices, nous ne parlerons pas ici d'imagerie par microscopie à effet tunnel.

6.3.6.1 Conditions ambiantes

Les premières images ont été réalisées à température ambiante. Le point crucial de la réussite d'une image est le réglage de la sensibilité de la mesure à l'écart de fréquence. Pour cela, il faut régler le signal de "dissipation" sur l'électronique Nanosurf de manière à ce qu'il soit minimum. En faisant ainsi, la boucle de contre-réaction travaille à sa sensibilité maximale. Si l'on regarde sur la Fig. 6.7, l'on voit tout de suite que la courbe de variation de la fréquence peut être entièrement suivie et qu'il n'y aura pas de saturation sur l'image.

Il faut également déterminer le point d'asservissement de fréquence. Habituellement, nous choisissons un Δf de 3 Hz environ. Il s'agit en effet de rester assez loin de la surface pour ne pas venir la percuter en mode "contact intermittent" tout en étant assez près pour avoir une grande sensibilité sur les détails à observer. Les valeurs plus élevées de Δf sont à proscrire. Toujours en se référant à la Fig. 6.7, l'on voit qu'à une valeur de Δf donnée correspondent deux distances différentes. Or, il faut éviter de passer de l'une à l'autre pour des raisons de stabilité d'imagerie et pour éviter de précipiter la pointe contre l'échantillon. Il faut donc éviter les grandes valeurs de Δf .

Ce faisant, les premières images obtenues à température ambiante sont très encourageantes. Un exemple d'image réalisé sur un réseau de plots carrés de silicium fait l'objet de la Fig. 6.8. L'échantillon est une simple plaquette de silicium qui a été gravée. Sa surface n'est pas (ou du moins trop peu) conductrice. Cette image n'aurait jamais pu être réalisée par microscopie à effet tunnel. L'écart à la fréquence de résonance utilisé est $\Delta f = 3$ Hz, avec une amplitude d'excitation du diapason estimée à 0,3 nm. La vitesse de balayage est très rapide en comparaison à celles obtenues en microscopie tunnel : 700 nm.s^{-1} . Ceci dit, cette vitesse n'est pas la plus élevée que nous ayons pu obtenir. Il n'est pas rare de faire des images de bonne qualité avec des vitesses de balayage de 2 à $3 \mu\text{m.s}^{-1}$.

6.3.6.2 Très basses températures

Il n'est pas aisé de vérifier le bon fonctionnement du mode spectroscopique à température ambiante. Nous ne pouvons que vérifier le comportement linéaire du courant tunnel en fonction de la tension. Ceci a été réalisé sur une couche d'or, mais il est plus intéressant d'aller mesurer des densités d'états supraconductrices afin de pouvoir quantifier un peu mieux la qualité des mesures spectroscopiques que nous réalisons. Par ailleurs, à température ambiante, il est très délicat de maintenir stable une pointe qui est située à l'extrémité d'un tube piézoélectrique de deux pouces à cause des dérives thermiques. Ce problème est absent lorsque le microscope est refroidi.

FIG. 6.8 – Image $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ de plots de silicium prise à température ambiante avec $\Delta f = 3 \text{ Hz}$. Pour les caractéristiques de l'image, voir texte.

Pour les premiers tests, nous nous sommes contentés d'enfermer le microscope dans une canne plongée dans un cryostat à hélium liquide ce qui nous permet d'atteindre sur le microscope des températures de l'ordre de 4,7 K. Les thermalisations de ce microscope n'ont en effet pas été particulièrement optimisées, attendu que nous recherchions plus un résultat technologique qu'un résultat physique. Le passage des conditions "air-température ambiante" aux conditions "vide - cryogénie" n'a pas posé de problème technologique important et a pu être effectué en quelques jours. Si en passant sous vide, l'on perd le ménisque d'eau entre la pointe et l'échantillon, l'on gagne sur le facteur de qualité du diapason : d'une part le vide rend inexistantes les frottements de l'air sur le diapason et d'autre part le froid amenuise les causes de dissipation (par exemple, la colle est beaucoup plus rigide). De ce fait, nous enregistrons des facteurs de qualité de l'ordre de 10000.

L'échantillon mesuré a la structure présenté sur la Fig. 6.9. Il s'agit d'une plaque de silicium sur laquelle ont été gravés des fils (comme sur la Fig. 6.8), puis sur lesquels on a déposé une couche de niobium de 80 nm. Par dessus a été déposée une couche continue d'or de 20 nm d'épaisseur. Pour la phase de développement, il ne nous a en effet pas paru indispensable de réaliser des structures conductrices isolées au milieu de zones non conductrices. Complètement recouvert d'or, l'échantillon est préservé de l'oxydation et peut être réutilisé plusieurs fois.

Un exemple d'image est présenté sur la Fig. 6.10 (gauche). Une fois l'image prise, nous

FIG. 6.9 – *Structure de l'échantillon mesuré.*

positionnons la pointe au-dessus d'un endroit où l'on veut réaliser une mesure spectroscopique. L'excitation est arrêtée et l'on transforme le microscope en un microscope à effet tunnel classique en mesurant cette fois non plus la fréquence de résonance du diapason, mais le courant tunnel qui circule entre la pointe et l'échantillon. Une mesure spectroscopique réalisée juste à côté d'un fil est montrée sur la Fig. 6.10 (droite). La position de la pointe lors de la spectroscopie est figurée par une croix sur l'image. Cette figure démontre la faisabilité d'un microscope combinant effet tunnel et force atomique à très basse température. Il est bien clair que la pointe n'oscille pratiquement pas selon l'axe $\vec{z}$ car aucune variation notable du courant tunnel au cours de la mesure n'est enregistrée. La qualité de la mesure spectroscopique est très bonne. Nous présentons avec la courbe expérimentale une courbe de régression de type BCS [8] pour une température de 4,7 K. Sans être parfait, l'accord entre courbes expérimentale et calculée n'en est pas moins bon et montre de toute manière que la qualité spectroscopique est préservée malgré la présence du diapason. Ainsi, la compatibilité entre microscopie à effet tunnel et microscopie à force atomique est ici clairement démontrée, ce qui est une première sur le plan expérimental.

FIG. 6.10 – (gauche) Image de $1,7 \times 1,7 \mu\text{m}^2$ prise à 5 K au-dessus de l'échantillon de la Fig. 6.9. L'image a été prise en excitation mécanique avec un Δf de 3 Hz et une vitesse de balayage là encore de 700 nm.s^{-1} . (droite) Spectroscopie réalisée à l'endroit marqué d'une croix sur l'image avec la courbe de régression BCS pour une température de 4,7 K [156].

Tous ces résultats sont très encourageants et motivent pour franchir l'étape suivante : l'adaptation de ce microscope à celui fonctionnant dans le sionludi et décrit au Chap. 2, afin de pouvoir tirer pleinement partie de l'extraordinaire potentiel d'un tel instrument.

Conclusion

Cette thèse nous a permis de mêler développement instrumental et mesures expérimentales, riches en interactions multiples avec d'autres laboratoires.

Au niveau instrumental, le microscope fonctionnait de manière tout à fait correcte dès le début de cette thèse. Nous nous sommes donc attachés à améliorer ses capacités, en particulier en matière de résolution énergétique. A ce stade, la température électronique effective démontrée est deux fois moins élevée que celle trouvée dans les premiers jours du microscope (210 mK). En effet, nous affichons actuellement une température effective de 106 mK, correspondant à $18 \mu\text{eV}$. Cette résolution n'est actuellement égalée par aucun autre microscope à effet tunnel et nous permet de résoudre de très fines structures dans les courbes de conductance différentielle. Ces résultats sont bons mais peuvent encore être améliorés. En effet, la température de base de la dilution est aux environs de 50 mK. Il y a donc encore un facteur 2 à gagner sur la température effective afin d'utiliser pleinement le potentiel du sionludi. Si nous n'avons pas réussi à franchir le seuil symbolique des 100 mK de température effective, il est fort probable que cela se réalisera sous peu. Tout n'a pas encore été tenté, en particulier le filtrage par des Thermocoax de toutes les entrées du calorimètre.

Un autre gros aspect du travail technologique que nous avons réalisé est la réalisation de pointes supraconductrices. De nombreuses techniques peuvent être mises en oeuvre. Si on veut une pointe fine, il est impératif de partir d'une pointe de platine-iridium sur laquelle sont déposées une couche supraconductrice et une couche protectrice. En revanche, la supraconductivité est relativement mal contrôlée sur le bout de la pointe. Si au contraire on souhaite bien connaître les caractéristiques supraconductrices de la pointe, nous ne saurions trop conseiller le fil de niobium, attaqué chimiquement au besoin. La plupart des échantillons ne présentant pas un fort relief, les inconvénients liés à la forme et la taille de la pointe peuvent être aisément contournés. Présentement, la fabrication de ces pointes est très bien contrôlée. Leurs propriétés sont suffisamment reproductibles pour mener à bien

des expériences. Nous pouvons citer par exemple l'amélioration de la résolution des mesures spectroscopiques, la détermination la résolution instrumentale de notre microscope, des mesures d'effet Josephson dans une jonction supraconducteur – isolant – supraconducteur... Dans ce dernier cas, la pointe joue le rôle de l'un des deux supraconducteurs, et le vide entre la pointe et l'échantillon est l'isolant. De ce fait, simplement en jouant sur la distance pointe – échantillon, il est possible de faire varier la résistance de l'isolant tout en maintenant identiques les propriétés des deux supraconducteurs. Ces expériences sont d'actualité pour de nombreux groupes [89].

Pour ce qui est des bobines de champ magnétiques, les dernières expériences avec un solénoïde à 4K sont très encourageantes et sont plus prometteuses que deux bobines de Helmholtz à 60 mK. Les courants que nous sommes capables d'amener à ce solénoïde sont de l'ordre de 3A, contre 1A aux bobines d'Helmholtz avec les mêmes amenées de courant. Ceci est dû à une meilleure thermalisation du solénoïde et au fait que la matrice du fil supraconducteur utilisé est en cuivre. Pour améliorer les performances de nos amenées de courant, des fils supraconducteurs à haute température critique seront installés dès l'étage à 20K. Nous espérons ainsi amener 10A au solénoïde, soit 1,6 T au niveau de l'échantillon. L'utilisation de cette source de champ passe par la construction d'un nouveau microscope plus compact, en cours de conception.

Nous avons également participé aux premiers balbutiements de la microscopie combinée "effet tunnel" et "force atomique", avec de multiples autres acteurs. La faisabilité des mesures spectroscopiques a été démontrée à 4,2 K et les images obtenues en mode "force atomique" sont plus qu'encourageantes. Cette technique est très prometteuse pour un avenir très proche car elle permet d'étudier des structures jusqu'alors impossibles à étudier avec un microscope à effet tunnel standard. Le microscope combiné, tel qu'il a été développé primitivement, est assez complexe et il faut envisager des simplifications drastiques, tant sur la tête de mesure que sur l'électronique de mesure. Ceci constitue les travaux de thèse de J. Senzier. L'étape ultime est l'implantation de ce microscope combiné sur le sionludi. Très récemment, une expérience a été réalisée dans ce cryostat. A 200 mK, des images de bonne qualité ont pu être obtenues, ainsi que des spectroscopies. Il s'agit à présent de vérifier que l'utilisation de la sonde AFM-STM n'engendre aucune perte de résolution.

Pour ce qui est des aspects expérimentaux, nous avons étudié divers systèmes supraconducteurs hybrides, tous artificiels. Les systèmes conceptuellement les plus "simples" sont les jonctions entre un métal normal et un supraconducteur. Nous avons mené à bien une étude de l'évolution de la densité d'états dans un bicouche lorsque l'épaisseur de métal normal varie. La grande force de nos expériences est d'avoir d'une part une mesure d'une

excellente résolution énergétique, jusqu'à présent inégalée, et d'autre part d'avoir réussi à obtenir les mêmes paramètres d'interface entre divers échantillons, ce qui nous permet de comparer directement ceux-ci entre eux. Ces expériences permettent d'apporter un nouvel éclairage sur la théorie quasi-classique appliquée aux jonctions hybrides entre un métal normal et un supraconducteur. Qualitativement, ses prédictions sont réalisées. Lorsque nous tentons de devenir quantitatif, nous nous apercevons que nos courbes expérimentales ne peuvent pas parfaitement être ajustées par la théorie quasi-classique, même avec des paramètres de calcul assez éloignés des paramètres directement mesurés. La question porte maintenant sur la description du désordre dans notre échantillon par un modèle diffusif du désordre.

La plupart de nos expériences ont porté sur les jonctions hybrides artificielles entre un métal ferromagnétique et un métal normal. Deux configurations ont été présentées. L'une d'elles, les bicouches Nb/CuNi, permet de caractériser l'influence du métal supraconducteur sur un métal (faiblement) ferromagnétique et la détermination de l'importance des phéno-mènes de retournement de spins dans un alliage de cupro-nickel. Sur ce dernier point, nous déterminons une longueur caractéristique très courte dans le cupro-nickel, inférieure à 3 nm. La comparaison aux autres grandeurs caractéristiques, en particulier à la longueur ξ_F , permet de conclure que dans les bicouches étudiées, la physique est dominée par ce processus de retournement de spins. En revanche, il ne semble pas possible d'observer un régime π avec ces matériaux : l'amplitude des effets attendus est bien inférieure à notre résolution.

Enfin, une configuration originale est celle des nanoagrégats de cobalt. Comme nous l'avons vu, cette configuration est inédite et n'a jamais été jusqu'à présent étudiée ni de manière théorique ni de manière expérimentale. Ces études ne sont pas triviales. D'une part les échantillons sont très délicats à synthétiser et sont très sensibles à l'oxydation. Or, compte tenu de la distance séparant le LPMCN de Villeurbanne et le CRTBT de Grenoble, de nombreuses précautions doivent être prises pendant le transport. Une oxydation mini-male est malgré tout inévitable lors de l'étape de montage de l'échantillon sur notre microscope, celle-ci se réalisant à l'air, au mieux sous une soufflette à azote. De plus, même en répétant les mêmes conditions expérimentales, notamment de pression et de vitesses de dépôt, les couches de niobium ne sont pas reproductibles et leur température critique varie sur plusieurs kelvins, ce qui met un frein à l'interprétation des mesures. Ces expériences doivent réellement être poursuivies car elles sont prometteuses, même si les résultats actuels demeurent très abscons. Les agrégats mixtes peuvent être une bonne solution, même si les débuts ont été assez difficiles. Leur production étant à présent mieux maîtrisée, s'il s'avère comme prévu que les atomes de cobalt sont dans les couches internes de l'agrégat, ceux-ci seraient bien protégés de l'oxydation sans avoir besoin d'enterrer les nanoagrégats.

Bibliographie

- [1] Y. Imry, *Introduction to mesoscopic physics*, Oxford University Press (1997).
- [2] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, E. Weibel, *Appl. Phys. Lett.* 40, 178 (1982).
- [3] H. Kamerlingh Onnes, *Leiden Comm.*, 120b, 122b, 124c (1991).
- [4] W. Meissner, R. Ochsenfeld, *Naturwiss.* 21, 787 (1933).
- [5] F. London, H. London, *Proc. Roy. Soc. London* A149, 71 (1935).
- [6] P. M. Tedrow, R. Meservey, *Phys. Rep.* 238, 173 (1994).
- [7] J. P. Burger, *Supraconductivité des métaux, des alliages et des films minces*, Masson (1974).
- [8] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, *Phys. Rev.* 108, 1175 (1957).
- [9] M. Tinkham, *Introduction to superconductivity*, 2nd edition, McGraw Hill (1996).
- [10] L. P. Lévy, *Magnétisme et Supraconductivité*, CNRS Editions (1997).
- [11] D. N. Langenberg, *Proceedings of the Fourteenth International Conference on Low Temperature Physics, Otaviemi, Finland*, North-Holland, Amsterdam, Vol. 5 p. 223 (1975).
- [12] R. C. Dynes, V. Narayanamurti, J. P. Garno, *Phys. Rev. Lett.* 78, 1509 (1978).
- [13] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, *Solide State Physics*, CBS Publishing (1975).
- [14] A. F. Andreev, *Sov. Phys. JETP*, 19, 1228 (1964).
- [15] P. G. de Gennes, D. Saint-James, *Phys. Lett.* 4, 151 (1963).
- [16] G. E. Blonder, M. Tinkham, T. M. Klapwijk, *Phys. Rev. B* 25, 4515 (1982).
- [17] A. Kastalsky, A. W. Kleinsasser, L. H. Greene, R. Bhat, F. P. Milliken, J. P. Harbison, *Phys. Rev. Lett.* 67, 3026 (1991).

- [18] H. Pothier, S. Guéron, D. Estève, M. H. Devoret, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2488 (1994).
- [19] F. W. J. Hekking, Yu. V. Nazarov, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1625 (1993).
- [20] H. A. Blom, A. Kadigrobov, A. M. Zagoskin, R. I. Shekhter, M. Jonson, *Phys. Rev. B* **57**, 9995 (1998).
- [21] P.G. de Gennes, *Rev. Mod. Phys.* **36**, 225 (1964).
- [22] H. Courtois, P. Gandit, D. Mailly, B. Pannetier, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 130 (1996).
- [23] K. K. Likharev, *Rev. Mod. Phys.* **51**, 101 (1979).
- [24] P. Dubos, H. Courtois, B. Pannetier, F. K. Wilhelm, A. D. Zaïkin, G. Schön, *Phys. Rev. B* **63**, 64501 (2001).
- [25] R. W. Simon, P. M. Chaikin, *Phys. Rev. B* **30**, 3750 (1984).
- [26] A. C. Mota, P. Visani, A. Pollini, *J. Low Temp. Phys.* **76**, 465 (1989).
- [27] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, *Mécanique Quantique*, Hermann (1996).
- [28] L. V. Keldysh, *Sov. Phys. JETP* **20**, 1018 (1965).
- [29] C. Caroli, P. Nozières, *J. Physics C* **4**, 916 (1971).
- [30] G. Eilenberger, *Z. Physik* **214**, 195 (1966).
- [31] K. D. Usadel, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 507 (1970).
- [32] W. Belzig, *Thèse de l'Université de physique de Karlsruhe* (1999).
- [33] W. Belzig, C. Bruder, G. Schön, *Phys. Rev. B* **54**, 9443 (1996).
- [34] A. A. Golubov, M. Yu. Kuprianov, *J. Low Temp. Phys* **70**, 83 (1988).
- [35] La relation de [33] est incorrecte et doit être modifiée. W. Belzig, communication privée.
- [36] D. Saint-James, *Journal de Physique* **25**, 899 (1964).
- [37] W. L. McMillan, *Phys. Rev.* **175**, 537 (1968).
- [38] S. Pilgram, W. Belzig, C. Bruder, *Phys. Rev. B* **62**, 12462 (2000).
- [39] J. A. Melsen, P. W. Brouwer, K. M. Frahm, C. W. J. Beenakker, *Europhys. Lett.* **35**, 7 (1996).

- [40] S. H. Tessmer, D. J. van Harlingen, J. W. Lyding, *Phys. Rev. Lett.* 70, 3135 (1993).
- [41] S. H. Tessmer, M. B. Tarlie, D. J. van Harlingen, D. L. Maslov, P.M Goldbart, *Phys. Rev. Lett.* 77, 924 (1996).
- [42] N. Moussy, H. Courtois, B. Pannetier, *Europhys. Lett.* 55, 861 (2001).
- [43] M. Vinet, C. Chapelier, F. Lefloch, *Phys. Rev. B* 63, 165420 (2001).
- [44] L. Néel, *Ann. Géophys.* 5, 99 (1949).
- [45] C. P. Bean, *J. Appl. Phys.* 26, 1381 (1955).
- [46] J. L. Dormann, *Rev. Phys. Appl.* 16, 275 (1981).
- [47] R. Meservey, T. M. Tedrow, R.C .Bruno, *Phys. Rev. B* 11, 4224 (1995).
- [48] P. M. Tedrow, R. Meservey, *Phys. Rev. B* 7, 318 (1973).
- [49] V. L. Ginzburg, *Zh. eksp. teor. Fiz.* 31, 202 (1956).
- [50] G. F. Zharkov, *Zh. eksp. teor. Fiz.* 34, 412 (1958).
- [51] G. F. Zharkov, *Zh. eksp. teor. Fiz.* 37, 1784 (1959).
- [52] E. I. Blount, C. M. Varma, *Phys. Rev. Lett.* 42, 1079 (1979).
- [53] H. Matsumoto, H. Umezawa, M. Tachiki *Solid. St. Commun.* 31, 157 (1979).
- [54] B. T. Matthias, H. Suhl, E. Corenzwit, *Phys. Rev. Lett.* 1, 92 (1958).
- [55] A. A. Abrikosov, L. P. Gor'kov, *Sov. Phys. JETP* 12, 1243 (1961).
- [56] L. N. Bulaevskii, A. I. Buzdin, M. L. Kubic, S. V. Panjukov, *Adv. Phys.* 34, 175 (1960).
- [57] P. Fulde, R. A. Ferrel, *Phys. Rev.* 135, 550 (1964).
- [58] A. I. Larkin, Y. N. Ovchinnikov, *Sov. Phys. JETP* 20,762 (1965).
- [59] M. A. Clogston, *Phys. Rev. Lett.* 9, 266 (1962).
- [60] M. R. Norman, *Comments Condens. Matter Phys.*, 17, 361 (1996).
- [61] *Superconductivity in ternary compounds II*, Topics in current physics, edited by M. B. Maple and O. Fischer (Berlin: Springer-Verlag) (1982).

- [62] R. J. Soulen, J. M. Byers, M. S. Osofsky, B. Nadgorny, T. Ambroise, S. F. Cheng, P. R. Broussard, C. T. Tanaka, J. Nowak, J. S. Moodera, A. Barry, J. M. D. Coey, *Science* 282, 85 (1998).
- [63] E. A. Demler, G. B. Arnold, M. R. Beasley, *Phys. Rev. B* 55, 15174 (1997).
- [64] A. I. Buzdin, L. N. Bulaevskii, S. V. Panyukov, *JETP Lett.* 35, 179 (1982)
- [65] T. Kontos, M. Aprili, J. Lesueur, F. Genêt, B. Stefanidis, R. Boursier, *Phys. Rev. Lett.* 89, 137007 (2002).
- [66] T. Kontos, M. Aprili, J. Lesueur, X. Grison, *Phys. Rev. Lett.*, 86, 304 (2001).
- [67] M. Zareyan, W. Belzig, Yu. V. Nazarov, *JETP Lett.*, 35, 179 (1982).
- [68] H. Sellier, *Thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I* (2002).
- [69] H. Sellier, C. Baraduc, F. Lefloch, R. Calemczuk *Phys. Rev. B* 68, 54531 (2003).
- [70] M. Yu. Kupriyanov, V. F. Lukichev *Sov. Phys. JETP*, 67, 1163 (1988).
- [71] V. V. Ryazanov, V. A. Oboznov, A. Yu. Rusanov, A. V. Veretennikov, A. A. Golubov, J. Aarts *Phys. Rev. Lett.*, 86, 2427 (2001).
- [72] A. V. Veretennikov, V. V. Ryazanov, V. A. Oboznov, A. Yu. Rusanov, V. A. Larkin, J. Aarts, *Physica B* 284, 495 (2000).
- [73] P. W. Anderson, *J. Phys. Chem. Solids* 11, 26 (1959).
- [74] P. G. de Gennes, G. Sarma, *J. Appl. Phys* 34, 1380 (1963).
- [75] R. Hilsch, W. Buckel, G. v. Minnegerode, K. Schwidtal, N. Barth, W. Opitz, A. Schertel, *Z. Phys.* 158, 563 (1960).
- [76] S. Skalski, O. Betbeder-Matibet, P. R. Weiss, *Phys. Rev.* 136, 1500 (1964).
- [77] Proceedings Séminaire D. Dautreppe 1977.
- [78] A. Yazdani, B. A. Jones, C. P. Lutz, M. F. Crommie, D. M. Eigler, *Science* 275, 1767 (1997).
- [79] A. Yazdani, C. M. Howald, C. P. Lutz, A. Kapitulnik, D. M. Eigler, *Phys. Rev. Lett.* 83, 176 (1999).
- [80] S. Elrod, A. L. de Lozanne, C. F. Quate, *Appl. Phys. Lett.* 45, 1240 (1984).
- [81] A. L. de Lozanne, S. A. Elrod, C. F. Quate, *Phys. Rev. Lett.* 54, 2433 (1985).

- [82] J. R. Kirtley, S. I. Rayder, R. M. Feestrtra, A. P. Fein, *Appl. Phys. Lett.* 50, 1607 (1987).
- [83] H. G. Le Duc, W. J. Kaiser, J. A. Stern *Appl. Phys. Lett.* 50, 1921 (1987).
- [84] H. F. Hess, R. B. Robinson, R. C. Dynes, J. M. Valles, J. V. Waszczak, *Phys. Rev. Lett.* 62, 214 (1989).
- [85] J. R. Kirtley, *Int. J. Mod. Phys. B* 4, 201 (1990).
- [86] R. H. Fowler, L. Nordheim, *Proc. Roy. Soc. London, Ser. A*, 119, 173 (1928).
- [87] J. Frenkel, *Phys. Rev.*, 36, 1604 (1930).
- [88] R. Meservey, B. B. Schwartz, *Superconductivity*, R. D. Parks ed., Dekker, New York (1969).
- [89] J. G. Rodrigo, H. Suderow, S. Vieira, *cond-mat-0405365* (2004).
- [90] H. C. Manoharan, C. P. Lutz, D. W. Eigler, *Nature*, 403, 512 (2000).
- [91] W. Sacks, D. Roditchev, J. Klein, *Phys. Rev. B* 57, 13118 (1998).
- [92] S. H. Pan, E. W. Hudson, J. C. Davis, *Rev. Sci. Instrum.* 70, 1459 (1999).
- [93] M. Kugler, Ch. Renner, V. Mikheev, G. Batey, O. Fisher, *Rev. Sci. Instrum.* 71, 1475 (2000).
- [94] S. Guéron, *Thèse de l'université Paris IX* (1997).
- [95] H. Grabert, M. H. Devoret, *NATO ASI Series B* 294, Plenum Press, New York (1992).
- [96] P. J. M. van Bentum, L. E. C. van de Leemput, L. W. M. Schreuers, P. A. A. Teunissen, H. van Kempen, *Phys. Rev. B* 36, 843 (1987).
- [97] R. Wilkins, M. Amman, R. E. Soltis, E. Ben-Jacob, R. C. Jaklevic, *Phys. Rev. B* 41, 8904 (1990).
- [98] Cryostat sionludi développé par A. Benoît et M. Caussignac et commercialisé sous licence par Air Liquide.
- [99] N. Moussy, H. Courtois, B. Pannetier, *Rev. Sci. Instrum.* 72, 128 (2001).
- [100] N. Moussy, *Thèse de l'université J. Fourier - Grenoble I* (2000).
- [101] C. Renner, P. Niedermann, A. D. Kent, O. Fischer, *Rev. Sci. Instrum.* 61, 965 (1990).
- [102] J. Lindhal, T. Takanen, L. Montelius, *J. Vac. Sci. Technol. B* 16, 3077 (1998).
- [103] O. Naaman, *Thèse de l'université de Californie, San Diégo* (2003).

- [104] S. H. Pan, communication privée.
- [105] S. H. Pan, E. W. Hudson, J. C. Davis, *App. Phys. Lett.*, 73, 2992 (1998).
- [106] O. Naaman, W. Teizer, R. C. Dynes, *Rev. Sci. Instrum.* 72, 1688 (2001).
- [107] M. Hansen, *Constitution of binary alloys, 2nd Edition*, McGraw Hill, p. 222 (1958).
- [108] M. Hansen, *Constitution of binary alloys, 2nd Edition*, McGraw Hill, p. 40 (1958).
- [109] *Catalogue GoodFellow* (2004).
- [110] G. Petzow, *Metallographic Etching*, ASM (American Society for Metals) p. 55 (1978).
- [111] *Practical Metallography*, vol. 4, No 8 p. 411 (1967).
- [112] G. Petzow, *Metallographic Etching*, ASM (American Society for Metals) pp. 54, 56 (1978).
- [113] D. Vion, P. F. Orfila, P. Joyez, D. Estève, M. H. Devoret, *J. Appl. Phys.* 77, 2519 (1995).
- [114] H. Courtois, O. Buisson, J. Chaussy, B. Pannetier, *Rev. Sci. Instrum.* 66, 3465 (1996).
- [115] A. B. Zorin, *Rev. Sci. Instrum.* 66, 4296 (1995).
- [116] H. W. Weber, E. Seidl, C. Laa, E. Schachinger, M. Prohammer, A. Junod, D. Eckert, *Phys. Rev. B* 44, 7585 (1991).
- [117] M. Nahum, T. M. Eiles, J. M. Martinis, *Appl. Phys. Lett.* 65, 3123 (1994).
- [118] J. P. Pekola, T. T. Heikkilä, A. M. Savin, J. T. Flyktman, F. Giazotto, F. W. J. Hekking, *Phys. Rev. Lett.* 92, 56804 (2004).
- [119] A. Anthore, H. Pothier, D. Estève, *Phys. Rev. Lett.* 90, 127001 (2003).
- [120] K. Fucks, *Proc. Cambridge. Philos. Soc.* 11, 1120 (1938).
- [121] A. D. Truscott, R. C. Dynes, L. F. Schneemeyer, *Phys. Rev. Lett.* 83, 1014 (1999).
- [122] P. M. Ostrovsky, M. A. Skvortsov, M. V. Feigelman, *Phys. Rev. Lett.* 87, 27002 (2001).
- [123] A. Buzdin, M. Fauré, communication privée.
- [124] E. Koshina, V. Krivoruchko, *Phys. Rev. B* 63, 224515 (2001).
- [125] A. I. Buzdin, *JETP Lett* 78, 583 (2003).

- [126] G. Fuchs, P. Mélinon, F. Santos Aires, M. Treilleux, B. Cabaud, A. Hoareau, *Phys. Rev. B* 44, 3926 (1991).
- [127] J. L. Rousset, A. M. Cadrot, F. J. Cadette Santos Aires, A. Renouprez, P. Mélinon, A. Pérez, M. Pellarin, J. L. Vialle, M. Broyer, *J. Chem. Phys.* 102, 9574 (1995).
- [128] M. Jamet, *Thèse de l'Université Claude Bernard - Lyon I* (2000).
- [129] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3745 (1992).
- [130] J. Q. Xiao, J. Samuel-Jiang, C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett* 68, 3749 (1992).
- [131] P. Mélinon, V. Paillard, V. Dupuis, A. Pérez, P. Jensen, A. Hoareau, M. Broyer, J. L. Vialle, M. Pellarin, B. Baguenard, J. Lerme, *Int. J. Mod. Phys. B* 9, 339 (1995).
- [132] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez, *Phys. Rev. Lett.* 86, 4676 (2001).
- [133] L. Favre, S. Stanescu, V. Dupuis, E. Bernstein, T. Epicier, P. Mélinon, A. Pérez, *Appl. Surf. Sci.* 226, 265 (2004).
- [134] L. Favre, *Thèse de l'université Claude Bernard - Lyon I* (2004).
- [135] M. Saint Jean, S. Hudlet, C. Guthmann, J. Berger, *J. Appl. Phys.* 86, 5245 (1999).
- [136] O. Wolter, T. Blayer, J. Geschner, *J. Vac. Sci. Technol. B* 9, 1353 (1991).
- [137] C. Schönenberger, S. F. Alvarado, *Rev. Sci. Instrum.* 60, 3131 (1989).
- [138] G. M. McClelland, R. Erlandsson, S. Chiang, *Rev. Prog. Quant. Nondestruc. Eval.* 6, 1307 (1987).
- [139] Y. Martin, C. C. Williams, H. K. Wickramasinghe, *J. Appl. Phys.* 61, 4723 (1987).
- [140] T. R. Albrecht, P. Grütter, D. Horne, D. Rugar, *J. Appl. Phys.* 69, 668 (1991).
- [141] R. Grober, J. Acimovic, J. Schuck, D. Hessman, P. J. Kindelmann, J. Mespanha, A. S. Morse, K. Karrai, I. Tiemann, S. Manus, *Rev. Sci. Instrum.* 71, 2776 (2000).
- [142] B. Stiefel, *Thèse de l'université de Bâle* (1998).
- [143] P. Günther, U. Ch. Fischer, K. Dransfeld, *Appl. Phys. B* 48, 89 (1989).
- [144] K. Karrai, R. Grobert, *Appl. Phys. Lett.* 66, 1842 (1995).
- [145] A. G. Ruiter, J. A. Veerman, K. O. van der Werf, N. F. van Hulet, *Appl. Phys. Lett.* 71, 28 (1997).

- [146] W. A. Atia, C. C. Davis, *Appl. Phys. Lett.* 70, 405 (1997).
- [147] K. Karrai, I. Tiemann, *Phys. Rev. B* 62, 13174 (2000).
- [148] H. Edwards, L. Taylor, W. Duncan, J. Melmed, *J. Appl. Phys.* 82, 980 (1997).
- [149] M. Todorovic, S. Schultz, *J. Appl. Phys.* 83, 6229 (1998).
- [150] C. Veauvy, K. Hasselbach, D. Mailly, *Rev. Sci. Instrum.* 73, 3825 (2002).
- [151] C. Veauvy, *Thèse de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I* (2002).
- [152] G. W. Taylor, J. J. Ganepain, T. R. Meeker, T. Nakamura, L. A. Shuvalov, *Piezoelectricity - ferroelectricity and related phenomena* Vol. 4, Gordon and Breach Science Publishers.
- [153] K. Karrai, R. D. Grober, *Ultramicroscopy* 61, 197 (1995).
- [154] J. Rychen, T. Ihn, P. Studerus, A. Herrmann, K. Ensslin, H. J. Hug, P. J. A. van Schendel, H. J. Günterodt, *Rev. Sci. Instrum.* 71, (2000).
- [155] J. Rychen, *Thèse de l'ETH Zürich* (2000).
- [156] J. Dreiser, *Rapport de stage de maîtrise - Université Joseph Fourier - Grenoble I* (2002).

Résumé

Nous décrivons des jonctions hybrides constituées d'un métal supraconducteur et d'un métal normal (jonction N-S) ou d'un métal ferromagnétique (jonction F-S). Nous mesurons des densités locales d'états avec un microscope à effet tunnel à très basse température. La résolution de cet instrument est meilleure que $18 \mu\text{eV}$ (température électronique effective de 106 mK). Cette résolution est l'une des meilleures obtenues par cette technique. Les mesures sont réalisées avec des pointes normales ou supraconductrices dont la réalisation est décrite. Concernant les jonctions N-S, nous avons étudié les effets de proximité dans une couche d'or au contact d'une couche de niobium lorsque l'épaisseur de cette première varie. Les résultats sont comparés à ceux prédits par l'équation d'Usadel. Nous avons étudié aussi différents types de jonctions F-S : l'une d'elles consiste en des agrégats de cobalt noyés dans une matrice de niobium. Les densités d'états mesurées sur le niobium montrent des structures encore non expliquées. Nous présentons également des expériences montrant l'influence du retournement des spins sur les effets de proximité inverses dans des couches de cuivre-nickel au contact d'une couche de niobium. Celui-ci peut être décrit par l'introduction d'un temps caractéristique τ_{sf} dans les équations d'Usadel. Enfin, nous présentons les premiers résultats sur un nouveau type de microscope combinant force atomique et effet tunnel.

Title : STM NANOSPECTROSCOPIES ON HYBRID SUPERCONDUCTING JUNCTIONS
AT VERY LOW TEMPERATURE

Abstract

We describe proximity effects in hybrid junctions made of a superconductor and a normal metal (N-S junction) or a ferromagnetic metal (F-S junction). We have measured the local density of states of these structures thanks to a very low temperature scanning tunnelling microscope (STM). Its energetic resolution is better than $18 \mu\text{eV}$ (effective electronic temperature of 106 mK). This is one of the best resolutions obtained with this kind of apparatus. Measurements were carried out with a normal or a superconducting tip, whose fabrication is described here. Concerning N-S junctions, we have studied proximity effects in a gold layer in contact to a niobium layer when the gold thickness changes. We compare the results with the one predicted by the Usadel equations. We have also studied F-S junctions. In some samples we have embedded cobalt nanoclusters in a niobium matrix. The local density of states exhibits unusual features. They are presently not explained. We also demonstrate the influence of spin-flip phenomena in proximity effects in copper-nickel layers in contact with niobium. We have to include a characteristic time τ_{sf} in the Usadel equations. Finally, we exhibit first experimental results on a new kind of apparatus: an Atomic Force Microscope (AFM) combined to a STM.

Discipline : Physique de la matière condensée

Mots-clés : Supraconductivité, Magnétisme, Effets de proximité, Champ proche, Densité d'états électronique, STM, AFM, cryogénie.

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures,
laboratoire associé à l'Université Joseph Fourier
CRTBT-CNRS, 25 av. des Martyrs, BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9
<http://www-crtbt.grenoble.cnrs.fr>