



HAL
open science

Spectroscopie locale de nanostructures supraconductrices par microscopie combinée AFM-STM à très basse température.

Julien Senzier

► **To cite this version:**

Julien Senzier. Spectroscopie locale de nanostructures supraconductrices par microscopie combinée AFM-STM à très basse température.. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2007. Français. NNT: . tel-00166234

HAL Id: tel-00166234

<https://theses.hal.science/tel-00166234>

Submitted on 2 Aug 2007

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.

Thèse

présentée par

Julien Senzier

pour obtenir le titre de Docteur de l'Université Joseph Fourier - Grenoble I
en Physique

Soutenue publiquement le 04 mai 2007 à Grenoble

**Spectroscopie locale de nanostructures
supraconductrices par microscopie
combinée AFM-STM
à très basse température**

Composition du jury : P. Dumas, Rapporteur
Y. de Wilde, Rapporteur
S. Huant, Président
B. Grévin,
Z.Z. Wang,
H. Courtois, Directeur de thèse

Thèse préparée à l'Institut Néel / CNRS - Grenoble

<http://www.neel.cnrs.fr>

Remerciements

Je remercie sincèrement Philippe Dumas et Yannick de Wilde d'avoir accepté d'être mes rapporteurs et d'avoir lu attentivement ce manuscrit. Merci aussi à Serge Huant d'avoir été président de jury ainsi qu'à Benjamin Grévin et à Zhao-Zhong Wang d'avoir participé à mon jury de thèse.

Quid d'une thèse sans directeur? Je tiens évidemment à remercier Hervé Courtois, directeur de thèse consciencieux, efficace et sympathique qui m'a permis de travailler à mon rythme. Malgré ses obligations de chef et d'enseignant, il est toujours resté actif sur l'expérience et m'a soutenu tout au long de ce travail jusqu'au dernier mot de ce manuscrit. Au sein de l'équipe de microscopie locale, d'autres personnes comme Bernard Pannetier, Laurent Crétinon, Pengshun Luo ou encore Sukumar Rajauria ont apporté leurs contributions à mon travail et je leur en suis grandement reconnaissant. Klaus, Vincent et bien d'autres chercheurs m'ont consacré de leur temps précieux et pour cela je leur suis également reconnaissant.

Fine est l'équipe de Nanofab : Thierry, Bruno, Thierry, Christophe... sans eux point d'échantillon viable. Leurs compétences et leur bonne humeur ont rendu ces heures en salle blanche plus efficace et plus agréable, on s'est quand même bien marré!

De façon plus générale, le feu CRTBT, nouvellement Institut Néel est rempli de bonnes âmes qui permettent l'éveil des thésards. Le travail de tous les services du laboratoire ont largement pesé dans l'avancement de mes projets. Je leur dis un grand merci et plus particulièrement à Guillaume pour l'électronique et à Anne pour la mécanique.

Bien sûr je pense à toutes les personnes qui de près ou de loin m'ont aidé pendant ces trois années de travail passionnant. Alors bravo et merci à vous tous.

Enfin un clin d'oeil à ceux que j'ai rencontré au cours de ces années et qui sont devenus des amis et pour certains plus que cela : Gamin, Cécile, Guigui, Raph, Fab, Gilles, Thomas, Julien ...

Table des matières

Remerciements	3
Introduction	9
1 Introduction bibliographique	13
1.1 Introduction théorique à la supraconductivité	13
1.1.1 Approche phénoménologique	13
1.1.2 Théorie BCS	14
1.1.3 Densité d'états	15
1.1.4 Longueur de cohérence	17
1.2 Réflexion d'Andreev et effet de proximité	18
1.2.1 Effet de proximité inverse	19
1.3 Equations d'Usadel	20
1.3.1 Conditions de raccordement à l'interface N-S	21
1.3.2 Densités d'états à partir de l'équation d'Usadel	21
1.4 Centres de glissement de phase	24
1.5 Expériences récentes	25
2 Microscopies à sonde locale	29
2.1 Introduction	29
2.2 Microscopie à effet tunnel	29
2.2.1 Présentation	29
2.2.2 Effet tunnel	30
2.2.3 Courant tunnel et densité d'états locale (LDOS)	31
2.3 Microscopie à force atomique	33
2.3.1 Les forces mises en jeu en microscopie de force	33
2.3.2 La sonde	35
2.3.3 Mode statique et dynamique	36
2.3.4 Limites fondamentales en mode dynamique	39
2.3.5 Mesure en mode dynamique	40
2.3.6 Domaine de travail	42
2.4 Le diapason	44
2.4.1 Diapason et microscopie	44

2.4.2	Description et propriétés de la sonde	47
2.4.3	Avantages et inconvénients	50
2.5	Conclusion	51
3	Microscope AFM-STM à très basse température	53
3.1	Cryogénie : le Sionludi	53
3.2	Description du microscope	56
3.2.1	Amortissement du bruit mécanique	57
3.2.2	Les déplacements	57
3.2.3	Excitation du diapason	58
3.3	La sonde	59
3.3.1	Collage de la pointe	60
3.3.2	Fixation de la sonde sur le microscope	61
3.3.3	Excitation et chemin mécanique	61
3.3.4	Performances du montage	62
3.4	Electronique de mesure	64
3.4.1	Aspects généraux	64
3.4.2	Electronique à verrouillage de phase (Phase-Locked Loop)	65
4	Nanofabrication	67
4.1	Fabrication des pointes	67
4.1.1	Gravure des pointes Pt-Ir	69
4.1.2	Gravure des pointes W	69
4.1.3	Qualité des pointes de W	71
4.1.4	Choix de la pointe	72
4.2	Fabrication des échantillons	72
4.2.1	Substrat et couches minces	73
4.2.2	Fabrication de lignes de niobium (Nb)	76
4.2.3	Procédé de fabrication	77
4.2.4	Réalisation et évolutions du procédé	78
5	Performances de la microscopie de force	83
5.1	Introduction	83
5.2	Courbe d'approche-retrait $\Delta f(z)$	83
5.2.1	Méthodes de mesure	83
5.2.2	Mesures à température ambiante	84
5.2.3	Mesures à très basse température	85
5.2.4	Courbe d'approche-retrait, force et potentiel	87
5.3	Imagerie AFM	88
5.3.1	Résolution spatiale	88
5.3.2	Résolution verticale	91
5.4	Application à une ligne de niobium	92
5.5	Conclusion	95

6	Spectroscopie locale d'une nanostructure supraconductrice	97
6.1	Spectroscopie tunnel avec un diapason	97
6.2	Spectroscopie tunnel sur une nanostructure	99
6.2.1	Caractérisation électrique	99
6.2.2	Mesures	100
6.3	Spectroscopie avec une jonction tunnel stable	102
6.3.1	Mesures	103
6.3.2	Interprétation	104
6.3.3	Rôle de l'épaisseur	105
6.4	Système hors équilibre	106
6.4.1	Mesures	107
6.4.2	Rôle des contacts	108
6.4.3	Rôle de l'échantillon	110
6.5	Conclusion	113
	Conclusion	115
	A Circuit électronique de l'excitation du diapason au niveau des filtres	119
	B Procédé de fabrication d'un échantillon type	121
	C Publication	123
	Bibliographie	131

Introduction

Aujourd'hui, la microélectronique produit industriellement des transistors dont la taille de grille évolue autour de 45 nm . Les technologies de fabrication qui sont liées à cette miniaturisation offre la possibilité d'étudier des systèmes physiques de tailles toujours plus petites. Les nouvelles propriétés qui découlent du confinement de la matière forme la clé de voûte pour la mise au point d'applications basées sur des objets nanométriques. Le développement des nanotechnologies et des nanosciences appelle à l'utilisation d'instruments adaptés à l'échelle du nanomètre. D'abord dédiées à la physique des surfaces, les microscopies en champ proche sont devenues incontournables dans l'étude et le développement des objets submicrométriques.

Depuis l'invention du microscope à effet tunnel (STM) et du microscope à force atomique (AFM) au début des années 80 [1], de nombreuses techniques de microscopie en champ proche à sonde locale sont apparues. Elles permettent de sonder les interactions entre des nano-objets et les électrons, les forces, la lumière... Ces techniques, largement utilisées dans l'industrie, continuent d'évoluer : on observe le développement d'instruments couplant une sonde locale et une fonctionnalité originale [2, 3] ou bien encore plusieurs techniques de microscopie [4]. Elles peuvent également être intégrées, avec une grande flexibilité, dans différents environnements grâce à l'utilisation d'un diapason en quartz. On retrouve ces diapasons sous UHV, à très basse température, sous un rayonnement synchrotron, dans un milieu liquide [5].

La miniaturisation constante nous amène à développer des objets dont les tailles sont comparables aux longueurs de cohérence de phase des électrons. La description de ces systèmes, par leur taille, est à la frontière de la physique classique et de la mécanique quantique. C'est le champ de la physique mésoscopique, qui étudie les effets de cohérence quantique dans des systèmes à grand nombre de degrés de liberté. Un autre type de cohérence apparaît dans les circuits supraconducteurs, une cohérence quantique macroscopique qui peut se développer sur plusieurs dizaines de micromètres.

La supraconductivité, qui apparaît en dessous d'une température critique T_c , est un état de la matière qui a une résistivité nulle. Un circuit supraconducteur peut alors être parcouru par un courant à tension nulle : un supercourant. L'application d'un courant dans le circuit peut cependant affaiblir la supraconductivité.

Les systèmes hybrides permettent de coupler la cohérence de phase supraconductrice et la cohérence de phase électronique dans des circuits mésoscopiques. Dans ces circuits, la

supraconductivité et le supercourant sont influencés par la présence de défauts structuraux. L'étude de ses propriétés doit être accompagnée de la mise au point d'échantillons sur lesquels nous pouvons créer de manière contrôlée des défauts de taille atomique. Nous voulons étudier les propriétés électroniques locales de l'ensemble de ces systèmes.

Le STM donne accès à ces informations : densité locale d'états électroniques (LDOS), fonction de distribution, potentiométrie... [6]. Mais le STM, qui ne fonctionne que sur des surfaces complètement conductrices n'est pas adapté à l'étude des circuits qui de fait sont fabriqués sur des substrats isolants. L'AFM est lui capable d'imager indifféremment des surfaces conductrices et isolantes. La solution réside alors dans un microscope combinant les modes STM et AFM, . Le principe des mesures est de repérer le nano-circuit sur son substrat par microscopie de force avant de se placer au dessus pour faire des mesures STM, comme résumé par la Fig. 1.

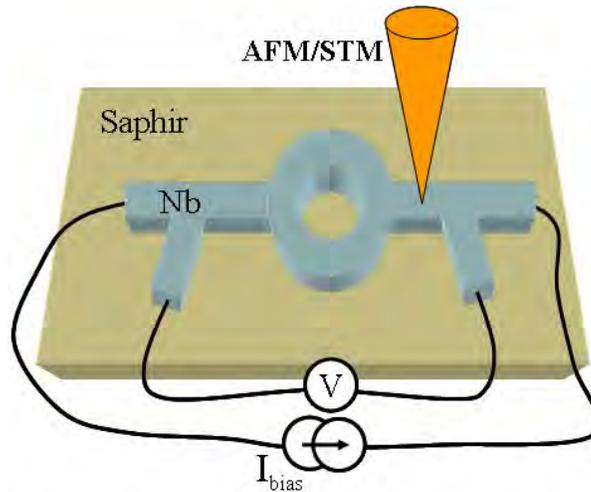


FIG. 1: Principe du microscope AFM/STM.

Nous avons développé un tel microscope travaillant à une température $T = 60\text{ mK}$, capable de résoudre une marche atomique en mode AFM et autorisant en mode STM des spectroscopies stables avec une jonction tunnel de consigne $R_T < 10\text{ M}\Omega$. L'environnement cryogénique est la clé pour obtenir la meilleure résolution en énergie en spectroscopie tunnel et ainsi accéder aux propriétés électroniques fondamentales des nanostructures, liées à la mécanique quantique.

J'ai également, au cours de ce travail, mis au point un procédé de nanofabrication pour fabriquer des méandres de fils largement submicronique de niobium épitaxié. Notre but est d'étudier la LDOS de ces fils supraconducteurs lorsqu'ils sont polarisés en courant.

Des mesures de densité d'états ont déjà été réalisées par jonctions tunnels fixes sur ce type de système [7]. Cette technique fournit une information moyennée sur l'ensemble du circuit. Notre approche utilise une sonde locale qui peut se déplacer sur l'ensemble d'un circuit et fournir une information sur le rôle des bords, des défauts topographiques, de la proximité d'un contact de taille macroscopique, ou encore de caractériser l'évolution de la

densité des paires de Cooper au voisinage d'une marche atomique.

Ce manuscrit comporte trois parties, composées chacune de deux chapitres, conceptuellement différentes. La première est une introduction théorique à la supraconductivité et aux principes de la microscopie en champ proche, notamment pour le STM et l'AFM. Une seconde partie, plus technologique, décrit le développement de notre microscope ainsi que la fabrication de nanostructures supraconductrices en salle blanche. Enfin, la dernière partie présente les performances du microscope ainsi que les mesures de LDOS et leur interprétation.

Chapitre 1

Introduction bibliographique

Notre microscope qui combine un mode AFM et un mode STM à été mis au point pour l'étude locale de nanocircuits supraconducteurs. L'étude des effets du courant ou d'un défaut topographique sur la densité d'états d'un fil supraconducteur est l'une des motivations qui nous a amenés à développer un tel microscope. Des expériences de transport ont déjà apporté des éléments de réponse.

Nous allons revenir ici aux propriétés de base de la supraconductivité. Dans le cas qui nous intéresse, nous définirons les longueurs pertinentes pour la description des métaux diffusifs. Nous introduirons également quelques mécanismes qui peuvent rentrer en jeu dans les échantillons que nous avons mesurés. Enfin nous terminerons ce chapitre par la description de quelques expériences permettant de replacer ce travail dans le contexte scientifique actuel.

1.1 Introduction théorique à la supraconductivité

1.1.1 Approche phénoménologique

La supraconductivité a été découverte par Omnes [8] en 1911 lorsqu'il a mesuré une résistance nulle dans du mercure pour une température inférieure à $T_c \approx 4,2 K$. Il est alors possible d'avoir un supercourant J_s , c'est à dire un courant à tension nulle. Par la suite, Meissner et Ochsenfeld [9] ont montré qu'un supraconducteur expulsait les lignes de champ magnétique lorsqu'il était refroidi dans un champ magnétique faible. Cet effet, dit effet Meissner, correspond à un diamagnétisme parfait. Mais au-dessus d'une valeur de champ critique H_c , la supraconductivité est détruite et le matériau transite dans son état normal. Ce champ est relié à la différence d'énergie libre de l'état normal et de l'état supraconducteur en champ nul :

$$f_n(T) - f_s(T) = \frac{\mu_0 H_c^2}{2} \quad (1.1)$$

Dans l'effet Meissner, le champ magnétique pénètre en fait le matériau sur une fine épaisseur λ_L , appelée *longueur de pénétration de London*, et à l'intérieur de laquelle se dé-

veloppent des courants permanents qui écrantent le champ extérieur. La supraconductivité a d'abord été décrite à l'échelle macroscopique par des modèles phénoménologiques. Les frères London [10] ont montré que λ_L est inversement proportionnelle à la densité d'états électroniques n_s :

$$\lambda_L^2 = \frac{m_*}{\mu_0 e_*^2 n_s} \quad (1.2)$$

où m_* et e_* sont la masse et la charge effective d'une paire de Cooper. Dans le cas d'un fil supraconducteur (de type I), il existe un courant critique I_c au delà duquel le fil transite dans son état normal. Le courant critique est atteint lorsque l'énergie cinétique du condensat supraconducteur est de l'ordre de l'énergie magnétique au champ critique :

$$\frac{1}{2} n_s m_* v_s^2 = \frac{1}{2} \mu_0 \lambda_L^2 J_c^2 = \frac{1}{2} \mu_0 H_c^2 \quad (1.3)$$

Nous en déduisons la relation qui donne la densité de courant critique :

$$J_c = \frac{H_c}{\lambda_L} \quad (1.4)$$

La théorie de London ne prend pas en compte la diminution du paramètre d'ordre $|\Psi|$ due à l'apparition de quasiparticule. $|\Psi|$ est directement lié à la densité d'électrons supraconducteurs.

L'approche de Ginsburg-Landau (GL), présentée dans l'ouvrage *Introduction to Superconductivity* de Tinkham [11], permet de décrire le cas de la supraconductivité inhomogène. Cette théorie est basée sur l'intuition d'utiliser une pseudo fonction d'onde $\Psi(\vec{r})$ comme paramètre d'ordre complexe avec $|\Psi(r)|^2 = n_s$. Dans le cas d'un fil parcouru par un courant, GL montrent que par un traitement non linéaire, le courant critique est réduit d'un facteur $\sim 1,84$ par rapport au courant critique calculé dans la théorie de London, ce facteur prenant en compte la diminution de $|\Psi(r)|^2$ quand J_s augmente. De façon pratique, la densité de courant critique est difficile à calculer mais pour les métaux avec lesquels nous travaillons, elle a un ordre de grandeur de $10^9 A.m^{-2}$.

1.1.2 Théorie BCS

Il faut attendre les années 50, avec la théorie Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) [12], pour avoir une description complète de la supraconductivité au niveau microscopique. Par l'intermédiaire des interactions électron-phonon, les électrons acquièrent une cohérence macroscopique caractérisée par une phase supraconductrice.

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 l'état $(k; -k)$ était occupé 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 électroniques d'un

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

$$|\Psi_{BCS}\rangle = \prod (|u(k)| + |v(k)| e^{i\phi} a_{-k,\uparrow}^+ a_{k,\downarrow}^+) |0\rangle \quad (1.5)$$

Dans cette expression, $|0\rangle$ est la fonction d'onde du vide, l'opérateur $a_{k,\uparrow}^+$ crée un électron dans l'état k avec un spin \uparrow . 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 minimisant l'énergie libre du système, il apparaît une énergie Δ définie par :

$$\Delta = V \sum u_k v_k (1 - 2f_k) \quad (1.6)$$

avec V le potentiel d'interaction attractive entre les électrons.

L'énergie :

$$E_k = \sqrt{\epsilon_k^2 + \Delta^2} \quad (1.7)$$

apparaît comme la nouvelle valeur d'énergie de l'excitation de valeur minimale Δ . Ce minimum donnant la valeur BCS du gap supraconducteur est reliée à la température critique T_c :

$$2\Delta(0) = 3,52.k_B T_c \quad (1.8)$$

1.1.3 Densité d'états

La densité d'états $n(E)$, E ayant pour référence le niveau de Fermi, des excitations d'un métal supraconducteur, est donnée par la relation :

$$n_s(E) = n_n(E_k) \frac{dE_k}{dE} \quad (1.9)$$

A partir de l'Equ 1.7, en supposant que $n_n(\epsilon)$ est constant et vaut $n_n(0)$, cette densité en théorie BCS s'écrit :

$$\begin{cases} n_s(E) = n_n(0) \frac{|E|}{\sqrt{E^2 - \Delta^2}} & |E| > \Delta \\ n_s(E) = 0 & |E| < \Delta \end{cases} \quad (1.10)$$

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 [13]. Afin de tenir compte de ce taux de

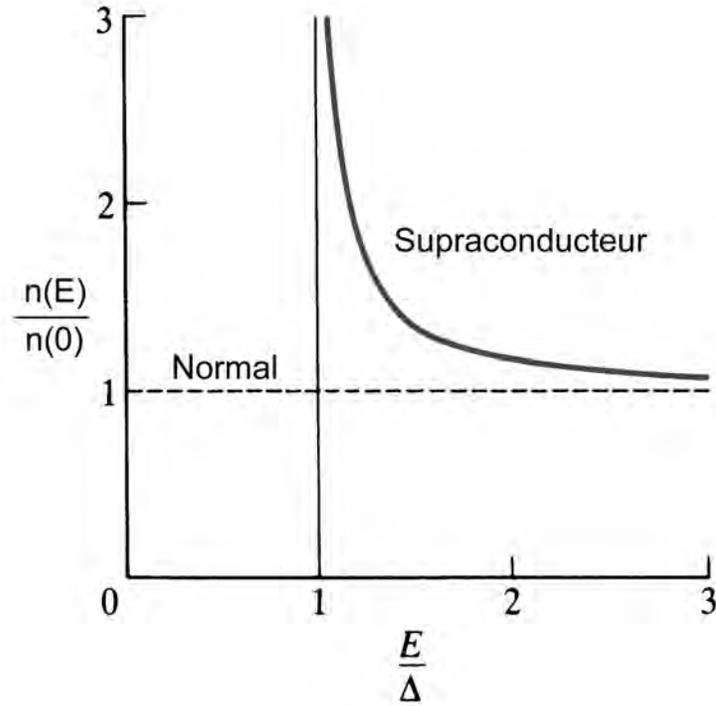


FIG. 1.1: Densité d'états électroniques normalisée d'un métal supraconducteur. En pointillé est tracée la densité d'états d'un métal normal.

recombinaison et de manière totalement phénoménologique, Dynes et coll. [14] introduisent un paramètre $\Gamma = \hbar/\tau_r$ désigné par la suite comme *paramètre de Dynes*. Ce paramètre permet d'interpréter un arrondi non thermique des densités d'états. L'expression de la densité d'états devient alors :

$$n_s(E, \Gamma) = n_n(0) \operatorname{Re} \left(\frac{E - i\Gamma}{\sqrt{(E - i\Gamma)^2 - \Delta^2}} \right) \quad (1.11)$$

La valeur typique de Γ est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-1} meV. La Fig. 1.2 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 $\Gamma = 10^{-2}\Delta$, des états apparaissent dès $0,8\Delta$. 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 $1\mu m$ en régime diffusif pour du niobium.

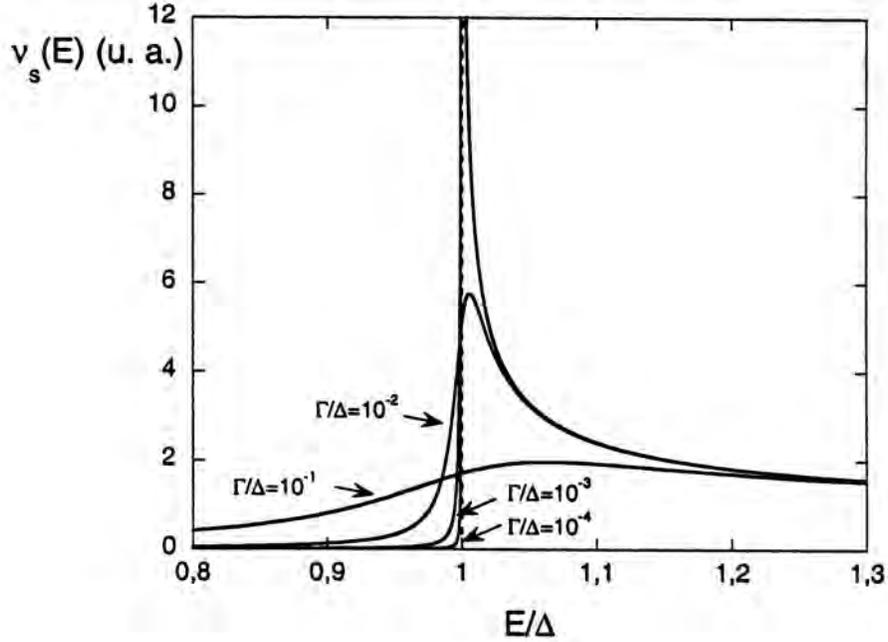


FIG. 1.2: Densités d'états calculées à 0K avec l'Eq. 1.11. $\frac{\Gamma}{\Delta}$ varie de 10^{-4} à 10^{-1} . La courbe à Γ nul, correspondant au cas BCS de l'Eq. 1.10 est parfaitement confondue avec la courbe à $\frac{\Gamma}{\Delta} = 10^{-4}$, sauf pour $E = \Delta$ où la densité d'états BCS diverge.

1.1.4 Longueur de cohérence

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

$$\xi_0 = \frac{\hbar v_F}{\pi \Delta} \quad (1.12)$$

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 l'aluminium ou le niobium, ce qui est grand devant la distance entre électrons. La longueur ξ_0 est souvent interprétée comme la "taille" 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 est alors modifiée. La grandeur pertinente à prendre en compte est 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 :

$$\xi_s = \sqrt{\frac{\hbar D}{2\Delta}} \quad (1.13)$$

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

$$D = \frac{1}{3}v_F l_p \quad (1.14)$$

où l_p est le libre parcours moyen. Dans des couches minces de niobium déposé sous ultravide, le libre parcours moyen vaut une dizaine de nanomètres.

1.2 Réflexion d'Andreev et effet de proximité

Dans un métal, en raison notamment des interactions électron-électron, les excitations du gaz électronique ne peuvent être représentées par de simples électrons dans les bandes d'énergie disponibles au-dessus de E_F . Ces excitations sont définies par Landau comme des quasiparticules habillées d'interactions et décrites par une superposition d'états constitués d'électrons et de trous [15].

À l'interface entre un métal normal et un supraconducteur (N-S), le transfert d'une quasiparticule d'énergie E inférieure à Δ du métal normal vers le supraconducteur est interdit par 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 [16] qui a ainsi une probabilité d'occurrence en t^2 [17]. La réflexion d'Andreev est la réflexion d'un électron en un trou dans le métal normal. Dans le cas d'une transparence totale à l'interface ($t=1$), la réflexion d'Andreev domine tous les autres phénomènes [18], en particulier la réflexion spéculaire à l'interface. En conséquence, il y a transfert d'une paire de Cooper dans le métal supraconducteur. 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.

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

$$\Delta\phi = \Phi + \arccos\left(\frac{E}{\Delta}\right) \quad (1.15)$$

où Φ est la phase macroscopique du supraconducteur.

Le trou se déphase progressivement (par rapport à la phase qu'avait l'électron) lorsqu'il remonte la trajectoire. Le déphasage entre le trou et l'électron initial dépasse 2π pour des trajectoires de longueur développée supérieure à $\hbar v_F/E$. 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 diffusif par :

$$L_E = \sqrt{\frac{\hbar D}{E}} \quad (1.16)$$

L_E est la longueur caractéristique de l'extension des effets de proximité à une énergie E . Ainsi plus les électrons ont une faible énergie, plus la paire réfléchie diffuse loin dans le métal normal. La cohérence de la paire est limitée en moyenne à la longueur d'excitation thermique L_T :

$$L_T = \sqrt{\frac{\hbar D}{2\pi k_B T}} \quad (1.17)$$

A partir de l'Eq. 1.16, nous remarquons qu'à une distance L de l'interface N-S, toutes les paires ayant une énergie supérieure à

$$\epsilon_c = \frac{\hbar D}{L^2} \quad (1.18)$$

auront perdu leur cohérence. Cette énergie est définie comme l'énergie de Thouless lorsque L est la taille du métal normal [19].

1.2.1 Effet de proximité inverse

Les effets de proximité vont également influencer le métal supraconducteur sur une longueur caractéristique ξ_S . Lorsque le 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 pour une couche supraconductrice trop fine. Dans la limite d'un métal épais, des expériences [20] montrent que la densité d'états supraconductrice n'est restaurée qu'au delà d'une distance de $3\xi_S$ à l'interface.

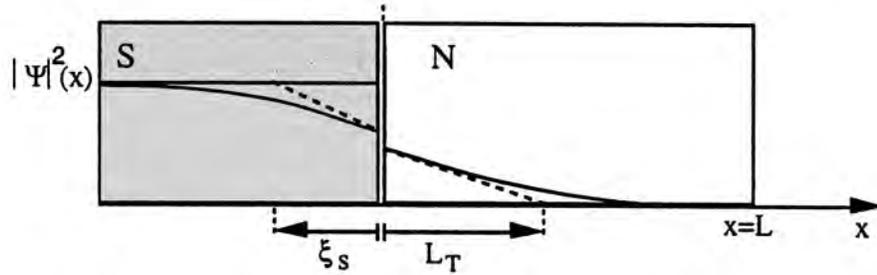


FIG. 1.3: Evolution de la densité de paires dans une jonction entre un métal normal et un supraconducteur.

1.3 Equations d'Usadel

La théorie BCS ne décrit pas les supraconducteurs dans la limite diffusive et hors équilibre. Une approche moderne et très puissante pour la description de structures hors équilibre en limite diffusive est la théorie dite *quasiclassique*. Elle repose sur le formalisme de Keldysh [21] des fonctions de Green hors équilibre [22, 23]. A partir des équations générales de transport dans les métaux, Usadel [24] a décrit l'évolution des paramètres supraconducteurs dans des systèmes diffusifs. Les équations d'Usadel ne sont pas solvables analytiquement dans leur formulation complète. Il est nécessaire de passer par une résolution numérique.

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 : ceci est l'approximation quasi-classique. Dans le cas d'un système supraconducteur, les paires de Cooper ont une taille caractéristique ξ_S . 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 équations cinétiques des quasi-particules dans un métal ont été dérivées par Eilenberger [25]. En limite diffusive, la dépendance angulaire des fonctions de Green peut être moyennée sur toutes les directions de l'espace [24]. L'évolution spatiale des quasi-particules s'exprime alors en fonction des différentes interactions avec l'environnement. Les processus de diffusion élastique sont compris dans la constante de diffusion D et les interactions inélastiques peuvent être exprimées par le temps τ_{in} moyen entre deux collisions. τ_{sf} désigne le temps moyen pendant lequel un électron ne subit aucun retournement de son spin. Le couplage é-ph $\Delta(r)$ peut évoluer dans l'espace et doit être déterminé de manière auto-consistante. Enfin, l'influence du champ magnétique s'exprime au travers du potentiel vecteur \mathbf{A} et le champ électrique qui doit être introduit conjointement à la description du système hors équilibre est donné par le gradient de la phase électronique. Les équations d'Usadel décrivant la dépendance spatiale de l'angle d'appariement $\theta(r, \epsilon)$ s'expriment :

$$\frac{\hbar D}{2} \delta_r^2 \theta + \left[iE - \frac{\hbar}{\tau_{in}} - \left(\frac{\hbar}{\tau_{sf}} + \frac{\hbar D}{2} \left(\delta_r \varphi + \frac{2e}{\hbar} A \right)^2 \right) \cos \theta \right] \sin \theta + \Delta(r) \cos \theta = 0 \quad (1.19)$$

$$\delta_r \left[\left(\delta_r \varphi + \frac{2e}{\hbar} A \right) \sin^2 \theta \right] = 0 \quad (1.20)$$

L'angle d'appariement θ donne la "force" de la supraconductivité à (r, E) . La première équation, non linéaire, décrit la diffusion de l'angle θ en fonction de l'énergie E . La seconde équation est équivalente à la conservation de la densité de courant ($\text{div } \vec{j} = 0$).

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'Eq. 1.19 devient :

$$\frac{\hbar D}{2} \frac{\partial^2 \theta}{\partial r^2} + \left(iE - \frac{\hbar}{\tau_{in}} \right) \theta = 0 \quad (1.21)$$

En supprimant le terme inélastique l'Eq. 1.21 devient une équation de diffusion des paires de Cooper au travers l'angle d'appariement θ et nous retrouvons la longueur de diffusion L_E (Eq. 1.16).

Suivant l'importance des interactions par rapport aux tailles caractéristiques du système observé, la brisure de phase imposée par les processus inélastiques et les processus de spin flip peuvent ou non être négligés. En connaissant les conditions aux limites, la résolution de ces équations permet d'avoir accès aux grandeurs physiques moyennes sans avoir à résoudre l'équation de Schrödinger.

1.3.1 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 [26] :

$$\rho_B \sigma_N \frac{\partial \theta}{\partial x}(0_+) = \sin(\theta(0_+) - \theta(0_-)) \quad (1.22)$$

$$\sigma_S \frac{\partial \theta}{\partial x}(0_-) = \sigma_N \frac{\partial \theta}{\partial x}(0_+) \quad (1.23)$$

où σ_S et σ_N sont les conductivités de chaque métal à l'état normal. Si $t = 1$, nous trouvons bien que $\theta_{0+} = \theta_{0-}$. La seconde équation peut être reliée à la conservation à chaque énergie du courant supraconducteur transporté de part et d'autre de l'interface.

Pour tenir compte des autres discontinuités à l'interface, en particulier la différence de libre parcours moyen dans chaque métal, nous introduisons le paramètre de désadaptation γ :

$$\gamma = \frac{\sigma_N}{\sigma_S} \sqrt{\frac{D_S}{D_N}} \propto \sqrt{\frac{l_{pN}}{l_{pS}}} \quad (1.24)$$

1.3.2 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 :

$$n(E, r) = n_o \cdot \text{Re}(\cos \theta) \quad (1.25)$$

où n_o 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 [27].

Limites des tailles infinies

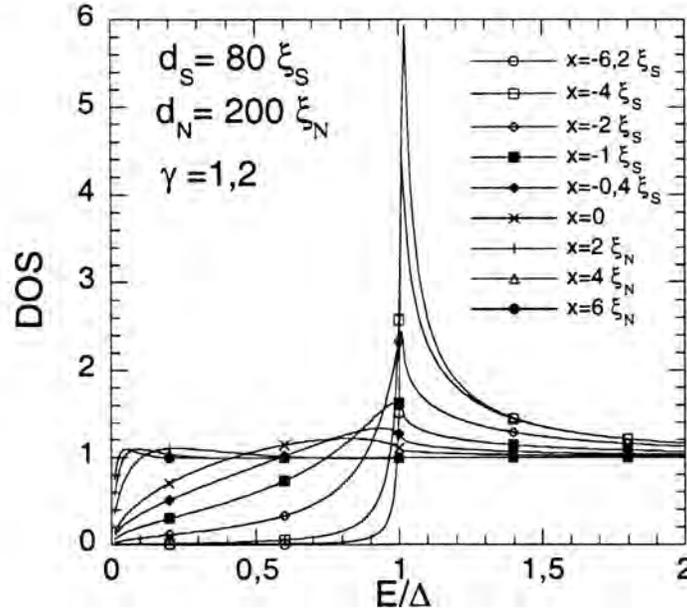


FIG. 1.4: Densités d'états de part et d'autre de l'interface N-S ($x=0$) dans le cas de deux métaux N et S infinis. Les paramètres sont indiqués dans le texte.

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. 1.4 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 $x < 0$ et en unités de ξ_N pour $x > 0$ avec :

$$\xi_N = \sqrt{\frac{\hbar D_N}{2\Delta}} \quad (1.26)$$

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_N et ξ_S 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. 1.4 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 inférieure à la valeur de Δ dans un supraconducteur massif. Belzig et coll. [27] montrent que lorsque $\gamma = 1$:

$$E_g = \frac{\hbar D_N}{(d_N + 1,125\xi_N)^2} \quad (1.27)$$

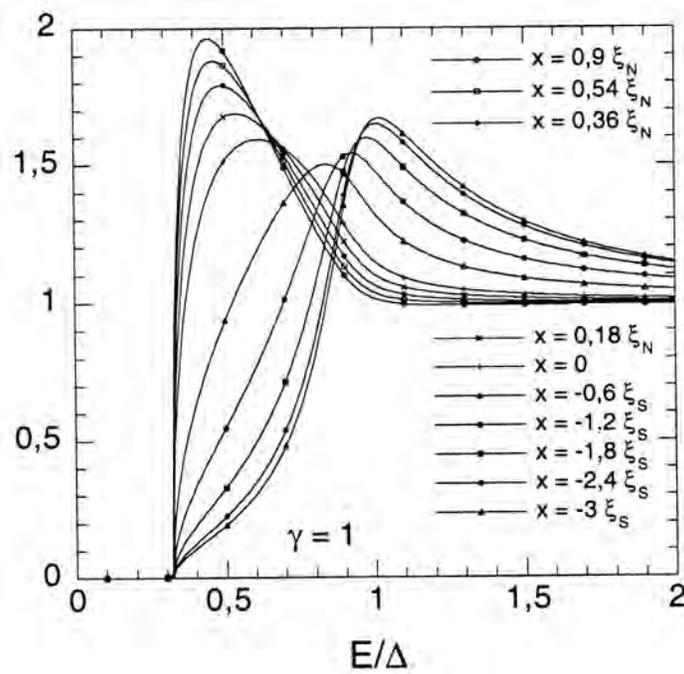


FIG. 1.5: Densités d'états de part et d'autre de l'interface N-S ($x=0$) dans le cas de deux métaux N et S de longueurs finies. Les paramètres sont indiqués dans le texte.

La Fig. 1.5 montre l'évolution de la densité d'états à une distance x de 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.

1.4 Centres de glissement de phase

Les centres de glissement de phase ou Phase Slip Centers (PSC) sont des phénomènes de saut de phase qui peuvent être activés par les fluctuations thermiques et qui, au voisinage de la température critique, peuvent être activés par le passage d'un courant. Ils apparaissent dans des systèmes légèrement inhomogènes dans lesquels la supraconductivité peut être affaiblie par un défaut structurel. Pour un échantillon parcouru par un supercourant, la supraconductivité est d'abord détruite dans la zone où la supraconductivité est la plus faible. Plus le courant est élevé et plus le nombre de PSC augmente, menant le système vers son état normal.

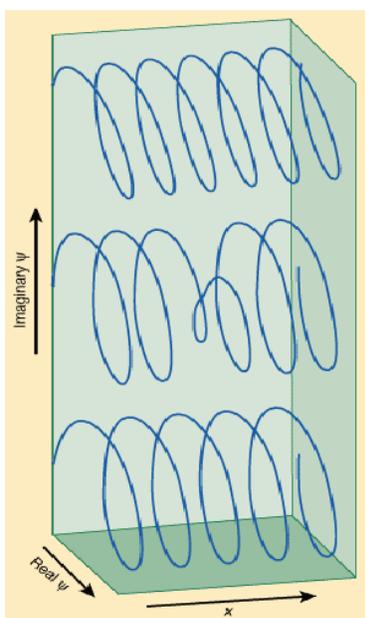


FIG. 1.6: Représentation graphique de Ψ au cours d'un processus de phase slip. L'image du haut montre le paramètre d'ordre avant le phase slip, celui du milieu à un instant au cours processus et l'image du bas après ce processus. La phase supraconductrice est diminuée de 2π .

Une zone qui aura un courant critique inférieur à celui de l'échantillon va transiter localement vers l'état normal. Localement le courant est alors transporté par des électrons qui se déplacent avec des vitesses inférieures à la vitesse critique de paires et peuvent se recombinaison en paires de Cooper. Le courant est alors réaccélééré en entraînant des vitesses de paires qui vont dépasser la valeur critique et le processus se répète ainsi avec une fréquence donnée par la fréquence Josephson $f_J = \frac{2eU}{h}$ où U est la tension aux bornes de l'échantillon pour $I > I_c$. Le courant de paires moyenné sur une oscillation a pour valeur $I \sim I_c/2$. Le comportement de la phase est décrit au cours d'un phénomène de phase slip dans la Fig. 1.6.

Les centres de glissement de phase se caractérisent par l'apparition de marches dans la caractéristique courant-tension, dues à la formation de sources de tensions localisées spatialement. La Fig. 1.7 *Droite* présente les résultats de la première étude systématique

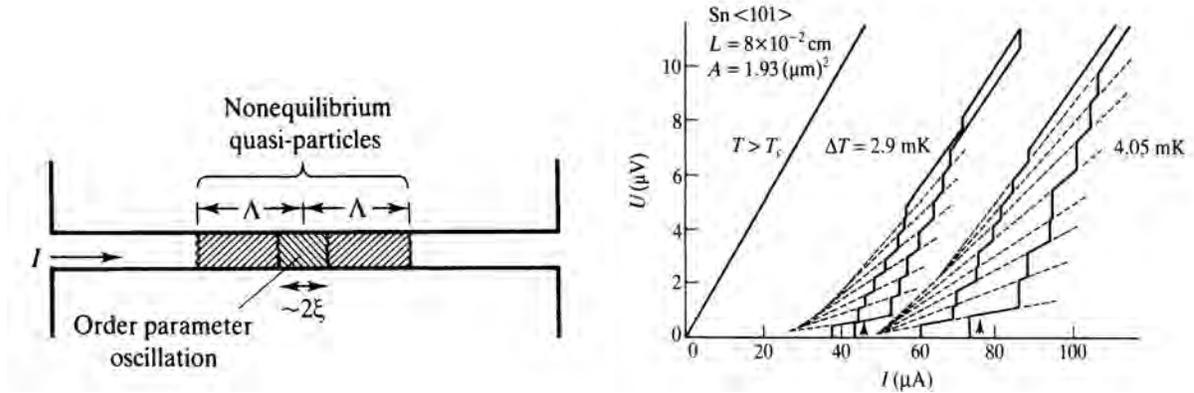


FIG. 1.7: *Gauche* : Représentation schématique d'un centre de glissement de phase et de ses longueurs caractéristiques : l'oscillation du paramètre d'ordre prend place sur une longueur $\sim 2\xi$ alors que les quasiparticules diffusent sur une longueur $\sim 2\Lambda$. *Droite* : Caractéristique courant-tension de filaments d'étain montrant une structure avec des marches régulières dues à l'apparition successive de centres de glissement de phase. $\Delta T = T_c - T$. Source [28, 29].

des PSC, elle montre la caractéristique courant-tension obtenue sur des filaments d'étain proche de la température critique. Chaque palier de tension, de pente constante, converge à tension nulle vers une valeur commune de courant $I \sim I_c/2$.

On estime que la zone dans laquelle le gap supraconducteur s'annule a une longueur de 2ξ mais que les quasiparticules diffusent sur une zone plus étendue de dimension 2Λ donnée par [11] :

$$\Lambda = \left(\frac{1}{3} v_F l_e \tau_Q \right)^{1/2} \quad (1.28)$$

où τ_Q est un temps de relaxation des charges. Ceci est représenté schématiquement dans la Fig. 1.7 *Gauche*.

Alors que les centres de glissement de phase et leur caractéristique en marche d'escalier sont attendus pour des systèmes unidimensionnels, Volotskaya et coll. [30, 31] ont observé les mêmes propriétés sur des films larges d'étain qui ne peuvent pas être assimilés à des systèmes 1-D. Par des mesures de potentiel chimique, ils ont observé la formation de zones localisées de structure analogue à celle de PSC. La résistance est alors formée sur toute la largeur du film, ce qui permet de parler de PSC à deux dimensions barrant la route du courant.

1.5 Expériences récentes

Le formalisme des équations d'Usadel est très puissant pour décrire la densité d'états dans un fil supraconducteur parcouru par un courant. Anthore et coll. [7] ont montré le bon accord entre cette description de la supraconductivité hors équilibre et l'expérience. Ils ont mesuré la densité d'états (DOS) avec des jonctions tunnel planaires dans un fil

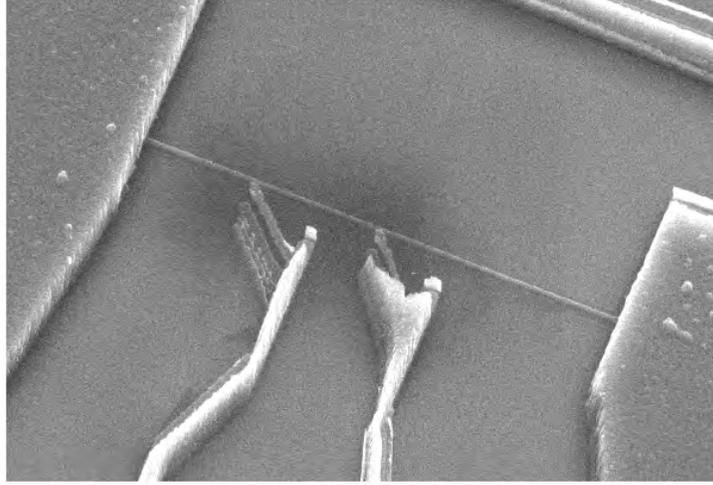


FIG. 1.8: Image MEB avec un angle de 40° . Le fil supraconducteur de 120 nm de large et d'une longueur de $10\text{ }\mu\text{m}$ de long est connecté à deux larges contacts supraconducteurs. Deux sondes normales forment les jonctions tunnels pour mesurer la densité d'états dans le fil supraconducteur. Source [7].

d'aluminium de taille mésoscopique, polarisé en courant. Les dimensions caractéristiques du fil sont inférieures à la longueur de London, rendant le courant homogène sur une section. La longueur de London est donnée par :

$$\lambda_L = \sqrt{\hbar/(\mu_0\pi\sigma\Delta_0)} \quad (1.29)$$

avec Δ_0 l'énergie du gap supraconducteur. La valeur de la conductance σ est calculée à partir de la relation d'Einstein $\sigma = N(0)e^2D$. Ils montrent que les corrélations de paires de Cooper sont affaiblies par le supercourant, entraînant une modification de la DOS et une réduction du gap supraconducteur. La Fig. 1.9 *Gauche* montre les valeurs expérimentales (symboles) et les courbes théoriques calculées avec les équations d'Usadel en trait plein. La Fig. 1.9 *Droite* présente les résultats obtenus à deux endroits du fil d'aluminium ayant des sections différentes. Au milieu du fil, la section est plus faible que sur le bord, la densité de courant est alors plus importante et la supraconductivité plus affaiblie.

Sur le même échantillon, des mesures sous champ ont également été faites pour montrer l'équivalence entre champ magnétique et supercourant. Un calcul du champ induit par le courant $H_i \sim \mu_o I_s / (2\pi w)$ permet de montrer que ce champ est moins de 1% plus faible que le champ magnétique équivalent. Le courant critique I_c est de $106\text{ }\mu\text{A}$ quand aucun champ magnétique n'est appliqué. Mais pour des valeurs de supercourants supérieures à $85\text{ }\mu\text{A}$, le fil est dans un état instable et l'échantillon transite au cours des mesures.

Guo et coll. [33] ont étudié la densité d'états et la température critique T_c dans des couches ultra minces. Ils ont déposé du plomb sur une surface de Si avec un contrôle à l'échelle atomique de l'épaisseur du dépôt. Ils ont pu ainsi faire des dépôts en augmentant l'épaisseur d'une couche mono-atomique à la fois. La Fig. 1.10 montre à droite des images

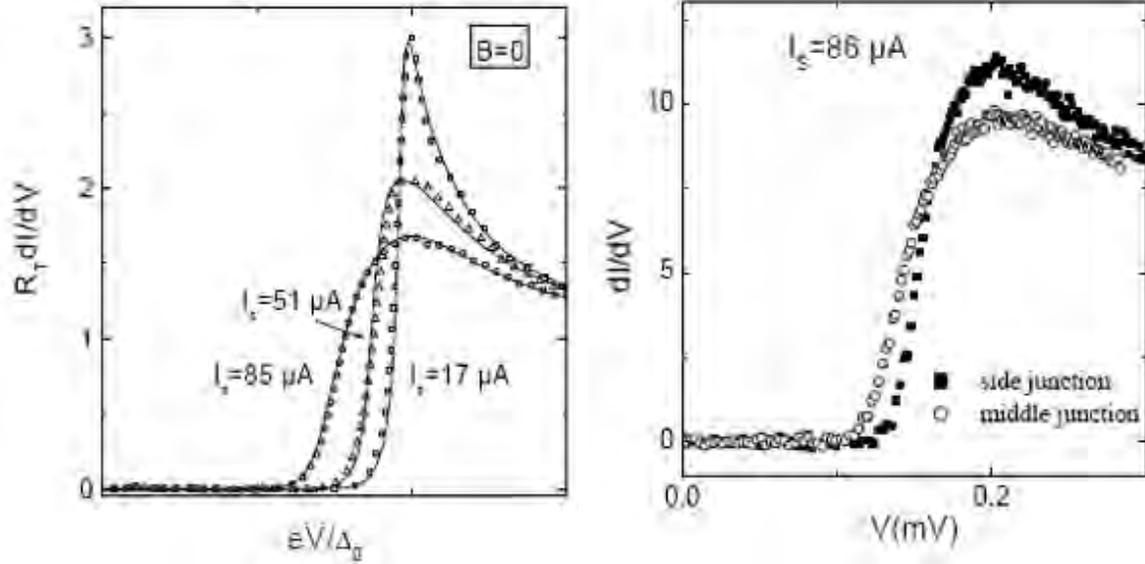


FIG. 1.9: Gauche : Conductance différentielle en fonction du supercourant injecté . Droite : Mesures de la conductance différentielle au milieu et sur le bord d'un fil polarisé en courant. Source [7, 32].

STM des dépôts sur lesquels sont reproduits les marches atomiques du substrat et qui montrent une rugosité de surface très faible. A gauche, ils observent pour des couches ayant une épaisseur supérieure à 22 couches mono-atomiques un comportement oscillant de T_c . Ce comportement est une manifestation des modes d'interférence Fabry-Pérot des ondes électroniques de de Broglie dans les couches. Ces interférences modulent la densité d'états au voisinage du niveau de Fermi et le couplage électron-phonon qui sont en effet les deux facteurs contrôlant la transition supraconductrice. Selon la théorie BCS, la température critique T_c dépend exponentiellement de la densité d'états au niveau de Fermi E_F et du potentiel d'interaction (é-ph) V :

$$T_c = 1,14.T_D \exp(-1/N(E_F)V) \quad (1.30)$$

avec T_D la température de Debye qui caractérise l'énergie des phonons. Ces résultats suggèrent la possibilité de modifier la supraconductivité et d'autres propriétés des couches minces en utilisant le contrôle de leur épaisseur dont dépendent les effets quantiques.

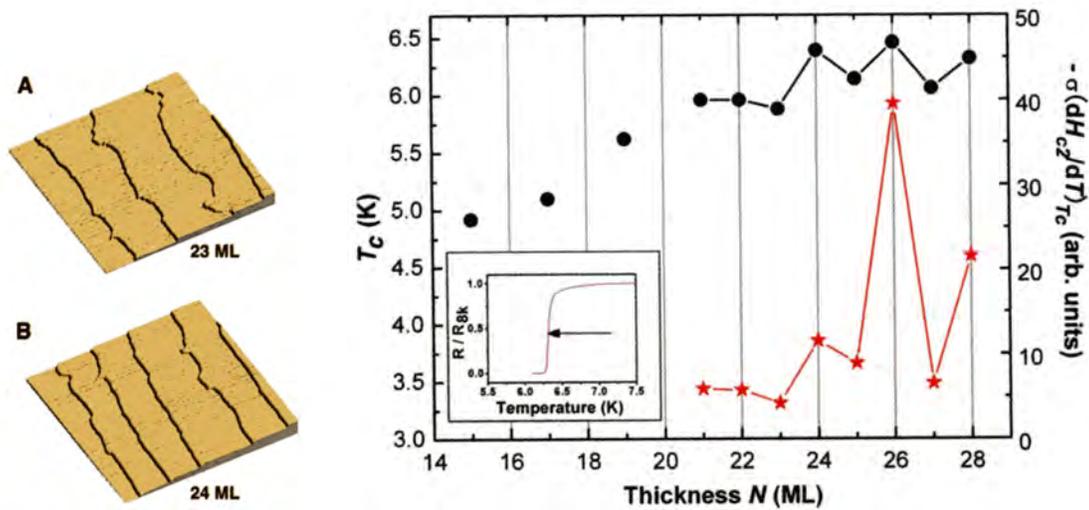


FIG. 1.10: Gauche : Images STM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) obtenues à température ambiante, de dépôt ultraminces de Pb sur un substrat de Si(111). Les épaisseurs sont respectivement pour A et B de 23 et 24 couches mono-atomiques. Droite : Température critique T_c et densité d'états en fonction de l'épaisseur d'une couche de Pb, démontrant un comportement oscillant avec le nombre de monocouches. L'insert montre la résistance en fonction de la température, mesurée sur une couche d'épaisseur 28 couches mono-atomiques. Source [33].

Chapitre 2

Microscopies à sonde locale

2.1 Introduction

La microscopie en champ proche est née de l'invention du microscope à effet tunnel (STM) suivie de celle du microscope à force atomique (AFM). Ces microscopes à sonde locale sont à la base de l'avènement des nanotechnologies. Ils permettent d'imager dans l'espace réel les surfaces avec des résolutions sub-atomiques.

Ce chapitre présente les principes physiques sur lesquels s'appuient le STM et l'AFM et leurs différents modes de fonctionnement. J'y précise les informations locales obtenues (spectrométrie tunnel, imagerie AFM...) pour chaque mode de microscopie. Dans une seconde partie, je décris en détail le diapason en quartz sur lequel est basée notre sonde.

2.2 Microscopie à effet tunnel

2.2.1 Présentation

Binnig et coll. ont inventé le premier microscope à effet tunnel (STM) en 1982 et démontré la résolution atomique un an plus tard sur une surface reconstruite de silicium (111) [1, 34].

Le principe du STM est d'approcher une pointe métallique d'une surface conductrice en appliquant une différence de potentiel V entre les deux. Lorsque la pointe est assez proche de la surface, typiquement une distance inférieure à 1 nm , un courant tunnel s'établit à travers l'air ou le vide suivant les conditions de travail. Le courant tunnel I_t dépend exponentiellement de la distance d pointe-échantillon.

La distance d est alors réglée par l'intermédiaire de céramiques piézo-électriques pour maintenir I_t constant. En se déplaçant sur la surface et en enregistrant la position verticale de la pointe, il est alors possible d'imager une surface.

Cet instrument permet également de sonder les propriétés électroniques de l'échantillon de façon locale. Les techniques de microscopie tunnel ne peuvent être utilisées que sur des surfaces entièrement conductrices. La Fig. 2.1 décrit le montage de principe d'un microscope

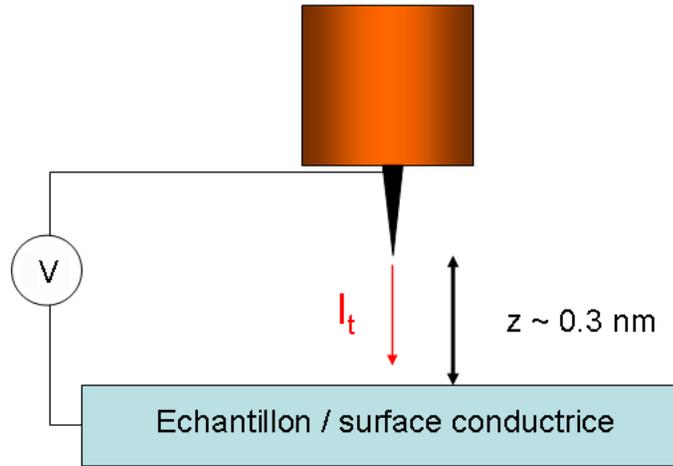


FIG. 2.1: Schéma de principe du STM.

à effet tunnel.

2.2.2 Effet tunnel

L'effet tunnel [35] permet à un électron d'avoir une probabilité non nulle de passer à travers une barrière de potentiel plus élevée que son énergie. L'effet tunnel est un phénomène purement quantique lié au recouvrement partiel des fonctions d'onde électroniques de part et d'autre d'une barrière de potentiel. Un modèle simplifié à un électron traversant une barrière de potentiel rectangulaire permet de se faire une bonne idée de cet effet.

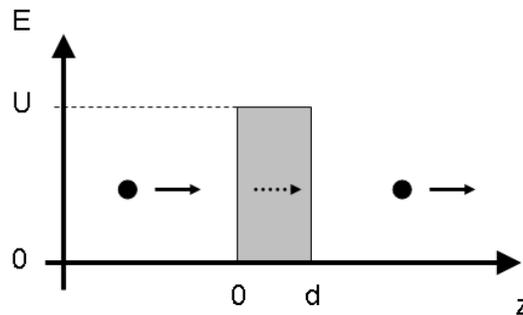


FIG. 2.2: Passage d'un électron par effet tunnel à travers une barrière de potentiel supérieure à son énergie.

Dans ce modèle, l'électron qui est décrit par sa fonction d'onde $\Psi(z)$ doit satisfaire à l'équation de Schrödinger :

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\ddot{\Psi}(z) + U(z)\Psi(z) = E\Psi(z) \quad (2.1)$$

où $U(z)$ est le profil de potentiel, m et E sont la masse et l'énergie de l'électron.

Pour $U > E$, l'Eq. (2.1) a dans la barrière pour solution approximée :

$$\Psi(z) = \Psi(0)\exp(-kz) \quad (2.2)$$

avec

$$k = \frac{\sqrt{2m(U - E)}}{\hbar} \quad (2.3)$$

La probabilité que l'électron se trouve au point z est alors proportionnelle à $\exp(-2kz)$.

Dans le cas du STM, ce modèle représente les deux métaux qui constituent la pointe et la surface, séparés par un isolant. La hauteur de barrière est alors le travail de sortie. En appliquant une différence de potentiel V tel que $eV \ll \phi$ où ϕ est le travail de sortie du métal, la probabilité qu'un électron passe entre la pointe et la surface est donnée par p :

$$p \propto \exp\left(-\frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar}d\right) \quad (2.4)$$

où d est la distance entre la pointe et l'échantillon. Pour la plupart des métaux utilisés en STM, le travail de sortie ϕ a une valeur voisine de 4 eV ($\phi_{Nb} = 4,3\text{ eV}$; $\phi_W = 4,8\text{ eV}$). Nous trouvons alors :

$$k = \frac{\sqrt{2m\phi}}{\hbar} \quad (2.5)$$

avec $k \approx 1\text{ \AA}^{-1}$. La probabilité p devient ainsi significative pour des valeurs de d de quelques angströms.

Un des avantages de la microscopie tunnel est que la forme de la pointe n'est pas déterminante pour le mode imagerie pour un échantillon dont la rugosité est faible devant la taille de la pointe. En effet, la dépendance exponentielle du courant tunnel avec la distance pointe-échantillon fait que tout le courant passe à travers un seul atome, celui le plus près de la surface. Il est par exemple possible d'atteindre la résolution atomique avec une pointe obtenue avec une pince coupante.

2.2.3 Courant tunnel et densité d'états locale (LDOS)

L'effet tunnel est un processus élastique, un électron passant la barrière par effet tunnel garde une énergie constante. Selon la règle d'or de Fermi, le nombre d'électrons passant de la pointe à l'échantillon est proportionnel au nombre d'états occupés dans la pointe $n_P(E_F - eV + E)f(E_F - eV + E)$ et au nombre d'états libres dans l'échantillon $n_E(E_F + E)[1 - f(E_F + E)]$ où f est la fonction de distribution électronique en énergie. A l'équilibre, celle-ci est donnée par la distribution de Fermi-Dirac :

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{k_B T}\right) + 1} \quad (2.6)$$

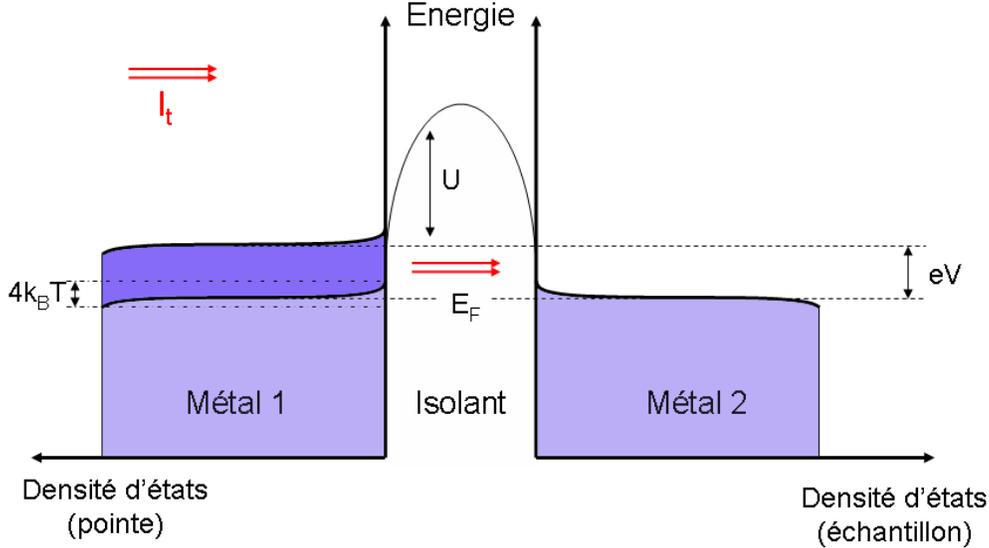


FIG. 2.3: Densité d'états électroniques de deux métaux en fonction de l'énergie. Le Métal 1 et le Métal 2 ont leur niveau de Fermi alignés et le nombre d'états occupés est modulé par la température ($k_B T$). En foncé, le décalage des niveaux de Fermi induit par la différence de potentiel V à l'origine du courant tunnel.

L'énergie E est prise par rapport à l'énergie de Fermi E_F et pour simplifier l'écriture, nous prenons la convention $E_F = 0$.

L'expression du courant tunnel s'écrit alors :

$$I = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(E - eV) - f(E)] \times n_E(E - eV) n_P(E) |M|^2 dE \quad (2.7)$$

La matrice tunnel M représente le recouvrement des fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon. Dans l'Eq. (2.7), le coefficient $|M|^2$ est supposé ne dépendre que de l'énergie et peut être assimilé à un coefficient de transmission. Dans le modèle simple développé dans la section 2.2.2, en considérant que la transmission ne dépend pas du vecteur d'onde des électrons incidents et que la barrière tunnel ne se déforme pas avec la distance z (k indépendant de z), la matrice $|M|^2$ est proportionnelle à la probabilité p .

Dans le cas d'une pointe en métal normal, n_P est indépendant de l'énergie. A $T = 0$, l'expression du courant tunnel devient :

$$I_t \propto \int_0^{eV} n_E(E - eV) dE \quad (2.8)$$

La conductance différentielle σ s'écrit alors :

$$\sigma(V) = \frac{dI_t}{dV} \propto n_E(eV) \quad (2.9)$$

et donne accès directement à la densité d'états électroniques locale de l'échantillon. Expérimentalement, nous mesurons $I(V)$ avant de calculer numériquement sa dérivée.

Dans un système réel, la température n'est pas nulle et il faut la prendre en compte. En dérivant l'Eq. (2.7), on peut montrer que la conductance différentielle s'écrit :

$$\frac{dI_t}{dV} \propto \int_{-\infty}^{+\infty} g(E, V) n_E(E - eV) dE \quad (2.10)$$

La dérivée de la distribution de Fermi $g(E, V) = -\frac{df(E-eV)}{dE}$ est une fonction piquée à l'énergie $E = eV$ avec une largeur à mi-hauteur $4k_B T$. La conductance différentielle s'écrit aussi :

$$\sigma(V) = \frac{dI_t}{dV} \propto n_E^T(eV) \quad (2.11)$$

avec $n_e^T(eV)$ la densité d'états de l'échantillon convoluée par $g(E, V)$, qui représente une densité d'états arrondie par la température. On considère qu'il est possible de distinguer deux pics de densité d'états lorsque le sommet du premier pic se trouve en énergie à mi-hauteur du second pic. La résolution en énergie des spectroscopies est ainsi donnée par $2k_B T$. A $T = 100 \text{ mK}$, la résolution est de $17 \mu\text{V}$ contre $170 \mu\text{V}$ à 1 K . Avec le Nb qui est le supraconducteur que nous avons étudié et qui a une énergie caractéristique de l'ordre du milliélectronvolt, il est indispensable de descendre à des températures bien inférieures au Kelvin.

2.3 Microscopie à force atomique

En 1986, Binnig et coll. inventent le microscope à force atomique (AFM) et démontrent la résolution atomique en 1992 [36, 37]. Le Microscope à Force Atomique explore les forces de surface à l'échelle nanométrique grâce aux faibles dimensions de sa sonde. L'instrument est capable d'imager une surface quelques soient ses propriétés électriques : isolantes ou conductrices. Devenu un outil usuel de caractérisation dans des conditions atmosphériques, l'AFM reste un défi à très basse température ($T < 100 \text{ mK}$) qui est lié aux difficultés de la détection du mouvement de la sonde dans ces conditions.

2.3.1 Les forces mises en jeu en microscopie de force

Différentes forces, attractives ou répulsives, de différentes portées et intensités, rentrent en jeu dans l'interaction pointe-surface sur laquelle basée est la microscopie de force. La force de Van der Waals et la force chimique, présentes quelques soient les conditions expérimentales, sont d'abord décrites puis nous passons en revue les différentes forces qui peuvent également rentrer en jeu.

Force de Van der Waals et force chimique

Quelques soient les conditions de travail, deux forces sont toujours présentes dans l'interaction pointe-surface : la force de Van der Waals et la force chimique.

La force de Van der Waals est une force attractive et à longue portée. Elle est due aux fluctuations du moment dipolaire électrique entre les atomes constituant la sonde et ceux de la surface. Le potentiel U_{vdW} qui en résulte peut s'écrire :

$$U_{vdW} = -\frac{A}{d^6} \quad (2.12)$$

où A est une constante et d la distance entre les deux atomes considérés. Dans une géométrie sphère-plan, $A = HR/6$ où H la constante de Hamaker et R le rayon de la sphère. En intégrant sur les volumes de la pointe et de la surface mises en jeu, on obtient le potentiel total.

La force chimique de type "répulsion de coeur dur" est répulsive et à courte portée ($d < 1 \text{ nm}$). Cette force est une conséquence du principe d'exclusion de Pauli qui interdit aux couches complètes des nuages électroniques des atomes de la pointe d'interpénétrer ceux des atomes de la surface.

En prenant en compte ces deux forces, pour une distance pointe-échantillon plus petite que la distance interatomique (0.5 nm), le potentiel d'interaction est modélisé par le potentiel de Lennard-Jones U_{LJ} [38] :

$$U_{LJ} = -\epsilon \left[2 \left(\frac{\sigma}{d} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{d} \right)^{12} \right] \quad (2.13)$$

où ϵ et σ sont l'énergie et la distance d'équilibre de la liaison chimique. Ce potentiel met en évidence l'existence de deux régimes distincts : un régime attractif avec une dépendance en d^{-6} due aux forces de van der Waals et un régime répulsif avec une dépendance en d^{-12} .

Autres forces pouvant rentrer en jeu

Forces électrostatiques

Ces forces sont présentes quand la sonde et l'échantillon sont tous les deux conducteurs et présentent une différence de potentiel V . Cette force qui est attractive, est une force à longue portée. Elle dépend de la géométrie de l'échantillon et de la sonde qui est reflétée dans la capacité $C(d)$ dépendante de la distance pointe échantillon d . Le potentiel électrostatique U_{elec} s'écrit :

$$U_{elec} = \frac{1}{2} C(d) V^2 \quad (2.14)$$

Notons enfin que pour d petit devant le rayon de courbure de la pointe, la force électrostatique a une dépendance en $\frac{1}{d}$ [39].

Forces magnétiques

Les forces magnétiques sont à longue portée. Avec une pointe magnétique, il est possible de sonder les propriétés magnétiques d'une surface. L'interaction magnétique a ouvert un domaine entier de la microscopie en champ proche, la microscopie à force magnétique (MFM). Les nombreuses applications telle que l'étude des médias magnétiques pour les

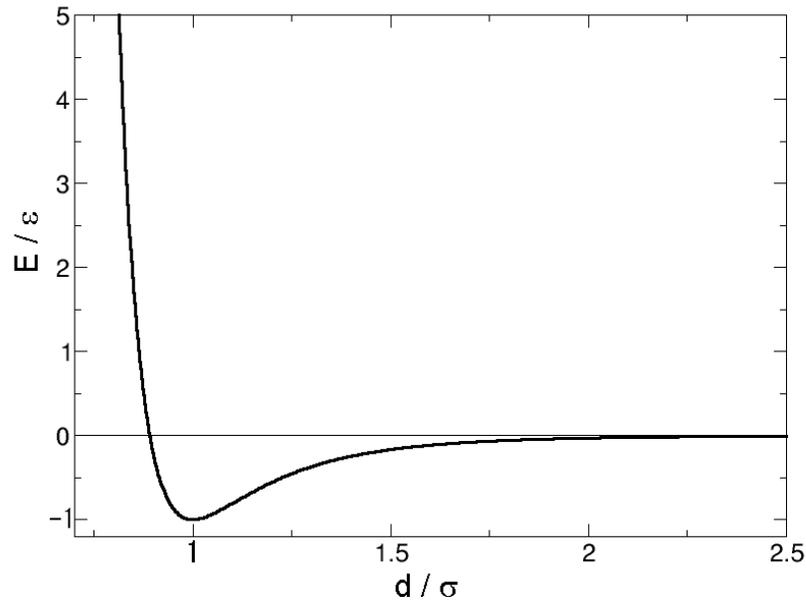


FIG. 2.4: Représentation du potentiel empirique de Lennard-Jones, correspondant au potentiel entre deux atomes non chargés. Le minima a pour coordonnées la distance interatomique σ et l'énergie ϵ de la liaison atomique.

mémoires informatiques ou encore l'étude des vortex dans les supraconducteurs font du MFM un outil puissant et de plus en plus utilisé.

La force de capillarité

Sauf dans les domaines des basses températures et de l'ultra-vide (UHV), les surfaces sont recouvertes par une fine couche d'eau qui forme un ménisque d'eau avec la pointe. Il apparaît une force attractive à longue portée.

2.3.2 La sonde

La sonde est l'élément central d'un AFM. Le système majoritairement utilisé aujourd'hui est un microlevier en silicium ou en nitrure de silicium avec une détection optique. Le microlevier est une poutre supportant une pointe qui va sonder la surface. Le microlevier est caractérisé par trois paramètres : la rigidité k , la fréquence de résonance f_0 et le facteur de qualité Q . La géométrie d'un microlevier en forme de lamelle permet d'avoir une rigidité importante dans le plan et une rigidité faible dans l'axe perpendiculaire à la surface sondée.

Les caractéristiques du microlevier vont dépendre du mode, statique ou dynamique, dans lequel il fonctionnera. Le faisceau laser se réfléchit sur le dos du microlevier pour arriver sur un détecteur. Les variations de direction du faisceau laser quand le microlevier interagit avec la surface fournissent des informations sur la topographie de la surface. Ainsi la sonde permet de transformer l'effet d'une force en un signal électrique.

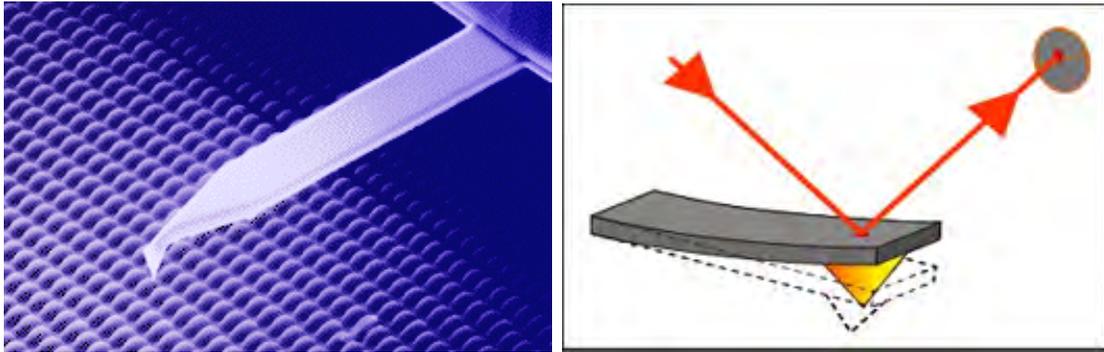


FIG. 2.5: Gauche : Image MEB d'un microlevier en silicium. Longueur $120\ \mu\text{m}$, largeur $30\ \mu\text{m}$, épaisseur $2.8\ \mu\text{m}$, $k = 15\ \text{N/m}$, $f_0 = 300\ \text{kHz}$. Droite : Description schématique de la détection par un laser des mouvements d'un microlevier. Sources [40, 41].

2.3.3 Mode statique et dynamique

Deux principaux modes d'imagerie existent en microscopie de force, le mode statique et le mode dynamique. Le mode statique est basé sur la mesure de la déflexion du microlevier quand la sonde est au contact ou proche d'une surface. Le mode dynamique est lui basé sur l'influence des forces d'interaction sur les caractéristiques (amplitude, phase, fréquence) de la résonance d'un oscillateur. Les deux principes nécessitent la détection de la déflexion d'un levier ou plus généralement d'un résonateur.

Le mode statique

Le mode statique est le plus intuitif et a été le premier utilisé. Il est généralement utilisé en mode contact. La pointe est amenée au contact de la surface de façon à faire fléchir le microlevier. Par une électronique d'asservissement, la déflexion est maintenue constante pendant le balayage. La déflexion est directement donnée par le rapport F/k avec F la force due au potentiel de surface et k la constante de raideur du microlevier. Ce mode d'imagerie est donc à force constante. Le signe de la déflexion dépend de la partie du potentiel de surface dans laquelle travaille la sonde : la déflexion est négative dans la partie répulsive et positive dans la partie attractive. La constante de raideur du microlevier k doit être inférieure à la constante des forces qui lient les atomes de la pointe et de la surface qui sont de l'ordre de 10 à $100\ \text{N/m}$. L'interprétation physique des images AFM en mode contact est simple : l'image est une surface $z(x, y, F = \text{const.})$. La résolution atomique en mode contact a été montrée par Giessibl et Binnig en 1992 [37] sur une surface de KBr.

Le mode dynamique

Dans ce mode, on excite délibérément le microlevier avec une amplitude comprise entre quelques dixièmes et quelques dizaines de nanomètres. Il y a alors la possibilité de travailler en non-contact ou en contact intermittent (Tapping). Loin de la surface, la sonde peut être assimilée à un oscillateur harmonique permettant d'avoir pour sa description un modèle

simple et efficace.

Modèle de l'oscillateur harmonique dans un potentiel d'interaction

L'oscillateur peut être décrit, en bon accord avec l'expérience, par un oscillateur harmonique ayant une masse effective m^* excité par une force d'amplitude F . Le facteur a est lié aux forces d'amortissement dominées à l'air par les frottements visqueux de l'air sur le résonateur.

$$m^* \ddot{z} + a\dot{z} + kz = F \exp(i\omega t) \quad (2.15)$$

En posant $\gamma = a/m^*$ et $\omega_0 = \sqrt{k/m^*}$, nous obtenons :

$$\ddot{z} + \gamma\dot{z} + \omega_0^2 z = \frac{F}{m^*} \exp(i\omega t) \quad (2.16)$$

Dans la limite où les forces de viscosité sont faibles $\gamma \ll \omega_0$, la dépendance en temps de $z(t)$ est simplement $z(t) = A(\omega) \exp(i\omega t - \Phi(\omega))$. La résolution de l'Eq. (2.16) fournit l'amplitude et la phase d'oscillation en fonction de l'excitation :

$$\frac{A(\omega)}{A(\omega_0)} = \frac{\gamma\omega_0}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2]^{1/2}} \quad \text{avec} \quad A(\omega_0) = \frac{F}{m^*\gamma\omega_0} \quad (2.17)$$

$$\Phi(\omega) = \arctan\left(\frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}\right) \quad (2.18)$$

L'amplitude d'oscillation, donné par l'Eq. 2.17, est décrite par une Lorentzienne centrée en ω_0 . Sous cette forme, le facteur de qualité, défini dans l'Eq. 2.19, et la fréquence de résonance f_0 décrivent entièrement la résonance de l'oscillateur harmonique.

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega} = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (2.19)$$

$\Delta\omega$ est la largeur de la résonance mesurée à l'amplitude $A(\omega_0)/\sqrt{2}$. En résolvant l'équation $\frac{A(\omega)}{A(\omega_0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$ nous obtenons la relation $\Delta\omega = \gamma$, soit $Q = \omega_0/\gamma$. Les équations du mouvement se réécrivent alors uniquement en fonction de ω_0 et Q qui sont des paramètres expérimentalement accessibles, sous la forme :

$$\frac{A(\omega)}{A(\omega_0)} = \frac{\omega_0^2}{Q \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega_0\omega}{Q} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad \text{avec} \quad A(\omega_0) = \frac{Q}{k} F \quad (2.20)$$

$$\Phi(\omega) = \arctan\left(\frac{\omega_0\omega}{Q(\omega_0^2 - \omega^2)}\right) \quad (2.21)$$

D'après l'Eq. (2.20), quand l'oscillateur est maintenu à sa résonance, il a une raideur effective $k = k_{stat}/Q$ le rendant dynamiquement plus souple. Ainsi, un diapason, malgré

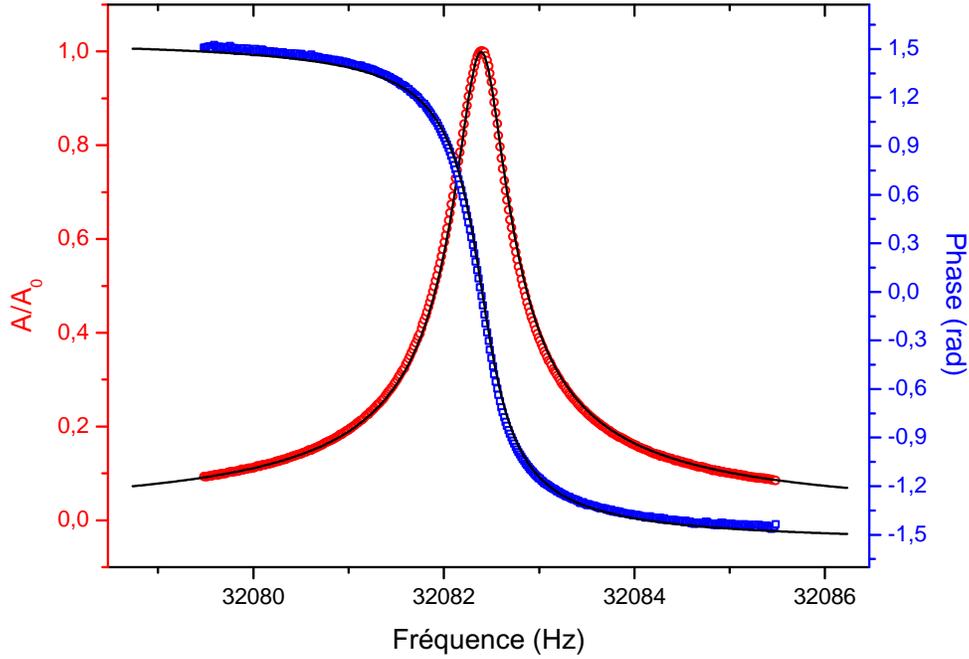


FIG. 2.6: Spectres en fréquence de la réponse en amplitude (rouge) et en phase (bleu) d'une sonde à très basse température. Les caractéristiques théoriques calculées numériquement à partir du modèle de l'oscillateur harmonique sont tracées en trait continu.

une valeur k_{stat} élevée, grâce à son facteur de qualité élevé ($Q \sim 10^4$), est sensible à des petites valeurs de force.

La Fig. 2.6 présente la réponse, mesurée à $T = 500 \text{ mK}$, en amplitude et en phase d'une sonde. Le très bon accord entre les valeurs expérimentales et les courbes théoriques en trait continu montre la pertinence d'utiliser le modèle de l'oscillateur harmonique pour décrire les diapasons.

Considerons maintenant le cas où le diapason est à proximité de la surface. Il apparaît une force d'interaction $F(z)$. Dans le cas des petites oscillations, nous pouvons faire un développement limité de la force d'interaction entre la pointe et la surface $F(z)$ autour de sa position d'équilibre z_0 :

$$F(z) = F(z_0) + z \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \quad (2.22)$$

L'Eq. (2.15) devient alors :

$$\ddot{z} + \gamma \dot{z} + \left(\omega_0^2 - \frac{1}{m^*} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \right) z = \frac{F}{m^*} \exp(i\omega t) + \frac{F(z_0)}{m^*} \quad (2.23)$$

$F(z_0)$ est un terme indépendant du temps qui crée une déformation statique de l'oscillateur.

Le système est alors équivalent à un oscillateur harmonique caractérisé par une constante de raideur effective k_e et une fréquence de résonance $f_1 = \omega_1$:

$$k_e = k - \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \quad (2.24)$$

$$\omega_1 = \left(\omega_0^2 - \frac{1}{m^*} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \right)^{1/2} \approx \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \right) \quad (2.25)$$

il vient alors

$$\Delta f = 2\pi(\omega_1 - \omega_0) \approx -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \quad (2.26)$$

Nous en déduisons que la variation de fréquence de résonance est proportionnelle au gradient de la force d'interaction entre la pointe et la surface. Travailler à décalage de fréquence Δf constant revient à travailler à gradient de force constant.

2.3.4 Limites fondamentales en mode dynamique

En accord avec le théorème d'équipartition de l'énergie, la réponse d'un microlevier à l'énergie thermique est donnée par :

$$\frac{1}{2}k \langle z_{th}^2 \rangle = \frac{1}{2}k_B T \quad (2.27)$$

avec $k_B = 1,38.10^{-23} J.K^{-1}$ la constante de Boltzmann et où $\langle z_{th}^2(w) \rangle$ représente la moyenne de l'amplitude au carré du mouvement de l'extrémité du microlevier, du à l'excitation thermique. Cette valeur est reliée, par le théorème fluctuation-dissipation, à la densité spectrale de bruit $N_{th}(\omega)$ du microlevier par la relation :

$$\langle z_{th}^2 \rangle = \int N_{th}(\omega) d\omega \quad (2.28)$$

La densité de bruit blanc thermique d'un oscillateur est donnée par :

$$F_{th}(w) = \left(\frac{4m^* \omega_0 k_B T}{Q} \right) \quad [N^2 / Hz] \quad (2.29)$$

qui multipliée par la fonction de transfert d'un oscillateur harmonique amorti

$$z_{th}^2(w) = \frac{1}{m^{*2} \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega_0 \omega}{Q} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad [m^2 / N^2] \quad (2.30)$$

permet de connaître la densité spectrale de bruit de la sonde

$$|G(\omega)|^2 = \frac{4\omega_0 k_B T}{m^* Q \left[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \left(\frac{\omega_0 \omega}{Q} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad [m^2 / Hz] \quad (2.31)$$

Plus la sonde à un facteur de qualité Q élevé et plus l'énergie est concentrée autour de sa fréquence de résonance, diminuant d'autant l'excitation thermique de part et d'autre de la résonance.

Albrecht [42] a montré que l'incertitude sur la fréquence due au bruit thermique est donné par la relation

$$\langle (\delta\omega)^2 \rangle = \frac{\omega_0 k_B T B}{k Q A^2} \quad (2.32)$$

où B est la bande passante de démodulation et A l'amplitude d'oscillation du microlevier. L'Eq. 2.32 fixe les limites fondamentales imposées par la température, les caractéristiques de la sonde et l'électronique de mesure. En utilisant l'Eq. (2.26), nous en déduisons le gradient de force minimal détectable :

$$\delta F_{min} = \left(\frac{4k k_B T B}{\omega_0 Q A^2} \right)^{1/2} \quad (2.33)$$

Tous les quantités ⁽¹⁾ du terme de droite des Eq. 2.32 et 2.33, sont connues : à très basse température, nous obtenons $\delta\omega \sim 1.10^{-3} s^{-1}$ et $\delta F_{min} \sim 2,3.10^{-4} N.m^{-1}$. Il est remarquable que la sensibilité d'une sonde soit inversement proportionnelle à l'amplitude d'oscillation. Cette équation met également en avant l'intérêt de travailler avec un facteur de qualité élevé. Pour des valeurs de Q élevées et à très basse température, un microlevier présente une excitation thermique qui est alors dominée par le bruit de l'électronique de mesure [43]. Les deux sources de bruit étant statistiquement indépendantes, les limites en FM-AFM dépendent des paramètres de chaque expérience. Ces limites ont fait l'objet d'une étude expérimentale [44].

2.3.5 Mesure en mode dynamique

Avec un AFM utilisant un microlevier, il existe deux façons de travailler un mode dynamique : un mode *non contact* utilisant la partie attractive du potentiel de surface et un mode dit *Tapping* pour lequel la pointe, en bout de course du microlevier, touche la surface. Pendant le contact, la faible rigidité du microlevier va lui permettre de fléchir et ainsi préserver la pointe. Dans ce cas, la pointe évolue dans la partie répulsive du potentiel de surface. Le mode dynamique est devenu le mode le plus utilisé, principalement pour des questions de sensibilité et de fréquence de balayage. Trois quantités sont mesurables sur un oscillateur : sa fréquence, son amplitude et sa phase. Les comportements de ces quantités sont différents suivant la nature élastique ou inélastique des interactions entre la sonde et la surface. La Fig. 2.7 résume l'évolution de l'amplitude et de la phase d'une sonde : en noir est représenté le comportement de la sonde loin de la surface, en bleu celui pour une interaction élastique et en rouge celui pour le cas d'une interaction inélastique avec la surface. Dans l'expérience, il est difficile de séparer les contributions des différentes forces.

⁽¹⁾ $T = 100 mK$, $Q \sim 55000$, $f_0 \sim 31000$, $A \sim 0,5 nm$, $k = 21900$, $B = 1,2 kHz$ et $k_B = 1,38.10^{-23} m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$.

Nous savons néanmoins que ce sont principalement les forces conservatives qui dominent l'interaction pointe-surface en mode dynamique non contact.

Pour ce mode, il apparaît deux façons de travailler : en modulation d'amplitude (AM-AFM) et en modulation de fréquence (FM-AFM).

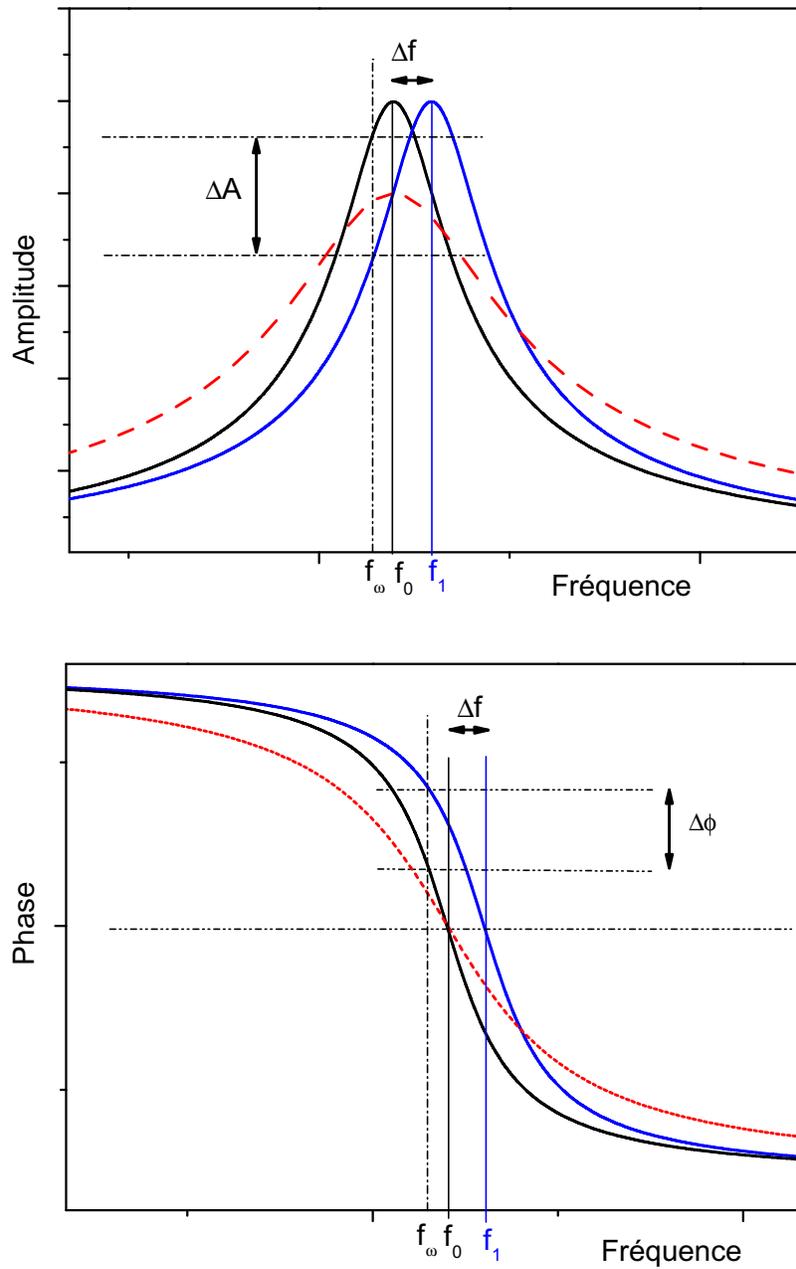


FIG. 2.7: Représentation schématique de la réponse d'une sonde lorsqu'elle rentre en interaction avec une surface. Interaction conservative en bleu et interaction dissipative en rouge.

AM-AFM

En mode AM-AFM, le résonateur est excité à une fréquence de travail fixe f_ω proche de sa fréquence de résonance f_0 à laquelle sont lues l'amplitude et la phase. Pour une interaction élastique, le simple déplacement en fréquence de la réponse de la sonde, entraîne à la fréquence f_ω une variation d'amplitude ΔA et de phase $\Delta\phi$. Une réduction du facteur de qualité Q entraîne également des variations de l'amplitude et de la phase. La variation d'amplitude ΔA est alors utilisée pour réguler la distance pointe-échantillon. Le rôle respectif de chaque interaction (élastique et inélastique) ne peut pas être dissocié en mode AM-AFM, contrairement au mode FM-AFM. Il est important de noter que le temps caractéristique τ_{AM} de mise à l'équilibre de la sonde quand elle rencontre un obstacle au cours d'un balayage, est relié au facteur γ .

$$\tau_{AM} = \frac{2}{\gamma} = \frac{2Q}{\omega_0} \quad (2.34)$$

Ce temps proportionnel au facteur de qualité définit la bande passante du balayage en imagerie. Pour des résonateurs comme le diapason ayant des facteurs de qualité élevés, la bande passante est beaucoup trop petite pour que ce mode soit fonctionnel.

Les microscopes commerciaux travaillant sous air, comme celui qui nous a permis de caractériser nos échantillons, travaillent en AM-AFM. Ils utilisent des microleviers en silicium qui ont de faibles facteur de qualité permettant des vitesses de balayage assez rapides et ont l'avantage de travailler en sécurité dans la partie attractive du potentiel de surface, gardant la pointe "loin de la surface".

FM-AFM

En FM-AFM, le résonateur est excité en permanence à sa fréquence de résonance par une électronique à verrouillage de phase (cf. Chap. 3) qui garde le système à phase constante. L'amplitude est également gardée constante grâce à un amplificateur à gain variable. Dans cette configuration, la variation de fréquence et la variation du facteur de qualité sont mesurées simultanément et de façon indépendante. Il est ainsi possible de distinguer la nature des interactions pointe-surface. Dans ce mode, le temps caractéristique de réponse est indépendant du facteur de qualité [42] :

$$\tau_{FM} \approx 1/f_0 \quad (2.35)$$

Ce mode est donc parfaitement adapté au microscope travaillant sous ultraviolet et à très basse température ainsi que pour les résonateurs qui ont, comme le diapason, un facteur de qualité élevé.

2.3.6 Domaine de travail

En mode FM-AFM, nous utilisons les variations de fréquence Δf pour réguler la distance pointe-échantillon. La consigne de Δf permet alors de choisir le domaine de travail.

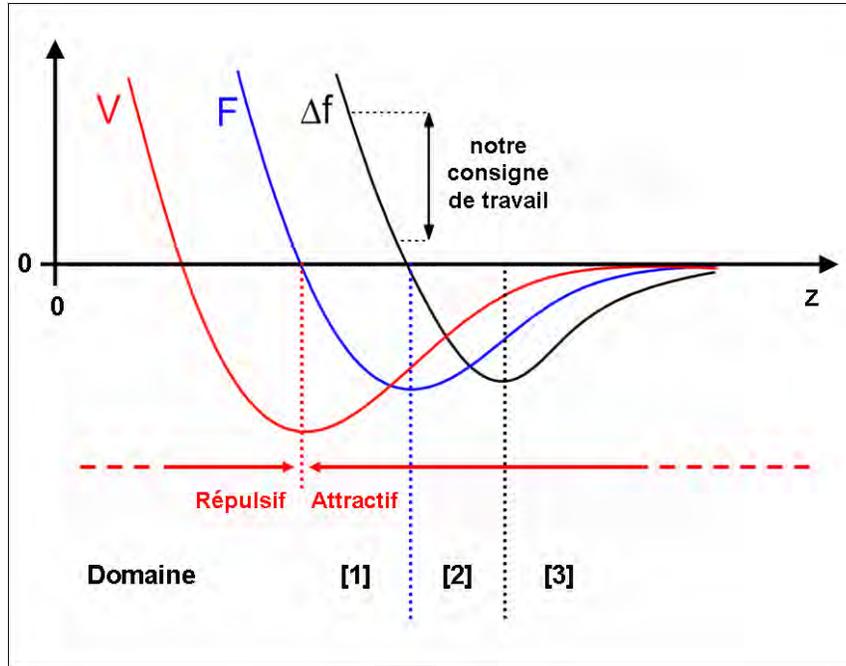


FIG. 2.8: Dépendance schématique en z des courbes de force et de gradient de force à partir d'un potentiel de Lennard-Jones.

La valeur de Δf est directement liée au gradient de force et par conséquent liée au potentiel par la relation $\Delta f(z) \propto \text{grad}^2 V$. Cette relation a une conséquence pratique : alors que pour $\Delta < 0$, le microscope sonde le régime attractif du potentiel de surface, la consigne peut être positive $\Delta f > 0$ et le microscope sonde à nouveau le régime attractif. Ceci est résumé dans la Fig. 2.8 qui à partir d'un potentiel V de Lennard-Jones (LJ) présente $F(z)$ et $\Delta f(z)$. Deux régimes sont définis, attractif pour $F < 0$ et repulsif pour $F > 0$. Lorsqu'il n'y a ni force de capillarité ni différence de potentiel électrique, le potentiel entre la pointe et la surface est représenté par le potentiel de LJ. C'est le cas pour des mesures faites sous vide et à très basse température.

En imagerie FM-AFM, la consigne Δf définit la distance pointe-échantillon gardée constante par la régulation. Expérimentalement, trois régions de $\Delta f(z)$ sont théoriquement exploitables. Les paramètres des régions [1][2][3] décrites sur la Fig. 2.8 sont résumés dans le Tab. 2.1

La région [3] laisse la pointe loin de la surface et permet de travailler en sécurité en mode *non-contact*. La région [2] est à une distance pointe-surface intermédiaire avec une pente plus importante augmentant la sensibilité de la sonde. Pour $\Delta f < 0$ il existe deux valeurs de z possibles à un Δf donné. Associé à sa pente importante, la région [2] est instable et finalement peu ou pas utilisée. Au cours d'une image, quand la pointe rencontre un relief, si la sonde passe d'une région à l'autre, la polarité de la régulation entraîne soit un dégagement de la surface pour la région [2] soit un écrasement de la pointe sur la surface

région	Δf	Polarisation	Utilisation Microlevier/Diapason
[1]	+	-	Tapping/Non-contact
[2]	-	-	Non utilisé-Instable
[3]	-	+	Non-contact/Non-contact

TAB. 2.1: Paramètres expérimentaux qui permettent de choisir la région de travail en imagerie. La dernière colonne précise les utilisations avec un microlevier vs. un diapason.

pour la région [3]. Ainsi le mode non contact utilise la région [3] avec une consigne Δf pas trop proche du minima de $\Delta f(z)$. Enfin pour une courbe d'approche-retrait faisant varier Δf , il est dangereux de sonder la région [3].

La région [1] correspond à $\Delta f > 0$: c'est une région où la fonction $\Delta f(z)$ est monotone et dans laquelle la sensibilité de la sonde est la meilleure. C'est dans cette région que nous travaillons, avec des valeurs de consigne $0,2 Hz < \Delta f < 0,5 Hz$. Alors qu'un microlevier y travaille en mode *Tapping*, la rigidité du diapason interdit tout contact entre la surface et la pointe sous peine d'endommager cette dernière. Cette même rigidité lui permet de travailler dans la partie de la région [3] où $F < 0$ sans qu'il y ait de saut au contact. L'utilisation de petites amplitudes d'oscillation $A \approx 1 nm$ évite alors le contact entre la pointe et l'échantillon. Il est donc possible, avec un diapason de travailler en Non-contact dans la région [1].

2.4 Le diapason

Dans cette partie, je présente le diapason en quartz que nous avons choisi d'utiliser comme sonde. Après un aperçu historique de son usage dans le domaine de la microscopie en champ proche, je décris les propriétés physiques du diapason et les avantages qui en découlent.

2.4.1 Diapason et microscopie

Le diapason est un oscillateur mécanique inventé par le trompettiste John Shore en 1711. Il est composé de deux bras qui oscillent, dans son principal mode d'excitation, de manière antisymétrique. Les forces se compensent alors dans la partie reliant les deux bras, laissant le centre de masse du diapason immobile. Cette caractéristique et le fait que le quartz est un matériau cristallin avec très peu de défauts et dont les pertes mécaniques internes sont très faibles font du diapason en quartz un oscillateur avec un facteur de qualité élevé et donc une fréquence très bien définie. De plus, l'effet piézo-électrique du quartz, permettant la transduction Charge électrique/Contrainte mécanique, permet d'exciter le diapason et de détecter ses oscillations électriquement. Les résonateurs en quartz sont utilisés comme référence de fréquence pour de nombreuses applications en électronique et en mécanique. Les diapasons sont connus pour être utilisés dans les montres à quartz mais le

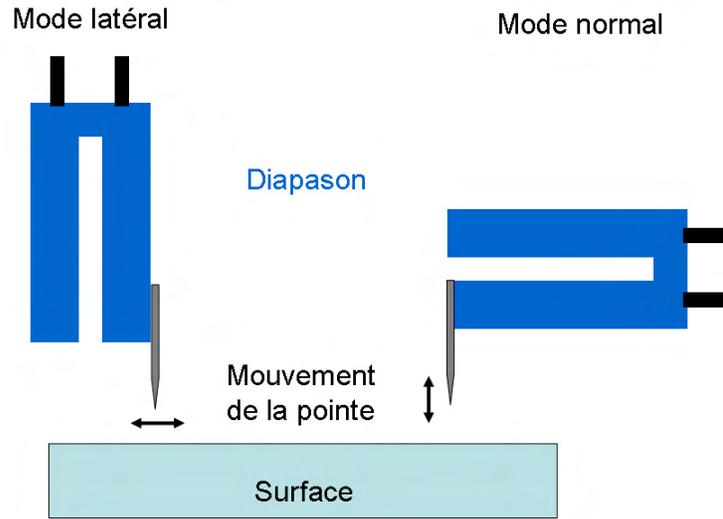


FIG. 2.9: Schéma des deux modes de travail d'un diapason pour le contrôle de la distance sonde-surface.

sont également dans les gyroscopes, les microbalances, les détecteurs à gaz... Cette large utilisation en fait un produit industriel fabriqué en grande quantité : leur approvisionnement est facile et se fait à faible coût.

Le diapason en quartz a été introduit en microscopie en champ proche acoustique (SNAM) en 1988 par Günther et coll. [45]. Il a fallu ensuite attendre 1995 pour que Karraï et Grober [4] l'utilisent pour contrôler la distance sonde-surface en microscopie en champ proche optique (SNOM). Dans cette expérience, la pointe oscille parallèlement à la surface (cf. Fig.2.9), c'est le mode latéral ou mode *shear force*. En 1997, Edwards et coll. [46] utilisent un diapason en mode normal pour faire de l'imagerie AFM et deux ans plus tard Rensen et coll. [47] présentent des images AFM de marches atomiques obtenues en collant l'extrémité d'un microlevier en silicium sur un diapason. Au même moment, le diapason a été utilisé pour faire de la microscopie à force magnétique (MFM) en travaillant avec une pointe magnétique [48].

Sa taille, sa robustesse, le fait qu'il puisse être complètement contrôlé par deux électrodes, ont permis au diapason d'être implémenté sur de nombreuses expériences de champ proche avec succès. Le diapason qui garde un facteur de qualité élevé ($Q \approx 10^4$) en condition ambiante permet de travailler en milieu liquide et donc d'investir le domaine des matériaux biologiques [49, 50]. Citons encore Veauvy et coll. [2] qui ont réussi à monter un μ SQUID sur un diapason pour faire de l'imagerie magnétique (MFM) à très basse température ($T < 1 K$).

Le diapason qui est entièrement électrique permet de s'affranchir de la détection optique utilisée avec un microlevier. Ceci permet alors l'étude d'échantillons photo-sensibles comme les semiconducteurs et évite de modifier les propriétés de surfaces par la diffusion de la lumière du laser pour des études en SNOM [51] ou en EFM (Electrostatic Force Microscope) [52]. Cela permet également de travailler facilement dans un environnement cryogénique

dans lequel le diapason fonctionne très bien [5]. Sur cet aspect, le diapason est comparable aux microleviers piézo-résistifs mais ceux-ci dégagent beaucoup de chaleur par effet Joule alors que le diapason piézo-électrique a une puissance dissipative inférieure à 1 nW . Ainsi il est possible de réaliser une microscopie à très basse température. De plus sa rigidité naturelle très élevée hors de la résonance permet de travailler en mode STM [53] et apporte la stabilité nécessaire aux mesures de spectrométrie tunnel.

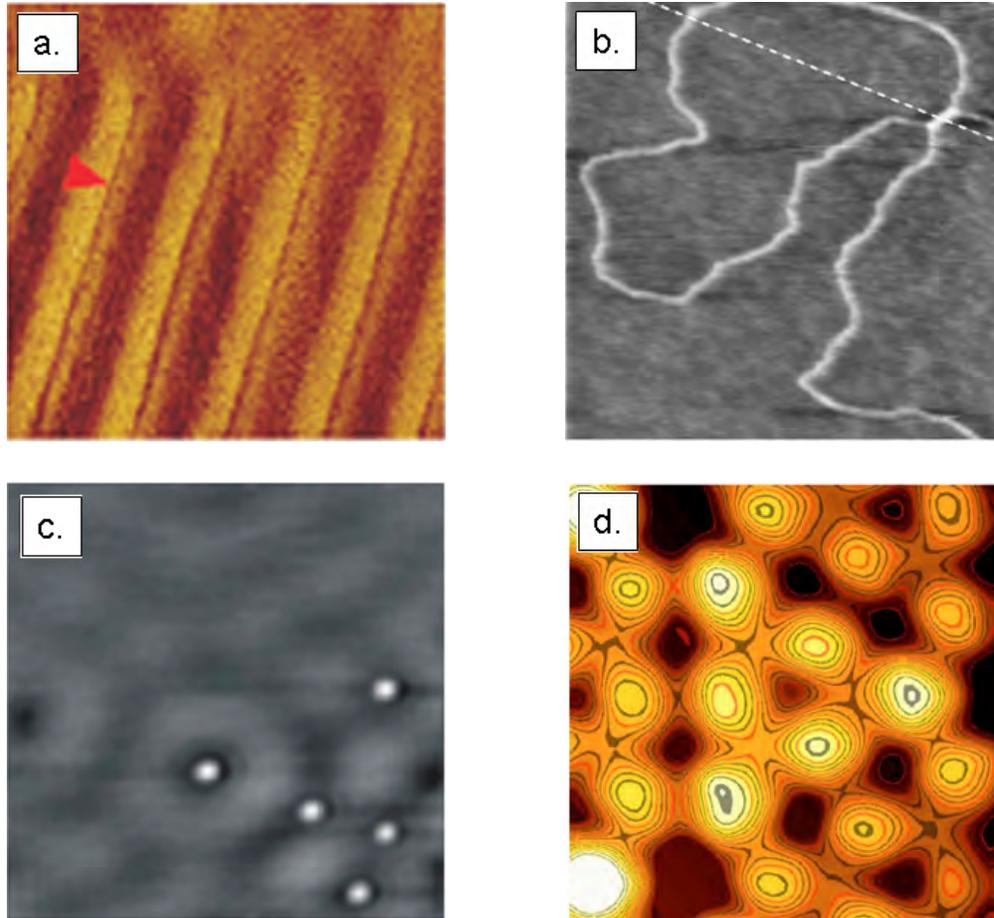


FIG. 2.10: De haut en bas et de droite à gauche : Image MFM ($6 \times 6 \mu\text{m}^2$) d'une surface de disque dur commercial. Image AFM ($250 \times 250 \text{ nm}^2$) d'un brin d'ADN sur une surface de mica. Image STM ($18 \times 18 \text{ nm}^2$) d'une surface d'Ag (111), nous y voyons des atomes individuels d'Ag ainsi que des ondes de surface. Image AFM ($4 \times 4 \text{ nm}^2$) d'une surface de Si (111)-(7 \times 7) qui démontre une résolution sub-atomique. Sources [54, 50, 53, 43].

Aujourd'hui, le diapason est employé dans quasiment tous les domaines de la microscopie en champ proche et il est devenu récemment possible de se procurer dans le commerce des sondes AFM basées sur un diapason [55]. La Fig. 2.10 présente quelques résultats spectaculaires obtenus avec des diapasons. L'image *a.* présente une image MFM en mode *shear force* dans des conditions ambiantes. L'image *b.* est une image d'un double brin d'ADN obtenue dans des conditions ambiantes avec une amplitude d'oscillation de 2 nm . L'image

c. présente une image STM obtenue grâce à un système de double diapason, pour plus de rigidité, à basse température ($T = 4 K$). Enfin pour l'image *d.* qui présente un résultat obtenu en AFM, comme pour l'image *b.*, un des bras du diapason est complètement attaché (qPlus-sensor [56]). Dans ce cas précis, l'amplitude réduite à l'extrême ($A = 0,25 nm$) a permis d'atteindre la résolution sub-atomique.

Par l'ensemble de ses utilisations, le diapason est facile à mettre en oeuvre et à faible coût : c'est une sonde capable de travailler à très basse température pour faire de la microscopie de force et de la microscopie tunnel.

2.4.2 Description et propriétés de la sonde

La Fig. 2.11 présente la sonde que nous utilisons. Elle est composée d'un diapason et d'une pointe collée perpendiculairement à un des bras, ainsi nous travaillons en mode normal.



FIG. 2.11: Photographie d'une sonde AFM-STM basée sur un diapason.

Le diapason a plusieurs modes d'excitation qui sont principalement deux modes en flexion suivant les axes X et Y et un mode en torsion suivant l'axe Z. Les dimensions et le couplage mécanique entre les deux bras favorisent le mode de flexion dans l'axe de plus grande dimension des bras. Dans ce mode de flexion, le diapason peut osciller de façon symétrique ou antisymétrique. C'est l'oscillation antisymétrique qui est utilisée et qui correspond à la description faite dans la Fig. 2.12.

Les équations pour une poutre encastrée [57] permettent de connaître, à partir des dimensions (L, W, T), la constante de raideur statique d'un bras k_{stat} et la fréquence de résonance f_0 du résonateur formé par le diapason en quartz.

$$k_{stat} = \frac{1}{4}EW \left(\frac{T}{L} \right)^3 \quad (2.36)$$

$$f_0 = \frac{1.015}{2\pi} \frac{T}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.37)$$

avec E le module de Young et ρ la masse volumique du matériau. L , T et W sont les dimensions de la poutre considérée.

Pour les diapasons en quartz que nous utilisons, avec $E = 7,87 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$, $\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$ et les dimensions mesurées d'un bras du diapason $L = 4 \text{ mm}$, $T = 0,6 \text{ mm}$, $W = 0,33 \text{ mm}$, nous obtenons $k_{stat} = 21900 \text{ N/m}$ et $f_0 = 33018 \text{ Hz}$. Les dimensions du diapason sont prises avec un pied à coulisse dont la précision est de $0,02 \text{ mm}$. La fréquence f_0 calculée concorde, dans la précision sur les mesures, avec la valeur expérimentale 32760 Hz observée ⁽²⁾.

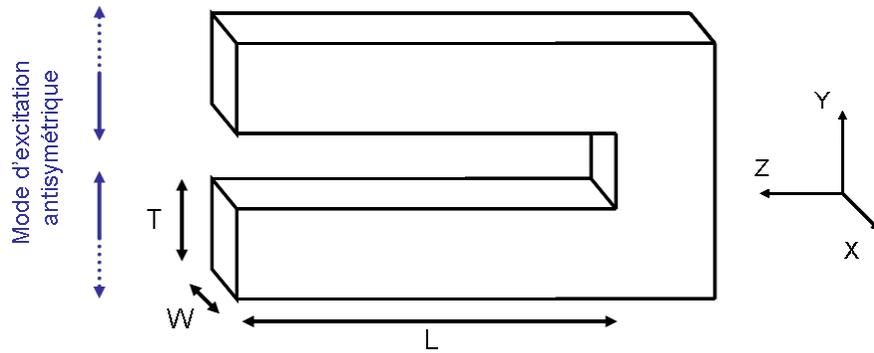


FIG. 2.12: Schéma du diapason définissant les axes cristallographiques (X, Y, Z) et décrivant le principal mode d'excitation. Les dimensions d'un bras sont $L = 4 \text{ mm}$, $W = 0,33 \text{ mm}$ et $T = 0,6 \text{ mm}$.

La rigidité des bras du diapason est supérieure à la rigidité de la liaison chimique qui est de l'ordre de 10 à 100 N/m , interdisant en AFM de travailler en mode contact. Le diapason est plus qu'une simple poutre oscillante. Les deux bras du diapason forment deux oscillateurs couplés laissant immobile le centre de masse. Ainsi très peu d'énergie est dissipée par le système, donnant à la sonde un facteur de qualité élevé ($Q \approx 60 \cdot 10^3$). Un facteur de qualité élevé allié à une constante de raideur importante fait du mode FM-AFM le mode de microscopie de force adapté au diapason.

Estimation théorique de la sensibilité

Le quartz est un matériau piézo-électrique qui crée des charges à la surface des bras d'un diapason quand celui-ci oscille. Les électrodes lithographiées à la surface (cf. Fig. 2.11) des bras du diapason permettent de récupérer ces charges. Le diapason peut donc être considéré comme une source de courant fournissant un signal proportionnel à l'amplitude d'oscillation.

Le rapport entre les charges q accumulées en surface du diapason et la flexion z d'un bras est décrit par l'Eq. 2.38 [59, 60] :

⁽²⁾ Fréquence théorique $f_0 = 32768 \text{ Hz}$.

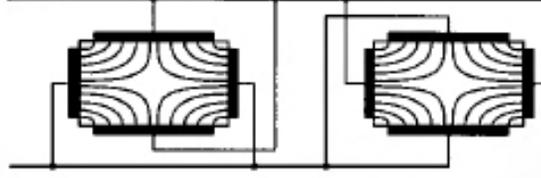


FIG. 2.13: Représentation des lignes de champ électrique à l'intérieur des bras du diapason et les connexions électriques des deux électrodes. Seul le mode de flexion antisymétrique est électriquement possible. Source [58].

$$\frac{q}{z} = 12d_{12}k \frac{L_e \left(\frac{L_e}{2} - L \right)}{T^2} \quad [C/m] \quad (2.38)$$

Le courant pour une flexion z est alors donné par S :

$$S \approx 2\pi f_0 \frac{q}{z} \quad [A/m] \quad (2.39)$$

où d_{12} est la constante de couplage piézo-électrique du quartz ($d_{12} = 2,31 \cdot 10^{-12} C.N^{-1}$ pour l'axe d'oscillation) et L_e la longueur des électrodes. En prenant comme hypothèse que l'électrode recouvre entièrement le bras du diapason et en utilisant les paramètres décrits au dessus, nous obtenons $q/z \approx 13,49 \mu C.m^{-1}$. La sensibilité S correspondante à la fréquence de notre sonde $f_0 = 32 kHz$ vaut $S = 2,71 A.m^{-1}$. Cette valeur a été mesurée expérimentalement par interférométrie optique [44] pour des diapasons identiques à ceux que nous utilisons $S \approx 2 A.m^{-1}$ à température ambiante. Cette différence peut d'une part s'expliquer par le fait que, comme le montre la photo de la Fig. 2.11, l'électrode ne recouvre pas l'ensemble de la surface d'un bras, et d'autre part qu'une partie du courant est réinjectée sur l'autre bras (cf. Fig. 2.13).

Propriétés à très basse température

Les propriétés du diapason varient avec la température. La Fig. 2.14 reproduit les résultats expérimentaux obtenus par Hembacher et coll. [61] qui ont caractérisé un diapason pour des températures comprises entre 300 et 4,2 K.

Le graphe de gauche qui présente la variation relative de la fréquence de résonance en fonction de la température, montre $\Delta f/f_0 \approx 1,6^0/00$ pour $T = 4 K$. A partir de nos données, $f(300K) = 32763,7 Hz$ et $f(100mK) = 32711,8 Hz$ (cf. Tab. 3.4), nous mesurons $\Delta f/f_0 = 1,58^0/00$ en très bon accord avec les mesures de Hembacher. Nous nous basons sur cet accord pour extrapoler la sensibilité de notre sonde à très basse température. Hembacher montre une sensibilité $S(4K) \approx 2S(300K)$. Cette augmentation est due en partie à l'augmentation de d_{12} quand la température diminue. En utilisant les mesures faites à température ambiante $S = 2 A.m^{-1}$, nous estimons pour $T = 100 mK$ la sensibilité à $S_{tbt} \approx 4 A.m^{-1}$, soit $\alpha_{tbt} = 1/S_{tbt} \approx 0,25 nm.nA^{-1}$. Nous utiliserons cette valeur comme réponse du diapason à très basse température dans la suite du manuscrit.

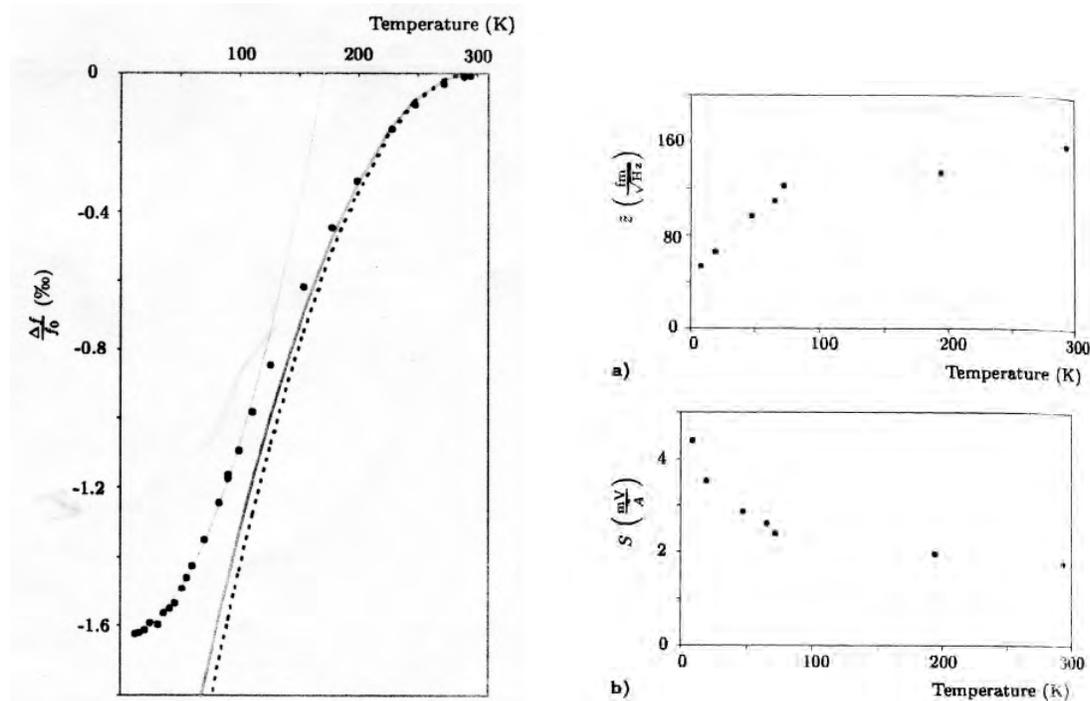


FIG. 2.14: Gauche : Variation relative de la fréquence de résonance d'un diapason en quartz avec la température. Droite : Densité de bruit dans l'axe d'oscillation et sensibilité d'un diapason en fonction de la température.

2.4.3 Avantages et inconvénients

Le Tab. 2.2 permet de comparer les propriétés mécaniques d'un microlevier en silicium avec celles d'un diapason. La principale différence se situe dans la valeur de la constante de rigidité k de chaque sonde. D'après l'Eq. (2.33) la valeur élevée k d'un diapason limite sa résolution. En contre partie, le diapason a un facteur de qualité Q élevé lui rendant favorable le rapport k/Q .

Cette rigidité évite le phénomène de *saut au contact* propre au microlevier dont la souplesse permet à la pointe, quand elle rencontre la partie attractive du potentiel de surface, de se "coller" à la surface. Cet effet impose au microlevier, en mode dynamique, d'avoir assez d'énergie et une amplitude A minimum d'une dizaine de nm. La rigidité du diapason permet donc de travailler très près de la surface avec une amplitude d'oscillation faible. Ainsi l'interprétation des images AFM est facilitée car il n'y a pas d'effet non linéaire, considérant que l'amplitude d'oscillation du diapason est faible devant l'échelle des variations du potentiel. En augmentant au maximum A , cette hypothèse n'est plus vérifiée mais il est alors possible de sonder une partie du domaine répulsif de l'interaction pointe-surface sans endommager la pointe.

Hors résonance, le diapason offre a priori une rigidité qui permet de faire de la spectroscopie tunnel pour laquelle la pointe, se trouvant à quelques angströms de la surface, est

largement dans le domaine répulsif du potentiel. Cette rigidité, bien supérieure à celle de la liaison chimique, n'offre aucune sécurité lors de contact accidentel entre la pointe et la surface. La différence de f_0 est plus favorable au microlevier mais se limite au maximum à un facteur 10.

	<i>Microlevier Si</i>	<i>Diapason Quartz</i>
f_o	10 – 300 <i>kHz</i>	10 – 100 <i>kHz</i>
k	1 – 100 <i>N/m</i>	10^3 – 10^5 <i>N/m</i>
Q	10^2 – 10^3	10^3 – 10^5
A	10 – 100 <i>nm</i>	0.3 – 50 <i>nm</i>

TAB. 2.2: Récapitulatif des propriétés mécaniques d'un microlevier en silicium et d'un diapason en quartz.

2.5 Conclusion

Le diapason en quartz, largement utilisé en microscopie en champ proche, est parfaitement adapté à un environnement cryogénique. Il offre d'excellentes performances en microscopie de force et propose hors résonance la rigidité indispensable à des mesures de spectroscopie tunnel. Facile à implémenter et à faible coût sur un microscope, nous avons choisi de l'utiliser pour fabriquer nos sondes. Cette sonde nous permet de combiner à très basse température les modes AFM et STM.

Chapitre 3

Microscope AFM-STM à très basse température

Je décris dans ce chapitre les principaux éléments du microscope et les évolutions techniques que nous y avons apportées pour obtenir un microscope versatile associant microscopie de force et spectroscopie tunnel. Ce microscope travaillant à très basse température, nous avons essayé de le rendre le plus fonctionnel possible.

3.1 Cryogénie : le Sionludi

Le cryostat Sionludi que nous utilisons a été développé au laboratoire [62]. Son nom vient de sa disposition, renversée par rapport à une dilution classique, avec la platine froide placée au sommet du réfrigérateur facilitant ainsi son utilisation. Cette inversion est rendue possible par une circulation d' ^4He à fort débit permettant un refroidissement rapide des différents étages jusqu'à 4 K . Ce cryostat n'a donc ni garde d'azote ni garde d'hélium et de plus il est indépendant de la source froide ce qui le rend très compact et rigide. Cinq étages thermalisés à des températures décroissantes sont disposés de bas en haut, ce qui permet de fixer simplement le microscope à refroidir sur la platine de cuivre du dernier étage à 50 mK . Cette platine a un espace utile de 13 cm de diamètre sur 13 cm de hauteur, ce qui est relativement important pour une dilution.

Cinq écrans thermiques dorés sont assemblés comme des poupées russes et vissés sur chacun des étages de la dilution afin de limiter le chauffage par rayonnement. Une cloche en inox vient fermer l'ensemble hermétiquement et permet de faire un vide secondaire d'isolement à l'intérieur de l'enceinte.

Le Sionludi dont un schéma est présenté sur la Fig. 3.1 comporte un circuit d' ^4He et un circuit $^3\text{He}/^4\text{He}$. Le circuit ^4He est utilisé pour refroidir les étages inférieurs du cryostat et pour pré-refroidir le mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$. La circulation d' ^4He est alimentée par un vase de 100 L d'hélium liquide pressurisé à 400 g . L'hélium est directement injecté sur l'étage à 4 K puis redescend à travers un échangeur auquel viennent se thermaliser les étages inférieurs à 20 K et 80 K . Le débit est régulé en aval à température et pression ambiantes à environ

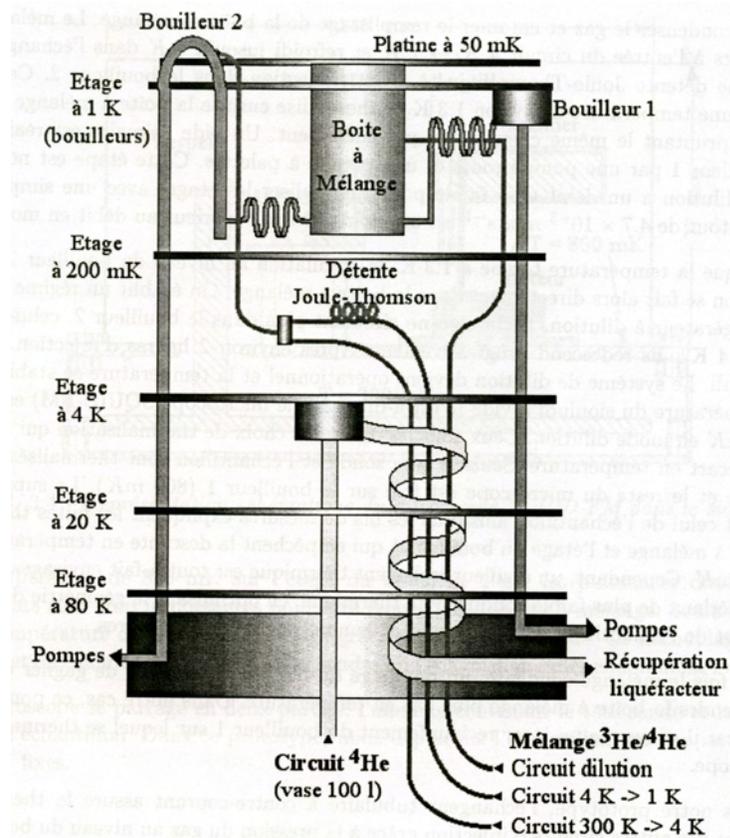


FIG. 3.1: Schéma du Sionludi représentant les différents circuits empruntés par l' ^4He et le mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$ durant les trois étapes de refroidissement. Pour gagner en compacité et réaliser un écran thermique entre l'étage 4 K et la boîte à mélange, l'étage à 200 mK est placé au dessous de l'étage des bouilleurs à 1 K.

$1\text{ mL}\cdot\text{s}^{-1}$ pour un refroidissement standard.

Le refroidissement jusqu'à la température de travail de la dilution se déroule en trois étapes. A chaque étape, le mélange d' $^3\text{He}/^4\text{He}$ suit un chemin différent à travers deux bouilleurs ce qui fait l'originalité du Sionludi.

La première étape permet d'amener la dilution de 300 à 4 K. Dans un réfrigérateur à dilution classique, l'étage à dilution est refroidi par un gaz d'échange dans le calorimètre établissant le contact thermique entre le bain d' ^4He et les étages du réfrigérateur à dilution. Le pré-refroidissement dans un Sionludi se fait par une circulation à fort débit du mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$. Le mélange est thermalisé dans l'échangeur à flux inversé du circuit ^4He .

Il est ensuite injecté au niveau du bouilleur 2, passe dans la boîte à mélange et le bouilleur 1 avant d'être réinjecté via un compresseur. Pendant cette étape, le mélange est donc utilisé comme gaz d'échange pour thermaliser les étages et écrans successifs à 4 K. La masse de cuivre à refroidir étant assez faible, le temps de refroidissement dépend du dispositif fixé sur la platine à 50 mK. A vide, le cryostat met 4 heures pour descendre à 4 K ; avec le microscope vissé sur la platine froide, il faut 8 heures. Une fois cette étape

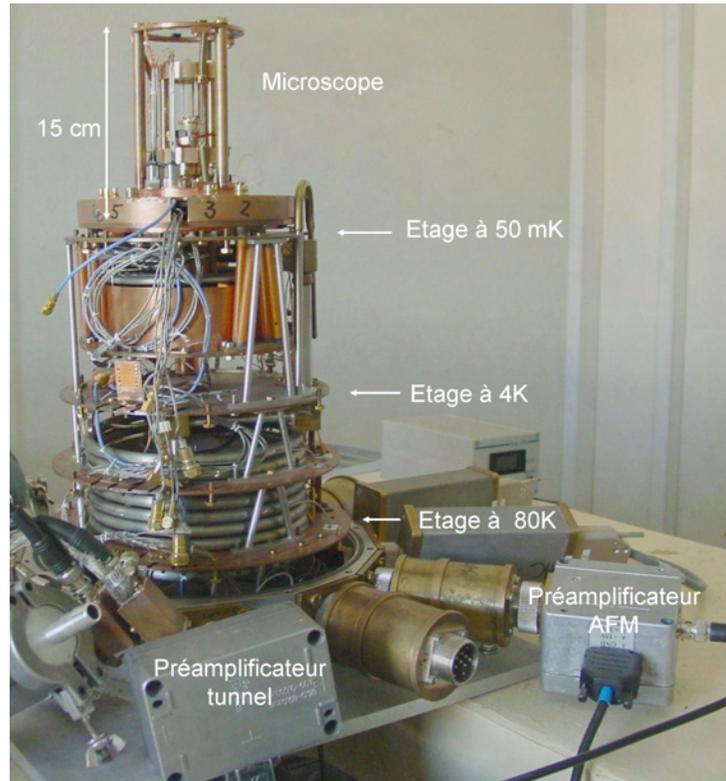


FIG. 3.2: Photographie du Sionludi avec le microscope fixé sur la platine 50 mK.

réalisée, nous coupons la circulation à fort débit.

La seconde étape consiste à refroidir la dilution jusqu'à $1,3\text{ K}$ pour condenser le mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$ et commencer le remplissage de la boîte à mélange. Le mélange, comprimé à 3 Bars, subit une détente Joule-Thomson juste avant l'injection dans le bouilleur 2. Cette détente le porte à $1,3\text{ K}$ et il thermalise les étages supérieurs en passant dans la boîte à mélange et le bouilleur 1. Un vide primaire est réalisé à la sortie du bouilleur 1 par une pompe roots couplée à une pompe primaire. Cette étape est nécessaire car le circuit dilution a un débit trop faible pour thermaliser les étages avec une simple détente. Le débit autour de $40\ \mu\text{l}\cdot\text{s}^{-1}$ est alors au moins 10 fois supérieur au débit en mode dilution.

Pour la troisième étape, nous établissons un régime standard pour un réfrigérateur à dilution. La circulation au niveau du bouilleur 2 est coupée et l'injection se fait directement dans la boîte à mélange, le bouilleur 2 se réchauffe alors jusqu'à 4 K puis redescend progressivement à 1 K . Après environ 2 heures d'injection, le bouilleur 1 est rempli. La dilution devient opérationnelle et la température tombe à 300 mK en quelques minutes. Le pompage du bouilleur 2 est alors activé pour le refroidir et mieux extraire l' ^3He pour augmenter la puissance frigorifique. La température descend jusqu'à 50 mK .

La base du microscope est vissée sur la platine à 50 mK et se thermalise par contact avec celle-ci. La Fig. 3.1 présente une photographie de notre Sionludi avec le microscope installé sur la platine froide. Le microscope est fermé par un calorimètre (non présent sur

la Fig. 3.1) à l'intérieur duquel nous laissons une pression résiduelle (10^{-2} mbar) d' ^4He qui sert de gaz d'échange. Le calorimètre est fermé par un joint Indium et une vanne hermétique à froid.

3.2 Description du microscope

Le microscope que j'ai utilisé est une évolution du microscope à effet tunnel développé par N. Moussy pendant sa thèse et dont la tête a été adaptée pour accueillir un diapason. Pour connaître toutes les précisions techniques sur son développement et ses évolutions, nous nous rapporterons aux travaux de N. Moussy et L. Créton [6, 63, 64]. Après être revenu sur l'isolation mécanique et le système de déplacement du microscope, je présente dans cette partie les dernières modifications que nous y avons apportées. Enfin je décris les adaptations de câblage en amont du microscope nécessaires à l'excitation du diapason. Ces évolutions ont donné naissance à une nouvelle version du microscope qui par une meilleure connectique et plus de compacité facilite sa mise en oeuvre.

La Fig. 3.3 présente les photographies de ce microscope et de ses principaux éléments.

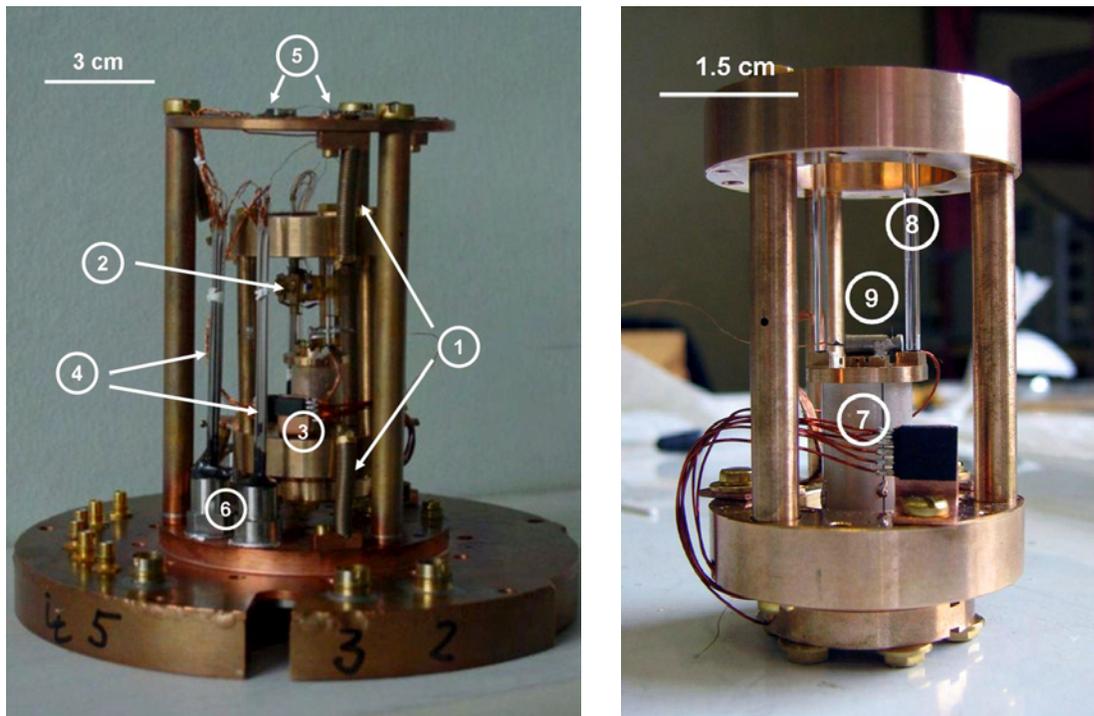


FIG. 3.3: Photographies du microscope et de sa tête : 1. Ressorts, 2. Chariot, 3. Tête du microscope, 4. Filtres : lignes à perte, 5. Connectique et thermomètre Pt, 6. Passages étanches, 7. Tubes piézo-électriques, 8. Rails de saphir, 9. Sonde.

3.2.1 Amortissement du bruit mécanique

Le microscope est soumis à de nombreuses sources (pompes, circulation d'hélium, travaux extérieurs) de bruit mécanique qui peuvent créer des artefacts de mesure et endommager la pointe de la sonde. En effet le courant dans la jonction tunnel du STM varie exponentiellement avec la distance pointe/échantillon. La moindre perturbation mécanique est alors amplifiée dans une gamme de fréquence comprise jusqu'à 10 kHz suivant la bande passante de la boucle de régulation. Les vibrations avec des fréquences proches de celles des modes d'excitation du diapason doivent être filtrées pour éviter au diapason de rentrer en résonance en mode STM.

Les 6 ressorts qui maintiennent la tête du microscope ont été achetés dans le commerce. Ces ressorts sont placés en opposition pour contrôler les six degrés de liberté et interdisent les vibrations ayant une fréquence supérieure à 10 Hz . En comparaison des précédents ressorts fabriqués "maison", ils augmentent l'homogénéité de l'isolation mécanique du coeur du microscope et évite l'utilisation d'amortisseur [6] sous la tête du microscope. Un second étage d'isolation coupe les vibrations de plus faible fréquence. Il est composé d'une dalle de béton, sur laquelle est posée la dilution, soutenue par quatre vérins pneumatiques qui découplent l'ensemble du sol. Les vérins filtrent les vibrations mécaniques dont la fréquence est supérieure à 2 Hz . L'ensemble fait une excellente isolation mécanique qui permet d'avoir de très bonnes résolutions en imagerie AFM : la Fig. 3.4 montre une image AFM d'une surface de saphir. Elle a été obtenue avec le microscope complètement ouvert (sans calorimètre) et pourtant verticalement, la résolution atomique est atteinte.

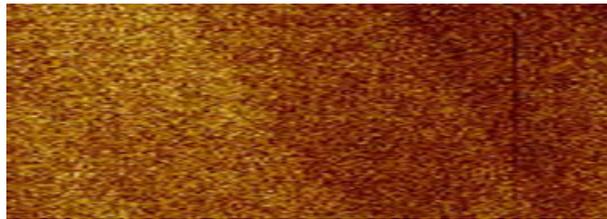


FIG. 3.4: Image AFM $1000 \times 330\text{ nm}^2$ d'une surface de saphir à condition ambiante et sans calorimètre, la résolution verticale atomique est atteinte. Nous distinguons les marches atomiques.

3.2.2 Les déplacements

Tous les déplacements du microscope sont assurés par deux tubes piézo-électriques cylindriques et concentriques. Les dimensions de ces tubes imbriqués l'un dans l'autre sont présentés dans le Tab. 3.1. Ces tubes sont commandés par des amplificateurs Haute Tension qui développent des tensions comprises entre $\pm 200\text{ V}$ et permettent à température cryogénique d'avoir une amplitude de balayage de $5\text{ }\mu\text{m}$ pour le tube scanner ainsi que $0,6\text{ }\mu\text{m}$ d'amplitude de régulation. Le bruit électrique engendré par les amplificateurs est filtré en entrée de cryostat par des filtres RC.

Le tube intérieur sur lequel est placée la sonde permet les mouvements dans le plan (x,y) et un déplacement fin dans l'axe z (offset) de la sonde. Le tube extérieur assure lui,

	Tube intérieur	Tube extérieur
Diamètre en pouce	0,25	0,5
Epaisseur en pouce	0,02	0,04
Hauteur en pouce	1	1

TAB. 3.1: Dimensions en pouce des deux tubes piézo-électriques du microscope.

l'approche de l'échantillon vers la sonde ainsi que la régulation quand ils sont en contact. L'échantillon est en fait placé sur un chariot de laiton qui se déplace de façon inertielle sur deux rails de saphir fixés sur le tube extérieur. Par un signal de tension adapté, le tube extérieur fournit une accélération au chariot qui glisse sur les rails, le choix de la polarité du signal permettant d'approcher ou d'éloigner l'échantillon de la pointe. Proche du contact, nous combinons cette approche avec l'utilisation de l'offset pour sonder la distance pointe échantillon avant chaque pas d'approche. Cette méthode évite d'endommager la pointe lors du premier contact. Les sensibilités des tubes sont données dans le Tab. 3.2 en fonction de la température.

	300K	4K
$\Delta X/\Delta V$ (nm/V)	70	11,9
$\Delta Z_{regul}/\Delta V$ (nm/V)	4	1,43
$\Delta Z_{offset}/\Delta V$ (nm/V)	7,7	2,75

TAB. 3.2: Sensibilités des déplacements piézo-électriques suivant les différentes directions à température ambiante et à basse température. Source [6].

L'approche, qui se fait en mode AFM, ne peut pas avoir lieu pendant le refroidissement du microscope comme cela est fait pour les expériences de pur STM car la fréquence de résonance du diapason varie avec la température : $f_0(300K) - f_0(4K) \approx 50 Hz$ (cf. Tab. 3.4). Du fait de la faible sensibilité (voir le Tab. 3.2) des tubes piézo-électriques à très basse température, une première approche se fait à température ambiante avant d'éloigner la pointe et l'échantillon de quelques microns. Une fois atteinte la température de travail (100 mK), nous réglons à nouveau la fréquence de résonance avant de lancer l'approche qui ne dure alors que quelques minutes.

3.2.3 Excitation du diapason

Le diapason en quartz doit, en mode AFM, être excité à sa fréquence de résonance. Le quartz est un matériau piézo-électrique qui offre la possibilité d'exciter électriquement le diapason par l'intermédiaire des électrodes qui le recouvrent ; il est également possible de l'exciter mécaniquement. Nous avons choisi une excitation mécanique par le tube scanner sur lequel est fixé la sonde. Ceci nous permet de garder les deux électrodes du diapason pour mesurer indépendamment les signaux AFM et STM. Cette solution évite également

l'utilisation d'un élément piézo-électrique supplémentaire. Le microscope garde ainsi sa simplicité et le nombre de fils entrants dans le calorimètre reste limité. La tension d'excitation est injectée sur l'électrode intérieure du tube scanner et s'ajoute au signal haute tension de l'offset. Ceci impose d'ajouter l'excitation en sortie du filtre RC. Nous avons implémenté un circuit électronique sur le boîtier de filtre. Ce circuit, dont le schéma électrique est présenté en annexe, injecte, en mode AFM, la tension d'excitation sur le tube scanner sans passer par le filtre. En mode STM, ce circuit permute la boucle d'excitation sur une masse flottante et aucune excitation n'est appliquée au diapason. Dans ce circuit, la tension d'excitation est injectée à travers une capacité de 100 pF qui crée un pont diviseur de capacité avec la capacité du tube lui-même et la capacité équivalente du filtre RC haute tension. Les facteurs d'atténuation qui en résultent sont donnés par les caractéristiques Entrée/Sortie présentées sur la Fig. 3.5. Soit $1/730$ à température ambiante et $1/645$ à très basse température. La différence d'atténuation est due à la variation de la capacité du tube scanner avec la température. Ces valeurs sont obtenues avec le filtre actif ($f_{\text{coupure}} = 1\text{ MHz}$) ce qui est toujours le cas pour les mesures et l'étape d'approche.

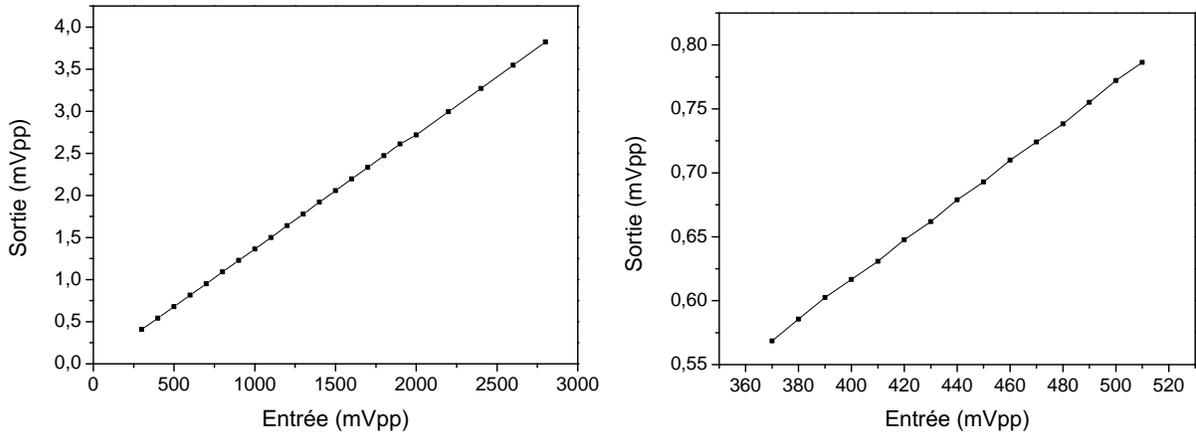


FIG. 3.5: Caractéristiques Entrée/Sortie du circuit d'excitation du tube scanner. Gauche : à température ambiante, atténuation $1/730$. Droite : à très basse température, atténuation $1/645$.

La tension qui arrive au tube piézo-électrique a une amplitude de l'ordre de quelques mV . Pour comprendre la réponse du diapason à cette excitation, nous devons prendre en compte le couplage mécanique entre le diapason et le tube. Il faut également prendre en compte la réponse du tube à la fréquence de résonance du diapason (32 kHz).

3.3 La sonde

Après avoir décrit le collage de la pointe sur un diapason pour en faire une sonde, je précise comment est fixée cette sonde sur le microscope. Je discute ensuite le chemin mécanique de l'excitation avant de donner les résultats obtenus en terme de résonance.

3.3.1 Collage de la pointe

Les diapasons que nous utilisons sont fabriqués par EAL Crystal et sont donnés pour une fréquence de résonance de 32768 Hz . Ils se présentent encapsulés sous vide. Nous avons utilisé deux types de montage. Le premier consiste à ouvrir la capsule du diapason en écrasant doucement la résine qui la ferme sans endommager les deux pattes soudées sur le diapason. On colle la base du diapason sur le support qui viendra se fixer sur le tube scanner, laissant les deux bras du diapasons libres. Puis nous venons coller une pointe perpendiculairement au bras sur une partie recouverte par l'électrode. Les poids de la pointe et de la colle doivent être réduits au maximum pour ne pas détériorer le facteur de qualité Q . Manuellement, on trempe la base de la pointe dans de la colle epoxy conductive, ainsi une goutte de colle se forme et l'on pose la pointe sur le diapason (cf. Fig. 3.6).

Le second montage permet de ne pas manipuler le diapason directement évitant tous les contacts et chocs dus aux manipulations. Avec une lime, nous faisons un trou dans la capsule du diapason au dessus de l'endroit où l'on colle la pointe sur le bras du diapason. Ce montage impose d'utiliser une pointe assez longue pour sortir de la capsule et venir au contact de l'échantillon malgré les imperfections géométriques du montage. En plus de préserver l'intégrité physique du diapason pendant les manipulations, la capsule métallique sert d'écran électromagnétique protégeant le diapason des effets des champs développés par les tubes piézo-électriques qui se trouvent juste en dessous de la sonde. Dans ces deux montages, le collage de la pointe est identique et nécessite une connaissance empirique de la viscosité de la colle epoxy. La colle visqueuse doit être assez liquide pour former une goutte sur l'extrémité de la pointe et assez solide pour avoir la tenue mécanique suffisante et maintenir la pointe perpendiculaire au bras du diapason. Actuellement nous utilisons le deuxième montage car il semble protéger le diapason du champ électrique produit par le tube scanner sur lequel la sonde est fixée.

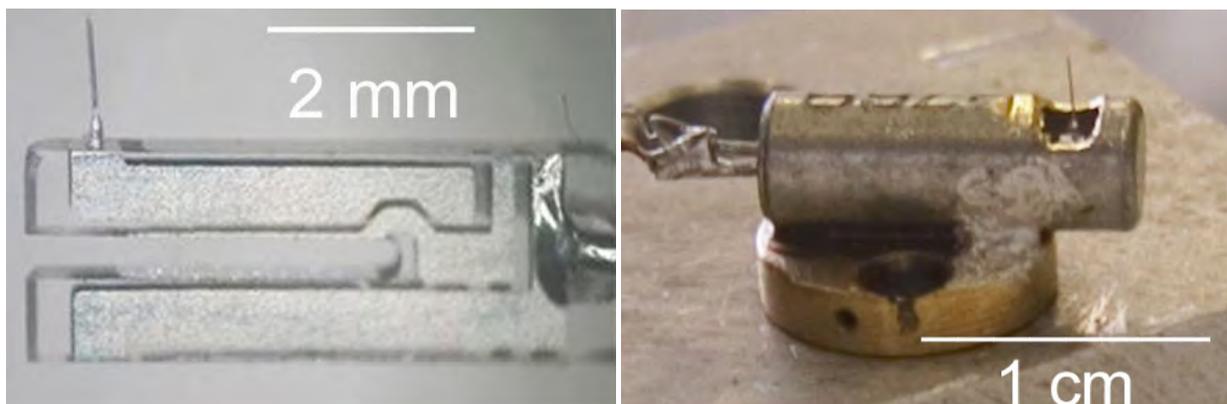


FIG. 3.6: Photographies des sondes obtenues avec les deux montages que nous avons essayés. Droite : Le diapason est sorti de sa boîte et une pointe est fixée avec le minimum de colle. Gauche : Le diapason est laissé dans sa boîte et la pointe est installée par une ouverture au dessus de l'extrémité du bras supérieur.

3.3.2 Fixation de la sonde sur le microscope

La sonde est fixée sur le tube scanner grâce à une pièce métallique. C'est sur cette pièce que nous élaborons la sonde (collage du diapason puis de la pointe). De nombreux essais ont été faits pour avoir un support fonctionnel, avec un couplage mécanique satisfaisant et une fiabilité acceptable. Nous avons essayé différents systèmes de fixation : un sabot que nous fixons sur le tube par une lamelle serrée par deux vis puis une pièce qui se visse directement sur le tube (voir Fig. 3.6 *Droite*). Actuellement nous utilisons une lamelle métallique que nous glissons sous deux pinces, à l'instar de ce qui se fait sur certains modèles d'AFM commerciaux.

La mise en place et le retrait de la sonde à chaque expérience crée des efforts mécaniques sur le tube piézo-électrique dont la céramique est très fragile pour les contraintes en torsion. Les deux premiers systèmes de fixation que nous avons utilisés ont abouti à la casse du tube piézo-électrique. Le choix d'une excitation mécanique par l'intermédiaire du tube scanner pose donc un problème de fiabilité sur la tête du microscope. Ce problème n'est pas résolu de façon certaine car le dernier système de fixation que nous utilisons n'a pas encore dépassé la durée de vie moyenne de ses prédécesseurs (1 an).

3.3.3 Excitation et chemin mécanique

Les éléments présentés par la suite sont basés sur l'utilisation du type de sonde visible sur la Fig. 3.6 *Droite*. Nous avons choisi d'exciter mécaniquement le diapason avec le tube scanner du microscope. Le chemin mécanique de l'excitation passe par la résine qui renferme le diapason dans sa boîte puis par les soudures sur les électrodes des deux pattes qui maintiennent le diapason suspendu dans sa boîte. Le couplage entre le tube et le diapason reste quelque chose d'empirique variant d'un diapason à l'autre. Dans la pratique cette solution donne de très bons résultats avec des facteurs de qualité de quelques dizaines de milliers pour une sonde à très basse température (voir Fig. 3.7).

La réponse du tube scanner à des fréquences proches de 30 kHz n'est pas indiquée dans les données constructeur. Les mesures de la tension V_{in} appliquée au tube piezo-électrique et de la tension V_{out} issue du préamplificateur AFM permettent de connaître la réponse du chemin mécanique de l'excitation. Cette réponse dépend donc de la réponse du tube, du couplage de celui-ci avec le pièce qui porte le diapason, de la colle qui tient la boîte du diapason, de la résine de cette boîte et des pattes du diapason ainsi que leurs soudures. Le gain du préamplificateur AFM $G = 1,98.10^8\text{ V.A}^{-1}$, le facteur $\alpha = 0,5\text{ m.A}^{-1}$ [4] et le facteur de qualité Q du diapason permettent de calculer l'amplitude réelle A_{tube} d'oscillation du tube :

$$A_{tube} = \frac{V_{out}}{G} \times \frac{\alpha}{Q} \quad (3.1)$$

α donne le courant produit par le diapason en fonction de son amplitude d'oscillation à température ambiante. En comparant A_{tube} à la tension d'excitation en entrée du tube piézo-électrique, nous déduisons sa sensibilité dynamique $\Delta Z_{ac}/\Delta V$; Les valeurs à température ambiante et à très basse température font l'objet du Tab. 3.3. Pour le calcul à très

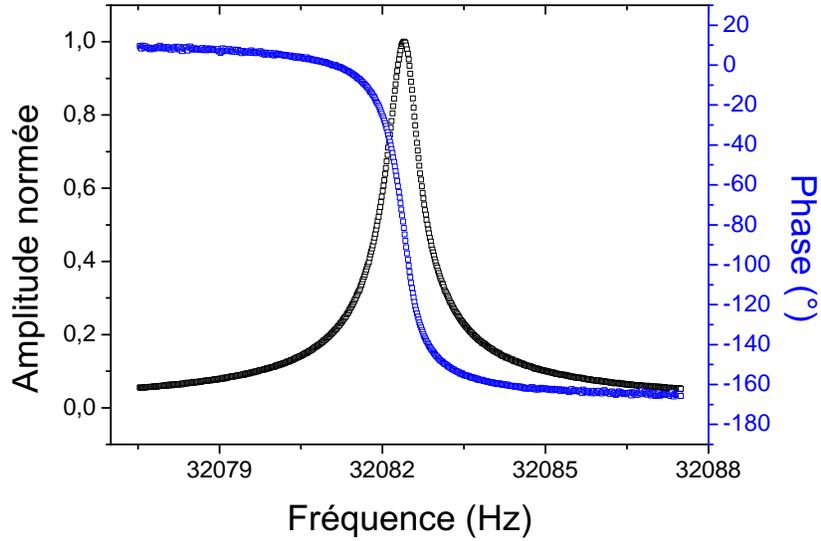


FIG. 3.7: Réponse en amplitude et en phase d'une sonde montée sur le microscope ($Q \approx 60000$). Excitation mécanique par le tube scanner. $T \approx 100$ mK.

basse température, nous utilisons $\alpha_{tbt} = 0,25$ m.A⁻¹ (voir Paragraphe 2.4.2).

	300K	4K
$\Delta Z_{ac}/\Delta V$ (nm/V)	42.10^{-3}	18.10^{-3}
$\Delta Z_{dc}/\Delta V$ (nm/V)	7,7	2,75

TAB. 3.3: Sensibilités du tube scanner en dc et en ac à température ambiante et à très basse température.

Il est intéressant de voir que le rapport $\Delta Z_{ac}/\Delta V$ (nm/V)/ $\Delta Z_{dc}/\Delta V$ (nm/V) change peu avec la température. Nous utilisons la même colle pour coller la pointe et la boîte du diapason. Alors que nous avons montré que la rigidité de la colle joue un rôle important pour la sonde, son rôle dans la chaîne d'excitation est minime. Les autres éléments (résine, soudures...) du chemin mécanique de l'excitation varient peu avec la température. La réponse de la chaîne d'excitation est donc dominée par celle du tube d'excitation.

La sensibilité dynamique est presque deux cents fois plus faible que la réponse statique du tube. Ceci n'est pas un obstacle car nos sondes ont des facteurs de qualité élevés et nécessitent de faibles amplitudes d'excitation.

3.3.4 Performances du montage

Le Tab. 3.4 présente les valeurs du facteur de qualité et de la fréquence de résonance d'un diapason et d'une sonde à 300 et 0,1 Kelvin. Ses deux quantités définissent complètement

le comportement d'un oscillateur harmonique. La fréquence de résonance ($f_0 = 32764 \text{ Hz}$) du diapason n'est pas exactement celle indiquée par le constructeur ($f_0 = 32768 \text{ Hz}$). Le principe du microscope ne s'appuyant que sur les variations de fréquence et non sa valeur absolue, l'écart observé n'a expérimentalement aucune influence.

	$f_0(\text{Hz})$	$f_0(\text{Hz})$	Q	Q
Diapason	32764	32712	31500	52300
Sonde	32084	32033	5500	59800
Température	300K	100mK	300K	100mK

TAB. 3.4: Caractéristiques de résonance d'un diapason dans sa boîte et d'une sonde à température ambiante et très basse température.

Les mesures ont été obtenues sur un diapason laissé dans sa boîte et une sonde (diapason + pointe). Pour la sonde les mesures sont faites sous vide. Les valeurs du Tab. 3.4 sont représentatives à 10% près des sondes utilisées pour obtenir les résultats présentés à la fin de ce manuscrit.

Les différences observées entre un diapason nu et une sonde sont dues à l'ajout de poids sur l'un des bras du diapason comme l'ont montré plusieurs groupes [2, 58]. Dans le modèle simple de l'oscillateur harmonique (une masse + un ressort) le poids de la masse influence la fréquence de résonance et laisse le facteur de qualité inchangé. Le diapason n'est pas un simple oscillateur mais un système de deux oscillateurs couplés. Ainsi, le facteur de qualité est dégradé par l'ajout de poids sur un des bras du diapason. L'absorption par la colle peut également affaiblir le facteur de qualité. Nous retiendrons que qualitativement plus le facteur de qualité d'une sonde est faible et plus sa fréquence de résonance est petite. Nous avons par exemple obtenu, avec des pointes de Pt-Ir lourdes, des sondes avec un facteur de qualité $Q \approx 500$ et une fréquence de résonance $f_0 \approx 25000 \text{ Hz}$. A température ambiante, pour un poids ajouté (pointe + colle) estimé à $0,3 \text{ mg}$, le facteur de qualité de la sonde est divisé par plus de 5 par rapport à un diapason nu.

La variation de la fréquence de résonance avec la température indique une variation des propriétés intrinsèques du diapason à très basse température. Le module de Young du quartz varie en effet avec la température comme l'a montré Giessibl [43]. Pour le diapason et pour la sonde, la fréquence diminue de 50 Hz à très basse température. Cette valeur, qui ne varie plus pour $T \leq 4 \text{ K}$, est remarquablement constante pour toutes les sondes que nous avons utilisées.

L'augmentation du facteur de qualité indique une diminution des pertes internes au diapason mais également la diminution des frottements visqueux due à une baisse de la pression dans l'environnement du diapason. Le facteur de qualité d'un diapason varie d'un facteur deux alors qu'une sonde voit son facteur de qualité multiplié par dix à très basse température. Ce sont les effets cumulés de la diminution des pertes du diapason lui même et de l'augmentation de la rigidité de la colle utilisée pour coller la pointe qui expliquent cette différence.

A $T = 100\text{ mK}$, les facteur de qualité de la sonde et du diapason sont comparables. Nous en déduisons que l'influence du poids sur le facteur de qualité est moindre à très basse température.

3.4 Electronique de mesure

Comme pour le reste du microscope, nous avons utilisé la même architecture que l'électronique de STM mise en place par N. Moussy [64]. Nous avons néanmoins complété cette architecture pour les mesures AFM avec un préamplificateur courant tension et une électronique à verrouillage de phase pour le diapason.

3.4.1 Aspects généraux

La Fig. 3.8 présente les principaux éléments de notre électronique de mesures. Nous avons adapté à notre microscope une interface informatique développée par le groupe de O. Fisher à Genève [65] basée sur un système d'acquisition de marque la Microstar. Ce programme permet de contrôler en sortie et de mesurer en entrée des tensions analogiques dans la gamme $\pm 10\text{ V}$. Les tensions générées pour le contrôle des déplacements sont appliquées aux tubes piézo-électriques via des amplificateurs haute-tension qui peuvent délivrer des tensions de $\pm 200\text{ V}$. D'autres signaux permettent de contrôler la tension de polarisation de la jonction et l'amplitude d'excitation du diapason.

En AFM comme en STM, le boîtier de régulation reçoit un signal adéquat et régule la distance pointe/échantillon. Un signal logique permet de basculer d'un mode à l'autre du microscope en injectant en entrée de la régulation le signal de comparaison du courant tunnel ou celui issu du décalage de fréquence en mode AFM.

En mode AFM, l'électronique Phase Locked Loop (PLL) excite le diapason à sa fréquence de résonance. Le signal issu du diapason est de l'ordre de quelques nA . Il est préamplifié par un amplificateur courant/tension avant d'être réinjecté dans l'électronique de mesure du diapason. Nous utilisons un préamplificateur dérivateur construit au laboratoire qui travaille à température ambiante. Son gain de $G = 1,98 \cdot 10^8\text{ V/A}$ est constant pour des fréquences inférieures à 170 kHz . L'électronique PLL fournit ensuite un signal proportionnel au décalage de la fréquence de résonance au boîtier de régulation.

En mode STM, nous arrêtons d'exciter le diapason et nous polarisons l'échantillon. C'est la pointe de la sonde qui collecte le courant tunnel. Ce courant, de l'ordre de quelques pico-ampères à environ un nano-ampère, est préamplifié par un amplificateur opérationnel avec une résistance de contre-réaction de $100\text{ M}\Omega$ placée sur l'étage 4 K du Sionludi pour diminuer son bruit Johnson. Ce signal proportionnel au courant est ensuite injecté dans le boîtier de régulation.

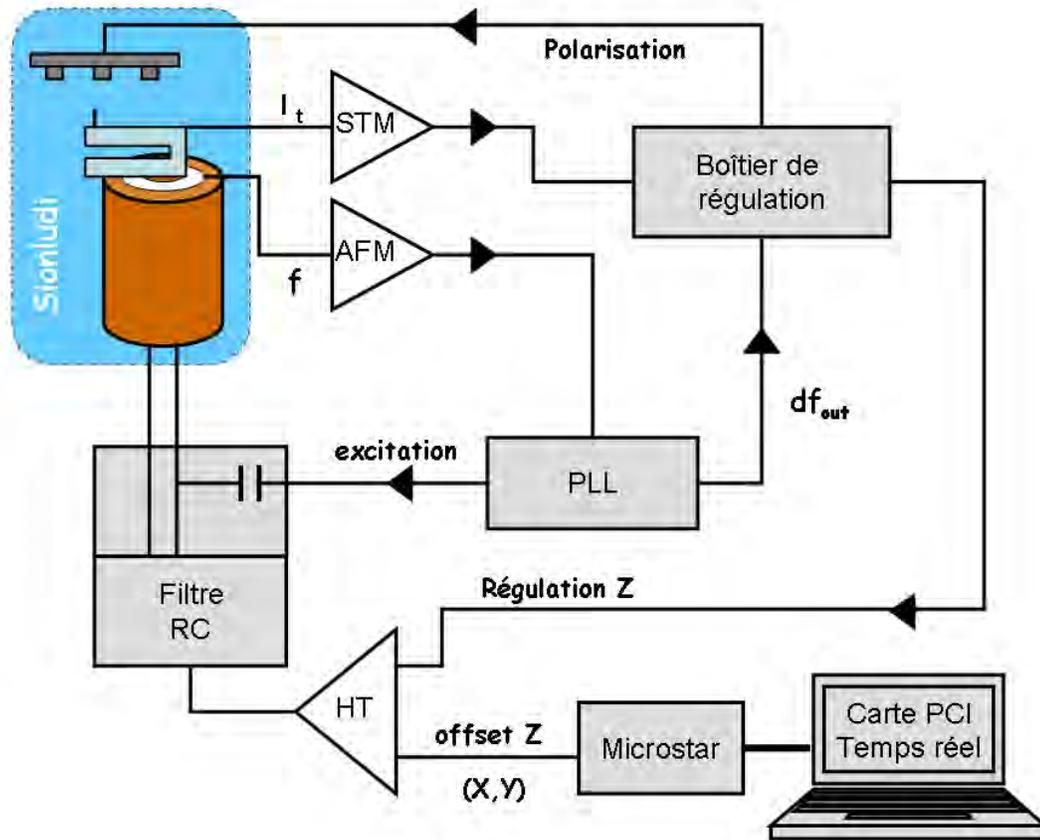


FIG. 3.8: Schéma d'ensemble de la chaîne de mesure.

3.4.2 Electronique à verrouillage de phase (Phase-Locked Loop)

L'électronique utilisée en microscopie de force est une électronique commerciale Easy PLL de la marque Nanosurf. Ce type d'électronique s'articule autour d'un circuit électronique de type Phase-Locked Loop (PLL). Par abus de langage, le terme "PLL" décrit dans ce manuscrit le boîtier complet de l'électronique.

Une PLL permet de contrôler la résonance d'un oscillateur, notamment dans le cas d'un facteur de qualité élevé ($Q > 1000$). Elle permet de garder la sonde à sa fréquence de résonance et ainsi de travailler en microscopie de force à modulation de fréquence (FM-AFM). La PLL contrôle la fréquence d'excitation de sorte que le signal du diapason soit à décalage de phase $\Delta\phi$ constant par rapport au signal d'excitation. Le diapason lui-même a un décalage de phase de -90 degrés entre excitation et réponse à la résonance. Des décalages instrumentaux liés au cablage, au préamplificateur et à la PLL elle-même s'y ajoutent.

En sortie, la PLL fournit un signal nommé dissipation, qui est proportionnel à l'énergie fournie au résonateur pour garder une amplitude d'oscillation constante. L'amplitude d'oscillation du diapason est en effet gardée constante grâce à un amplificateur à gain variable.

Nous utilisons ce signal de dissipation pour régler le décalage de phase $\Delta\phi$ et par la même occasion trouver la fréquence de résonance f_{res} . Le principe est de minimiser la dissipation en ajustant la phase.

L'acquisition du spectre de résonance du diapason permet de définir la fréquence de résonance f_0 de la sonde loin de la surface, qui est entrée comme paramètre à la PLL. Le boîtier de contrôle fournit alors en sortie une tension proportionnelle à $\Delta f = f_{res} - f_0$ où f_0 est la fréquence de résonance loin de la surface. Les deux signaux de dissipation et de décalage de fréquence sont influencés par les forces d'interaction entre la sonde et une surface et peuvent servir pour réguler la distance pointe/échantillon. La phase varie très rapidement autour de la fréquence de résonance ce qui permet d'avoir un très bon contrôle des variations de fréquence dues aux interactions entre la pointe et la surface. Cette acuité est d'autant plus grande que la sonde a un bon facteur de qualité. En mode FM-AFM, nous utilisons donc le décalage de fréquence $d f_{out}$.

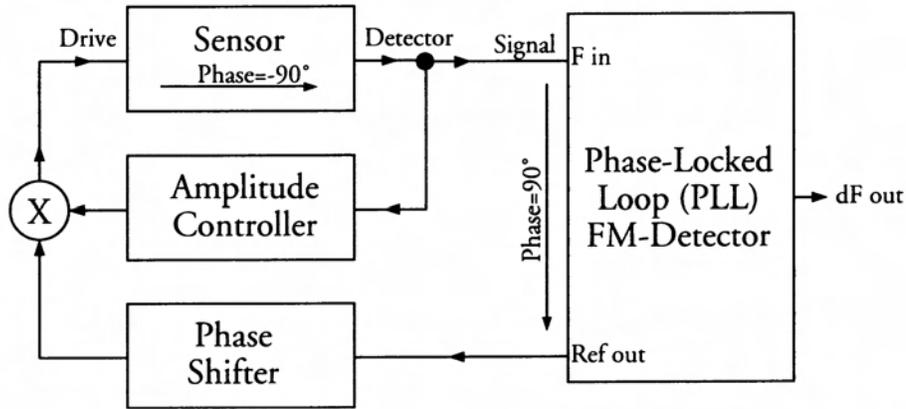


FIG. 3.9: Schéma récapitulatif du fonctionnement de l'électronique PLL. Le signal dF_{out} issu du détecteur est injecté dans le boîtier de régulation. Source [66].

Chapitre 4

Nanofabrication

Je décris ici les motivations et les solutions techniques pour la fabrication des pointes et pour l'élaboration des échantillons. Ces échantillons, fabriqués en salle blanche, ont nécessité beaucoup de développements pour obtenir la géométrie et la qualité de surface indispensables à nos études.

4.1 Fabrication des pointes

En microscopie en champ proche, la pointe est la partie de la sonde qui interagit avec la surface et ses caractéristiques déterminent en grande partie les performances du microscope. Dans notre cas, la pointe doit satisfaire aux exigences de la microscopie de force et des mesures de spectroscopie tunnel.

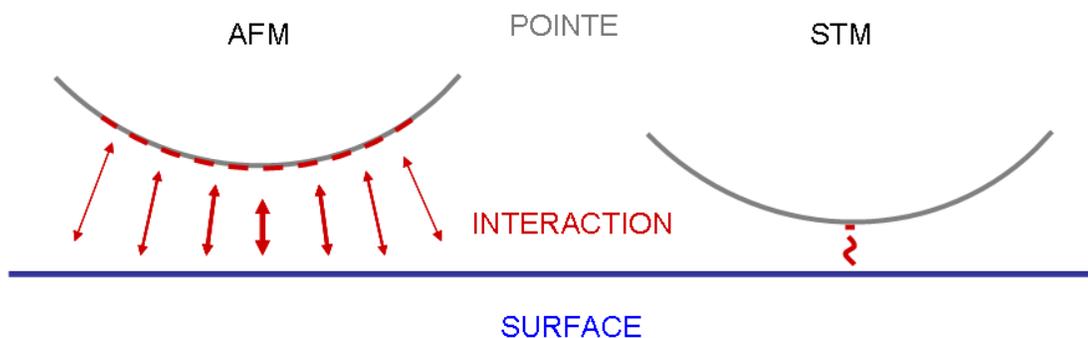


FIG. 4.1: Schéma représentant l'interaction d'une pointe en AFM et en STM. La partie rouge de la pointe est en interaction avec la surface. En simplifiant, toute une partie de la pointe interagit avec la surface en AFM alors qu'en STM, tout le courant tunnel passe en un seul point. La pointe est également plus proche de la surface en mode STM.

Optimiser la géométrie de la pointe, son rayon de courbure et son rapport d'aspect, a été au centre de nos préoccupations. Nous avons également pris en compte l'état de surface, la rigidité et le poids des pointes que nous collons sur le diapason.

En microscopie tunnel, la faible distance pointe-échantillon (quelques angströms) et le comportement exponentiel du courant tunnel avec cette distance font que nous pouvons considérer qu'il existe toujours une partie (un atome) de la pointe qui collecte majoritairement le courant tunnel. La résolution spatiale en STM n'est donc que peu influencée par la géométrie de la pointe, ce qui a permis d'obtenir très tôt la résolution atomique [34]. En AFM, les forces entre la pointe et la surface sont effectives pour des distances plus grandes (plusieurs nanomètres) et leur dépendance implique d'intégrer, sur une partie de la pointe, les interactions avec la surface. La Fig. 4.1 résume cette différence entre STM et AFM. Il en découle qu'en imagerie AFM le signal transmis par la sonde est la convolution de la topographie de la surface avec la forme de la pointe. Le rayon de courbure (R_c) de la pointe définit donc la résolution spatiale. Le rapport d'aspect de la pointe joue également un rôle dans la résolution pour des surfaces présentant elles même des rapports d'aspect importants, ce qui est le cas de nos échantillons.

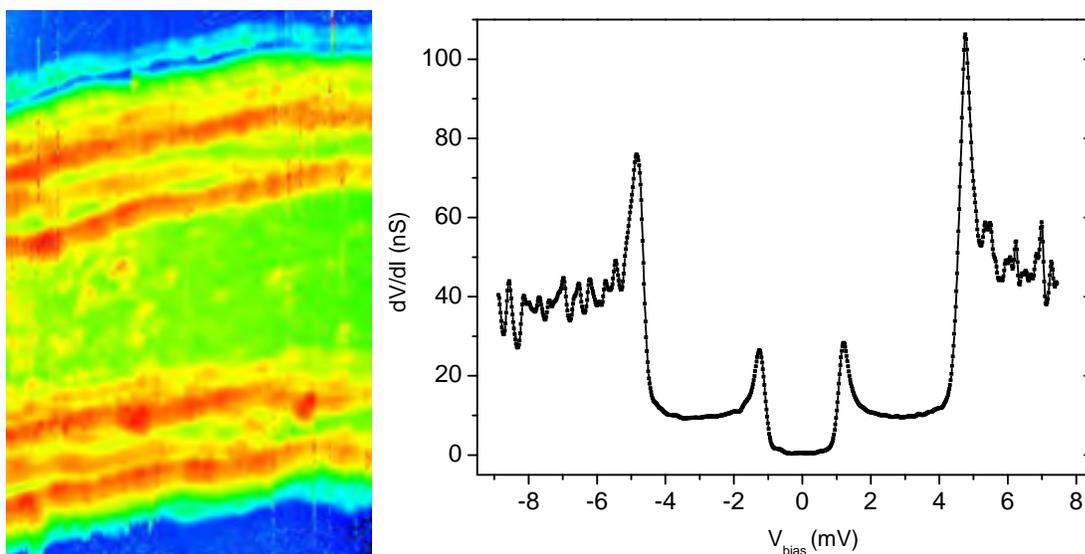


FIG. 4.2: Gauche : Image AFM $300 \times 400 \text{ nm}^2$ d'une ligne de Nb. Les doubles rebords de la ligne sont dus à un effet de double pointe. Droite : Spectroscopie sur une ligne de Nb qui présente un double gap du à un effet de double pointe ($R_t = 30 \text{ M}\Omega$). [Ech.49.j].

En STM et notamment en spectroscopie, l'état de surface de la pointe influence la résolution énergétique. La contamination de la surface de la pointe par l'air peut former un oxyde et masquer les propriétés supraconductrices de l'échantillon. C'est par le choix du matériau de la pointe et de la méthode de fabrication que l'état de surface est contrôlé. J'ai fabriqué deux types de pointes : des pointes en platine-iridium (Pt-Ir 90%/10%) et des pointes en tungstène (W), deux matériaux couramment utilisés en microscopie tunnel. Les pointes sont obtenues à partir d'un fil qui subit une ou plusieurs étapes d'électrochimie. Le platine s'oxyde très peu au contact de l'air et la présence d'iridium confère une rigidité suffisante au fil de Pt-Ir. Le tungstène s'oxyde lui plus facilement mais il propose une

meilleure rigidité, ce qui permet d'utiliser un fil de plus faible diamètre.⁽¹⁾

Il faut noter que nous collons ces pointes sur un diapason qui est très sensible à l'ajout d'un poids sur un de ses bras [58]. Le facteur de qualité Q du diapason diminue rapidement avec l'augmentation du poids de la pointe que nous lui collons. Ce paramètre n'est pas à négliger pour avoir une sonde performante. Malheureusement, la rigidité du fil dépend de son diamètre, ce qui limite le diamètre minimal utilisable pour la pointe. Une pointe pas assez rigide entraîne une jonction tunnel instable en spectroscopie ou peut être endommagée au cours d'une image AFM pendant laquelle elle rencontre des gradients de forces importants.

Une pointe endommagée modifie les informations fournies par la sonde. En AFM, l'effet le plus courant est celui de "double pointe" pour lequel, les motifs d'une même image sont dédoublés comme sur la Fig. 4.2*Gauche*. En spectroscopie tunnel, une oxydation de la pointe va proposer par exemple la signature d'une jonction SIS, voir Fig. 4.2*Droite*.

Après leur fabrication, toutes les pointes sont caractérisées au Microscope Electronique à Balayage (MEB).

4.1.1 Gravure des pointes Pt-Ir

Les pointes de Pt-Ir sont obtenues à partir d'un fil de $250\ \mu m$ de diamètre qui subit un amincissement en forme de col avant une gravure isotrope qui forme la pointe. Cette méthode, décrite par Lindhal [67], se décompose en trois étapes de gravure. Après un nettoyage aux ultrasons dans un bain d'acétone puis d'isopropanol, le fil est plongé dans une solution de chlorure de calcium saturée ($CaCl_2/H_2O/HCl$). Par l'intermédiaire d'une électrode de carbone, nous appliquons une tension continue entre le fil et la solution; la gravure qui se fait au niveau de la surface amincit le fil en forme de col. La seconde étape est une gravure homogène de cet amincissement pour former la pointe. Celle ci se fait dans une solution d'acide sulfurique (H_2SO_4) à 90 % dans laquelle le fil doit être placé parallèlement à la surface pour une gravure homogène. L'observation sous binoculaire de l'avancement de la gravure permet d'arrêter manuellement le courant au moment où le fil se coupe. Le délai qui sépare ces deux instants est critique pour limiter une surgravure de la pointe et optimiser son R_c . La dernière étape est une légère gravure de la pointe qui élimine les oxydes formés en surface au cours de sa fabrication. Nous avons pu ainsi fabriquer des pointes avec un rayon de courbure inférieur à $100\ nm$ et dont la surface n'est pas contaminée par des oxydes au contact de l'air. Ces pointes répondent bien à nos besoins mais leur fabrication est longue et nécessite beaucoup de manipulations avec des résultats peu reproductibles.

4.1.2 Gravure des pointes W

Les pointes de W sont obtenues à partir d'un fil de $50\ \mu m$ en une seule étape de gravure par la méthode dite du double anneau [68]; cette technique nous a été suggérée par B.

⁽¹⁾Le Pt-Ir (90/10) a un module de Young de $204\ GPa$. Le W a lui un module de Young de $406\ GPa$.

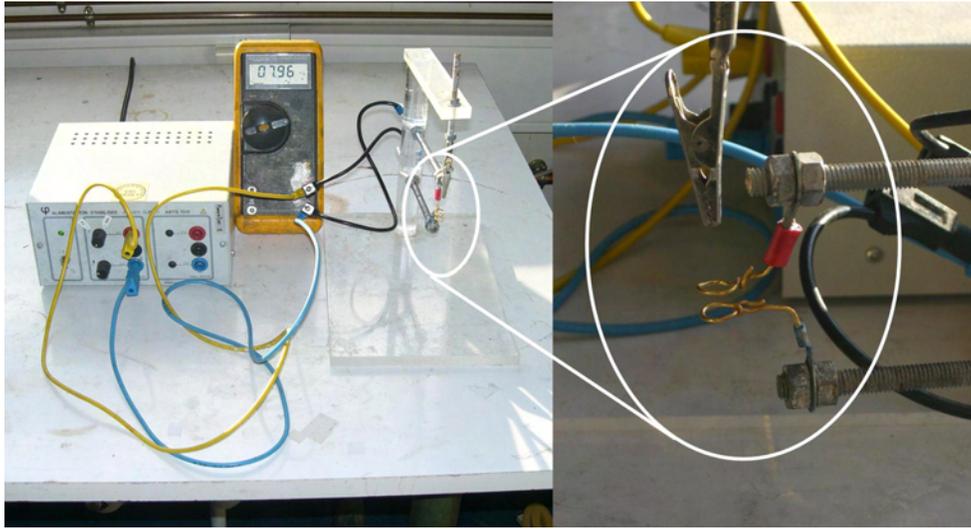


FIG. 4.3: Photographies du dispositif de gravure des pointes de W (double anneau). D'une fabrication élémentaire, ce dispositif permet d'obtenir des pointes avec des rayons de courbure ($R_c < 20\text{nm}$) comparable aux pointes disponibles dans le commerce.

Grévin et M. Brun [69]. Les photographies de la Fig. 4.3 montrent le dispositif que j'ai monté pour mettre en oeuvre cette méthode dont l'avantage principal est d'éviter toute surgravure.

Ce dispositif est composé de deux électrodes d'or en forme d'anneau et d'une pince "crocodile". Cette pince maintient le fil de W qui passe au centre des deux anneaux dans lesquels une solution de KOH (4M) est maintenue par capillarité. Nous appliquons une tension continue $V_{dc} = 8V$ entre les anneaux et la polarité est choisie pour que la gravure ait lieu dans l'anneau supérieur. Quand le fil est gravé, il se coupe et joue lui même le rôle d'interrupteur évitant toute surgravure.

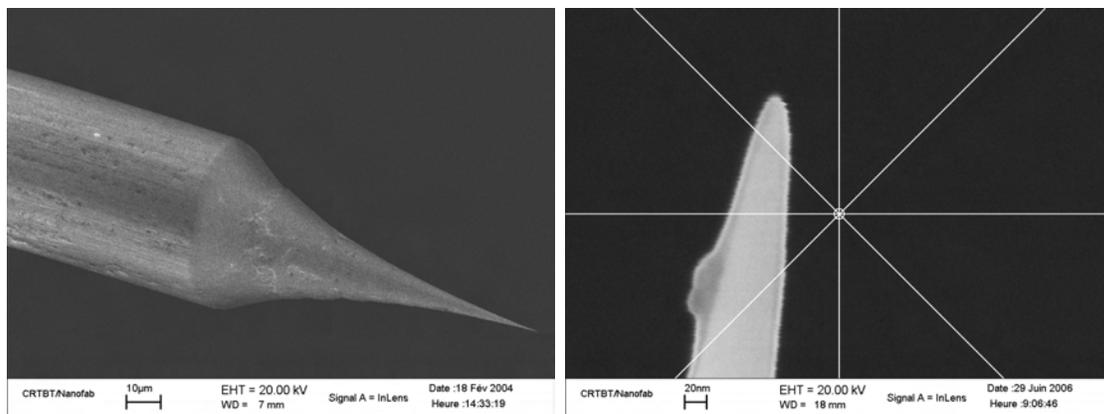


FIG. 4.4: Images MEB de pointes W obtenues par la méthode du double anneau ; Le rayon de courbure est inférieur à 20 nm.

Le rayon de courbure des pointes obtenues est très faible, inférieur à 20 nm comme le confirment les images MEB présentées dans la Fig. 4.4.

Cette méthode simple à mettre en oeuvre est rapide et reproductible : elle permet d'obtenir quelques dizaines de pointes par heure avec un taux de réussite de 80 %. Bien que la gravure du W soit plus douce (pas d'étincelle comme pour le Pt-Ir), cette méthode n'apporte aucun contrôle sur l'état de surface des pointes de W.

4.1.3 Qualité des pointes de W

La Fig. 4.5 rapporte les caractéristiques dI/dV obtenues sur le même échantillon mais avec deux pointes différentes. La première série de spectres (Fig. 4.5 *haut*) a été obtenue avec une pointe W qui est restée à l'air pendant plusieurs semaines. Les mesures présentées, qui ont été obtenues à différents points du fil de Nb, reflètent l'ensemble des données issues de cette expérience, qui se caractérisent par l'instabilité dans le temps de la jonction tunnel. Finalement aucune information exploitable n'a été obtenue avec cette pointe.

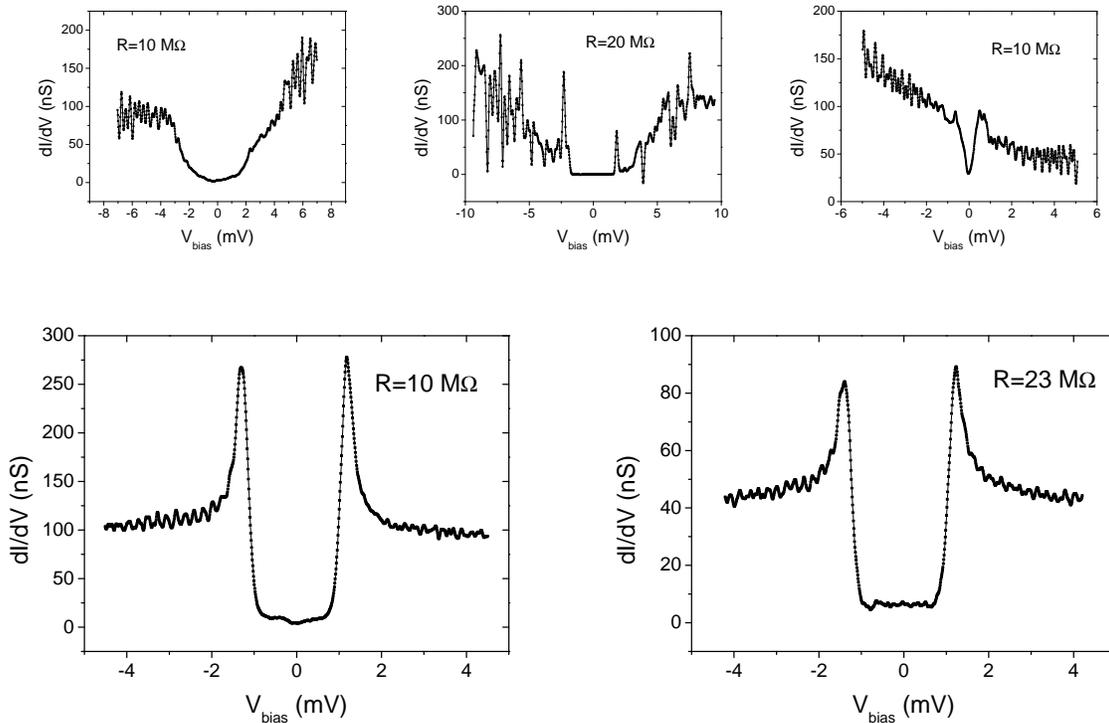


FIG. 4.5: *Haut* : Trois spectres obtenus avec une pointe "sale". La jonction tunnel, instable dans le temps, ne permet pas de caractériser l'échantillon. *Bas* : Deux spectres séparés de 60 nm obtenus avec une pointe "propre". [Ech.50.γ].

L'échantillon dont une image AFM est présentée sur la Fig. 4.6 a été gardé sous vide entre les deux séries de mesure. La seconde série de spectres (Fig. 4.5 *bas*) a été obtenue

avec une pointe qui est restée à l'air seulement quelques heures. Les spectres présentent les propriétés supraconductrices de la ligne de Nb ce qui indique une jonction stable dans le temps, signature d'une pointe non contaminée. La forme des spectres varie légèrement, la supraconductivité pouvant être modulée par l'état de surface de la ligne. Les positions de ces deux spectres sont séparées de 50 nm .



FIG. 4.6: Image AFM $700 \times 150\text{ nm}^2$ d'une ligne de Nb. $\Delta f = 0,4\text{ Hz}$, $T = 150\text{ mK}$. [Ech.50. γ].

4.1.4 Choix de la pointe

Nous avons monté des pointes Pt-Ir et W sur des diapasons. La rigidité du W permet d'utiliser un fil de petit diamètre ($50\text{ }\mu\text{m}$), soit 25 fois plus léger que le fil de Pt-Ir ($250\text{ }\mu\text{m}$), ce qui nécessite également moins de colle pour fixer la pointe sur le diapason. L'ajout de la pointe sur un bras du diapason dissymétrise celui-ci et son facteur de qualité est très rapidement dégradé avec le poids ajouté [58].

La diminution du diamètre du fil de W pose des problèmes de manipulation lors de la fixation de la pointe sur le diapason. L'utilisation de micromanipulateurs permettrait certainement de dépasser cette limite mais d'autres problèmes, de mouillage de la colle sur un fil très fin ou de tenue mécanique, apparaîtraient sans doute et nous n'avons pas voulu nous engager dans cette voie.

Un meilleur rayon de courbure et surtout la facilité de fabrication des pointes W nous ont conduit à finalement n'utiliser que ce type de pointe. A posteriori, les pointes en W, malgré un état de surface moins bien contrôlé, donnent de très bons résultats en AFM mais également en spectroscopie tunnel pourvu qu'elles n'aient pas été exposées à l'air plus de quelques jours.

4.2 Fabrication des échantillons

Les échantillons que nous voulons fabriquer doivent permettre l'étude par microscopie tunnel de la supraconductivité hors équilibre dans un circuit de dimension submicronique. Ces échantillons doivent également permettre d'étudier l'évolution de la supraconductivité autour d'un défaut nanométrique dont la taille est contrôlée. Ces exigences reviennent à fabriquer un circuit avec les dimensions souhaitées qui soit polarisable en courant et dont la surface présente une rugosité inférieure au nanomètre.

Trois éléments sont nécessaires pour fabriquer de tels échantillons. Nous avons besoin d'un substrat isolant présentant une surface contrôlée à l'échelle atomique sur lequel les

circuits vont être fabriqués. La fabrication même des nanocircuits associe le dépôt de couches minces épitaxiées obtenues sous ultravide et un procédé de microfabrication en salle blanche. Ce procédé doit préserver à la fois les propriétés électroniques du supraconducteur à la surface du circuit et la faible rugosité de celle-ci. Le choix du saphir comme substrat et du niobium comme matériau supraconducteur va être discuté avant de préciser le procédé de fabrication et de présenter des images des nanocircuits supraconducteurs obtenus ⁽²⁾.

4.2.1 Substrat et couches minces

Les choix du substrat et du matériau supraconducteur sont guidés par le contrôle de la surface des couches minces déposées. Ceci nous oriente naturellement vers le dépôt de couches épitaxiées. Ces couches doivent être déposées sur un substrat lui-même contrôlé présentant des surfaces atomiquement planes. Le saphir (Al_2O_3), dans certaines conditions, propose de telles surfaces.

Pour le métal supraconducteur, le niobium (Nb) est à priori un bon candidat car il mouille très bien sur les surfaces d'oxyde (substrat isolant) et sa température critique est importante ($T_c = 9.25K$). Le choix du métal supraconducteur est lié à celui du substrat car le désaccord de paramètre de maille conditionne la forme de croissance du matériau. Le Nb ne croît pas sous forme épitaxiée sur une surface de SiO_2 (car SiO_2 est amorphe) alors qu'il est possible de le faire, sous certaines conditions de températures, sur un substrat de saphir. Les paragraphes suivants précisent le choix du substrat et la procédure de dépôt de Nb sur saphir.

Les substrats

Une étude comparative de différents substrats isolants pour la croissance de couche de Nb a été faite durant sa thèse par M. Faucher [70]. Ce travail nous a servi de base pour le choix de substrats de saphir R-plan. Ces substrats ont comme orientation cristallographique $[1\bar{1}02]$ et à leur surface le Nb croît suivant l'axe $[100]$. Parmi les avantages qu'apportent ces orientations cristallographiques, notons un faible désaccord des paramètres de maille, respectivement 1.7% et 8.8% pour les axes $[010]$ et $[001]$. Il y a également un bon accord du coefficient d'expansion thermique α (Eq. 4.1) entre les deux matériaux, qui est $7,2 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour le Nb et $7,3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ pour Al_2O_3 R-plan. Le coefficient α dont l'expression est donnée par l'Eq. 4.1 est le rapport entre la variation relative dans l'espace d'un matériau et la variation de température ΔT .

Entre la température de dépôt et celle des mesures à très basse température, les échantillons subissent des variations supérieures à 800 K. L'accord des coefficients thermiques entre les matériaux minimise le nombre de dislocations induites par les variations thermiques.

$$\alpha = \frac{\Delta X}{X} \frac{1}{\Delta T} \quad (4.1)$$

⁽²⁾J'ai fabriqué tous les échantillons au laboratoire dans le cadre de la plate forme NanoFab/CNRS.

Nous pouvons aussi envisager d'utiliser des substrats de saphir A-plan sur lesquels le Nb croît selon l'axe [110]. Cette orientation a un plus grand coefficient d'expansion thermique mais une meilleure mobilité atomique, sa forme épitaxiée est obtenue à des températures de dépôt plus faible. Ces études restent à faire.

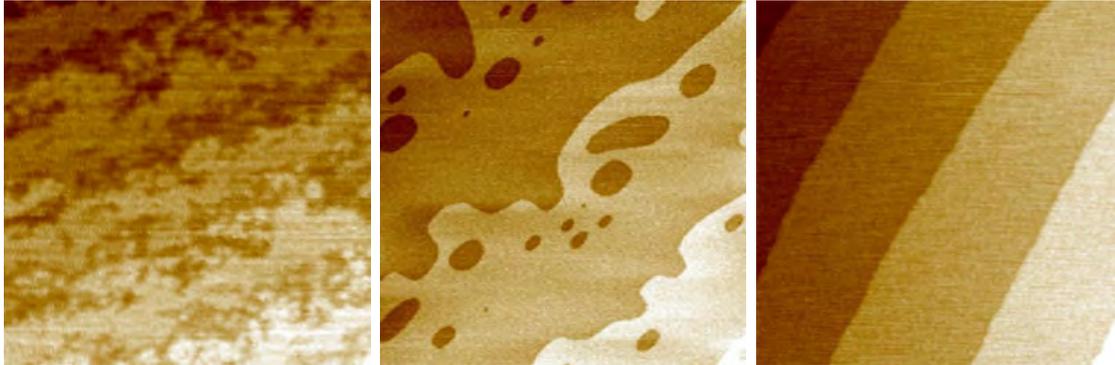


FIG. 4.7: Trois images AFM $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ obtenues en mode tapping. Elles montrent l'évolution de la surface d'un substrat de saphir R-plan au cours d'un recuit. Source : [70].

Les substrats disponibles dans le commerce et que nous nous procurons chez Kyocera [71] ne présentent pas de surface vicinale bien définie et il faut pour révéler les marches atomiques effectuer un recuit des substrats. La Fig. 4.7 présente trois images AFM d'une surface de saphir R-plan. A gauche la surface du substrat fourni par le fabricant, présente des marches atomiques très mal définies. Au milieu, les marches ont commencé à se reconstruire, il reste des trous montrant que le recuit est incomplet. A droite, les marches sont mono-atomiques et parfaitement rectilignes. La température de recuit qui définit la mobilité atomique est déterminée à 1100°C pour obtenir cette reconstruction de marches monoatomiques régulières. Alors qu'une température trop faible donne une mauvaise définition des bords de marche, une température plus élevée donne des marches atomiques multiples [72]. Nous pouvons ainsi faire artificiellement varier la taille de "défauts" topographiques sur le substrat, défauts qui se reproduisent sur les couches de Nb. Le résultat pour un recuit d'une heure sous air est présenté sur l'image AFM de gauche de la Fig. 4.8. La largeur des marches est elle définie par l'angle de miscut, qui est l'angle entre les plans R du saphir et le plan de coupe du wafer. Cet angle, défini lors de la coupe chez le fabriquant, n'est pas contraignant pour nos échantillons pourvu qu'il ne soit pas trop faible auquel cas la reconstitution des marches n'est pas parfaite.

Procédure de dépôt

Pour obtenir une couche de niobium épitaxiée, un dépôt à chaud est indispensable. L'énergie thermique permet aux atomes de la vapeur de Nb de diffuser sur des distances suffisantes pour un mouillage parfait de la surface d'alumine pour la première monocouche puis de Nb pour les suivantes. Pour une croissance selon l'axe [100] le Nb croît sous forme épitaxiée pour des températures comprises entre 500 et 700°C . L'image de droite de la Fig.

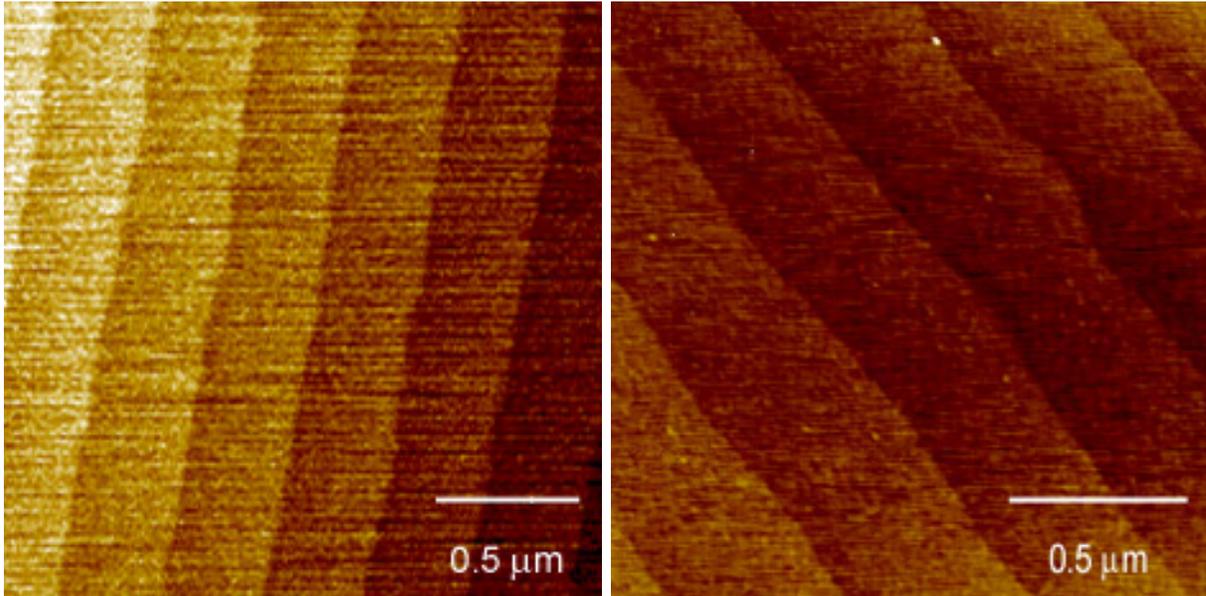


FIG. 4.8: Gauche : Image AFM d'un substrat de saphir *R*-plan après un recuit à 1100°C pendant une heure à l'air. Echelle en z : 2.5 nm. Droite : Image AFM d'un dépôt de Nb/Si (10 nm/8nm) sur un substrat de saphir. Echelle en z : 2 nm.

4.8 montre un dépôt de Nb de 10 nm protégé par une couche de Si. Les marches atomiques du substrat sont reproduites sur le dépôt dont la rugosité est bien inférieure au nanomètre.

Les dépôts se font dans un bâti à évaporation par canon à électrons RIBER composé d'un sas et d'une enceinte de dépôt à ultravide (UHV). Une pompe ionique permet d'avoir dans l'enceinte de dépôt une pression inférieure à 5.10^{-9} Torr pendant les évaporations de Nb. L'échantillon est monté sur un porte échantillon chauffant qui est introduit dans le sas. Grâce à une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe à palette, le vide du sas atteint 10^{-7} Torr avant le transfert de l'échantillon dans l'enceinte UHV. Après le dépôt de Nb, le chauffage du porte échantillon est coupé. Pour les dépôts des couches (Al, Si...) qui vont protéger la surface du Nb durant la microfabrication, la température doit être suffisamment redescendue pour éviter toute interdiffusion avec le Nb. Enfin, la bonne qualité des couches de protection (Al, Si...) limite les effets de micro-masquage dans le procédé que je vais détailler ci dessous.

Le choix et la qualité des substrats et des couches ultra minces que nous y déposons sont à la base de la qualité des échantillons que nous avons fabriqués. Les étapes de microfabrication qui définissent la forme même des nanocircuits doivent être adaptées pour préserver le bon état de surface et la rugosité subnanométrique obtenus lors du dépôt de la multicouche.

4.2.2 Fabrication de lignes de niobium (Nb)

Les circuits que nous voulons obtenir doivent être simples et être reproduits sur une grande surface pour s'adapter à notre microscope. La solution choisie est de fabriquer un méandre de dix fils en parallèles qui recouvre une surface de $1 \times 1 \text{ mm}^2$. La ligne apparaît en effet comme le système polarisable en courant le plus simple à fabriquer et à interpréter. Les dimensions de ces lignes sont 300 nm de large pour une hauteur d'une dizaine de nanomètres. Ces dimensions sont choisies à priori et peuvent être amenées à évoluer vers une miniaturisation. Néanmoins elles nous amènent déjà à utiliser des technologies qui permettent cette miniaturisation, limitant l'apprentissage de trop nombreuses techniques de microfabrication. Les autres dimensions sont dictées par le microscope lui-même qui ne dispose pas de moteur à grand déplacement. Cela nous oblige à avoir comme circuit un système de lignes périodiques sur une surface assez grande pour pré-positionner l'échantillon sous la pointe de la sonde. De plus, à très basse température, la course du tube scanner est de $5 \mu\text{m}$, nous avons donc choisi $3 \mu\text{m}$ de périodicité pour les lignes : il y a ainsi toujours au moins une ligne à portée de la pointe. La Fig. 4.9 *Gauche* montre l'ensemble d'un échantillon. Nous voyons les deux contacts de reprise (dimension : $0,5 \times 0,5 \text{ mm}^2$) qui permettent de polariser les fils (en tension et en courant) et entre lesquels les méandres recouvrent une surface de $1 \times 1 \text{ mm}^2$ avec les caractéristiques que nous venons de décrire. La Fig. 4.9 *Droite* montre en détail le méandre organisé par faisceau de 10 fils en parallèles reliés entre eux par des relais tous les $150 \mu\text{m}$ pour fiabiliser électriquement l'ensemble. Cette géométrie est définie par la lithographie électronique dans le procédé de microfabrication.

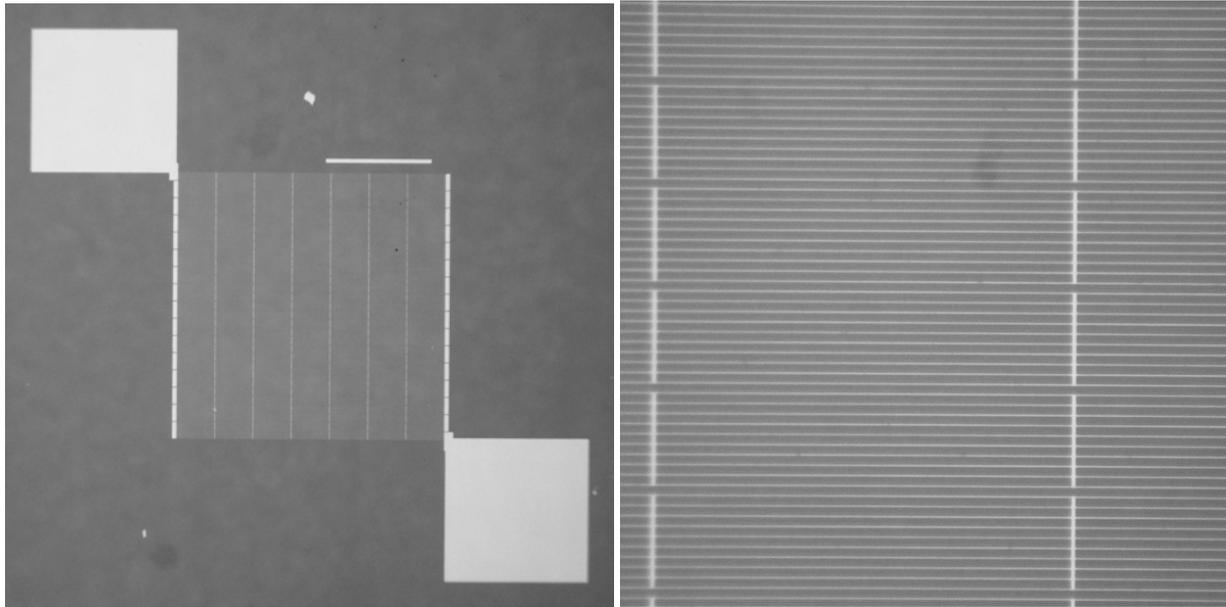


FIG. 4.9: Images obtenues avec un microscope optique. *Gauche* : $2 \times 2 \text{ mm}^2$ vue d'ensemble de l'échantillon avec ses contacts. *Droite* : zoom $0,2 \times 0,2 \text{ mm}^2$ sur les lignes de Nb et les relais.

4.2.3 Procédé de fabrication

Le procédé de microfabrication détermine les étapes successives permettant d'obtenir les fils de Nb à partir d'une multicouche. Ce procédé doit garantir une certaine homogénéité aux lignes : leurs bords doivent être bien définis mais les propriétés topographiques et électriques en surface des lignes de niobium doivent également être préservées.

Nous nous sommes à nouveau basés sur le travail de M. Faucher [70] dans lequel un procédé a été développé autour des mêmes matériaux (niobium sur saphir) pour fabriquer des pistes supraconductrices afin de faire de la nanolithographie AFM. L'idée principale de ce procédé est d'utiliser une couche de protection d'aluminium en contact avec le niobium. Cette couche est retirée en dernière étape du procédé laissant une surface totalement propre, sans contamination.

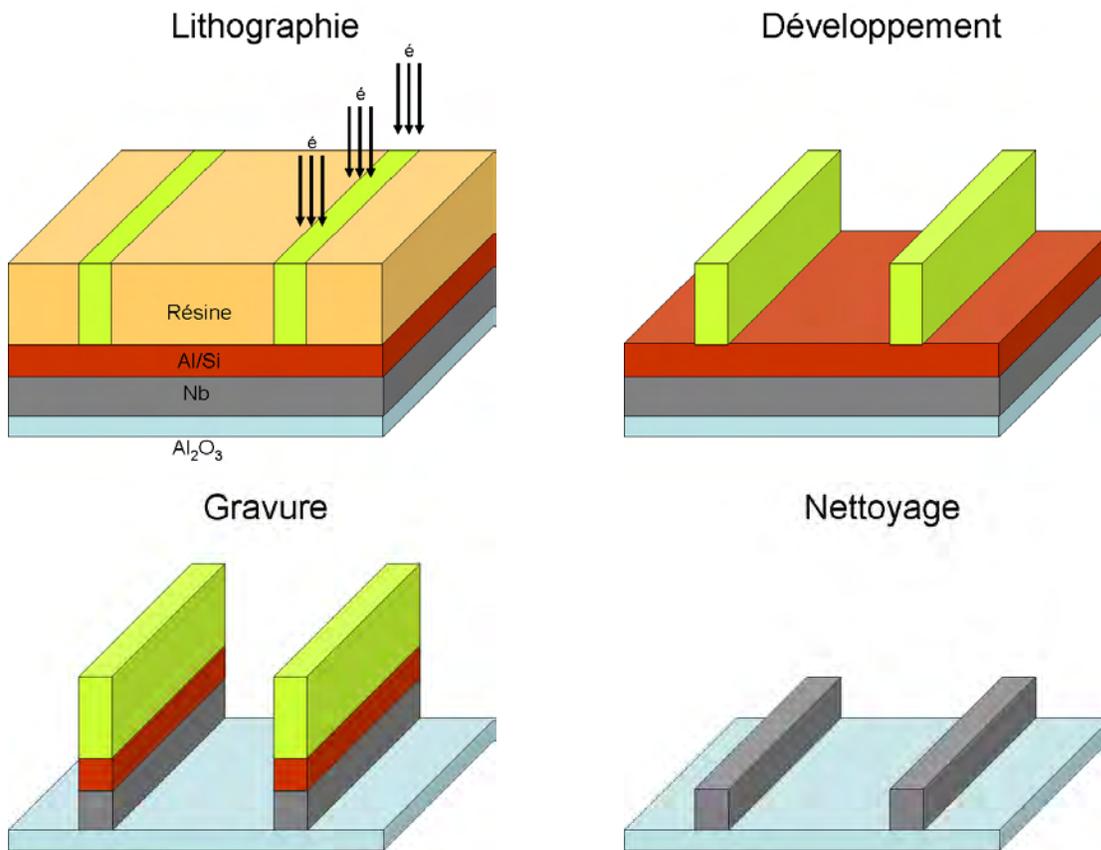


FIG. 4.10: Représentation schématique des différentes étapes du procédé de microfabrication des échantillons.

Les fils que nous voulons fabriquer ont des dimensions cinq à dix fois inférieures à ceux des motifs utilisés par M. Faucher et ont nécessité une adaptation de ce procédé.

Je présente ici une description générale du procédé de fabrication avant de décrire plus

en détail les trois changements importants qui y ont été apportés pour finalement obtenir des lignes de Nb ayant une surface plane et homogène à l'échelle du nm.

La Fig. 4.10 présente les quatre étapes de fabrication de nos échantillons : la lithographie, le développement, la gravure puis le nettoyage de la surface du motif. La lithographie définit la géométrie des motifs de l'échantillon : un méandre de lignes de 300 nm de large et des contacts de reprises dans notre cas. Pour des tailles inférieures à 500 nm , une lithographie optique est insuffisante et nous avons du utiliser une lithographie électronique. Cette lithographie est réalisée sur un Microscope Electronique à Balayage de la marque LEO 1530/FESEM associé à un système de pilotage et de lithographie électronique Raith/Elphy+.

Si la taille des lignes à réaliser est bien supérieure à la résolution de notre système (30 nm), ces échantillons posent le problème de l'écriture d'objets de petite taille sur des grandes distances. En effet, notre MEB n'est pas équipé d'une platine de déplacement interférométrique et ne peut pas aligner mécaniquement des champs d'écriture successifs. Notre échantillon devra donc être insolé dans un champ unique de 1 mm^2 . Afin d'obtenir des lithographies de bonne qualité, il est d'usage de limiter la dynamique d'écriture à 1000, soit d'utiliser des champs d'écriture de 300 microns pour des motifs de 300 nm . Pour pouvoir placer correctement l'échantillon sur notre microscope, nous avons choisi de pousser cette limite avec une longueur de fil de 1 mm . En contre partie, il faut s'attendre à une perte de définition le long de nos lignes et à des problèmes de distorsion et de défocalisation en bord de champ induits par le faible grandissement du MEB utilisé pendant la lithographie.

C'est le faisceau d'électron du MEB qui va dessiner les motifs désirés sur une résine électron-sensible que nous avons étalée par spin-coating sur notre couche métallique. Nous utilisons la résine UVN2 (Shipley) qui est une résine négative (ce qui est insolé reste) à amplification chimique. Après un recuit qui polymérise la résine, les motifs sont développés et rincés abondamment à l'eau déionisée (eau DI).

Les motifs de résine obtenus après l'étape de développement servent de masque pour l'étape de gravure. Trois types de gravure sont généralement utilisées : la gravure chimique qui est une gravure sélective, la gravure mécanique IBE (Ionic Beam Etching) et la gravure RIE (Reactive Ionic Etching) qui par un plasma permet également une gravure sélective. Nous avons utilisé tour à tour ces trois techniques dont les avantages et les inconvénients sont présentés par la suite.

La dernière étape de nettoyage consiste au retrait de la résine (délaquage) et des couches protectrices par RIE ou gravure chimique. Cette étape se fait au dernier moment avant d'installer l'échantillon sur le microscope afin de limiter la contamination de la surface par l'air.

4.2.4 Réalisation et évolutions du procédé

La première multicouche sur laquelle nous avons travaillé a été Nb/Al . Nous utiliserons comme convention d'écriture pour les multicouches une description du substrat vers la surface. Dans ce cas la multicouche est un dépôt de Nb puis d'Al sur le substrat. L'idée est d'utiliser un masque intermédiaire d'aluminium car le retrait de l'Al par une attaque

chimique est la meilleure dernière gravure pour garder une surface de Nb propre.

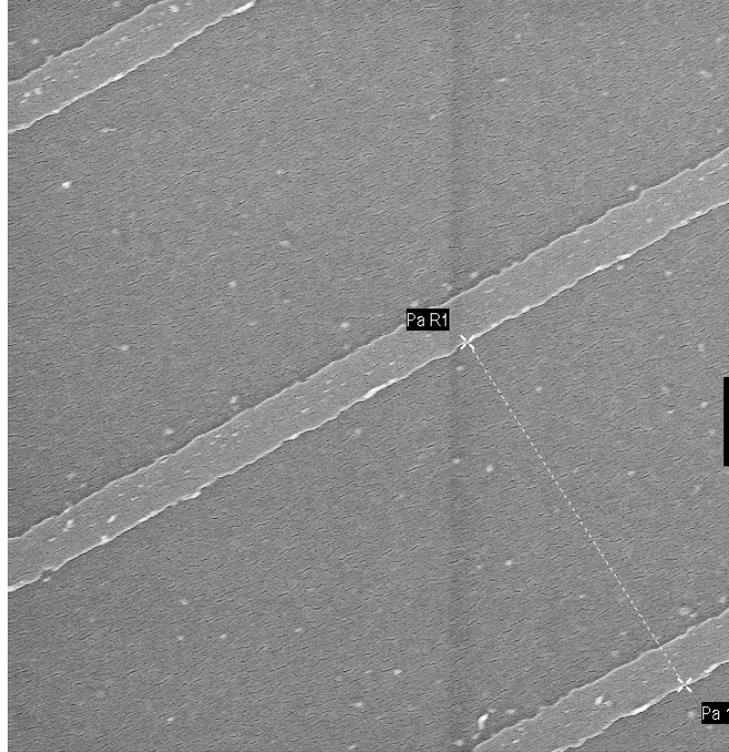


FIG. 4.11: Image MEB $6 \times 6 \mu\text{m}^2$ de l'échantillon après l'étape de développement et avant délaquage. Nous voyons les lignes de résine obtenues par lithographie électronique.

Le développeur chimique (LDD26) utilisé pour le développement de la résine est une solution basique qui grave également l'aluminium. Le développement du masque de résine et celui du masque d'aluminium sont donc simultanés. La Fig. 4.11 montre l'échantillon après le développement : la période de $3 \mu\text{m}$ entre les lignes est bien respectée. Les lignes de résine sont bien définies avec une largeur mesurée de 335 nm semblant montrer que les étapes de lithographie et de développement de la résine sont correctes.

La Fig. 4.12 présente elle une image MEB de l'échantillon après développement et retrait de la résine : les lignes d'Al ont des bords mal définis alors qu'il reste des grains d'Al sur le reste de la surface. Le masque d'Al est donc insuffisamment gravé entre les lignes alors que les bords des lignes ont déjà été surgravés. La vitesse de gravure importante ($\approx 1 \text{ nm.s}^{-1}$) de l'Al par le LDD26 entraîne, lors du développement, une gravure latérale du masque d'Al par dessous le masque de résine. De plus, l'Al se dépose sous forme de grains dont la taille est non négligeable devant la largeur de nos lignes. Le résultat est une ligne dont les bords sont complètement irréguliers.

Il s'avère donc que 300 nm est la dimension limite qu'il est possible d'obtenir par une attaque chimique. Ce point associé aux résultats décrits nous amène à utiliser un autre type de gravure pour définir le masque d'aluminium tout en le protégeant durant le développement de la résine au LDD26.

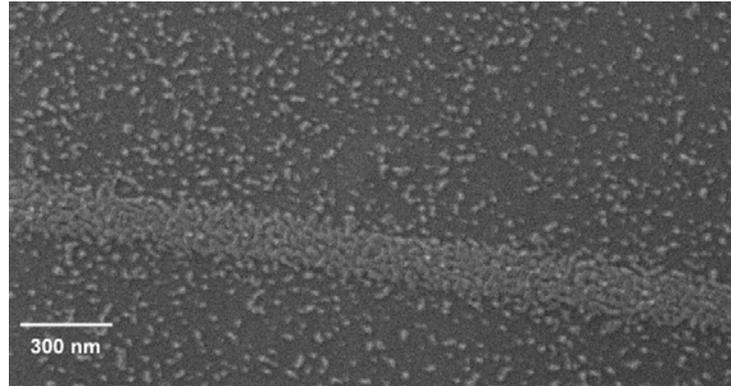


FIG. 4.12: Image MEB d'une ligne de Nb avec son masque d'Al.

Une couche continue de quelques nanomètres de silicium (Si) va permettre de protéger l'aluminium pendant le développement de la résine : la multicouche utilisée est donc $Nb/Al/Si$. La gravure se fait maintenant par IBE qui est une technique qui respecte bien les motifs imposés par le masque de résine. La gravure IBE a une action purement mécanique, anisotrope, verticale et peu sélective. Un faisceau d'ions d'argon arrache les atomes des couches sur les parties non protégées par de la résine. Les vitesses de gravure des différents matériaux étant calibrées, il est possible de contrôler la gravure jusqu'au substrat.

La Fig. 4.13 présente une image AFM et un profil d'une ligne obtenue après l'étape de nettoyage. Les bords de ligne sont bien définis le long de celle-ci, mais nous remarquons que des reliefs de l'épaisseur de la couche d'Al sont présents sur les bords de ligne. Ces structures résistent à une gravure chimique de LDD26, éliminant l'hypothèse de résidus

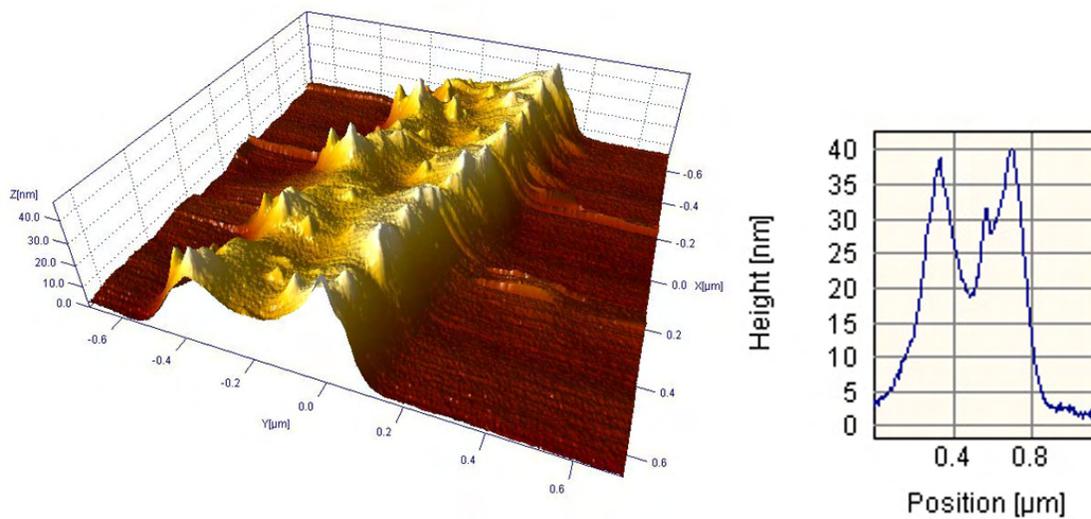


FIG. 4.13: Gauche : Image AFM 3D d'une ligne de Nb avec sur ses bords des reliefs constitués d'un alliage Al-Nb. Droite : Un profil de la ligne présenté à gauche.

d'aluminium. En fait il s'agit d'un redépôt de Nb et d'Al qui se forme sur les flancs de résine et d'aluminium lors de la gravure IBE. C'est un problème similaire à celui des collerettes de résine très difficiles à enlever, souvent observées en microfabrication avec la gravure IBE.

Lorsque les ions arrachent les atomes de la couche de Nb, ceux ci viennent se redéposer et diffuser sous l'effet de la chaleur sur les flancs de la couche d'Al qui se trouve sous le masque de résine. L'état de surface qui en résulte est très éloigné de notre cahier des charges.

L'étape de gravure doit donc à nouveau être adaptée : nous avons choisi de la faire par RIE. La gravure RIE crée dans une enceinte un plasma en ionisant, par rayonnement radiofréquence, un gaz choisi. Ce plasma, associé à l'autopolarisation du substrat, a une action chimique sélective (O_2 pour les résines, SF_6 pour le Nb...) et permet une gravure contrôlée de ces matériaux. Cette technique évite ainsi les problèmes liés à la gravure chimique et à l'IBE. Malheureusement, la gravure de l'aluminium par RIE nécessite des gaz chlorés dont nous ne disposons pas au CNRS/Grenoble. La solution adoptée a été de simplifier la multicouche en un dépôt Nb/Si . Il se trouve que le gaz SF_6 utilisé en RIE pour le Nb grave également le Si. Ainsi après le développement de la résine, une seule étape de gravure RIE est nécessaire pour définir les motifs en gravant successivement les couches de Si et de Nb jusqu'au substrat de saphir. Après retrait de la résine, et immédiatement avant caractérisation STM, nous utiliserons cette même étape pour supprimer la couche protectrice de silicium et pour surgraver légèrement les lignes de niobium afin d'en nettoyer la surface. Les vitesses de gravure des différents matériaux étant calibrées, par le contrôle du temps de gravure, nous pouvons choisir l'épaisseur des lignes de Nb.

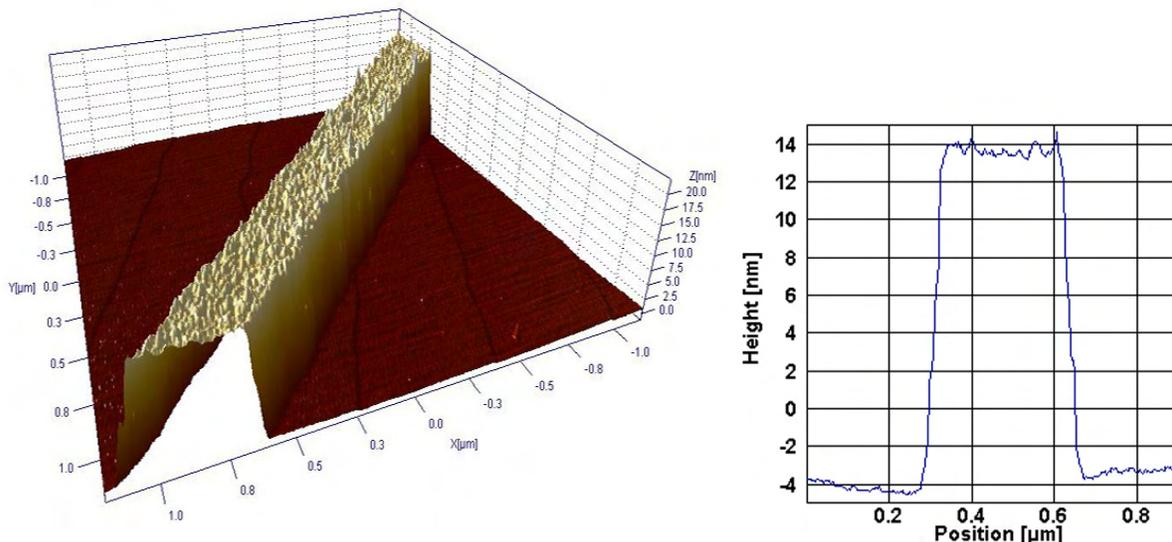


FIG. 4.14: Gauche : Image AFM 3D d'une ligne de Nb après une gravure IBE. Les flancs sont bien droits et la surface a une rugosité de l'ordre d'un nm. Les marches atomiques du substrat sont visibles. Droite : Un profil de la ligne présenté à gauche.

La Fig. 4.14 présente une image AFM et le profil associé de l'échantillon obtenu après

les différentes évolutions du procédé⁽³⁾.

Les bords sont très réguliers le long de la ligne alors que les flancs sont bien droits. Nous pouvons également remarquer sur l'image les marches atomiques du substrat ce qui donne une échelle de la rugosité de surface de la ligne. Le profil confirme une rugosité de l'ordre du nanomètre qui est homogène sur toute la surface. La qualité de surface est également excellente comme le montreront les mesures de spectroscopie tunnel présentées par la suite.

Conclusion

Le procédé développé permet de fabriquer un méandre de lignes submicroniques sur une surface de $1 \times 1 \text{ mm}^2$. Les résultats des développements successifs ont permis d'obtenir une bonne homogénéité sur toutes les lignes de la géométrie et surtout un excellent état de surface du circuit produit. La rugosité inférieure au nanomètre nous a permis en imagerie AFM de visualiser les marches mono-atomiques du substrat reproduites sur le fil lui même.

Au delà des bons résultats obtenus, ce procédé est d'autant plus intéressant qu'il est aisément transposable à la réalisation d'objets de taille plus réduite et donc de nano-circuits.

⁽³⁾ Les détails techniques du procédé final de fabrication des échantillons sont regroupés dans l'annexe B.

Chapitre 5

Performances de la microscopie de force

5.1 Introduction

Nous avons montré que le diapason peut être assimilé à un détecteur de force dont la fréquence varie avec le gradient des forces d'interaction sonde-surface. Ces forces, qui dans certaines conditions sont liés au potentiel de Lennard-Jones, dépendent de z , la distance pointe-surface. Nous discutons les courbes d'approche-retrait $\Delta f(z)$ de nos sondes avant de présenter les résultats en imagerie AFM obtenus notamment à très basse température.

5.2 Courbe d'approche-retrait $\Delta f(z)$

Les courbes d'approche retrait permettent de calibrer la réponse en fréquence de chaque sonde en fonction de la variation de la distance pointe-échantillon z . Cette réponse dépend de la nature de la sonde (microlevier, diapason...) et des condition de travail (température, pression). Nous présentons les caractéristiques $\Delta f(z)$ pour un diapason de quartz à 300 K et à 100 mK . La valeur de $\partial\Delta f(z)/\partial z$ pour $\Delta f \sim 0,4\text{ Hz}$ est utilisée comme point de comparaison entre chaque mesure.

5.2.1 Méthodes de mesure

Pour obtenir la caractéristique Δf en fonction de z , deux méthodes, que nous appellons A et B, sont possibles. Nous pouvons faire varier la distance z pointe-surface et enregistrer Δf ou inversement faire varier la consigne de régulation Δf et enregistrer la compensation du tube de régulation. Les mesures se font pas à pas et les données doivent être corrigées de la dérive des tubes piézo-électriques qui a été préalablement calibrée. Cette dérive n'est pas négligeable, de l'ordre de 1 nm.min^{-1} à température ambiante.

La méthode A utilise une approche pas à pas avec l'offset en mesurant Δf . Cette méthode est limitée en précision par la variation minimale de z que nous pouvons utiliser. Cette variation dépend du gain de l'amplificateur haute tension du tube piézo-électrique. Ce gain doit permettre à l'amplitude du tube de couvrir l'échelle en z de l'interaction

pointe-surface. Pour protéger la pointe, nous laissons active la régulation avec une consigne $\Delta f(z) \sim 0,5 Hz$. Les mesures influencées par la régulation sont indiquées en grisé dans les figures. Nous pouvons ainsi obtenir l'ensemble de la caractéristique $\Delta f(z)$ sans endommager la sonde.

La méthode B vient compléter la méthode A. La sonde est amenée au contact et nous faisons varier la valeur de consigne Δf en mesurant la position de la régulation. Cette méthode est très précise mais ne permet pas de décrire l'ensemble de $\Delta f(z)$. Avec cette méthode, la régulation agit en permanence. Nous avons vu (cf. section 2.3.6) que pour garder en sécurité la pointe, nous pouvons sonder uniquement la partie de $\Delta f(z)$ pour laquelle $\partial\Delta f(z)/\partial z < 0$. Au cours d'un cycle complet d'approche retrait, nous allons sonder à l'approche la partie $\Delta f(z) > 0 > consigne$ puis l'ensemble de la partie $\partial\Delta f(z)/\partial z < 0$ pendant le retrait. Cette description est reprise graphiquement dans la Fig. 5.1 et sur laquelle les informations obtenues par la méthode A sont représentées en noir.

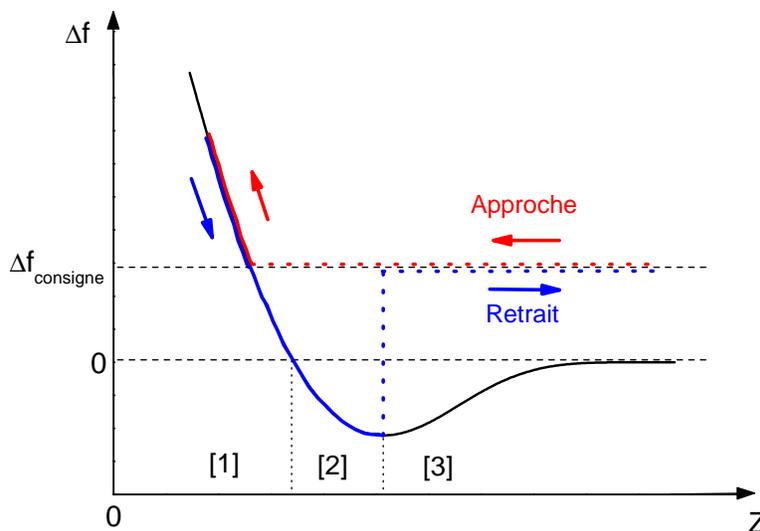


FIG. 5.1: Description du principe des mesures d'approche-retrait avec la méthode B.

5.2.2 Mesures à température ambiante

La Fig. 5.2 présente des courbes d'approche-retrait à température ambiante sous air (gauche) et sous vide (droite) obtenues sur une surface de saphir. Pour ces mesures, l'origine en z n'est pas définie et la convention que nous choisissons est $\Delta z = +\infty$ hors contact. Sous air, il apparaît une hystérésis loin de la surface entre l'approche (rouge) et le retrait (noir). Cet effet est attribué à la présence d'eau formant un ménisque entre la pointe et la surface lorsqu'elles sont suffisamment proches l'une de l'autre. Sous vide, cette hystérésis disparaît et les courbes d'approche et de retrait se superposent. La Fig. 5.2 Droite présente en noir

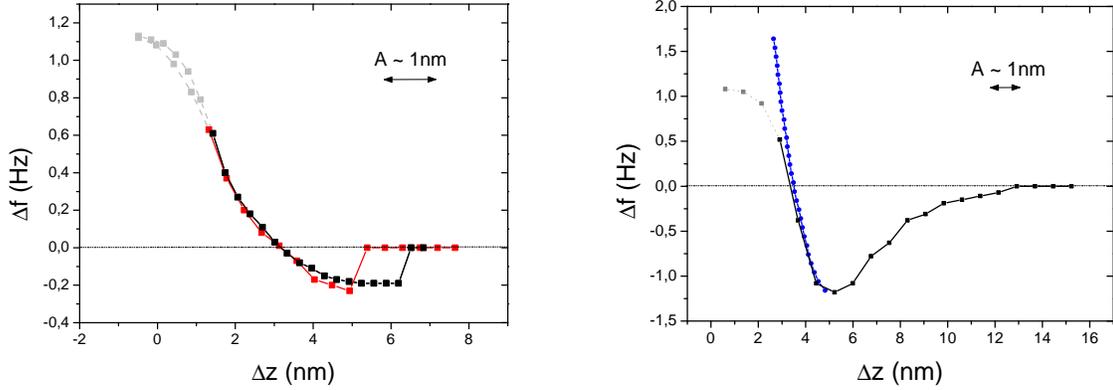


FIG. 5.2: Courbe d'approche-retrait à température ambiante. La pointe a une amplitude d'oscillation de 1 nm. En abscisse est reportée la variation de la distance pointe-échantillon dont l'origine y est arbitraire. Gauche : Résultats obtenus sous air avec la méthode A : l'approche est en rouge et le retrait en noir. Droite : Résultats obtenus sous vide ($P \sim 10^{-4}$) avec les méthodes A et B : en noir les résultats de la méthode A ($\Delta Z = \text{cst}$) et en bleu ceux de la méthode B ($\Delta f = \text{cst}$).

les résultats obtenus avec la méthode A et en bleu ceux issus de la méthode B. L'accord entre les deux méthodes est bon, l'ensemble des mesures permettant alors de décrire avec précision $\Delta f(z)$.

La caractéristique $\Delta f(z)$ nous renseigne sur les forces d'interaction mises en jeu. Près de la surface, les forces répulsives de la liaison chimique dominent l'interaction pointe-surface, la présence d'eau rajoutant une force de capillarité attractive le cas échéant. Ainsi près de la surface, nous mesurons une pente $\partial\Delta f(z)/\partial z \approx -0,35 \text{ Hz.nm}^{-1}$ sous air et $\partial\Delta f(z)/\partial z \approx -1,6 \text{ Hz.nm}^{-1}$ sous vide. Le taux d'humidité atmosphérique n'est pas contrôlé lors des mesures sous air et nous observons des pentes variant d'un facteur 2. Une étude plus systématique grâce à un système de mesure plus adapté permettrait de préciser les informations présentées.

5.2.3 Mesures à très basse température

A très basse température, les mesures sont plus reproductibles. La Fig. 5.3 présente plusieurs séries de mesures à $T = 100 \text{ mK}$. Nous avons travaillé sur saphir mais également sur une surface de niobium. Une mesure d'effet tunnel permet alors de fixer une origine pour la distance pointe-échantillon. Cette mesure établit une distance de $2,7 \text{ nm}$ avec une précision de $0,3 \text{ nm}$ entre le minima de $\Delta f(z)$ et un contact tunnel obtenu pour une barrière tunnel de $1 \text{ G}\Omega$ ($V_{\text{bias}} = 0,5 \text{ V}$).

Plusieurs séries de données sont rapportées correspondant à des mesures sur saphir et sur niobium. Comme à température ambiante, la série présentée en bleu a été obtenue par la méthode B. La valeur minimale $-1,3 \text{ Hz}$ de Δf est sujette à caution tant sa mesure est

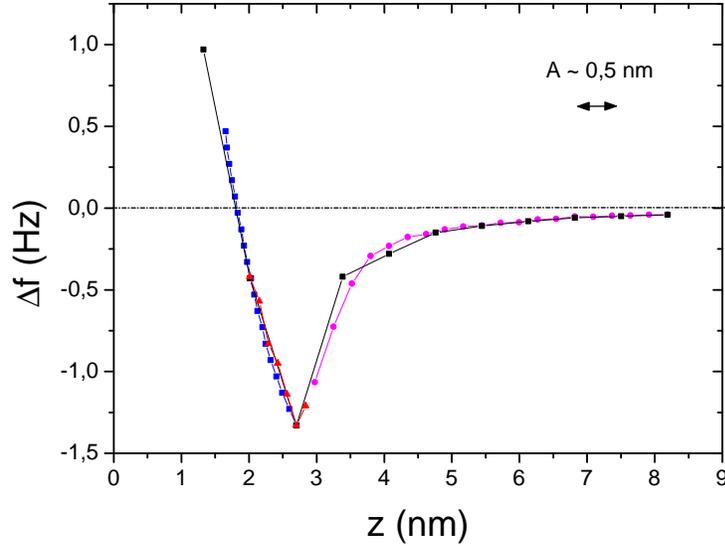


FIG. 5.3: Courbes d'approche-retrait faites à $T = 100\text{ mK}$ et avec une amplitude d'oscillation $A \sim 0,5\text{ nm}$. Une partie des résultats sont obtenus sur saphir et une autre sur Nb. En abscisse est reportée la position absolue de la pointe par rapport à la surface. Plusieurs séries de mesures indépendantes sont présentées avec différentes couleurs.

difficile à obtenir, la sonde paraissant instable autour de cette position. Cette instabilité peut s'expliquer par le fait que le "puits" a une largeur très petite, le moindre bruit faisant passer la sonde de la zone [2] à la zone [3]. Seule la méthode A permet de sonder les "bords du puits" mais le pas minimal Δz limite la résolution de cette région de $\Delta f(z)$.

Pour chaque série de mesures, la seule contrainte imposée de façon arbitraire a été de fixer l'abscisse du minima. L'accord, loin du minima, entre toutes les données montre la reproductibilité du comportement de $\Delta f(z)$ à très basse température. Nous mesurons une pente de $\partial\Delta f(z)/\partial z \approx -2,1\text{ Hz.nm}^{-1}$ près de la surface.

L'ensemble des informations issu des courbes d'approche retrait est reporté dans le Tab. 5.1. Deux pistes permettent d'expliquer les différences observées à 100 mK et à température ambiante de $\Delta f(z)$. D'une part les variations des propriétés mécaniques du diapason avec la température et d'autre part le rôle de l'amplitude A comme le montre Giessibl qui propose une dépendance en $A^{-3/2}$ de $\Delta f(z)$ [59]. Ce comportement est vérifié quand l'amplitude est grande devant l'échelle des forces entre la pointe et la surface. En l'occurrence, nous sommes à la limite de cette condition avec une amplitude $A \sim 0,5\text{ nm}$. Nos mesures sont comparables aux résultats obtenus à $T = 1,9\text{ K}$ par Rychen [58] qui montrent des pentes comprises entre 3 Hz/nm et plusieurs dizaines de Hz par nm . Ces travaux montrent également que la forme des courbes d'approche-retrait est fortement influencée par la forme de la pointe. Retenons que plus la pointe a un rayon de courbure faible et plus la pente

observée est faible.

	Sous air ($T = 300 K$)	Sous vide ($T = 300 K$)	$T = 100 mK$
$\partial\Delta f(z)/\partial z$ (Hz/nm)	-0,35	-1,1	-2,1
Δf_{min} (Hz)	-0,2	-1,4	-1,3

TAB. 5.1: Paramètres décrivant les courbes d'approche-retrait, mesurés sous air, sous vide et à très basse température.

5.2.4 Courbe d'approche-retrait, force et potentiel

La mesure de Δf est directement lié au gradient de force et donc à une constante près nous avons : $\Delta f(z) \propto grad^2 V$. Ainsi en intégrant les mesures présentées ci-dessus, nous pouvons remonter à la force et au potentiel de surface. La Fig. 5.4 présente à $300 K$ (gauche) et à $100 mK$ (droite) les courbes de force et de potentiel calculées par intégration à partir des mesures de $\Delta f(z)$. Les échelles de distances (abscisses) ne sont pas les mêmes à température ambiante et à très basse température.

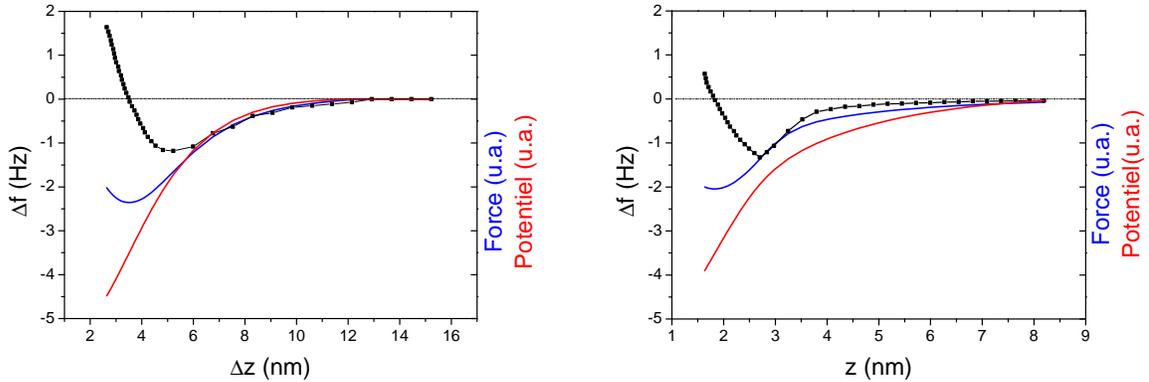


FIG. 5.4: Calcul à partir des données présentées ci dessus de $F(z)$ (bleu) et $V(z)$ (rouge). Gauche : A température ambiante. Droite : A très basse température ($T = 100 mK$). Sur ces données, la pointe ne semble sonder que la partie attractive de V .

D'après ces résultats, il apparaît que le domaine répulsif n'est pas sondé, y compris à température ambiante pour des valeurs $\Delta f > 1 Hz$. Ce résultat est en contradiction avec les mesures présentées sur la Fig. 5.5 pour lesquelles nous avons mesuré simultanément $\Delta f(z)$ et la dissipation. La dissipation indique la nature conservative ou dissipative de l'interaction pointe-échantillon. Sur la Fig. 5.5 la dissipation apparaît pour $\Delta f < 0$. Nous pouvons donc considérer que la pointe "touche" la surface en bout de course. L'état de la pointe devrait donc se dégrader au cours des images AFM successives, or il n'en est rien. Le

modèle simple basé sur l'oscillateur harmonique montre ici ses limites. Nous considérons donc qu'il est possible avec un diapason de travailler dans un mode hybride entre non-contact et tapping.

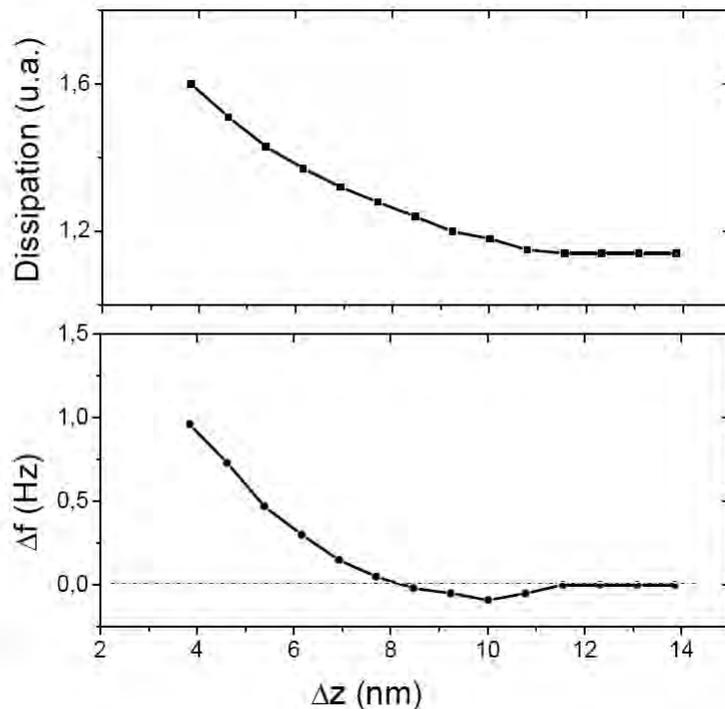


FIG. 5.5: Variation avec la distance pointe-surface de la fréquence et de la dissipation d'une sonde sous vide à température ambiante.

5.3 Imagerie AFM

Une sonde d'AFM (microlevier et diapason) permet de nombreux types de mesure mais c'est la topographie qui nous intéresse dans ce travail. Je présente dans cette section les performances de notre microscope en imagerie AFM à température ambiante comme à très basse température.

5.3.1 Résolution spatiale

La résolution spatiale, plus justement appelée "limite de séparation" dépend des caractéristiques de la pointe (forme conique, nanotube de carbone...) et de celles de l'échantillon. Elle définit l'écart minimal entre deux objets distincts que peut résoudre le microscope. Dans nos expériences, les objets que nous imageons ont des hauteurs inférieures à 20 nm.

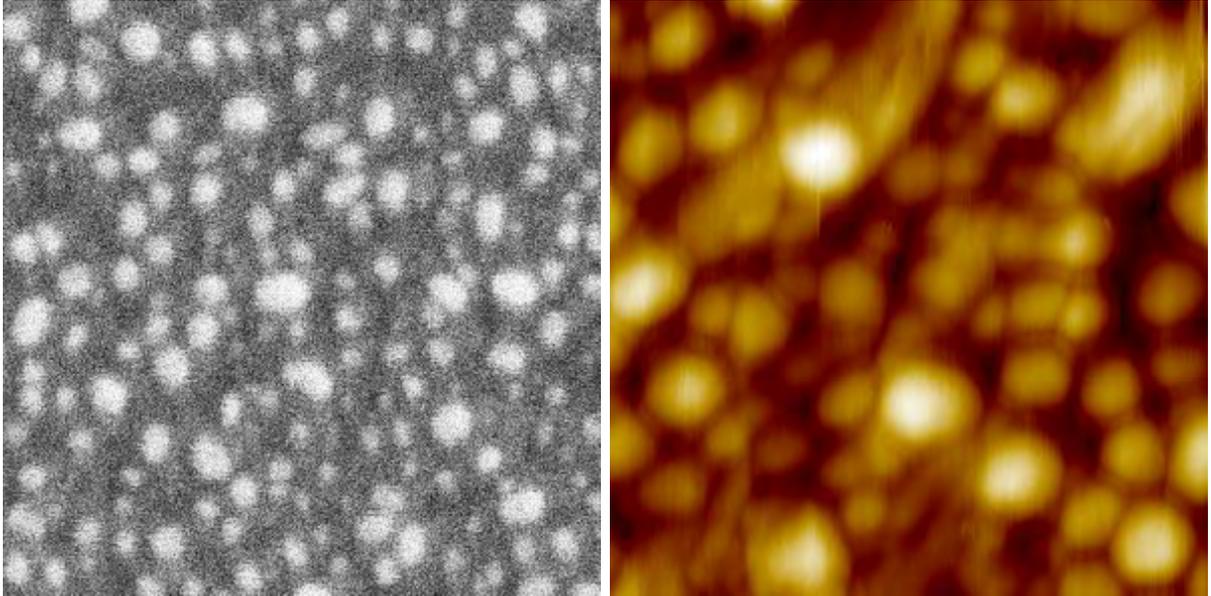


FIG. 5.6: Surface de niobium sur laquelle nous avons déposé sous UHV 5 nm d'or auto-organisé en lingots. Gauche : Une image MEB de $240 \times 240 \text{ nm}^2$, les lingots ont une taille moyenne de 5 nm. Droite : Image AFM de $240 \times 240 \text{ nm}^2$, Ech. (z) = 11 nm ($T = 150 \text{ mK}$, $\Delta f = 0.4 \text{ Hz}$), les lingots ont une taille moyenne de 20 nm et une hauteur de 6 nm. [Ech.21].

La géométrie de la pointe n'influence donc pas la mesure, seul son rayon de courbure R_c limite la résolution spatiale.

La Fig. 5.6 compare deux images d'un même échantillon, à gauche une image MEB qui donne la taille réelle des objets et à droite une image AFM obtenue à très basse température. L'échantillon est une surface de niobium sur laquelle ont été déposés des lingots d'or de tailles comprises entre dix et quelques nanomètres. La diversité des tailles et la densité des lingots sont identiques sur les deux images. Sur l'image AFM, alors que les hauteurs de bille sont correctes, les dimensions latérales sont trois à quatre fois plus grandes que sur l'image MEB. Les images présentées ont été obtenues sur le même échantillon mais ne couvrent pas la même zone. La forme des lingots ainsi que leur rapprochement ne permet pas de connaître avec précision le rayon de courbure de la pointe R_c . Il nous faut pour cela travailler sur des objets calibrés.

Dans ce but, nous avons utilisé un échantillon de calibration, utilisé dans l'industrie, qui présente une surface de silicium silanisé sur laquelle sont disposés des nano-cristaux d'or colloïdal. Ces cristaux, de forme sphérique, ont un diamètre très bien défini : $d = 5 \text{ nm}$. La Fig. 5.7 présente une image AFM (et un zoom) de cet échantillon, obtenue à très basse température. L'image de droite montre des cristaux isolés et deux cristaux collés l'un à l'autre. La taille apparente d'un cristal isolé permet de connaître R_c alors que nous pouvons déduire une résolution spatiale minimale à partir du profil du double cristal. En imagerie AFM, la taille apparente d'un objet est la convolution de la taille réelle de l'objet par celle de la pointe. Avec un objet de diamètre d et une pointe de rayon de courbure R_c ,

le diamètre apparent d_a est donné par :

$$d_a = 2R_c + d \quad (5.1)$$

Le profil d'une de ces sphères d'or est présenté dans la Fig. 5.8 (*Gauche*). La forme de l'objet peut être assimilée à une gaussienne. La taille apparente de l'objet est définie comme la largeur à mi-hauteur (FWHM) de son profil. Les cristaux présentent sur l'image un léger allongement dans la direction de balayage (verticale), due à une convolution dynamique qui lie R_c et la constante de temps de la régulation. Le profil est mesuré au plus juste perpendiculairement à cette direction.

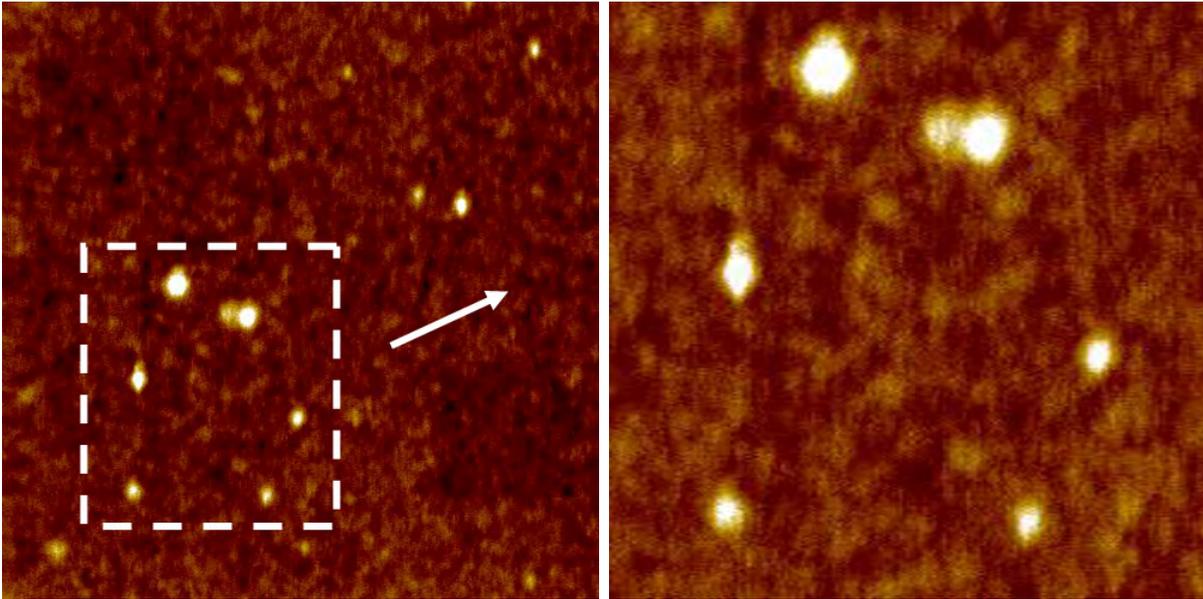


FIG. 5.7: Images AFM d'une surface silanisée sur laquelle sont présents des nanocristaux d'or colloïdal. Conditions de travail : $T = 100 \text{ mK}$, $\Delta f = 0,3 \text{ Hz}$. Les deux images sont issues des mêmes données : Echelle en $z = 6 \text{ nm}$ Gauche : Image $1 \times 1 \mu\text{m}^2$. Droite : Image $400 \times 400 \text{ nm}^2$. [Ech.24].

Pour un cristal $FWHM = d_a \approx 25 \text{ nm}$, ce qui donne d'après l'Eq. (5.1) $R_c = 10 \text{ nm}$. Le second profil présenté sur la Fig. 5.8 passe par les centres des deux cristaux collés. Leur séparation est estimée à 30 nm , fixant une résolution inférieure de 25 nm alors que les objets sont bien discernables, la limite en résolution peut encore être optimisée. La limite théorique de résolution est égale à $2R_c = 20 \text{ nm}$ en bon accord avec l'expérience.

A froid, la résolution latérale est proche de la résolution théorique, fixée par la pointe de la sonde. Pour imager nos échantillons, cette résolution est largement suffisante. Il serait possible de l'optimiser en travaillant sur la qualité des pointes.

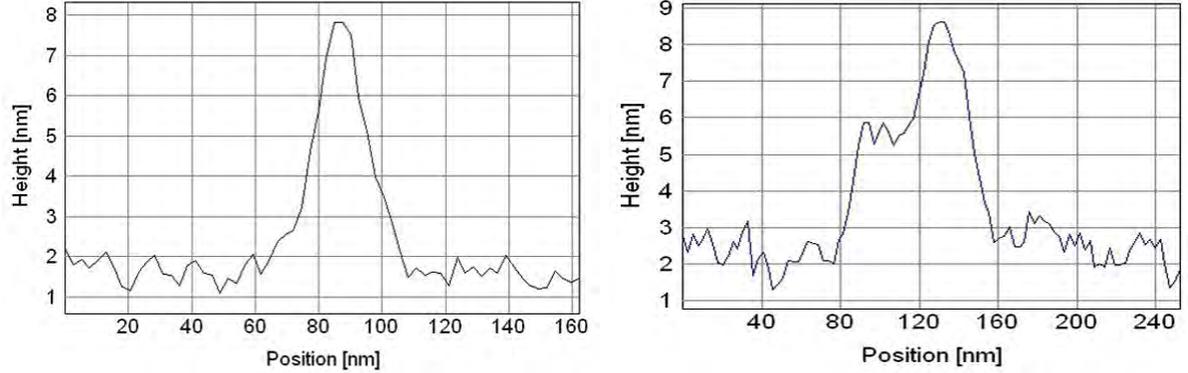


FIG. 5.8: Gauche : Profil d'un nano-cristal d'or de diametre 5 nm. Droite : Profil de deux nano-cristaux d'or collés l'un à l'autre. [Ech.24].

5.3.2 Résolution verticale

La résolution verticale connaît une limite fondamentale due au bruit thermique de la sonde. Cette limite se déduit de l'Eq. 2.32 dans la section FM-AFM. Avec $B = 1,2 \text{ kHz}$ la bande passante de démodulation de l'électronique PLL, à très basse température ($T = 100 \text{ mK}$ et $A = 0,5 \text{ nm}$), $\langle \delta f \rangle \approx 10^{-3} \text{ Hz}$. Les variations en z qui en découlent sont données par δz :

$$\delta z = \frac{\partial z}{\partial f} \sqrt{\langle (\delta f)^2 \rangle} \quad (5.2)$$

$\partial z / \partial f$ est donnée par les courbes d'approche-retrait présentées ci-dessus. A 100 mK , nous travaillons avec $\partial z / \partial f = 1/2, 1 \text{ nm.Hz}^{-1}$. Le bruit en z du à l'énergie thermique de la sonde est de $2,2 \text{ pm}$. Cette valeur peut être comparée à la valeur de z_{RMS} sur une terrasse atomique.

La Fig. 5.9 présente une image AFM à froid d'une surface de saphir dont les marches atomiques ont été reconstruites par recuit. La hauteur de marche relevée sur le profil également présenté dans la Fig. 5.9 donne $h \approx 0,4 \text{ nm}$ pour une hauteur théorique de $0,34 \text{ nm}$ pour le saphir ($1\bar{1}02$). Sur une terrasse atomique, nous mesurons $z_{RMS} \approx 100 \text{ pm}$, soit une valeur largement supérieure à la limite théorique. Le bruit est donc dominé par celui de l'électronique de mesure comprenant l'électronique PLL et le préamplificateur AFM. Pour une image, il faut rajouter le bruit induit par les déplacements en z et dans le plan de la sonde. Nous voyons par exemple sur l'image AFM un signal oscillant qui module la topographie de la surface. Ce signal mesuré à 5 Hz et d'amplitude 200 pm n'est pas lié à la topographie. Continu en bordure de marche, c'est un bruit mécanique induit par une oscillation du microscope.

La résolution verticale de notre microscope à très basse température est inférieure à 100 pm . Cette résolution permet de détecter des défauts de taille subatomique, une performance qui va bien au delà de notre cahier des charges.

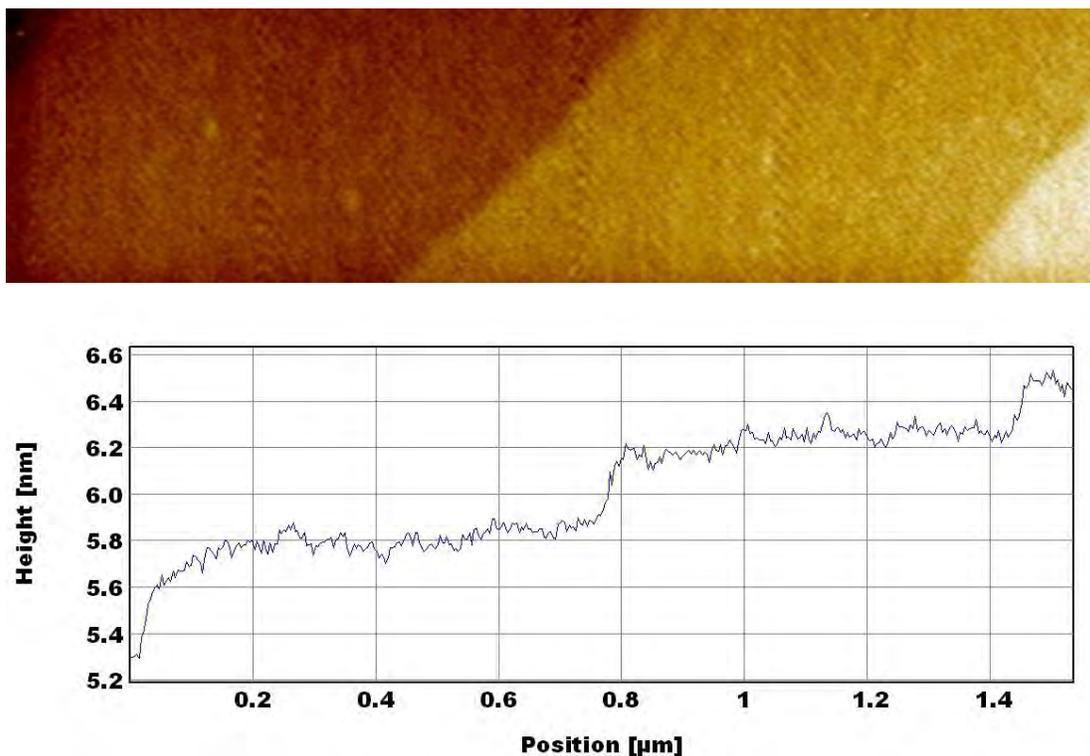


FIG. 5.9: Image AFM $1600 \times 280 \text{ nm}^2$ d'une surface de saphir R-plan recuit. Ech. en $z=3 \text{ nm}$ ($\Delta f = 0,3 \text{ Hz}$, $T = 0,7 \text{ K}$). [Ech.49.l].

5.4 Application à une ligne de niobium

Dans cette section, je présente quelques exemples d'images AFM obtenues à température ambiante et à très basse température. La Fig. 5.10 présente une image grand champ ($11 \times 3,5 \mu\text{m}^2$). Le mode FM-AFM permet, avec un diapason, de travailler avec des vitesses de balayage importantes ($v_{scan} \approx 0,5 \mu\text{m}/\text{s}$). Il est donc possible de topographier de grandes surfaces en un temps raisonnable. A température ambiante, les tubes piézo-électriques offrent une course supérieure à $50 \mu\text{m}$. L'échantillon imagé sur la Fig. 5.10 est un réseau de ligne de Nb ayant une période de $3 \mu\text{m}$. Cette période n'est pas respectée sur la partie gauche de l'image où les distances sont étirées de l'ordre de 20%. Le balayage étant vertical, nous supposons que cet effet est dû aux dérives du tube scanner, importantes à $T = 300 \text{ K}$.

Sur de plus petites dimensions, la topographie permet de caractériser avec précision une surface. La Fig. 5.11 présente une image AFM du substrat de saphir d'un échantillon après les étapes de microfabrication. Il apparaît des traces d'EKC, le produit que j'utilise pour retirer la résine après gravure. Ce produit est très visqueux et laisse des résidus en surface lorsque le rinçage a été insuffisant. Ces résidus qui sont visibles avec un microscope optique peuvent avoir des tailles nécessitant l'utilisation de l'AFM pour caractériser leur épaisseur. Ici les résidus ont des tailles caractéristiques de 100 nm pour quelques nm de

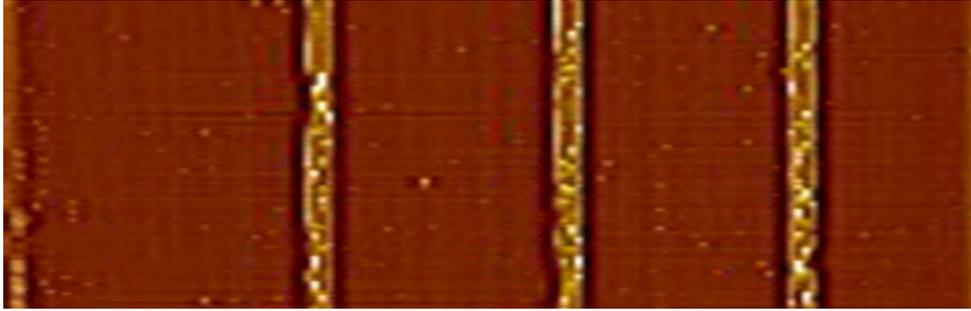


FIG. 5.10: Image AFM $11 \times 3,5 \mu\text{m}^2$ d'un réseau de ligne de Nb. Ech. en $z = 20 \text{ nm}$ ($\Delta f = 0,4 \text{ Hz}$, $T = 300 \text{ K}$). [Ech.47.c.γ].

hauteur.

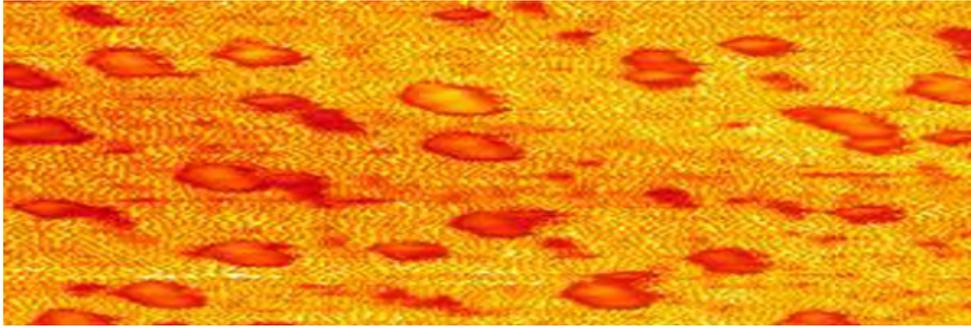


FIG. 5.11: Image AFM $1420 \times 200 \text{ nm}^2$ d'une surface de saphir pollué. Ech. en $z = 12 \text{ nm}$ ($\Delta f = 0,2 \text{ Hz}$, $T = 1 \text{ K}$).

Localisation d'une ligne de Nb

Au cours d'une expérience de spectroscopie tunnel, une première étape de localisation à température ambiante est nécessaire. Elle permet de vérifier le prépositionnement de la sonde ainsi que de tester le courant tunnel sur une ligne de Nb avant la mise à froid du microscope. L'image doit être rapide et préserver la pointe. La Fig. 5.12 est un exemple des images obtenues pour cette étape de l'expérience. Les surfaces du substrat et du niobium sont très homogènes. Ceci est dû à la taille de pixel choisi. Pour cette topographie, seule la position de la ligne est importante, ce qui nous permet de choisir une taille de pixel élevée et limiter ainsi le temps d'imagerie.

Les résultats présentés sur la Fig. 5.12 ont été obtenus avec une taille de pixel de 6 nm . Ce choix a pour effet de lisser les reliefs limitant la résolution latérale. Nous pouvons noter que les marches atomiques du substrat sont visibles. La consigne de régulation choisie est faible ($\Delta f = 0,1 \text{ Hz}$) pour garder la pointe assez loin de la surface.

La Fig. 5.13 présente le même type d'image mais à très basse température (100 mK). Le choix adéquat des paramètres d'imagerie permet de localiser le motif mais également

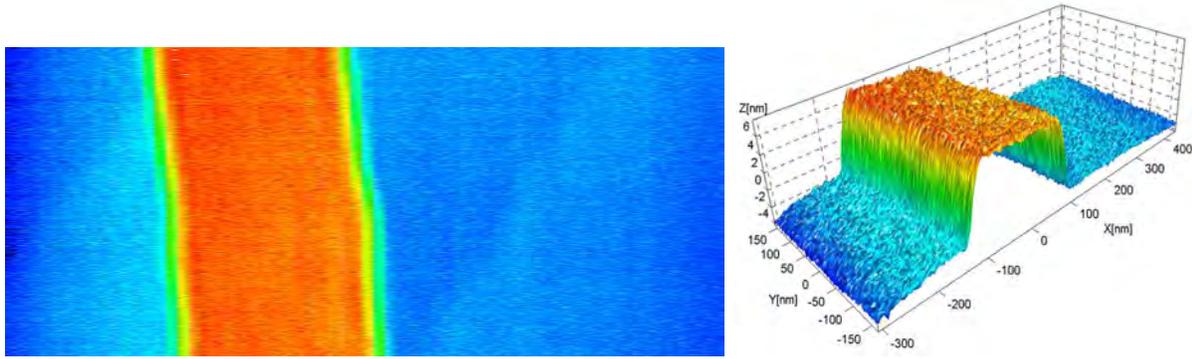


FIG. 5.12: Gauche : Image AFM à température ambiante $700 \times 300 \text{ nm}^2$. Ech. en $z = 15 \text{ nm}$ ($\Delta f = 0,1 \text{ Hz}$, $T = 300 \text{ K}$). Droite : Représentation 3D de cette image AFM. Les détails sont gommés par une taille de pixel de 6 nm . [Ech.49.l].

de caractériser sa surface. Avec $\Delta f = 0,5 \text{ Hz}$, la sonde est plus sensible et plus près de la surface. Associé à une vitesse $v_{scan} = 80 \text{ nm.s}^{-1}$, le microscope à une très bonne résolution latérale et verticale.

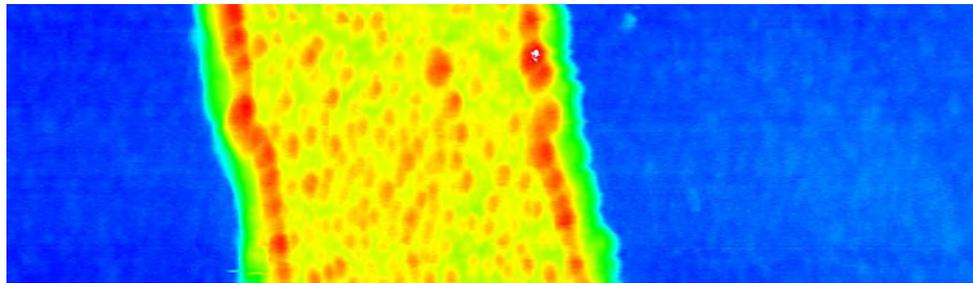


FIG. 5.13: Image AFM à très basse température $800 \times 130 \text{ nm}^2$ d'une ligne de Nb. Ech. en $z = 15 \text{ nm}$ ($\Delta f = 0,5 \text{ Hz}$, $T = 90 \text{ mK}$). [Ech.50.a].

Le temps d'imagerie est alors beaucoup plus long, pouvant atteindre quelques heures pour une image. Cette échelle de temps, peu pratique par elle-même, expose le microscope aux dérives des tubes piezo-électriques, aux changements de température et surtout aux artefacts de mesures. Ces artefacts peuvent changer la fréquence de résonance du diapason et entraîner des instabilités au cours de l'image. Les conditions propres aux très basses température ne nous ont pas permis d'avoir une image stable au delà d'une heure et demie. La Fig. 5.14 est une représentation en trois dimensions de l'image présentée sur la Fig. 5.13. Il apparaît clairement que la surface de la ligne n'est pas homogène, les bords de ligne supportent une structure continue deux fois plus haute que le reste de la ligne qui semble homogène. La Fig. 5.15 présente un zoom en relief de la surface de la ligne de Nb. La rugosité de cette image, due aux étapes de microfabrication, est mesurée à 480 pm .

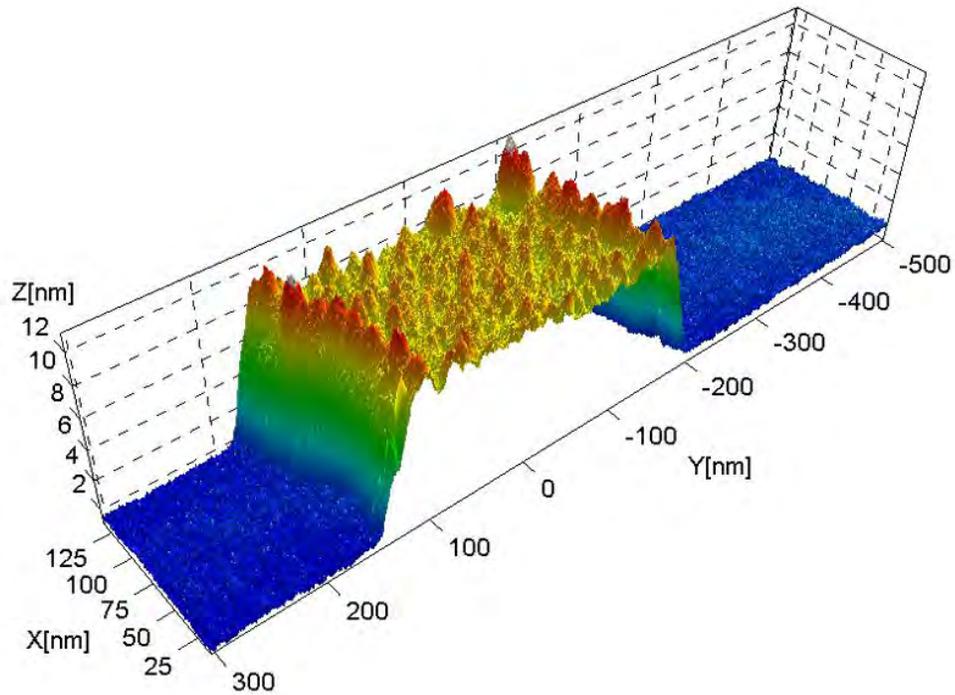


FIG. 5.14: Représentation 3D de l'image AFM présentée sur la Fig. 5.13. [Ech.50.a].

5.5 Conclusion

Nous avons calibré la caractéristique $\Delta f(z)$ pour un diapason à température ambiante et à très basse température. Ces mesures nous ont permis de fixer un gamme de consigne de travail $0,2 Hz < \Delta f < 0,6 Hz$ pour le mode AFM de notre microscope. Les résolution latérale et verticale que nous avons démontrées à très basse température vont bien au delà de nos besoin actuels et permettront à l'avenir de localiser des défauts de taille subnanométrique comme une marche atomique.

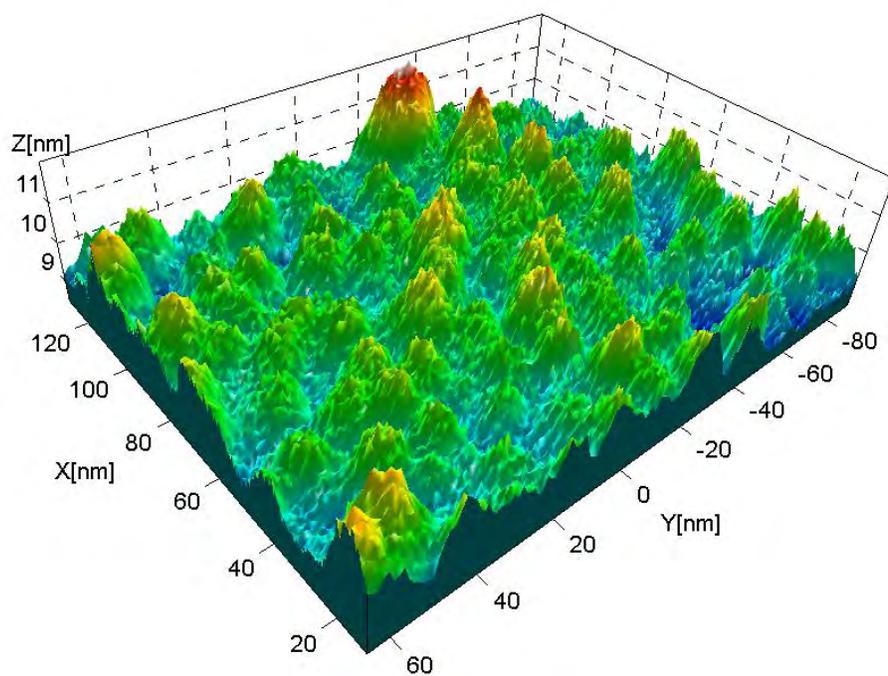


FIG. 5.15: Représentation 3D de la surface de la ligne de Nb. [Ech.50.a].

Chapitre 6

Spectroscopie locale d'une nanostructure supraconductrice

Dans ce chapitre, je développe les résultats de spectroscopie tunnel faites sur un fil submicronique de niobium à très basse température. Les densités d'états mesurées sur un système à l'équilibre sont comparées à la théorie BCS. L'introduction du paramètre de Dynes qui prend en compte les collisions inélastiques des électrons permet d'ajuster au plus près nos données. Dans un second temps, des spectroscopies tunnel obtenues sur un échantillon hors équilibre sont interprétées en prenant compte du rôle des contacts.

6.1 Spectroscopie tunnel avec un diapason

Au début de ce travail, en 2003, aucune référence ne rapportait de mesure locale de spectroscopie tunnel à très basse température avec un diapason. Nous avons donc réalisé un premier test sur une couche supraconductrice.

En mode spectroscopie, la pointe doit être la plus proche possible de la surface pour avoir un rapport signal sur bruit optimal. Il est donc très important de vérifier que le diapason a la stabilité mécanique suffisante, lorsque la pointe est à quelques angströms de la surface, pour garder une jonction tunnel stable le temps d'une mesure (plusieurs dizaines de secondes). Cette stabilité est théoriquement apportée par la rigidité du quartz quand le diapason ne résonne pas. Enfin, l'ensemble du microscope doit également permettre, en terme de bruit, d'avoir une jonction tunnel stable et éviter d'exciter un des modes de résonance du diapason.

La Fig. 6.1 présente une spectroscopie faite sur une couche de Nb (100 nm) recouverte d'une couche d'au (5 nm). Ces mesures ont été obtenues à $T = 150 mK$ avec une consigne $R_t = 40 M\Omega$. La caractéristique $I(V)$ est présentée en bleu et la conductance différentielle $dI/dV(V)$ en noir. Cette conductance, proportionnelle à la densité d'états dans la limite d'une température nulle, est obtenue en dérivant numériquement $I(V)$. Du niveau de bruit du signal $I(V)$, nous pouvons déduire les variations de la distance pointe-échantillon. La dépendance exponentielle du courant tunnel (voir Equ. 2.4) avec cette distance donne la

relation :

$$\frac{dI}{I} = -\frac{\sqrt{2mW}}{\hbar} dz \quad (6.1)$$

où m est la masse de l'électron. En prenant pour le Nb un travail de sortie $W = 4 eV$, le bruit en courant inférieur à 1% donne une limite supérieure, un bruit mécanique "pic-pic" équivalent, de $1 pm$. Ces mesures apportent la preuve que nous pouvons faire de la spectroscopie tunnel en utilisant une sonde basée sur un diapason.

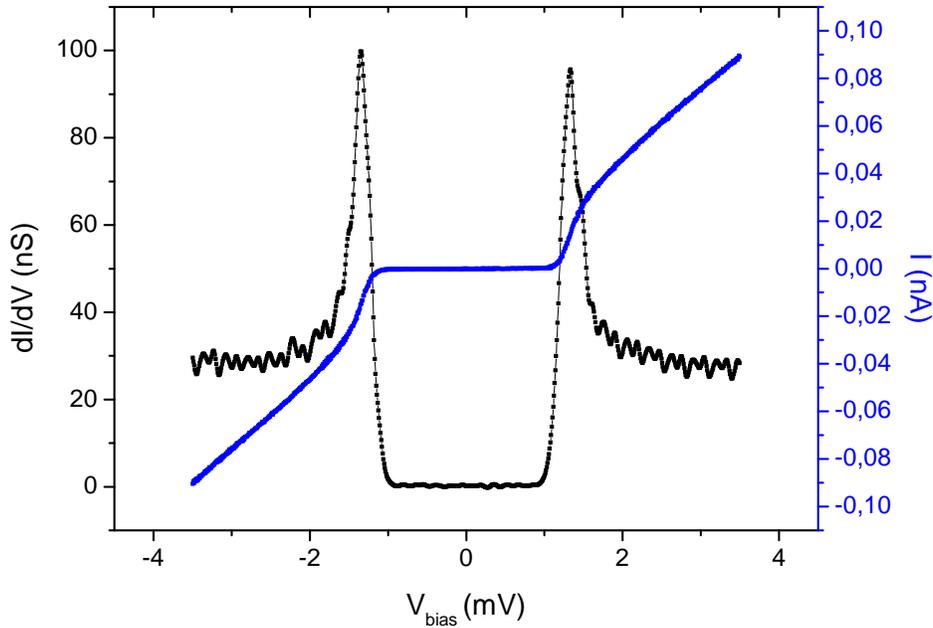


FIG. 6.1: Caractéristique $I(V)$ en bleu et sa dérivée $dI/dV(V)$ en noir, obtenues sur une couche de Nb (100 nm) recouverte partiellement d'au (5 nm). Paramètres : $T = 150 mK$; $R_t = 40 M\Omega$. [Ech.21].

Les images de la surface faites en AFM et en MEB (voir Fig. 5.6), montrent que la couche d'or n'est pas continue. Les spectres tunnel mesurés en plusieurs endroits de la surface sont homogènes. L'analyse spectrale montre une bande interdite supraconductrice dont la valeur est proche de celle du niobium et une largeur des pics de cohérence plus importante, due à la présence d'or.

Une estimation qualitative de la température effective T_{eff} est possible en mesurant le rapport entre la conductance maximale prise au sommet des pics de cohérence supraconducteurs et la conductance loin de la bande interdite. En théorie BCS, ce rapport dépend uniquement du rapport T_{eff}/Δ [63]. Avec une conductance maximale $G_{max} = 3,5 G_o$ et une bande interdite de largeur $2\Delta = 2,48 meV$ nous estimons la température électronique

$T_{eff} \approx 350 mK$ alors que la thermométrie indique $T_{ech} = 150 mK$. Le but de ce premier test n'était pas de définir précisément la résolution énergétique accessible avec un diapason. Pour cela il aurait fallu mesurer un supraconducteur pur comme l'aluminium.

Ce test montre néanmoins que la résolution en énergie avec un diapason est comparable à des mesures de STS pures utilisant une pointe standard.

6.2 Spectroscopie tunnel sur une nanostructure

Nous avons mesuré les échantillons dont la fabrication est décrite dans le Chap. 4. La géométrie du circuit correspond à 10 fils de niobium en parallèle, de $l \sim 300 nm$ de largeur et d'épaisseur variable e_c . Ces fils se déploient sur une longueur de $L = 31 mm$ en forme de méandre sur une surface de $1 \times 1 mm^2$. L'image d'un échantillon est présentée sur la Fig. 6.2 *Gauche*.

6.2.1 Caractérisation électrique

La résistivité est définie dans un métal par $\rho = m/(ne^2\tau)$ avec τ le temps entre deux collisions des électrons de conduction. Nous nommons τ_p le temps de collision des électrons avec les phonons et τ_i celui avec les impuretés et les défauts du réseau. Dans une bonne approximation les fréquences de ces collisions sont indépendantes, nous pouvons alors écrire à température ambiante $1/\tau = 1/\tau_p + 1/\tau_i$ et à basse température, il n'y a plus de phonons et $\tau = \tau_i$ [73]. Il vient alors qu'à température ambiante $\rho = \rho_p + \rho_i$ et à basse température $\rho = \rho_i$. Nous en déduisons l'expression de RRR :

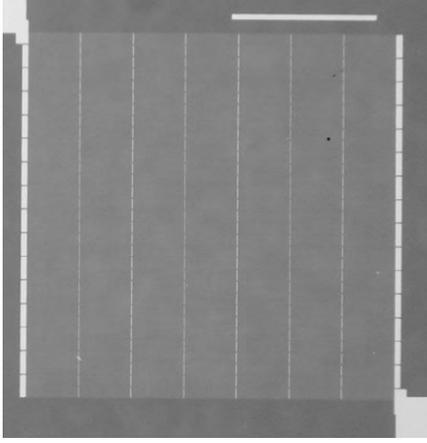
$$RRR = \frac{\rho_p + \rho_i}{\rho_i} = \frac{\rho_p}{\rho_i} + 1 \quad (6.2)$$

Pour caractériser nos échantillons, nous mesurons par une méthode quatre fils leur résistance à température ambiante $R_{T_{amb}}$ ($T_{amb} = 300 K$) et juste au dessus de la température critique R_{T_c} ($T_c = 7,4 K$). Nous pouvons ainsi connaître le rapport de résistivité résiduelle (ou RRR) donné expérimentalement par $RRR = \frac{R_{T_{amb}}}{R_{T_c}}$.

Le RRR donne ainsi une bonne indication qualitative du taux d'impuretés contenues dans une couche et de sa propreté. Plus le RRR est proche de 1, plus la couche est sale. Ici $RRR = \frac{444 k\Omega}{148 k\Omega} = 3,0$: nous en déduisons $\rho_i = 0,5 \rho_p$.

Si nous supposons que ρ_p n'est pas modifié, avec la résistivité $\rho_p = 14,5 \cdot 10^{-8} \Omega.m$ du Nb, qui nous est donnée par la littérature [73], nous obtenons $\rho_i = 7,25 \cdot 10^{-8} \Omega.m$.

La valeur de R_{T_c} permet en prenant en compte la géométrie en méandre de l'échantillon, de calculer la valeur de la résistance par carré $R_{\square} = 14,3 \Omega$. Cette quantité donne également accès à la résistivité à basse température : $\rho_i = R_{\square} e_c = 11,2 \cdot 10^{-8} \Omega.m$. Les variations d'épaisseur et de largeur d'un fil, estimées à 10%, permettent en partie d'expliquer la différence de ce résultat avec la résistivité calculée en utilisant le RRR . D'autre part, le Nb absorbe facilement l'oxygène qui forme une couche d'oxyde à sa surface. L'échantillon n'est alors plus homogène et la présence d'oxyde NbO_x rend la seconde méthode de calcul plus



$$2\Delta = 2.32 \text{ meV}$$

$$e_c \simeq 8 \text{ nm}$$

$$R_{\square} \simeq 14,3 \Omega$$

$$l_p \simeq 12,1 \text{ nm}$$

$$D \simeq 55,3 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$$

$$\xi_S \simeq 36,4 \text{ nm}$$

FIG. 6.2: Gauche : Photographie d'un échantillon sur laquelle nous voyons le méandre se développer sur $1 \times 1 \text{ mm}^2$ avec les contacts dans deux angles opposés. La géométrie équivalente correspond à 10 fils de 300 nm de large en parallèle pour une longueur développée de 31 mm. Droite : Paramètres de l'échantillon : Δ la largeur de la bande interdite et e_c l'épaisseur des fils sont mesurées. R_{\square} la résistance par carré, l_p le libre parcours moyen, D le coefficient de diffusion élastique et ξ_S la longueur de cohérence supraconductrice dans un métal diffusif sont calculés à partir de Δ , e_c et R .

aléatoire. Nous avons par exemple observé une augmentation de 10 à 20 % de $R_{T_{amb}}$ sur un échantillon laissé à l'air pendant plusieurs jours. Dans la suite, nous utilisons la valeur $\rho_i = 7,25 \cdot 10^{-8} \Omega \cdot m$.

Le libre parcours moyen l_p est alors donné par la relation :

$$\rho l_p = \frac{mv_F}{ne^2} \quad \rho l_p \approx 876 \Omega \cdot nm^2 \quad (6.3)$$

où m et e sont la masse et la charge de l'électron, v_F la vitesse de Fermi dans le métal, n la densité des électrons de conduction⁽¹⁾.

Nous obtenons comme libre parcours moyen $l_p \simeq 12,1 \text{ nm}$. Nous en déduisons, d'après les Equ. 1.14 et 1.13 le coefficient de diffusion élastique D et la longueur de cohérence supraconductrice ξ_S dont les valeurs sont reportées dans la Fig. 6.2.

Dans nos échantillons, le libre parcours moyen est comparable à l'épaisseur des lignes de Nb, le système que nous mesurons semble donc être à la limite du régime balistique. Dans ce cas, le formalisme des équations d'Usadel est difficilement applicable.

6.2.2 Mesures

La Fig. 6.3 résume la configuration électrique des mesures sur un échantillon à l'équilibre, elle équivaut à des mesures de STM classiques.

⁽¹⁾D'après [38], pour le niobium : $v_F = 1,37 \cdot 10^6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $n = 5,56 \cdot 10^{28} \text{ m}^{-3}$; $m = 9,1 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$; $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$.

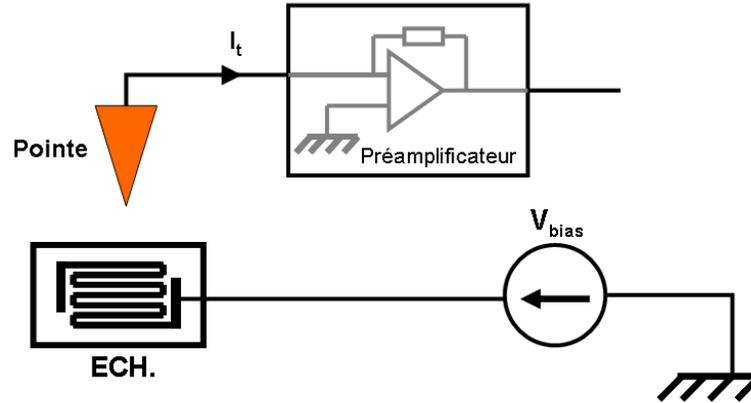


FIG. 6.3: Schéma du câblage électrique autour de l'échantillon *ECH.* à l'équilibre.

Je présente les premières spectroscopies locales obtenues à très basse température sur un circuit de taille submicronique.

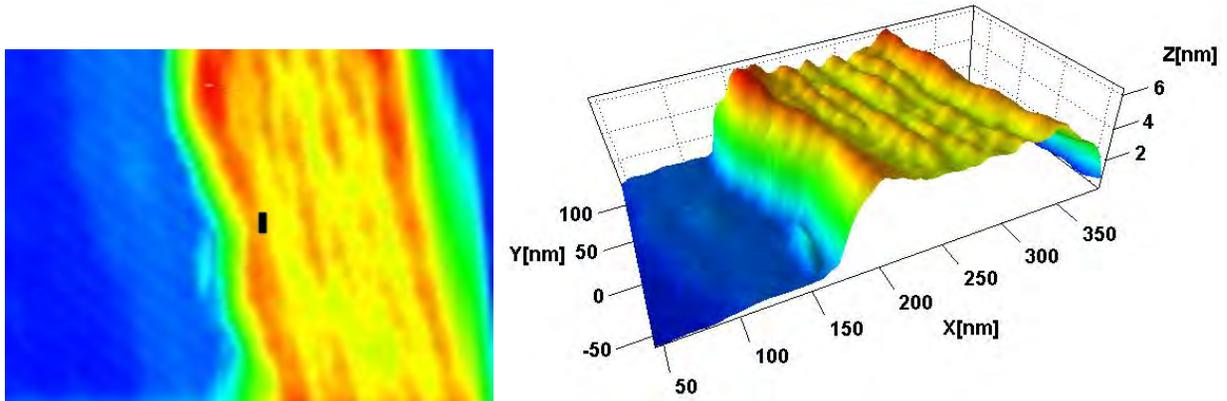


FIG. 6.4: Gauche : Image AFM $390 \times 255 \text{ nm}^2$ d'une ligne de Nb. Ech.(z) = 6 nm ; $\Delta f = 0,3 \text{ Hz}$; $T = 100 \text{ mK}$. Le trait noir localise les spectroscopies présentées sur la Fig. 6.5. Droite : Représentation 3D d'une partie de l'image AFM présentée à gauche. [Ech.49.β].

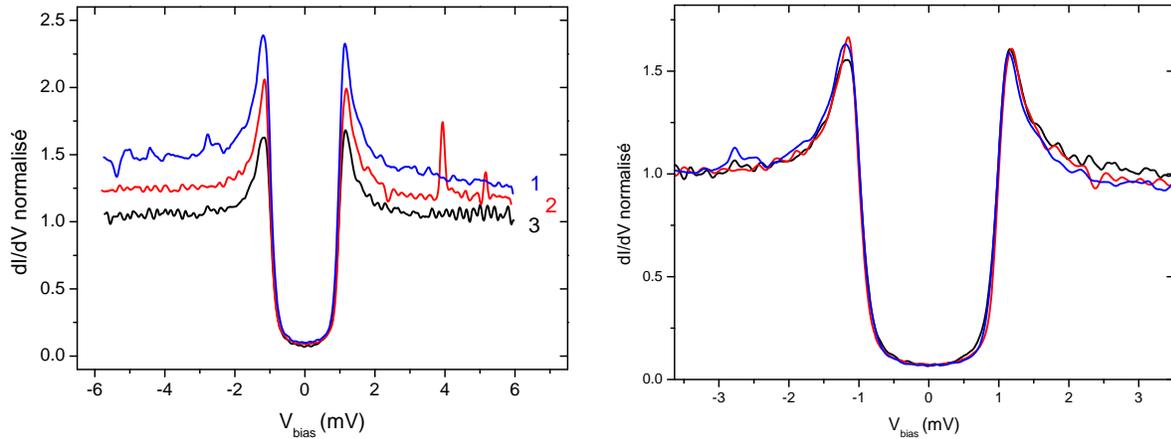
L'image AFM du fil de Nb est présentée sur la Fig. 6.4. A gauche, le trait noir précise le lieu et l'échelle ($\approx 40 \text{ nm}$) sur lesquels ont été réalisées les spectroscopies. A droite, une représentation en trois dimensions met en valeur l'état de surface du Nb (Rugosité : $S_{RMS} \approx 0,35 \text{ nm}$).

Je présente trois spectres dans la Fig. 6.5 dont les paramètres sont résumés dans le Tab. 6.1. Les mêmes spectres sont présentés, à gauche : normalisés par la conductance correspondant à la consigne tunnel R_t définie à une polarisation $V_{bias} = 40 \text{ mV}$ et à droite normalisés par la conductance mesurée à l'extérieur de la bande interdite à $V_{bias} = 3 \text{ mV}$. Les deux graphes n'ont pas la même échelle en abscisse.

Les spectres qui ont une consigne tunnel $R_t < 50 \text{ M}\Omega$ montrent sur la Fig. 6.5 *Gauche*

Data	Consigne tunnel R_t	Position (nm; nm)
1 (bleu)	40 $M\Omega$	(-700 ; -540)
2 (rouge)	40 $M\Omega$	(-700 ; -520)
3 (noir)	50 $M\Omega$	(-700 ; -500)

TAB. 6.1: Paramètres expérimentaux des mesures présentées sur la Fig. 6.5.

FIG. 6.5: Gauche : Spectroscopies normalisées à la consigne de régulation. Droite : Spectroscopies normalisées à la valeur de conductance à l'extérieur du gap. $T = 100 \text{ mK}$. [Ech.49.β].

des conductances normalisées supérieures à celles attendues ($dI/dV = 1$) et qui évoluent avec la position du spectre sur l'échantillon. Ce comportement surprenant traduit une variation de la conductance entre $V_{bias} = 40 \text{ mV}$ et $V_{bias} = 3 \text{ mV}$.

Sur la Fig. 6.5 Droite, les trois spectres se superposent, aux instabilités de mesure près. Nous en déduisons que les propriétés supraconductrices de l'échantillon sont identiques aux différents endroits sondés par STS mais que la qualité de la jonction tunnel elle, varie avec la position.

Cet effet peut s'expliquer par une évolution de la topographie et par la nature de la surface de l'échantillon. Celui ci a notamment subi des essais de retrait de la couche protectrice de Si (cf. 4.2.4) avec une solution de soude ($NaOH$ à 1 mol.L^{-1}) qui ont pu contaminer la surface. D'autre part, les images AFM montrent que les mesures ont été faites sur le bord du fil de Nb qui présente une sur-épaisseur ($\Delta z < 0,5 \text{ nm}$).

6.3 Spectroscopie avec une jonction tunnel stable

Suite à ces premières expériences, une optimisation du procédé de nanofabrication et l'utilisation d'une pointe peu exposée à l'air ont permis d'obtenir des résultats plus reproductibles dans le temps et l'espace. Les spectroscopies présentées sont faites sur un

échantillon à l'équilibre dans la configuration de la Fig. 6.3. Ces résultats ont fait l'objet d'une publication [74] reproduite en annexe.

6.3.1 Mesures

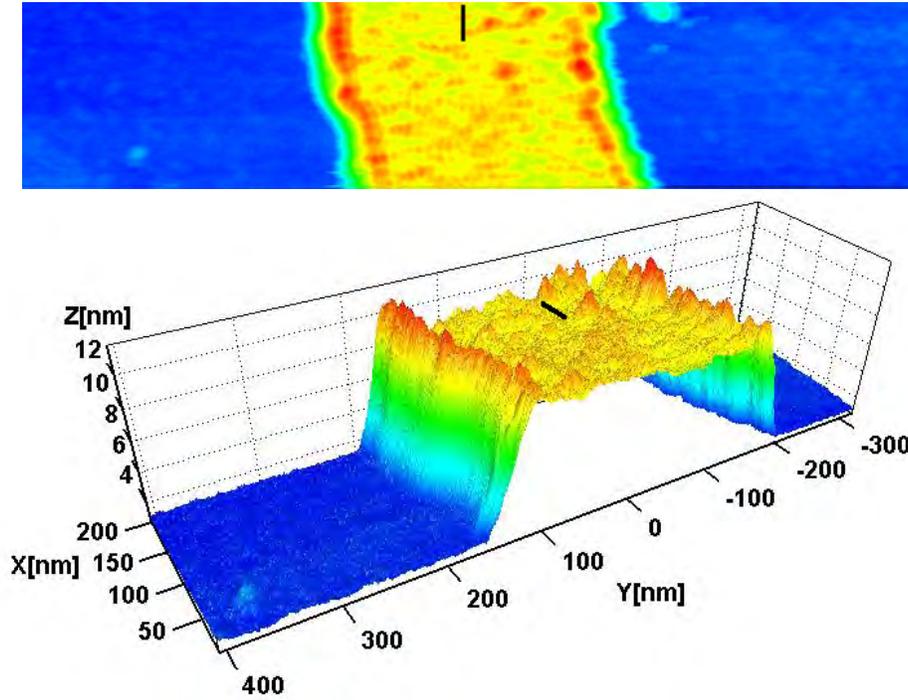


FIG. 6.6: Image AFM $1000 \times 200 \text{ nm}^2$ et sa représentation 3D. Les marches atomiques du substrat de saphir sont bien visibles. Ech. en z : 11 nm ; $T = 150 \text{ mK}$; $\Delta f = 0,3 \text{ Hz}$. [Ech.50.a].

Nous avons effectué une série de dix spectroscopies sur un fil de Nb, à très basse température ($T = 100 \text{ mK}$). Les mesures sont effectuées tous les 5 nm dans l'axe du fil, chaque spectroscopie est la moyenne de 25 mesures consécutives espacées de quelques secondes. Entre chaque mesure, la distance pointe-surface est ajustée à la consigne de régulation. Cette consigne pour les mesures tunnel et les déplacements est de $R_t = 50 \text{ M}\Omega$, en accord avec la conductance différentielle de 20 nS mesurée à l'extérieur de la bande interdite. L'ensemble des mesures fait l'objet de la Fig. 6.7 : les dix spectroscopies, corrigées d'un très léger offset en tension, sont superposées et montrent un niveau de bruit faible avec un rapport *signal/bruit* = 20.

Les spectroscopies sont quasiment identiques le long du fil. La Fig. 6.8 permet de voir plus en détail les densités d'état dans la bande interdite (*Gauche*) et autour du pic de cohérence (*Droite*). Autour du gap ($\Delta = 1,16 \text{ meV}$) les mesures montrent une légère modulation de la conductance différentielle avec la position. Chaque spectroscopie est artificiellement décalée sur le graphe de droite, pour plus de clarté. Enfin, à l'intérieur du gap supraconducteur, la densité d'états tend vers zéro sans l'atteindre. Une légère augmentation de la

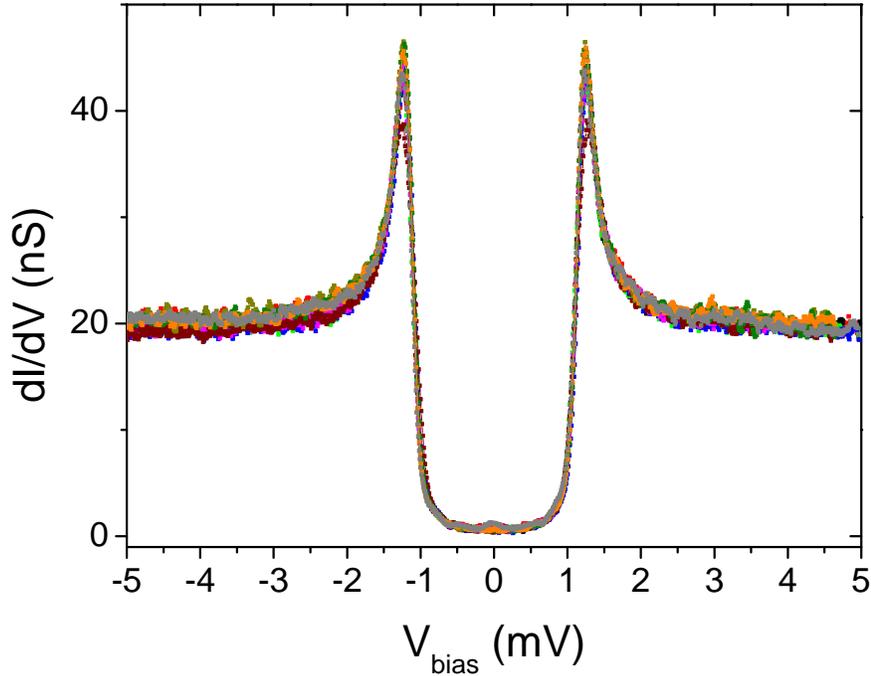


FIG. 6.7: Superposition de dix series de spectres effectuées à dix endroits différents le long du fil de Nb. $R_t = 50 M\Omega$, $T = 100 mK$, $\Delta = 1,16 meV$. [Ech.50.a].

conductance est même observée autour du zéro de polarisation, pour certaines positions. Ces évolutions locales de la densité d'états apparaissent sur des échelles au plus de $5 nm$ inférieures à ξ_S . La longueur de cohérence supraconductrice a été estimée à $\xi_S \simeq 36,4 nm$ sur un échantillon issu du même wafer.

La Fig. 6.6 présente la topographie de l'échantillon sur laquelle le trait noir indique la position des dix spectroscopies. L'image en deux dimensions montre clairement que l'état de surface varie sur des distances de 3 à 4 nm, nous en déduisons que l'information sur la supraconductivité est, sur ces échantillons, dominée par l'état de surface dont les variations se caractérisent par des échelles inférieures à ξ_S .

6.3.2 Interprétation

A partir d'ici, nous utilisons dans la présentation des résultats la convention graphique suivante : les données expérimentales sont en symbole et les calculs numériques sont en trait continu.

Nous comparons une des spectroscopies à des calculs numériques. Sur la Fig. 6.9 *Gauche*, en rouge est tracée le calcul basé sur la théorie BCS (supraconductivité à l'équilibre). L'accord entre l'expérience et la théorie est bon sauf dans la bande interdite où l'expérience montre des états électroniques. De plus la température électronique effective $T_{eff} = 750 mK$ est très élevée par rapport à la température de la dilution ($T = 100 mK$).

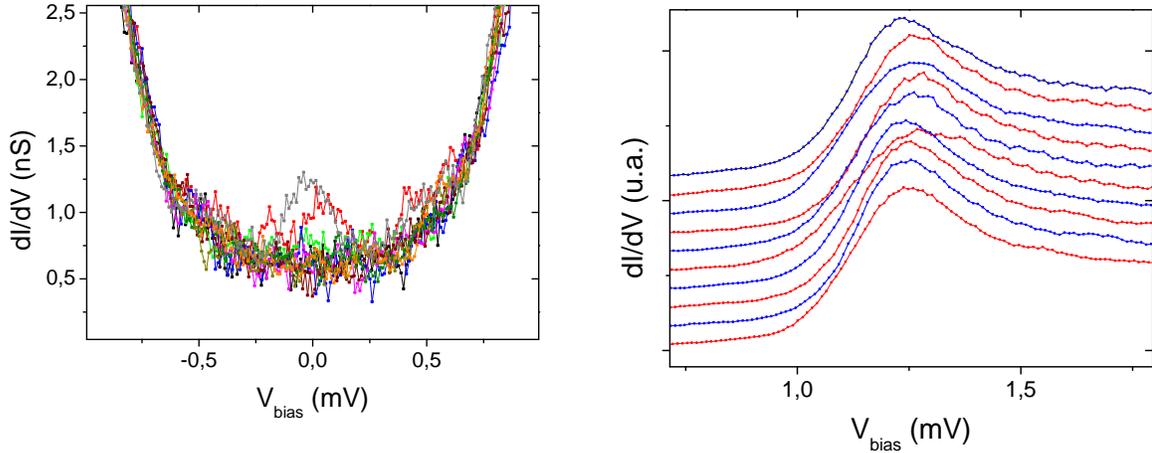


FIG. 6.8: Gauche : Zoom autour de $V_{bias} = 0$ des spectres présentés sur la Fig. 6.7. En certaines positions, en plus d'une DOS jamais nulle, il existe un pic d'états au niveau de Fermi. Droite : Zoom autour de $(\Delta = 1, 16 \text{ meV})$ des spectres présentés sur la Fig. 6.7, la supraconductivité varie légèrement avec la position de la pointe. $T = 100 \text{ mK}$; $R_t = 50 \text{ M}\Omega$. [Ech.50.a].

La nature de la surface et la faible épaisseur ($e_c \approx 9 \text{ nm}$) peuvent être à l'origine de cette déviation de la théorie BCS.

La Fig. 6.9 Droite rapporte les mêmes données plus un calcul numérique prenant en compte le paramètre de Dynes Γ (cf. [14]). Nous voyons que ceci permet de mieux ajuster le calcul numérique avec les données expérimentales. Pour $\Gamma = 42 \cdot 10^{-3} \text{ meV}$, la température effective vaut $T_{eff} = 440 \text{ mK}$ et l'accord du calcul numérique avec les données est excellent. Cette énergie permet de calculer l'ordre de grandeur de la longueur de chocs inélastiques. En utilisant les relations $\tau_r = \hbar/\Gamma$ et $l_r = \sqrt{D\tau_r}$, nous trouvons $l_r \approx 295 \text{ nm}$. Cette longueur est faible par rapport aux longueurs de choc inélastique que l'on trouve dans des couches métalliques non structurées qui sont de l'ordre de quelques microns. Certains des mécanismes modulant la densité d'états de nos échantillons ne semblent pas encore être identifiés.

6.3.3 Rôle de l'épaisseur

Pour dissocier les effets sur la supraconductivité dus à l'épaisseur de ceux dus à l'état de surface, nous avons fait des mesures de STS pur (sans diapason) sur des couches minces de Nb. La Fig 6.10 montre une image STM d'une couche de 5 nm déposée sous UHV sur un substrat de saphir, dans des conditions identiques à celle utilisées pour les lignes de Nb. A droite, une spectroscopie obtenue à très basse température ($T = 70 \text{ mK}$) est comparée au calcul numérique (en rouge). Les paramètres qui en ressortent sont $T_{eff} = 330 \text{ mK}$ et $\Gamma = (69 \pm 2) \cdot 10^{-3} \text{ meV}$.

Même en intégrant le paramètre de Dynes dans le modèle BCS, le calcul numérique

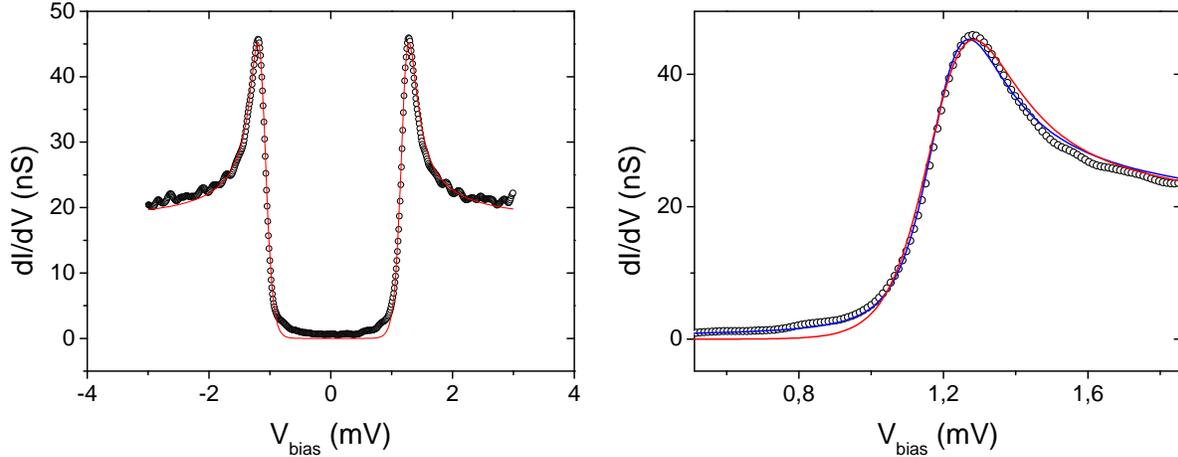


FIG. 6.9: Gauche : En noir, un spectre mesuré sur un fil de Nb à l'équilibre avec en rouge un calcul numérique basé sur la théorie BCS. Température mesurée $T = 100 \text{ mK}$; $R_t = 50 \text{ M}\Omega$. Droite : Zoom autour du gap ($\Delta = 1,16 \text{ meV}$) ; le calcul numérique présenté sur la Fig. 6.5 (BCS, $\Gamma = 0$, $T_{eff} = 750 \text{ mK}$) est en rouge et le calcul numérique (BCS, $\Gamma \neq 0$, $T_{eff} = 440 \text{ mK}$) est en bleu. L'accord entre l'expérience et le calcul numérique est meilleur en prenant un paramètre de Dynes non nul. [Ech.50.a].

s'accorde mal avec l'expérience au niveau du gap. La supraconductivité à la surface des lignes de Nb, n'est que partiellement décrite par le modèle BCS. L'intégration du paramètre de Dynes Γ pour les mesures à l'équilibre peut rendre compte dans une certaine mesure du fait de la présence d'une couche de métal normal dans le système étudié. Deux hypothèses sont possibles : les premières couches mono-atomiques de Nb sont polluées par une contamination résiduelle du substrat de saphir, il est alors possible que ces couches soient normales. La seconde hypothèse est la présence à la surface de l'échantillon d'une couche d'oxyde de Nb, dont certains sont métalliques, de plusieurs angströms d'épaisseur. Cet oxyde apparaît au cours du procédé de nanofabrication. Dans les deux cas, nous avons à faire avec un système Normal-Supraconducteur. La couche normale a toujours la même épaisseur et son influence est d'autant plus importante que la couche de Nb est faible. Les lignes de Nb ont en effet une épaisseur d'une vingtaine de plans atomiques.

6.4 Système hors équilibre

Nous voulons désormais polariser en courant les lignes de Nb pour étudier la supraconductivité hors équilibre. Pour polariser un échantillon en courant, nous avons besoin de définir indépendamment le courant de polarisation de l'échantillon et la polarisation en tension du microscope tunnel. Nous utilisons pour cela une source de courant flottante. Le câblage de l'échantillon pour les mesures hors équilibre est décrit dans la Fig. 6.11. La polarisation en tension se fait sur la même reprise de contact que pour l'une des électrodes de la source de courant.

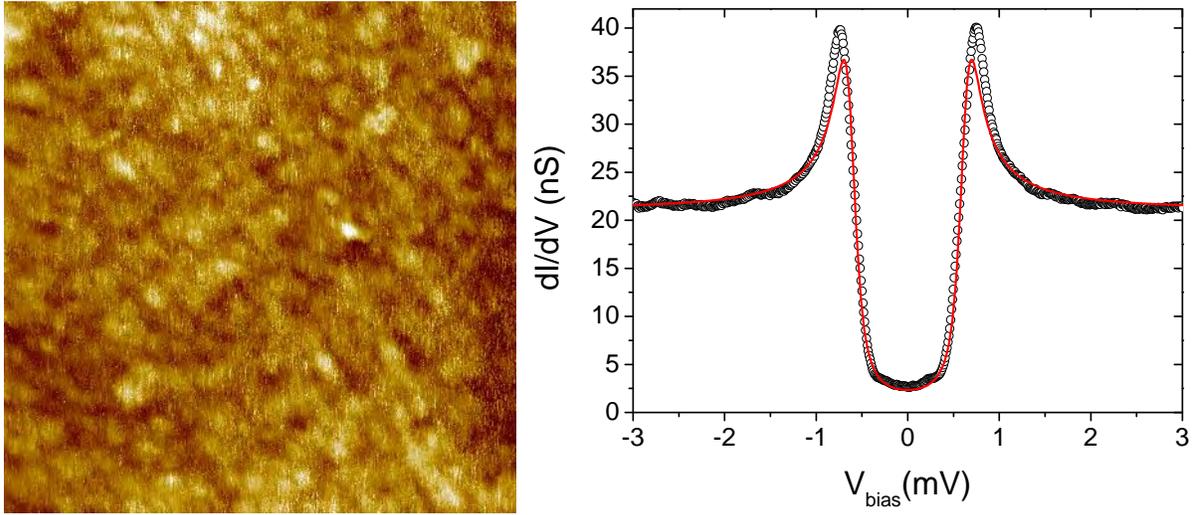


FIG. 6.10: Gauche : Image STM $100 \times 100 \text{ nm}^2$ d'une couche de 5 nm de Nb déposé sous ultravide. $R_t = 667 \text{ M}\Omega$, $T = 300 \text{ K}$, Ech. en $z = 0,8 \text{ nm}$. Droite : Spectre à très basse température. $R_t = 50 \mu\Omega$, $T = 70 \text{ mK}$. [Ech.ps0601].

6.4.1 Mesures

Nous avons polarisé en courant un fil de Nb et effectué des mesures de spectroscopie tunnel à très basse température. La Fig. 6.12 présente les spectres réalisés à la surface d'un système hors équilibre. Nous observons un affaiblissement de la supraconductivité avec le courant. Les pics de cohérence et la largeur de la bande interdite sont fortement modifiés pour $I > 100 \mu\text{A}$. Pour $I = 300 \mu\text{A}$ les mesures sont modulées par un bruit expérimental dû à l'instabilité de la mesure du courant tunnel. Au delà de cette valeur de courant, le bruit expérimental domine et les mesures ne sont plus exploitables.

L'évolution de la bande interdite supraconductrice ne semble pas être liée au courant dont l'effet se traduirait par une fermeture progressive du gap avec le courant [7]. Au contraire, nous observons un évasement du gap et un affaissement des pics de cohérence. Ce comportement correspond à un effet de température sur la mesure [75].

Nous avons utilisé le paramètre de Dynes pour ajuster les calculs numériques à nos données. Ces calculs sont représentés sur une seule moitié du graphe pour plus de clarté. Nous avons laissé le paramètre de Dynes libre dans le calcul de la densité d'états à l'équilibre, à $I = 0 \mu\text{A}$. La valeur $\Gamma \simeq 80 \text{ meV}$ qui correspond à une longueur de choc élastique de $l_r \approx 215 \text{ nm}$ est une quantité intrinsèque de l'échantillon. Ce paramètre est gardé constant pour les calculs de densité hors équilibre. Cette méthode donne un excellent accord entre calculs numériques et données expérimentales. Les calculs confirment que nous observons un effet de la température et non du courant sur la supraconductivité de l'échantillon. Les valeurs de température électroniques T_{eff} issues des calculs numériques en fonction du courant de polarisation sont résumées dans le Tab. 6.2.

Il faut noter que les paramètres d'accord des calculs numériques ont des incertitudes

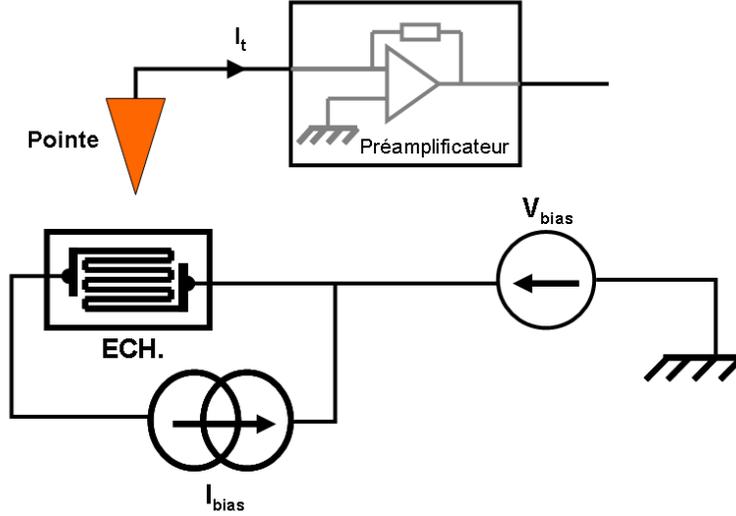


FIG. 6.11: Schéma du câblage électrique autour de l'échantillon *ECH*. hors équilibre.

I_{bias} (μA)	T_{eff} (K)
0	$0,71 \pm 0,01$
100	$0,79 \pm 0,02$
200	$1,67 \pm 0,02$
300	$3,01 \pm 0,08$

TAB. 6.2: Températures effectives et paramètre de Dynes en fonction du courant de polarisation. Ils sont obtenus à partir des calculs numériques représentés sur la Fig. 6.12. La largeur du gap supraconducteur ne varie pas : $\Delta = 1,015 \text{ meV}$. Le paramètre de Dynes, calculé à partir de la densité d'états pour $I = 0 \mu A$ est fixé à $\Gamma \simeq 80 \text{ meV}$

supérieures à 10% pour les courants de polarisation $I_{bias} > 250 \mu A$.

6.4.2 Rôle des contacts

L'effet de la température masque complètement les effets intrinsèques à la polarisation en courant de l'échantillon.

À très basse température, l'échantillon a une résistance nulle et le câblage entre l'entrée du cryostat et l'étage à dilution a une résistance estimée à 70Ω . Cette valeur n'explique pas, par la puissance dissipée par effet Joule $P = RI^2$, l'augmentation de la température sur le thermomètre couplé à l'échantillon. Ce sont les résistances de contact R_c aux bornes de l'échantillon qui sont à l'origine du chauffage observé. À partir de la chute de tension observées sur les spectroscopies tunnels hors équilibre, nous pouvons remonter à la valeur de résistance de contact en utilisant simplement $U = R_c I$. La Fig. 6.13 montre le schéma électrique de la mesure et la caractéristique V_{Offset} en fonction de I_{bias} de l'échantillon.

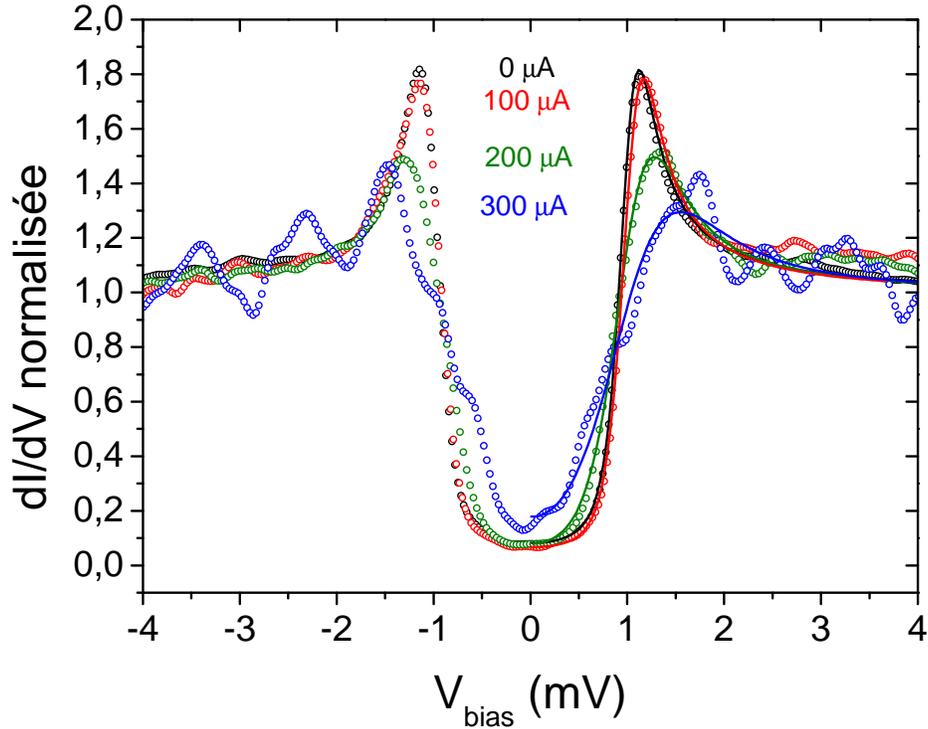


FIG. 6.12: . Spectres réalisés sur un fil de Nb polarisé en courant. En trait continu, les calculs numériques, uniquement représentées sur la moitié droite du graphe. Nous assistons à un effet thermique sur la mesure. $R_t = 33M\Omega$. [Ech.49.j].

La résistance correspondante, en série avec l'échantillon, s'établit à $R_c \approx 420\Omega$. Cette valeur est en bon accord avec la résistance mesurée aux bornes de l'échantillon à très basse température $R = 500\Omega$ qui comprend la résistance du câblage ($\sim 70\Omega$) et les résistances de contact.

La Fig. 6.14 montre les valeurs de la thermométrie au cours de l'expérience. Les courants injectés ainsi que la puissance dissipée sont également rapportés. Le thermomètre (C chariot) couplé à l'échantillon montre des plateaux de température correspondant à l'équilibre entre la puissance frigorifique arrivant à l'échantillon et la puissance dissipée par l'échantillon par effet Joule. Les deux autres thermomètres (Ge dilution et Ru dilution) qui sont couplés à l'étage de dilution augmentent lentement, leurs températures restant inférieures à 200 mK . Ces observations se corrént bien avec les valeurs de puissance frigorifique mesurées sur le Sionludi par N. Moussy pendant sa thèse [6] qui sont de $30\mu\text{W}$ à 100 mK et de $140\mu\text{W}$ à 200 mK . Quand la température augmente, la puissance frigorifique augmente également et le Sionludi en mode dilution est capable d'absorber une puissance de $30\mu\text{W}$. Au dessus de 300 mK , les mesures deviennent inexploitable et n'ont plus d'intérêt.

Il a été difficile d'observer la transition vers l'état normal de l'échantillon, lequel dissipe alors une puissance de plusieurs dizaines de milliwatts qui font rapidement et dangereusement chauffer la dilution. Pour faire des mesures hors équilibre, il est indispensable de

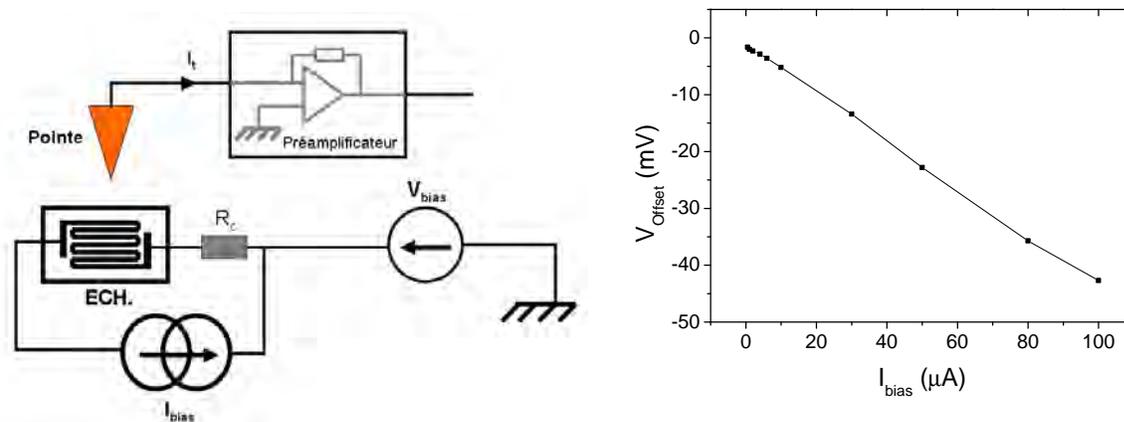


FIG. 6.13: Gauche : Schéma du câblage électrique prenant en compte les résistances de contact R_c . Droite : V_{offset} en fonction du courant de polarisation de l'échantillon. Nous en déduisons $R_c = 420 \Omega$. [Ech.49.j].

réduire l'effet de chauffage du au contact.

Nous avons par la suite mesuré à température ambiante les résistances de contact ($\sim 200 \Omega$ par contact) avec un testeur à pointes. Ces contacts faits avec de la laque argent ont été remplacés par des prises de contact en microsoudure qui offrent des résistances de seulement quelques ohms.

6.4.3 Rôle de l'échantillon

Des spectroscopies ont été faites sur un échantillon connecté à la microsoudure. Malheureusement l'échantillon utilisé avait un courant critique très élevé $I_c > 700 \mu A$. La puissance dissipée par effet Joule étant proportionnelle au carré du courant, les résistances des fils de mesure suffisent à chauffer l'échantillon et masquer à nouveau l'influence du courant sur la supraconductivité. Ce problème doit être résolu en modifiant la géométrie de l'échantillon afin de diminuer sa valeur de courant critique. D'une part nous pouvons réduire l'épaisseur de l'échantillon en utilisant la dernière étape de gravure lors de la nanofabrication et d'autre part nous pouvons également jouer sur la largeur. Cette dernière dimension doit être changée en amont du procédé de fabrication ce qui permettrait également d'aller vers des systèmes unidimensionnels.

La Fig. 6.15 montre la caractéristique $I(V)$ de l'ensemble de l'échantillon. Ces mesures ont été faite en "3 fils" à $T = 100 mK$. Les valeurs indiquées en bleu précisent la résistance correspondant aux pentes observées. L'information principale est la valeur du courant critique $I_c = 203 \mu A$ mesurée en régime statique. En effet, il est possible d'appliquer un courant supérieur pour lequel l'échantillon va transiter mais seulement après quelques secondes. L'échantillon est alors dans un état métastable qui expérimentalement ne laisse pas assez de temps pour faire une spectroscopie tunnel. Les constantes de temps mises en

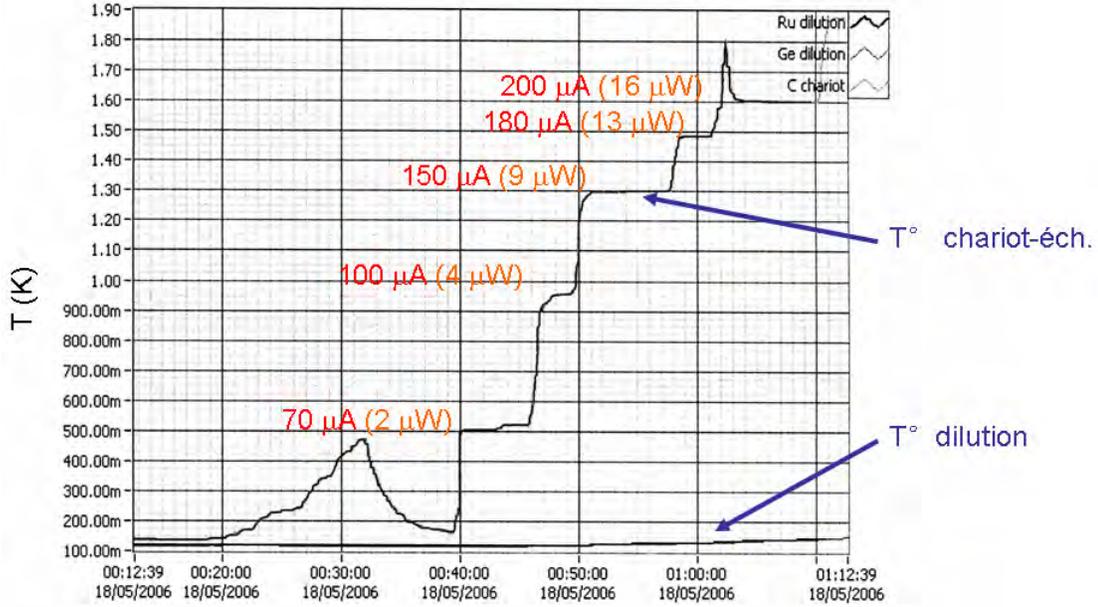


FIG. 6.14: Relevé des températures au niveau de la dilution. L'échantillon est connecté à la laque argent qui induit une résistance $R \approx 200 \Omega$ par contact. L'effet Joule dû à la polarisation de l'échantillon en courant crée des plateaux pour le thermomètre couplé à l'échantillon. En rouge, le courant injecté et en orange, la puissance dissipée correspondante. Le température de la dilution augmente peu avant une puissance dissipée seuil au delà de laquelle la dilution décroche. [Ech.50.a].

jeu correspondent à des effets thermiques. Nous pouvons estimer qu'au dessus de $203 \mu A$, une partie de l'échantillon a déjà transité, la chaleur créée se diffuse alors dans l'échantillon et le fait transiter entièrement. Sur cet échantillon, il a par exemple été possible d'injecter jusqu'à $I_{bias} = 280 \mu A$ avant d'observer une transition instantanée.

Sur la Fig 6.15 *Gauche*, la valeur de $V \simeq 14 V$ mesurée pour $I_{bias} > I_c$ est la compliance de notre source de courant. Il est intéressant de constater qu'une fois que l'échantillon a transité dans l'état normal ($R = 154 k\Omega$), il y a une hystérésis. L'échantillon retrouve son état supraconducteur pour $I_{bias} \approx 50 \mu A$.

La Fig. 6.15 *Droite* présente plus en détail les variations de $V(I_{bias})$ avant le courant critique. Nous observons une augmentation graduelle puis des sauts de résistance. Il n'est pas possible d'assimiler ces sauts à des phénomènes de glissement de phase, car d'une part $T_{ech} \ll T_c$ et d'autre part les pentes mesurées convergent vers $I_{bias} = 0$ alors que l'on s'attend à la valeur $I_{bias} = \frac{1}{2} I_c$ pour des glissements de phase. Ces phénomènes s'apparentent à des transitions locales de l'échantillon. Les relais présents le long de l'échantillon nous amènent à considérer que les dix fils en parallèle entre deux relais doivent tous transiter avant de créer un saut de résistance. Sur la Fig. 6.2 nous voyons que l'échantillon est électriquement équivalent à $31 \times 7 = 217$ résistances en série pour $T > T_c$. Nous estimons donc que chaque segment a une résistance moyenne de $154 k\Omega / 217 \approx 710 \Omega$. Les sauts observés correspondent à la transition de deux puis quatre segments d'échantillon que nous

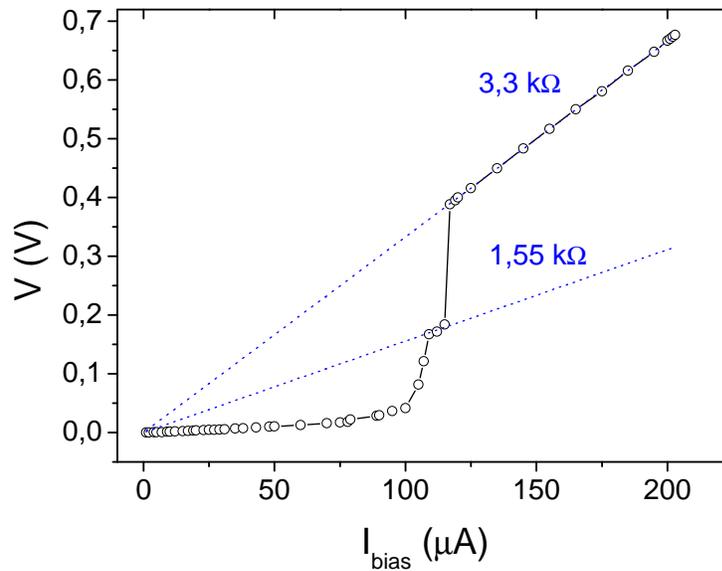
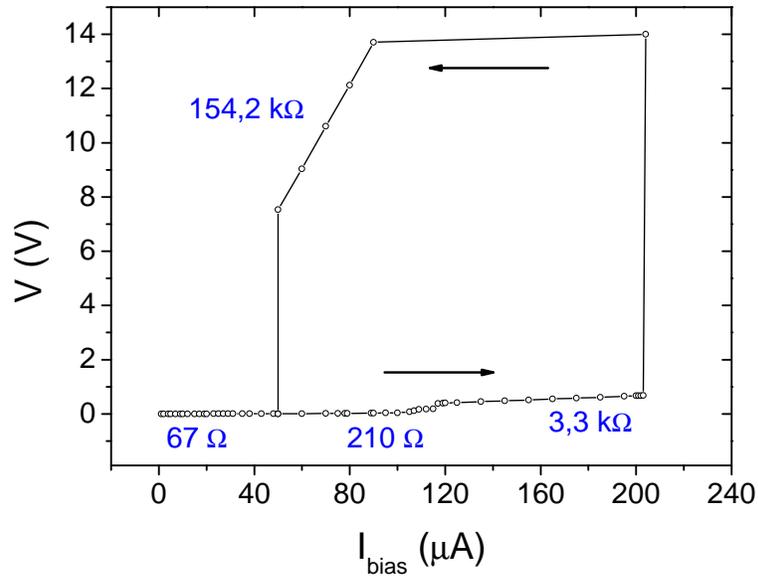


FIG. 6.15: Caractéristique $V(I_{\text{bias}})$ aux bornes d'un échantillon contacté par microsoudure offrant un courant critique $I_c = 203 \mu\text{A}$. Cet échantillon est donc un bon candidat pour des mesures de spectroscopie hors équilibre. [Ech.49.j].

considérons comme des points chauds.

6.5 Conclusion

Nous avons présenté des mesures de spectroscopie tunnel à très basse température avec une sonde basée sur un diapason. Ces mesures ont montré une résolution d'environ 350 mK . Nous avons également présenté des mesures obtenues sur un nanocircuit qui valide le concept du microscope que nous avons mis en oeuvre. Enfin, sans que les résultats soient complètement exploitables, nous avons mesuré par STS la densité d'états locale à la surface d'un circuit polarisé en courant. Les problèmes rencontrés, dus aux prises de contact et à la nature de l'échantillon ont été résolus, laissant la voie libre à des expériences très prometteuses.

Conclusion

Une large partie de cette thèse a été dédiée aux développements du microscope et à la fabrication des échantillons. Les résultats de physique que nous avons obtenus s'appuient sur les solutions efficaces que nous avons mis en place au niveau instrumental.

Un STM à très basse température est utilisé depuis de nombreuses années au sein de l'équipe. En m'appuyant sur cette expérience, j'ai développé une sonde AFM-STM basée sur un diapason en quartz. Ce diapason offre la rigidité nécessaire à la stabilité des mesures de spectroscopie tunnel et est parfaitement adapté à un environnement cryogénique. Entièrement électrique, ce résonateur évite l'utilisation d'une détection optique en mode AFM et développe une puissance inférieure à 1 nW . Pour faire d'un diapason une sonde, nous collons une pointe sur un de ses bras. Nous avons principalement utilisé des pointes de tungstène (W) que nous gravons par électrochimie à partir d'un fil de $50\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre. Nous obtenons ainsi efficacement des pointes avec un rayon de courbure inférieur à 20 nm qui définit la résolution spatiale du microscope en microscopie de force.

La qualité du montage de la sonde, représentée par son facteur de qualité, est excellent : nous obtenons couramment à très basse température des facteurs de qualité Q supérieur à 50000. Les mesures en microscopie de force sont en fait limitées par le bruit de l'électronique de mesures et non par la sonde qui a un bruit en fréquence théorique $\delta f \sim 0,16\text{ mHz}$ soit un rapport signal sur bruit de 2.10^8 !

Peu d'informations existent sur le comportement des sondes basées sur un diapason à très basse température en FM-AFM. Il a fallu calibrer l'interaction pointe-surface à $T = 100\text{ mK}$ par des courbes d'approche-retrait $\Delta f(z)$. Ces courbes ont mis en évidence, la capacité d'un diapason à travailler en mode AFM non-contact avec une consigne $\Delta f > 0$.

Les échantillons que nous avons fabriqués et mesurés ont demandé un gros investissement sur les techniques de nanofabrication. Parti d'un procédé connu pour laisser très propre la surface de circuits de niobium, il a fallu l'adapter aux dimensions submicroniques de nos fils. Nous avons principalement rencontré des problèmes de définition de bord de ligne et de rugosité dus à l'étape de gravure. En choisissant comme multicouche initiale une couche de niobium protégée par du silicium et une gravure RIE, nous avons réussi à obtenir des bords réguliers et une rugosité de surface subnanométrique. Le contrôle de la rugosité permet d'observer par AFM la reproduction des marches atomiques du substrat sur le nanocircuit. Dans notre procédé, nous pouvons facilement faire varier l'épaisseur de nos circuits par un contrôle de la dernière étape de gravure. Les technologies choisies pour

fabriquer ces échantillons permettent une miniaturisation sans changer de procédé.

Les LDOS mesurées à $T = 100\text{ mK}$ sur les fils de Nb sont comparées à la théorie BCS prenant en compte une énergie relative au processus inélastique appelée paramètre de Dynes. Nos mesures sont en bon accord avec ce modèle, la température électronique effective est alors de l'ordre de 300 mK . L'interprétation fine des résultats et la justification du paramètre de Dynes sont moins évident au regard de la nature intermédiaire, entre diffusif et balistique, de nos échantillons. Le rôle de l'épaisseur doit également être explicité pour avoir une compréhension complète de ces expériences. Enfin nous mesurons la LDOS sur un fil de Nb polarisé en courant qui démontrent la faisabilité des mesures par STM sur un supraconducteur hors équilibre. A notre connaissance, ces mesures sont les premières mesures de spectroscopie tunnel locale à très basse température sur un nano-circuit.

A très court terme, les spectroscopies sur un fil de niobium polarisé en courant devraient permettre d'avoir une carte de la densité d'états électroniques sur une largeur de fil et au voisinage d'une marche atomique. Ce défaut peut être facilement modifié en amont du procédé de fabrication. Un recuit avec une température plus élevée ou l'utilisation d'un substrat de saphir de type A-plan permettraient de créer une marche atomique d'une hauteur de deux ou trois plans atomiques. D'un point de vue nanofabrication, la miniaturisation vers des fils de largeur inférieure à 100 nm est un objectif accessible, cette largeur devient alors comparable à la longueur de cohérence supraconductrice.

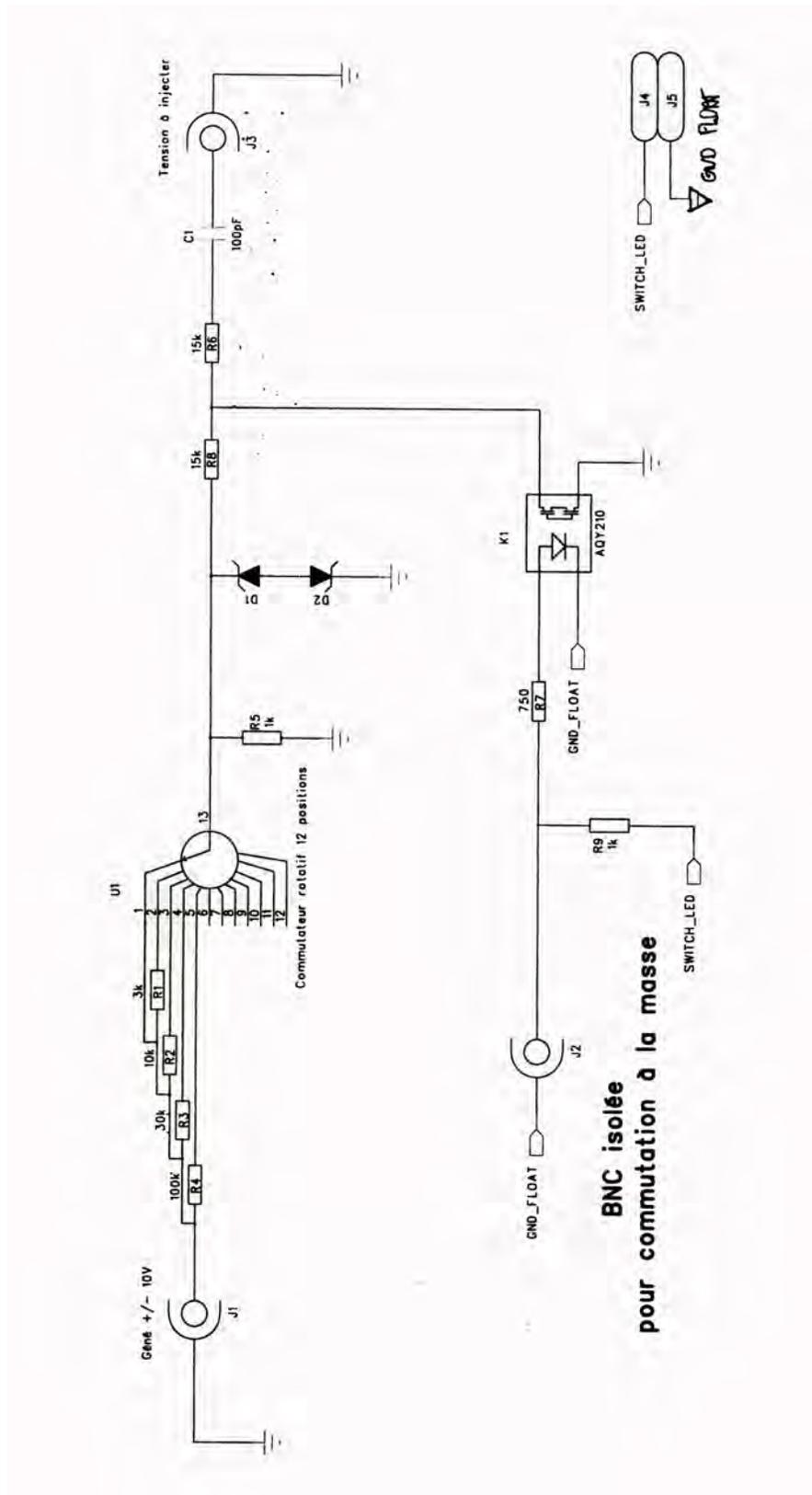
Le développement du microscope continue, faisant de cet instrument un outil de plus en plus polyvalent. La mise en place amorcée de moteurs à large déplacement permettra l'étude de véritables dispositifs électroniques. Le microscope aura alors la capacité de localiser sur une grande surface un dispositif unique. De plus, l'utilisation d'une nouvelle électronique de mesure apporte actuellement plus de fiabilité dans les expériences. L'amélioration de la qualité des informations électroniques obtenues par le microscope passe également par l'utilisation de pointe de Platine Iridium dont l'état de surface est bien contrôlé. Le poids de la pointe devra rester une préoccupation si nous voulons garder l'excellence dans l'imagerie AFM. Enfin, l'imagerie STM peut être un complément local sur la topographie grâce à sa meilleure résolution spatiale. Le sentiment qui ressort des quelques essais opérés est que la stabilité du diapason dans le plan n'est pas éprouvée.

Le microscope offre l'opportunité de reprendre, avec une approche locale, l'étude de nombreux systèmes étudiés en nano-physique du solide. Ainsi, l'utilisation d'une pointe supraconductrice permet d'accéder à la fonction de distribution locale en énergie des électrons dans une nanostructure métallique [76]. En utilisant une pointe supraconductrice au lieu d'une pointe normale, notre microscope permettrait alors d'étudier les mécanismes de relaxation d'énergie d'une manière locale. Ceci pourrait être appliqué à l'étude des effets de nanoréfrigération dans les jonctions tunnel Supraconducteur - Isolant - métal Normal [77] ou à l'étude locale des mécanismes de relaxation à l'échelle mésoscopique. Sur un échantillon supraconducteur, un courant Josephson peut s'établir entre une pointe supraconductrice et la surface [78]. Ceci ouvre la possibilité de réaliser une cartographie de la

phase supraconductrice. Un microscope AFM-STM cryogénique est également l'outil de choix pour l'études de nanotubes couplés à des électrodes métalliques et éventuellement supraconductrices. Une géométrie de nanotubes de carbone suspendus [79] peut également être envisagée.

Annexe A

Circuit électronique de l'excitation du diapason au niveau des filtres



Annexe B

Procédé de fabrication d'un échantillon type

Nom de l'échantillon : 49 β Nb/Si (10/8)

Dépot UHV :

(étuvage 250°C pendant 40h)

Utilisation sublimateur Ti

Materiau (densité)	T (°C)	P (Torr)	i/I (mA/A)	v (angstrom.s ⁻¹)	e _c (nm)
Nb (d=8,57)	350	1,7.10 ⁻⁹	110/32,5	0,5	10
Si (d=2,32)	< 65	2.10 ⁻⁹	175/29	0,6	8

TAB. B.1: Paramètres sur le bâti de dépôt Riber UHV : T la température du substrat ; P la pression dans la chambre de dépôt ; i/I sont courant d'émission/courant du filament ; v la vitesse de dépôt et e_c l'épaisseur de la couche.

Lithographie électronique :

Nettoyage de la couche : bain à ultra sons acétone (5') + alcool (5')

Etuvage à 100°C

	Vitesse (tour.s ⁻¹)	Accélération (tour.s ⁻²)	temps (s)
Primer	2700	2000	30
UVN2	6000	4000	30

TAB. B.2: Paramètres pour l'étalement de la résine.

Recuit : 1' à 115°C

Litho é : PLS hc051215
Recuit : 1' à 110°C
Développement LDD26 25"
Rinçage eau DI >3'

Gravure des motifs :

RIE Programme Nbt 45" (indication laser : fin de gravure au bout de 30")
Retrait résine : EKC pur ultra sons chaud (45°C) pendant 1h15
RIE Programme Nbt 5"
Paramètres du programme Nbt RIE : 2.10^{-2} mbar, 20 CC SF_6 , $P = 20$ W

Annexe C

Publication

Combined scanning force microscopy and scanning tunneling spectroscopy of an electronic nanocircuit at very low temperature

J. Senzier, P. S. Luo, and H. Courtois^{a)}

Centre de Recherches sur les Très Basses Températures, CNRS and Université Joseph Fourier, 25 Avenue des Martyrs, 38042 Grenoble, France

(Received 11 October 2006; accepted 2 January 2007; published online 25 January 2007)

The authors demonstrate the combination of scanning force microscopy and scanning tunneling spectroscopy in a local probe microscope operating at very low temperature (60 mK). This local probe uses a quartz tuning fork ensuring high tunnel junction stability. They performed the spatially resolved spectroscopic study of a superconducting nanocircuit patterned on an insulating substrate. Significant deviations from the theoretical prediction are observed. © 2007 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2436651]

Scanning tunneling microscopy (STM) is a powerful tool for imaging surfaces down to the atomic scale. It also allows to measure the electronic local density of states (LDOS) with an accuracy of $2k_B T$ given by the thermal smearing. This so-called scanning tunneling spectroscopy (STS) technique has been used in many fields of condensed matter physics. Cryogenic environment is a key to reach the best spectroscopic energy resolution and access the fundamental electronic properties of quantum mechanics-driven nanostructures. Nevertheless, the application of STS in the field of mesoscopic devices and nanocircuits is still in its infancy. The main reason is that a STM needs a fully metallic surface to be operated safely, which is not the case of nanocircuits patterned on insulating substrates.

On the other hand, the atomic force microscopy (AFM) technique¹ is capable of imaging any kind of surface with an excellent resolution, although no information can be gained on the electronic LDOS. A combination of both modes of microscopy in a versatile instrument, namely, a cryogenic AFM-STM with the STS capability, is therefore of particular interest. As the same tip is used for both microscopy, a metallic nanocircuit can be located with the force microscopy before being probed in the tunneling mode. The local spectroscopy of the nanostructure is then possible like in a usual STS experiment.

The STS is a very demanding technique in terms of junction stability. The use of a metallized cantilever as the force sensor is therefore prohibited, since its natural flexibility would prevent a sufficient tunnel junction stability. An alternative consists in the use of a quartz tuning fork (used in watches), which was proposed in the framework of scanning near-field acoustic microscopy² and since then applied in many kinds of local probes.³⁻⁶ A tuning fork-based AFM probe brings the advantage of its natural stiffness at low frequency, which is a prerequisite for the STS. Moreover, the oscillation of a tuning fork can be detected with electrical means, avoiding any optical setup. Finally, a tuning fork dissipates a very small amount of power. This makes the tuning fork-based AFM the choice candidate for AFM-STM experiments at very low temperature.

In this letter, we report on the characteristics and performances of a combined AFM-STM operating at very low temperature down to 60 mK in a dilution refrigerator. We demonstrate its application to the study of the local electronic properties of a superconducting submicron wire patterned on a sapphire substrate. Significant deviations from the Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) prediction are observed, which are related to the very small thickness of the wire.

Our AFM-STM is an evolution of a home-made very low temperature STM.^{7,8} The microscope is thermalized on the top plate of an upside-down dilution refrigerator with a base temperature of 60 mK. Every electrical connection entering the microscope's hermetic calorimeter is now filtered with radio-frequency filters made of 20-cm-long high capacitance microcoaxial wires.⁹

We are using commercial quartz tuning forks resonating at 32 768 Hz. To mount a probe, we first cut the tuning fork packaging just above the fork prongs end. Keeping the tuning fork box avoids possible damage to the tuning fork itself and provides a good electrical shield for the electrical measurements. Then we glue an electrochemically etched tungsten tip with a small amount of conductive epoxy at the end

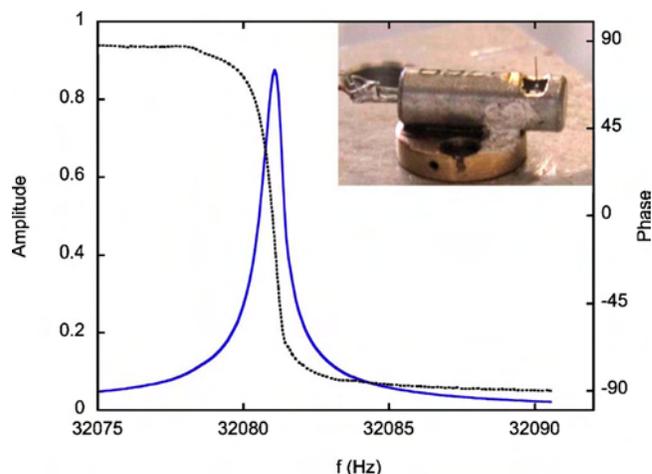


FIG. 1. (Color online) Plot of the phase (dotted line) and amplitude (full line) of the AFM-STM probe response close to its resonance. The measurement is performed at 4 K with a mechanical excitation through the scanner tube. Inset: Photograph of the probe made of a tungsten tip glued with silver epoxy on one electrode of the quartz tuning fork. The cylindrical tuning fork packaging (length 8 mm) was cut just above the fork prongs prior to gluing.

^{a)}Also at Institut Universitaire de France; electronic mail: herve.courtois@grenoble.cnrs.fr

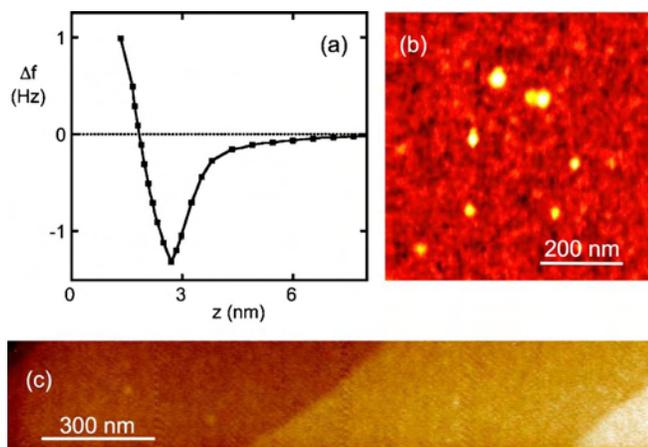


FIG. 2. (Color online) (a) Frequency shift Δf as a function of the tip-sample distance on a Nb-Au film at 150 mK. (b) $0.7 \times 0.7 \mu\text{m}^2$ very low temperature AFM image of a silica surface with adsorbed Au nanoparticles of 5 nm diameter: $\Delta f = 0.4$ Hz and $T = 100$ mK, z scale is 6 nm. (c) $1600 \times 300 \text{ nm}^2$ AFM image of atomic steps on an annealed *R*-plane sapphire wafer: $\Delta f = 0.2$ Hz and $T = 90$ mK, z scale is 3 nm.

of the top prong (see Fig. 1, inset). The metallic contact between the tip and one tuning fork electrode enables us to use the latter as the tunnel current collector while the other electrode is used for the AFM signal measurement. We chose to mount the tip perpendicular to the tuning fork prongs, so that tip-sample interaction forces are probed, not shear forces.

After fabrication, the tuning fork probe is fixed on the microscope scanner tube. It is excited mechanically by adding a small ac component to the high voltage applied to the tube's inner electrode. Although the tube response is attenuated by about two decades in amplitude in the relevant frequency range (30–32 kHz), this method avoids the use of an additional piezoelectric element and enables us to measure simultaneously the tunnel current and the AFM signal. Compared to a bare tuning fork, the resonance frequency shift and the quality factor of a tuning fork probe depend strongly on the amount of glue and on the geometry of the tip gluing. Figure 1 displays a typical frequency response of an AFM-STM probe at cryogenic temperature. The resonance frequency is shifted down by about 700 Hz while the quality factor of about 50 000 remains quite good.

As the tip approaches the sample surface, the tuning fork oscillation is influenced by the tip-sample interaction forces. In the small amplitude limit, the resonance frequency is shifted proportionally to the force gradient.^{1,10} Figure 2(a) shows a typical dependence of the frequency shift Δf as a function of the tip-sample distance. The zero distance reference has been defined with an estimated accuracy of 0.3 nm as the position where a tunnel resistance of 1 G Ω is reached (at a 0.5 V bias). The oscillation amplitude of 0.8 nm is close to the small amplitude limit, so that the resonance frequency shows a clear negative shift regime and exceeds -1 Hz at a distance of about 3 nm. For the sake of operation reliability, we chose to operate in the positive shift region which features a steep evolution of the frequency shift as a function of distance of the order of 2 Hz/nm.

As for AFM imaging, we use a phase locked loop electronics that maintains the excitation frequency precisely at the resonance, while an adjustable gain amplifier also maintains the oscillation amplitude constant. In this frequency

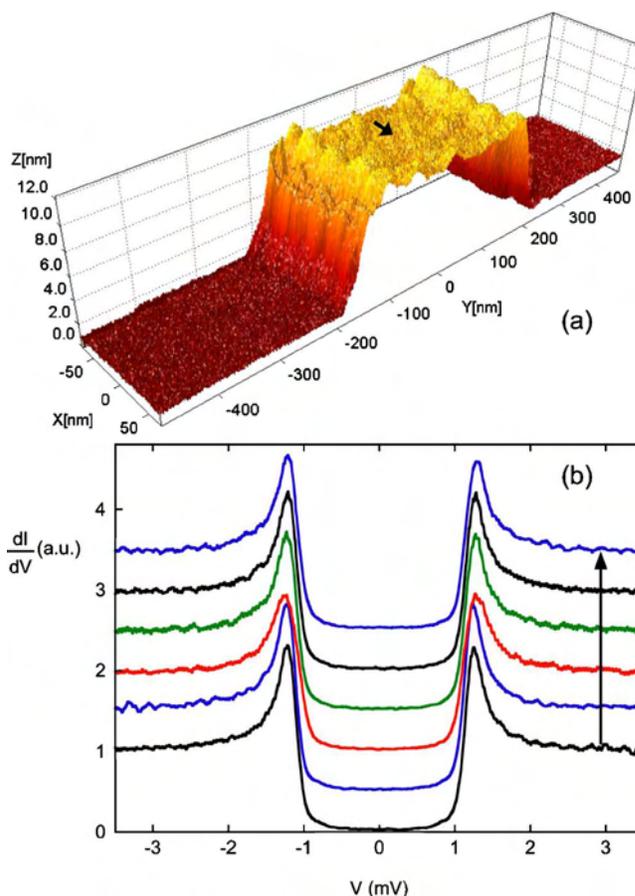


FIG. 3. (Color online) (a) $140 \times 950 \text{ nm}^2$ AFM image of a 300 nm-wide Nb wire patterned on a sapphire substrate at 100 mK. Frequency shift is 0.15 Hz, tip oscillation amplitude is 1 nm, scanning speed is 175 nm/s. (b) Differential conductance spectra acquired at 100 mK in units of the high bias conductance equal to 50 M Ω . The spectroscopies from bottom to top were acquired along a 25-nm-long displacement of the tip on the Nb wire. The arrow superposed on the AFM image gives the position, length and direction of the spectroscopic scan.

modulation mode (AFM), the measured frequency shift feeds the distance regulation electronics that operate with a set-point of 0.15–0.5 Hz. As for test images, Fig. 2(b) shows an image of a reference sample made of a silanized silica surface with adsorbed colloidal Au nanoparticles of 5 nm diameter. Dots appear with a height of 5 nm and a full width at half maximum of about 35 nm. This apparent size increase shows that our lateral resolution is limited by a tip radius of about 15 nm. In the vertical direction, we achieve routinely atomic resolution. As an example, the Fig. 2(c) image of a sapphire *R*-plane substrate annealed for 1 h in air at 1100 °C displays regular atomic steps (step height of 0.34 nm). The measured corrugation on a given atomic plane is 0.1 nm, which demonstrates the excellent vertical resolution of the setup.

We have achieved very low temperature AFM-STs experiments on submicron Nb wires patterned on such a sapphire substrate. An epitaxial Nb layer of 15 nm was deposited in UHV at 500 °C and covered by a thin Si (5 nm) capping layer.¹¹ We used e-beam lithography and reactive ion etching to pattern a Nb meander line. Our process provides a clean Nb surface, although a few small local defects may remain. Figure 3(a) shows a three-dimensional representation from an AFM image of a sample at $T = 100$ mK. A Nb wire with a width of about 300 nm and a height of 8 nm is im-

aged, in agreement with expectations. The observed rms corrugation on the wire's surface is about 0.8 nm. After taking several images, we moved the probe over the wire and switched the microscope to the STM mode. At this moment, the tuning fork is no longer excited and the input of the distance regulation is fed with the tunnel current signal.

We performed local spectroscopy measurements by acquiring direct I - V characteristics that were subsequently numerically differentiated in order to access the LDOS. A series of spectroscopies was acquired along the arrow displayed on Fig. 3(b) and with a 5 nm displacement between every spectroscopic measurement. In this case, displacement and spectroscopic measurements were made with a constant tip-sample distance corresponding to a 50 M Ω tunnel barrier. The tunnel resistance could be decreased down to 10 M Ω while still keeping a good junction stability. The noise level of the I - V characteristics is due to both the vibration of the tip-sample distance and the measurement noise. The exponential dependence of the tunnel current I with the distance z gives the formula

$$\frac{dI}{I} = -\frac{\sqrt{2mW}}{\hbar} dz, \quad (1)$$

where m is the electron mass and W the metal work function of about 4 eV. Neglecting the effect of the measurement noise, the measured current noise level of below 0.5% gives then an upper limit for the peak-peak tip vibration of 0.5 pm. This demonstrates the high stability of the tuning fork-based AFM-STM probe.

The Fig. 3(b) spectra display a clear superconducting gap with a width of $2\Delta=2.32$ meV which is slightly below the gap of bulk Nb (3.0 meV) but consistent with the measured critical temperature of 7.4 K. The expected superconducting coherence length is 9.8 nm. The third spectrum shows slightly smaller coherence peaks than the others. This behavior is presumably related to a local defect that weakens locally the superconductivity. The other spectra are very close to each other and show a smearing that cannot be accounted for by the measured sample temperature (100 mK).

As an energy resolution test, we performed AFM-STM spectroscopy experiments on thick Nb films. We obtained spectra that could be fitted by the BCS theory and an effective temperature close to 200 mK, in agreement with our recent STS experiments.⁸ We therefore conclude that our measurements are not affected by thermal smearing or noise and give an accurate measure of the LDOS of the Nb surface. The LDOS thus features smeared peaks and a significant subgap density, in clear deviation from the BCS theory. This behavior appears to be linked to the small thickness of the

film as the same behavior was observed on unprocessed films of similar thickness. An inverse proximity effect due to the presence of a metallic and nonsuperconducting Nb oxide layer at the sample surface or at the sapphire-Nb interface is a possible explanation for the observed behavior which calls for further investigation.

In conclusion, we have developed a very low temperature local probe combining force microscopy and scanning tunneling spectroscopy. The high rigidity of the tuning fork used as a force sensor enables us to obtain highly stable measurement conditions as demonstrated by a first spectroscopy experiment on a submicron superconducting wire. This combined AFM-STM technique opens wide perspectives in the study of quantum nanocircuits. This setup can be used for scanning tunneling potentiometry of a current-biased device. By using a superconductive tip on a metallic sample, out-of-equilibrium effects can be investigated through measurements of the local energy distribution function.¹²

The authors thank the CRTBT technical staff, and especially A. Gerardin, for their various contributions to the design and construction of the microscope setup. They acknowledge preliminary work by A. Gupta and L. Crétonin and useful discussions with V. Bouchiat, C. Delacour, N. Dempsey, B. Grévin, K. Hasselbach, and P. Joyez. Samples were prepared at the Nanofab facility at CNRS Grenoble. This work was funded by the EU NMP2-CT-2003-505587 "SFINx" STREP and by ACN "AFM-STM-NME" project.

- ¹For a recent review, see F. J. Giessbl, Rev. Mod. Phys. **75**, 949 (2003).
- ²P. Gunther, U. Ch. Fischer, and K. Dransfeld, Appl. Phys. B: Photophys. Laser Chem. **48**, 89 (1989).
- ³K. Karrai and R. D. Grober, Appl. Phys. Lett. **66**, 1842 (1995).
- ⁴R. D. Grober, J. Acimovic, J. Schuck, D. Hessman, P. J. Kindemann, J. Hespanha, A. S. Morse, K. Karrai, I. Tiemann, and S. Manus, Rev. Sci. Instrum. **71**, 2776 (2000).
- ⁵Y. Seo, P. Cadden-Zimansky, and V. Chandrasekhar, Appl. Phys. Lett. **87**, 103103 (2005).
- ⁶C. Veauvy, D. Mailly, and K. Hasselbach, Rev. Sci. Instrum. **73**, 3825 (2002).
- ⁷N. Moussy, H. Courtois, and B. Pannetier, Rev. Sci. Instrum. **72**, 128 (2001).
- ⁸L. Crétonin, A. K. Gupta, H. Sellier, F. Lefloch, M. Fauré, A. Buzdin, and H. Courtois, Phys. Rev. B **72**, 024511 (2005).
- ⁹D. C. Glatli, P. Jacques, A. Kumar, P. Pari, and L. Saminadayar, J. Appl. Phys. **81**, 7350 (1997).
- ¹⁰J. Rychen, T. Ihn, P. Studerus, A. Hermann, K. Ensslin, H. J. Hug, P. J. A. van Schendel, and H. J. Güntherodt, Appl. Surf. Sci. **157**, 290 (2000).
- ¹¹V. Bouchiat, M. Faucher, C. Thirion, W. Wernsdorfer, T. Fournier, and B. Pannetier, Appl. Phys. Lett. **79**, 123 (2001).
- ¹²H. Pothier, S. Guéron, N. O. Birge, D. Estève, and M. H. Devoret, Phys. Rev. Lett. **79**, 3490 (1997).

Bibliographie

- [1] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel. *Tunneling through a controllable vacuum gap*. Appl. Phys. Lett. **40**. 178 (1982).
- [2] C. Veauvy, K. Hasselbach and D. Mailly. *Scanning μ -superconduction quantum interference device force microscope*. Rev. of Sci. Instrum. **73**. 3825 (2002).
- [3] <http://www.research.ibm.com>. .
- [4] K. Karrai and R. D. Grober. *Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes*. Appl. Phys. Lett. **66**. 1842 (1995).
- [5] J. Rychen, T. Ihn, P. Studerus, A. Hermann and K. Ensslin. *A low temperature dynamic mode scanning force microscope operating in high magnetic fields*. Rev. of Sci. Instrum. **70**. 2765 (1999).
- [6] N. Moussy. Ph.D. thesis. Université Joseph Fourier, Grenoble I. 2000.
- [7] A. Anthore, H. Pothier and D. Esteve. *Density of States in a Superconductor Carrying a Supercurrent*. Phys. Rev. Lett. **90**. 127001 (2003).
- [8] H. K. Omnès. Comm. Phys. Lab. Univ. Leiden **119b and 120b and 122b and 124c**. (1911).
- [9] W. Meissner and R. Ochsenfeld. *Polaron Injection into One-Dimensional Polydiacetylene Nanowire*. Naturwiss **21**. 787 (1933).
- [10] F. London and H. London. Proc. Roy. Soc. London **A149 and 71**. (1935).
- [11] M. Tinkham. *Introduction to Superconductivity*. Macromolecules (1985).
- [12] J. Bardeen, L. N. Cooper and J. R. Schrieffer. *Theory of Superconductivity*. Phys. Rev. **108**. 1175 (1957).
- [13] D. N. Langenberg. Proceedings of the Fourteenth International Conference on Low Temperature Physics **5**. 223 (1975).
- [14] R. C. Dynes, V. Narayanamurti and J. P. Garno. *Direct Measurement of Quasiparticle-Lifetime Broadening in a Strong-Coupled Superconductor*. Phys. Rev. Lett. **41**. 1509 (1978).
- [15] L. Lévy. *Magnétisme et supraconductivité*. EDP Science (1998).
- [16] A. F. Andreev. *Crystallization and Melting Behavior of Poly(3-butylthiophene) and Poly(3-octylthiophene) and Poly(3-dodecylthiophene)*. Sov. Phys. JETP **19**. 1228 (1964).

- [17] F. G. de Gennes and D. Saint-James. *Phys. Lett.* **4**. 151 (1963).
- [18] G. E. Blonder, M. Tinkham and T. M. Klapwijk. *Phys. Rev. B* **25**. 4515 (1982).
- [19] D. J. Thouless. *Maximum metallic resistance in thin wires*. *Phys. Rev. Lett.* **39**. 1167 (1977).
- [20] R. Meservey and P. M. Tedrow. *Spin-polarized electron tunneling*. *Phys. Rep.* **238**. 173 (1994).
- [21] L. V. Keldysh. *Reversible cis-trans Isomerization of a Single Azobenzene Molecule*. *Sov. Phys. JETP* **20**. 1018 (1965).
- [22] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu and F. Laloë. *Mécanique Quantique*. Hermann (1996).
- [23] H. Rammer and H. Smith. *Quantum field-theoretical methods in transport theory of metal*. *Rev. Mod. Phys.* **58**. 323 (1986).
- [24] K. D. Usadel. *Generalized Diffusion Equation for Superconducting Alloys*. *Phys. Rev. Lett.* **25**. 507 (1970).
- [25] G. Eilenberger. *Z. Physik* **214**. 195 (1966).
- [26] W. Belzig. *Magnetic and spectral properties of superconducting proximity-systems*. Thèse de l'Université de physique de Karlsruhe (1999).
- [27] W. Belzig, C. Bruder and G. Schön. *Local density of states in a dirty normal metal connected to a superconductor*. *Phys. Rev. B* **54**. 9443 (1996).
- [28] S. D. Meyer and G. v. Minnigerode. *Phys. Lett.* **38A**. 529 (1972).
- [29] W. J. Skocpol, M. R. Beasley and M. Tinkham. *Phase-Slip Centers and Nonequilibrium Processes in Superconducting Tin Microbridges*. *J. Low. Temp. Phys.* **16**. 145 (1974).
- [30] V. G. Volostskaya, I. M. Dmitrenko and A. G. Sivakov. *Current-induced destruction of superconductivity in wide films*. *Sov. J. Low Temp. Phys.* **7**. 188 (1981).
- [31] V. G. Volostskaya, I. M. Dmitrenko and A. G. Sivakov. *New resistive state of wide superconducting films*. *Sov. J. Low Temp. Phys.* **10**. 179 (1984).
- [32] C. Veauvy. Ph.D. thesis. Université Paris 6. 2003.
- [33] Y. Guo and al. *Superconductivity Modulated by Quantum Size Effects*. *Science* **306**. 1915 (2004).
- [34] G. Binnig, H. Rohrer, C. Gerber and E. Weibel. *7x7 reconstruction on Si(111) resolved in real space*. *Phys. Rev. Lett.* **50**. 120 (1983).
- [35] I. Giaver. *Energy Gap in Superconductors Measured by Electron Tunneling*. *Phys. Rev. Lett.* **5**. 147 (1960).
- [36] G. Binnig, C. Quate and C. Gerber. *Atomic force microscope*. *Phys. Rev. Lett.* **56**. 930 (1986).
- [37] F. J. Giessibl and G. Binnig. *True atomic resolution on KBr with a low-temperature atomic force microscope in ultrahigh vacuum*. *Ultramicroscopy* **42-44**. 281 (1992).

- [38] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin. *Solid State Physics*. HRW International Edition and Japan (1981).
- [39] L. Olsson, N. Lin, V. Yakimov and R. Erlandsson. *Complexation of C₆₀ on a Cyclo-thiophene Monolayer Template*. J. of Appl. Phys. **54**. 4060 (1998).
- [40] O. O. C. Lt and Hachioji. .
- [41] www.physics.leidenuniv.nl. .
- [42] T. Albrecht, P. Grütter, D. Horne and D. Rugar. *Frequency modulation detection using high-Q cantilevers for enhanced force microscope sensitivity..* J. Appl. Phys **69**. 668 (1991).
- [43] F. J. Giessbl. *Advances in atomic force microscopy*. Rev. Mod. Phys. **75**. 949 (2003).
- [44] R. D. Grober, J. Acimovic, J. Schuck, D. Hessman, P. J. Kindlemann, J. Hespanha, A. S. Morse, K. Karrai, I. Tiemann and S. Manus. *Fundamental limits to force detection using quartz tuning forks*. Rev. of Sci. Instrum. **71**. 2776 (2000).
- [45] P. Günther, U. C. Fischer and K. Dransfeld. *Scanning Near-Field Acoustic Microscopy*. Appl. Phys. B. **48**. 89 (1989).
- [46] H. Edwards, L. Taylor, W. Duncan and J. Melmed. *Fast and high resolution atomic force microscopy using a quartz tuning fork as actuator and sensor*. J. Appl. Phys **82**. 980 (1997).
- [47] W. H. J. Rensen, N. F. van Hulst, A. G. T. Ruiter and P. E. West. *Atomics steps with tuning-fork-based noncontact atomic force microscopy*. Appl. Phys. Lett. **75**. 1640 (1999).
- [48] M. Todorovic and S. Schultz. *Magnetic force microscopy using nonoptical piezoelectric quartz tuning fork detection deign with applications to magnetic recording studies*. J. Appl. Phys **83**. 6229 (1998).
- [49] D. P. Tsai and Y. Y. Lu. *Tapping-mode tuning fork force sensing for near-field scanning optical microscopy*. Appl. Phys. Lett. **73**. 2724 (1998).
- [50] G. M. King and G. Nunes. *Attractive mode force microscope for investigations of biomolecules under ambient conditions*. Rev. of Sci. Instrum. **72**. 4261 (2001).
- [51] D. G. T. Ruiter, J. A. Veerman, K. O. van der Werf and N. F. van Hulst. *Dynamic behavior of tuning fork shear-force feedback*. Appl. Phys. Lett. **71**. (1997).
- [52] Y. Seo and W. J. S. Hwang. *Electrostatic force microscopy using a quartz tuning fork*. Appl. Phys. Lett. **80**. 4324 (2002).
- [53] M. Heyde, M. Kulawik, H.-P. Rust and H.-J. Freund. *Double quartz tuning fork sensor for low temperature atomic force and scanning tunneling microscopy*. Rev. of Sci. Instrum. **75**. 2446 (2004).
- [54] K. Kim, Y. Seo, H. Jang, S. Chang, M.-H. Hong and W. Jhe. *Shear-mode magnetic force microscopy with a quartz tuning fork in ambient conditions*. Nanotechnology **17**. (2006).

- [55] <http://www.omicron.de>. .
- [56] F. J. Giessibl. *High-speed force sensor for force microscopy and profilometry utilizing a quartz tuning fork*. Appl. Phys. Lett. **73**. 3956 (1998).
- [57] C. J. Chen. *Introduction to Scanning Tunneling Microscopy*. Oxford University Press (1993).
- [58] J. Rychen. Ph.D. thesis. Swiss Federal Institute of Technology Zurich. 2000.
- [59] F. J. Giessibl. *Atomic resolution on Si(111)-(7x7) by noncontact atomic force microscopy with a force sensor based on a quartz tuning fork*. Appl. Phys. Lett. **76**. 1470 (2000).
- [60] K. Karrai. *Lecture notes on shear and friction force detection with quartz tuning forks*. Ecole Thématique CNRS (2000).
- [61] S. Hembacher, F. J. Giessibl and J. Mannhart. *Evaluation of a force sensor based on a quartz tuning fork for operation at low temperatures and ultrahigh vacuum*. Appl. Surf. Science **188**. 445 (2002).
- [62] C. sionludi développé par A. Benoit et M. Caussignac et commercialisé sous licence par Air Liquide. .
- [63] L. Crétinon. Ph.D. thesis. Université Joseph Fourier and Grenoble I. 2004.
- [64] N. Moussy, H. Courtois and B. Pannetier. *A very low temperature scanning tunneling microscope for the local spectroscopy of mesoscopic structures*. Rev. of Sci. Instrum. **72**. 128 (2001).
- [65] http://dpmc.unige.ch/gr_fischer/index.html. .
- [66] N. E. <http://www.nanosurf.com>. .
- [67] J. Lindhal, T. Takanen and L. Montelius. J. Vac. Sci. Technol. **16**. 3077 (1998).
- [68] M. Kulawik, M. Nowicki, G. Thielsch, b. H.-P. R. L. Cramer, T. P. P. H.-J. Freund and P. S. Weiss. *A double lamellae dropoff etching procedure for tungsten tips attached to tuning fork atomic force microscopy/scanning tunneling microscopy sensors*. Rev. Sci. Instrum. **74**. 1027 (2003).
- [69] M. Brun, S. Decossas, F. Triozon, R. Rannoux and B. Grévin. *Nanometer-scale mechanical properties probed by two-dimensional dynamic force spectroscopy with rigid cantilever*. Appl. Phys. Lett. **87**. 133101 (2005).
- [70] M. Faucher. Ph.D. thesis. Université Joseph Fourier and Grenoble I. 2003.
- [71] K. I. www.kyocera.com. .
- [72] M. Yoshimoto and al. *Atomic-scale formation of ultrasmooth surfaces on sapphire substrates for high-quality thin-film fabrication*. Appl. Phys. Lett. **67**. 2615 (1995).
- [73] C. Kittel. *Physique du solide*. Dunod 5^e édition (1985).
- [74] J. Senzier, P. S. Luo and H. Courtois. *Combined scanning force microscopy and scanning tunneling spectroscopy of an electronic nanocircuit at very low temperature*. Appl. Phys. Lett. **90**. 043114 (2007).

- [75] K. H. Pan, E. W. Hudson and J. C. Davis. *Vacuum tunneling of superconducting quasiparticles from atomically sharp scanning tunneling microscope tips*. App. Phys. Lett. **76**. 2992 (1998).
- [76] H. Pothier, S. Guéron, N. O. Birge, D. Estève and M. H. Devoret. *Energy Distribution Function of Quasiparticles in Mesoscopic Wires*. Phys. Rev. Lett. **79**. 3490 (1997).
- [77] F. Giazotto, T. T. Heikkilä, A. Luukanen, A. M. Savin and J. P. Pekola. *Opportunities for mesoscopics in thermometry and refrigeration : Physics and applications*. Rev. Mod. Phys. **78**. 217 (2006).
- [78] K. Naaman, W. Teizer and R. Dynes. *The fabrication of reproducible superconducting scanning tunneling microscope tips*. Rev. of Sci. Instrum. **72**. 1688 (2001).
- [79] A. Kasumov, M. Kociak, M. Ferrier, R. Deblock, S. Guéron, B. Reulet, I. Khodos, O. Stéphan and H. Bouchiat. *Quantum transport through carbon nanotubes : Proximity-induced and intrinsic superconductivity*. Phys. Rev. B **68**. 214521 (2003).



Spectroscopie locale de nanostructures supraconductrices par microscopie combinée AFM-STM à très basse température.

Nous avons développé un microscope versatile combinant microscopie de force (AFM) et microscopie à effet tunnel (STM) à très basse température. Ce microscope permet d'étudier la densité locale d'états électroniques (LDOS) sur des nanocircuits supraconducteurs polarisables en courant. La sonde du microscope est basée sur un diapason en quartz qui permet une détection entièrement électrique des interactions pointe-surface en mode AFM et qui hors résonance possède la rigidité nécessaire à la stabilité de la jonction tunnel en mode STM. Le diapason est bien adapté à un environnement cryogénique, dissipant une énergie inférieure à $1 nW$. Notre microscope atteint en mode AFM la résolution atomique selon l'axe vertical et autorise en mode STM des jonctions tunnels de consigne $R_T < 10 M\Omega$. Nous avons développé un procédé de nanofabrication pour mettre au point des fils supraconducteurs de niobium (Nb) ayant pour section $10 \times 300 nm^2$. Ce procédé permet d'obtenir une surface de Nb avec une rugosité subnanométrique. Nous décrivons également la fabrication des pointes que nous collons sur les diapasons pour en faire des sondes. Les LDOS mesurées à $T = 100 mK$ sur les fils de Nb sont comparées à la théorie BCS prenant en compte une énergie relative au processus inélastique, appelée paramètre de Dynes. Nos mesures sont en très bon accord avec ce modèle, avec une température électronique effective supérieure à la température du cryostat. Enfin nous mesurons la LDOS sur un fil de Nb polarisé en courant qui démontrent la faisabilité des mesures de supraconductivité hors-équilibre par STM.

Combined Scanning Force Microscopy and Scanning tunneling spectroscopy of an electronic nanocircuit at very low temperature.

We have developed a combined microscope Atomic Force Microscope (AFM) / Scanning Tunneling Microscope (STM) at very low temperature. This microscope allows the study of the electronic Local Density Of States (LDOS) on current biased nanocircuits. We have developed a nanofabrication process to obtain superconducting wires of niobium (Nb) with $10 \times 300 nm^2$ section. This process gives on Nb a subnanometric surface roughness. We describe also the method of tip's fabrication which are glued on a tuning fork to make a probe. Using a quartz tuning fork as probe for the microscope allows a fully electrical detection in AFM mode and provides the required rigidity in spectroscopic mode. The tuning fork is well adapted to cryogenic environment dissipating a power less than $1 nW$. Our microscope features atomic resolution in the vertical direction and stable tunnel junction $R_T < 10 M\Omega$. LDOS measured at $T = 100 mK$ on a Nb wire are compared with the BCS theory taking into account a Dynes parameter, corresponding to inelastic collisions. Our measurements fit very well this model with an observed minimum electronic's effective temperature above the cryostat temperature. Finally, we measured LDOS of biased wires to demonstrate the possibility of this kind of measurements out of equilibrium superconducting systems by STM.

Mots-clés : Nanophysique, supraconductivité, nanofabrication, microscopie en champ proche, TF-AFM.