



HAL
open science

Systemes nanoélectroniques hybrides : cartographies de la densité d'états locale

Sylvain Martin

► **To cite this version:**

Sylvain Martin. Systemes nanoélectroniques hybrides : cartographies de la densité d'états locale. Autre [cond-mat.other]. Université de Grenoble, 2012. Français. NNT : 2012GRENY086 . tel-00833413

HAL Id: tel-00833413

<https://theses.hal.science/tel-00833413>

Submitted on 22 Jul 2013

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.

La physique mésoscopique est actuellement dominée par des mesures de transport permettant d'extraire les propriétés électroniques globales des systèmes étudiés. La spectroscopie tunnel permet d'avoir un accès direct à la densité d'états locale (LDOS). Nous pouvons donc sonder les évolutions spatiales des propriétés électroniques notamment à l'interface entre 2 matériaux possédant des propriétés différentes.

Au cours de cette thèse, nous avons développé un microscope à sonde locale qui combine la microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie à effet tunnel (STM) et qui fonctionne à 100mK. L'AFM permet de localiser un nanocircuit unique sur un substrat isolant grâce à un Length Extension Resonator (LER). Nous pouvons ensuite mesurer la spectroscopie tunnel locale du nanocircuit conducteur. La résolution énergétique obtenue avec ce système est de 70 μ eV. Nous avons montré la faisabilité expérimentale d'une telle étude en mesurant l'effet de proximité sur un îlot de cuivre (métal normal) connecté par deux électrodes supraconductrices en aluminium à l'équilibre, hors-équilibre et sous champ magnétique. Nous avons également mesuré la LDOS du graphène sur Ir(111) qui présente des propriétés proches du graphène intrinsèque avec un dopage de type p de l'ordre de 0.34eV. Nous avons observé que ce dopage fluctue spatialement avec la présence de poches de charges avec une taille typique de l'ordre de 9nm. Ces observations sont similaires à des résultats déjà reportés sur des systèmes graphène sur SiO₂. Cependant, le profil des poches que nous avons mesuré montre une forte corrélation avec la topographie due à une modulation du potentiel électrostatique induit par le métal sous le graphène. Une analyse plus fine a permis également de révéler la présence d'interférences de quasiparticules se traduisant par une inhomogénéité de la DOS. La taille typique des structures est de l'ordre de la longueur d'onde de Fermi avec une dépendance linéaire avec l'énergie selon $E = \hbar v_F k$ avec $v_F = 8.3 \pm 0.7 \times 10^6$ m/s proche de la vitesse de Fermi théorique de 1×10^6 m/s. Cela met évidence la présence de diffusion intravallée et prouve le caractère de fermions sans masse des particules du graphène sur Ir(111).

Mesoscopic physics is currently dominated by transport measurements that extract overall electronic properties of the studied systems. Tunneling spectroscopy gives access to the local density of states (LDOS). Hence, we can probe the spatial evolution of the electronic properties especially at the interface between two materials with different properties.

During this thesis, we built-up a scanning probe microscope at 100mK that combines both atomic force microscopy (AFM) and scanning tunneling microscopy (STM). AFM helps to locate a single nanocircuit on an insulating substrate thanks to a Length Extension Resonator (LER). We can then measure the tunneling spectroscopy on the conductive nanocircuit. The energy resolution of the system is 70 μ eV. We show the experimental proof of such a system by measuring the proximity effect in a copper island (normal island) connected by two superconducting leads in aluminum at equilibrium, out of equilibrium and with a magnetic field. We also measured the LDOS of graphene on Ir(111) that displays electronic properties close to the one of intrinsic graphene with p-doping of about 0.34eV. We observe spatial inhomogeneities of this doping forming charge puddles with a typical size of about 9nm. Those observations are close to previous results reported on graphene on SiO₂. However, the profile of the measured puddles shows a strong correlation with the topography due to the modulation of the electrostatic potential induced by the metal below the graphene. A closer look to the DOS shows quasiparticle interferences forming DOS inhomogeneities. The typical size of the DOS structures is of the order of the Fermi wavelength with a linear dependence with energy as $E = \hbar v_F k$ with $v_F = 8.3 \pm 0.7 \times 10^6$ m/s which is close to the theoretical Fermi velocity of 1×10^6 m/s. This points out the presence of intravalley scattering and demonstrates the fact that particles in graphene on Ir(111) are fermions without mass.

Systèmes nanoélectroniques hybrides: Cartographies de la densité d'états locale

2012

Systèmes nanoélectroniques hybrides: Cartographies de la densité d'états locale



Sylvain Martin

Sylvain Martin

Institut Néel
CNRS/UJF/Grenoble INP
2012

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Physique/Nanophysique**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Sylvain Martin

Thèse dirigée par **Hervé Courtois**
et codirigée par **Clemens Winkelmann**

préparée au sein **Institut Néel**
et de **Ecole Doctorale de Physique**

Systèmes nanoélectroniques hybrides: Cartographies de la densité d'états locale

Thèse soutenue publiquement le **13 décembre 2012**,
devant le jury composé de :

Mr., Thierry Ouisse

Professeur, Grenoble INP/LMGP, Président

Mr., Christoph Renner

Professeur, U. de Genève, Rapporteur

Mr., Thierry Mélin

Chargé de Recherche, IEMN-CNRS, Rapporteur

Mr., Vincent Repain

Professeur, U. Denis Diderot/MPQ-CNRS, Examineur

Mr., Hervé Courtois

Professeur, U. Joseph Fourier/Institut Néel-CNRS, Directeur de thèse

Mr., Clemens Winkelmann

Maître de Conférences, Grenoble INP/Institut Néel-CNRS, Co-Directeur de thèse



*Si un problème a une solution, alors il est inutile de s'inquiéter;
s'il n'en a pas, s'inquiéter n'y changera rien.*

Proverbe tibétain

Remerciement

Quelle aventure qu'une thèse! Ce n'est pas uniquement un diplôme de plus dans un parcours universitaire mais c'est une expérience scientifique, professionnelle et humaine inoubliable.

Je tiens tout d'abord à remercier Alain Fontaine puis Alain Schuhl de m'avoir accueilli au sein de l'Institut Néel durant ces trois années et demi.

Je tiens également à remercier l'ensemble des membres du jury: Christoph Renner et Thierry Mélin, rapporteurs de ma thèse, d'avoir porté une attention particulière au manuscrit et leurs critiques constructives, Vincent Repain pour sa participation et la discussion lors de la soutenance. Je remercie tout particulièrement Thierry Ouisse d'avoir accepté de présider ce jury mais également de m'avoir permis d'entrer au laboratoire trois ans et demi auparavant lorsque j'étais à la recherche d'un stage de master.

Merci à Hervé Courtois d'avoir dirigé cette thèse. Malgré ton emploi du temps très chargé tu as toujours trouvé du temps pour venir discuter des avancements (ou pas) du projet et de procurer des conseils avisés.

Un très grand Merci va à Clemens Winkelmann pour m'avoir donné l'opportunité de construire une expérience de physique fondamentale du début à la fin et de faire de la physique avec. Quelle belle partie de Légo! Merci pour ta disponibilité, pour tout ce que tu m'as appris en physique au delà de mon seul sujet de thèse, pour m'avoir fait partager ton intérêt pour la cryogénie mais aussi pour l'escalade.

Je tiens également à remercier Benjamin Sacépé qui a été comme mon troisième encadrant durant ma dernière année thèse. Merci de m'avoir montré le fonctionnement de MATLAB (même si ce n'est pas libre) et d'avoir essayé de me mettre la pression (pas facile hein!).

Sans échantillon il est impossible de faire de la physique expérimentale, je remercie donc Johann Coraux et Amina Kimouche de m'avoir demandé un jour de *jeter un coup d'oeil* à leur échantillon de graphène. Je remercie également les messieurs graphène de l'équipe champ proche, Pierre Mallet et Jean-Yves Veuillen, d'avoir éclairé ma lanterne dans la compréhension des phénomènes d'interférences.

Je remercie également l'ensemble de l'équipe Champ proche de l'institut Néel pour l'ambiance agréable et toujours sympa qu'elle procure: Serge, Aurélien, Olivier, Guillaume, Jochen, Signe, Hermann, Anjan, Boris, Arnaud, Bénédicte, Sven, Hung, Franck, Aurélien. Merci à Oriane avec qui nous avons pu partager nos problèmes de microscopistes autour d'un café et pour les pauses bien méritées après le crash d'une pointe! La vie de thésard serait bien vide sans co-bureau: merci Thomas pour ta passion du Go, Laetitia pour ton brin de folie et les longues pauses cafés à analyser notre condition de thésard, thanks David for being so crazy about your PhD subject and thanks Sayanti for asking me so many questions I did not ask myself before and for taking over the experiment.

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble des post-docs et thésards de l'institut qui font que la vie a été très plaisante et ce quelque soit le jour ou l'heure: Romain V., Matias, Antoine, Raoul, Romain M., Romain T., Adrien, Vitto, Marc, Jean-Pierre, Christophe, Gaetan, Dibyendu, Iulian, Nicolas.

Construire une manipe n'est possible qu'avec le soutien de l'ensemble des *non-chercheurs* du laboratoire: Henry Rodenas et Eric Eyraud pour leurs précieux conseils en cryogénie, Olivier Exshaw et Daniel Lepoittevin pour m'avoir fabriqué de super boitier électronique, toute l'équipe Nanofab pour votre talent et votre bonne humeur constante, Laurent, Julien et Denis pour m'avoir laissé utiliser l'atelier du bâtiment K sous un air de Rires et Chansons, Véronique et Sabine pour votre gentillesse et votre réactivité.

Ces 3 années ont été possible qu'avec le soutien constant des amis en dehors du laboratoire: Elsa pour avoir été une super témoin de mariage, Rémy pour ta geek attitude, Julien pour ton amour sans fin de Marseille, Romain pour ta passion sur tout et aussi pour m'avoir suivi à l'institut, Antoine pour ton amitié depuis maintenant 10 ans et enfin les anciens de feu l'ENSERG pour vos soirées qui permettent de décompresser.

Merci également à mes parents Michel et Isabelle, mon frère Aurélien et Pauline et ma soeur Perrine pour m'avoir régulièrement posé cette question terrible *Alors, ça avance ta thèse?*. Mais également pour avoir tout le temps cru en moi.

Enfin, merci Amélie pour m'avoir supporté durant cette thèse, de m'avoir écouté même si tu ne comprenais rien. Merci de m'avoir rassuré dans les moments les plus difficiles. Merci aussi d'avoir accepté de me supporter toute ta vie. Cette thèse t'est dédiée.

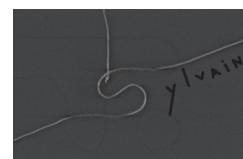


Table des matières

| | |
|--|-----------|
| Introduction | 1 |
| 1 Microscopie à sonde locale | 5 |
| 1.1 Introduction | 5 |
| 1.2 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel | 6 |
| 1.2.1 Principe de fonctionnement | 6 |
| 1.2.2 Imagerie à effet tunnel | 8 |
| 1.2.3 Spectroscopie à effet tunnel | 8 |
| 1.3 Microscopie à force atomique | 10 |
| 1.3.1 Interaction entre la pointe et l'échantillon | 10 |
| 1.3.2 Sondes AFM | 11 |
| 1.3.3 Imagerie en AFM | 12 |
| 2 Microscope AFM/STM cryogénique | 19 |
| 2.1 Description générale | 19 |
| 2.2 Assemblage et Matériaux | 21 |
| 2.3 Actuateurs piézoélectriques | 24 |
| 2.3.1 Piézoélectricité | 24 |
| 2.3.2 Tube piézoélectrique | 25 |
| 2.3.3 Déplacements inertiels | 28 |
| 2.3.4 Capteurs de position | 31 |
| 2.4 Sonde AFM/STM | 36 |
| 2.4.1 Résonateurs à Quartz : Diapason et LER | 36 |
| 2.4.2 Etalonnage de l'amplitude d'oscillation du LER | 44 |
| 2.4.3 Pointe AFM/STM | 47 |
| 3 Environnement expérimental | 51 |
| 3.1 Le Sionludi | 52 |
| 3.1.1 Fonctionnement | 52 |

TABLE DES MATIÈRES

| | | |
|----------|---|-----------|
| 3.1.2 | Performance | 55 |
| 3.1.3 | Améliorations | 56 |
| 3.1.4 | Thermométrie | 57 |
| 3.1.5 | Contrôle du cryostat | 57 |
| 3.2 | Câblage, Filtrage et Thermalisation | 58 |
| 3.2.1 | Câblage | 58 |
| 3.2.2 | Filtrage | 59 |
| 3.3 | Electronique de mesure et de contrôle | 64 |
| 3.3.1 | Amplificateur STM | 65 |
| 3.3.2 | Amplificateur AFM | 67 |
| 3.3.3 | Electronique de contrôle | 70 |
| 3.4 | Environnement et Vibration mécanique | 73 |
| 3.4.1 | Environnement autour du microscope en champ proche | 73 |
| 3.4.2 | Caractérisation des vibrations | 73 |
| 3.5 | Champ magnétique | 75 |
| 3.5.1 | Installation de la bobine | 75 |
| 3.5.2 | Effet de la bobine sur le cryostat | 76 |
| 3.6 | Tests du microscope en champ proche | 77 |
| 3.6.1 | Résolution spatiale du MSL | 78 |
| 3.6.2 | Résolution Energétique et Spectroscopie tunnel | 80 |
| 3.6.3 | Mesure AFM à basse température | 81 |
| 3.6.4 | Effet du champ magnétique | 83 |
| 4 | Etude STM du Graphène sur Ir(111) | 85 |
| 4.1 | Propriétés électroniques du graphène | 86 |
| 4.1.1 | Structure cristallographique et structure de bande électronique | 86 |
| 4.1.2 | Chiralité et Tunneling de Klein | 89 |
| 4.1.3 | Minimum de conductance au point de neutralité de charge | 91 |
| 4.1.4 | Observation des poches electrons/trous | 95 |
| 4.2 | Système graphène sur métal | 98 |
| 4.2.1 | Contexte | 98 |
| 4.2.2 | Iridium: un métal à faible couplage | 100 |
| 4.3 | Topographie et densité d'états du graphène sur Ir(111) | 101 |
| 4.3.1 | Ridules | 104 |
| 4.3.2 | Graphène sur Ir(111) | 107 |
| 4.3.3 | Etude combinée AFM/STM du graphène sur Ir(111) | 109 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4.4 | Fluctuations du point de Dirac | 111 |
| 4.4.1 | Observation de poches de charges | 111 |
| 4.4.2 | Influence du champ magnétique | 115 |
| 4.4.3 | Corrélation entre topographie et inhomogénéités du point de Dirac | 116 |
| 4.4.4 | Discussion | 121 |
| 4.5 | Fluctuations de la densité d'états | 125 |
| 4.5.1 | Renormalisation de la densité d'états | 125 |
| 4.5.2 | Interférences de quasiparticules | 125 |
| 4.6 | Conclusions et Perspectives | 130 |
| 5 | Spectroscopie locale de jonctions supraconductrices hybrides | 131 |
| 5.1 | Introduction aux jonctions SNS | 131 |
| 5.1.1 | Supraconductivité | 131 |
| 5.1.2 | Effet Josephson | 132 |
| 5.1.3 | Effet de proximité | 133 |
| 5.1.4 | Jonctions SNS | 135 |
| 5.2 | Localisation et fabrication d'un échantillon unique | 136 |
| 5.2.1 | Encodage binaire de l'échantillon | 136 |
| 5.2.2 | Fabrication des jonctions SNS | 139 |
| 5.3 | Spectroscopie locale d'une jonction SNS | 140 |
| 5.3.1 | Mesures en transport | 140 |
| 5.3.2 | Effet de proximité à l'équilibre | 143 |
| 5.3.3 | Spectroscopies locales hors équilibre | 143 |
| 5.3.4 | Spectroscopies sous champ magnétique | 145 |
| 5.4 | Conclusions et Perspectives | 146 |
| | Conclusion générale | 149 |
| | A Schéma électrique de l'amplificateur AFM | 153 |
| | B Photos de l'environnement expérimental | 155 |
| | Bibliographie | 157 |

TABLE DES MATIÈRES

Introduction

La possibilité de fabriquer des systèmes hybrides qui combinent différents matériaux aux propriétés électroniques différentes (supraconducteur, matériaux magnétiques, graphène, nanotube de carbone,...) ouvrent de nouvelles perspectives pour la physique mésoscopique. La plupart de ces dispositifs hybrides sont étudiés par des mesures de transport permettant d'obtenir des informations globales. Les effets physiques à l'interface entre ces matériaux sont à courtes longueurs d'onde et ne sont souvent pas accessibles par des mesures de transport, d'où la nécessité de sonder localement les propriétés électroniques.

Les techniques de spectroscopies électroniques locales, comme la photo-émission ou la spectroscopie des pertes d'énergie (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS), ne permettent pas d'atteindre une résolution spatiale suffisante. Les échelles d'énergie accessibles sont de l'ordre de l'eV alors que les effets étudiés sont généralement à plus basse énergie (entre 1meV et 10 μ eV). La résolution énergétique est obtenue en réduisant la température à des températures sub-Kelvin, une température de 1K correspond à un élargissement énergétique de 100 μ eV. L'essor des techniques de microscopie à sonde locale permet l'étude des propriétés de la matière à l'échelle atomique grâce à un large panel de grandeurs physiques accessibles [1]: densité d'états électroniques (DOS), potentiel électrostatique, aimantation, luminescence, température...

Parmi ces grandeurs accessibles, la densité locale d'états électroniques permet de connaître les propriétés électroniques de nos dispositifs. Grâce à l'effet tunnel, on peut mesurer directement cette grandeur en réalisant des mesures de conductance tunnel. De nombreuses expériences ont été réalisées à partir de jonctions tunnel lithographiées [2, 3, 4]. Cependant, cela ne permet pas de réaliser une cartographie spatiale de l'évolution des propriétés électroniques du dispositif. La microscopie à effet tunnel (STM) est appropriée à ce type de mesure car on a une jonction tunnel que l'on peut déplacer à souhait au dessus du dispositif avec une précision spatiale sub-angström.

L'inconvénient du STM est qu'il fonctionne seulement avec des substrats conducteurs alors que la plupart des dispositifs sont fabriqués sur des substrats isolants. Une

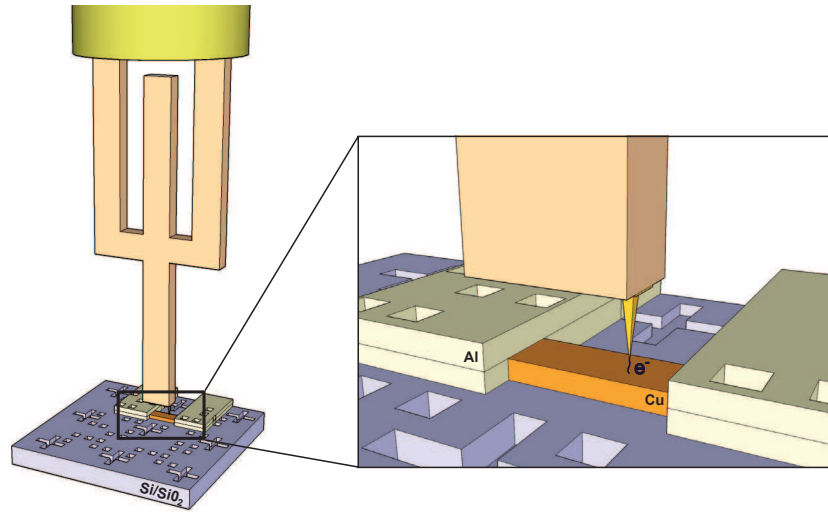


FIGURE 1 – Principe de l'AFM/STM

solution consiste à combiner la microscopie à force atomique (AFM) et le STM avec la même pointe. L'AFM sert à localiser l'échantillon que l'on peut ensuite mesurer en STM (Figure 1). La faisabilité d'une telle expérience a déjà été démontrée notamment sur des jonctions Josephson hybrides [5].

Le but de ce travail est la réalisation d'un microscope combinant à la fois AFM et STM fonctionnant à très basses températures ($T=100\text{mK}$). Cette thèse a une forte composante instrumentale avec le développement à la fois du microscope à sonde locale (MSL) mais également du cryostat à dilution nommé Sionludi. La combinaison de mesures AFM et STM est assez contradictoire car le STM nécessite une très grande stabilité mécanique alors qu'en AFM la pointe oscille lors des mesures. Afin de prendre en compte ces contraintes, nous utilisons des résonateurs en quartz qui ont l'avantage d'avoir une bonne sensibilité en AFM et une grande stabilité mécanique hors de la résonance.

Ce manuscrit comporte 5 chapitres qui décrivent à la fois la partie instrumentale ainsi que les résultats physiques principaux obtenus.

Le premier chapitre est une introduction à la microscopie à sonde locale qui décrit principalement l'AFM et le STM. Il comporte à la fois une description théorique des effets physiques mis en jeu lors de l'utilisation d'un STM ou d'un AFM ainsi qu'une courte étude bibliographique.

Les deux chapitres suivants décrivent le développement instrumental que j'ai mené à bien. Le chapitre 2 décrit l'assemblage du MSL et en présente les caractéristiques de fonctionnement. Le chapitre 3 décrit l'environnement expérimental autour du MSL. Une description du cryostat est réalisée puis le câblage et l'électronique sont présentés.

J'ai ensuite décrit l'environnement vibratoire du MSL puis l'installation d'une bobine de champ magnétique permettant d'avoir un champ de 2T. Enfin, plusieurs caractérisations du MSL sont présentés.

Le chapitre 4 présente les résultats obtenus sur des échantillons de graphène sur un substrat métallique en STM à très basse température. Après une introduction générale sur le graphène, j'ai détaillé la problématique du minimum de conductance dans le graphène qui peut être expliqué par un mécanisme de formation de poches électrons/trous. Puis, je présente nos résultats expérimentaux qui révèlent une inhomogénéité de densité de charges à la surface du graphène qui - contrairement à des mesures sur SiO₂ [6, 7] - montre une forte corrélation avec la topographie. De plus, nous avons également observé des fluctuations de la DOS dont je montre qu'elles sont dues à des interférences de quasiparticules par un mécanisme de diffusion intravallée.

Le dernier chapitre présente les résultats préliminaires d'une étude AFM/STM sur une jonction supraconducteur/métal normal/supraconducteur. Nous décrivons un système original de localisation de la jonction en AFM. Ensuite, des mesures de DOS à l'équilibre le long de l'îlot de métal normal sont présentées. On observe une diminution du gap induit quand on s'éloigne du supraconducteur. Des mesures hors-équilibre ont également été faites ainsi que des mesures sous champ magnétique.

Chapitre 1

Microscopie à sonde locale

Dans cette partie, nous décrivons le principe de microscopie à sonde locale, notamment les principes des deux types de microscopie utilisés durant cette thèse.

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 1.1 | Introduction | 5 |
| 1.2 | Microscopie et spectroscopie à effet tunnel | 6 |
| 1.2.1 | Principe de fonctionnement | 6 |
| 1.2.2 | Imagerie à effet tunnel | 8 |
| 1.2.3 | Spectroscopie à effet tunnel | 8 |
| 1.3 | Microscopie à force atomique | 10 |
| 1.3.1 | Interaction entre la pointe et l'échantillon | 10 |
| 1.3.2 | Sondes AFM | 11 |
| 1.3.3 | Imagerie en AFM | 12 |

1.1 Introduction

En 1981, Binnig, Rohrer, Gerber et Weibel ont mis au point le premier microscope à effet tunnel (STM) dans les laboratoires de IBM Zurich [8, 9]. Cinq années plus tard, Binnig et Rohrer sont récompensés du Prix Nobel pour cette invention. Un STM consiste en une pointe métallique que l'on approche d'un échantillon conducteur. Lorsque la distance entre les 2 éléments devient suffisamment petite (de l'ordre de l'angström) un courant s'établit qui dépend exponentiellement de la distance pointe-échantillon. Cela nécessite d'avoir des actionneurs piézoélectriques permettant un positionnement avec une précision sub angström ainsi qu'un système d'isolation des vibrations mécaniques. La pointe est balayée au dessus de l'échantillon en gardant le courant constant et on enregistre la hauteur ce qui donne une image de la topographie mais également de la densité électronique locale de l'échantillon.

Dans la suite de ces travaux, de nouveaux types de microscopies ont vu le jour, comme

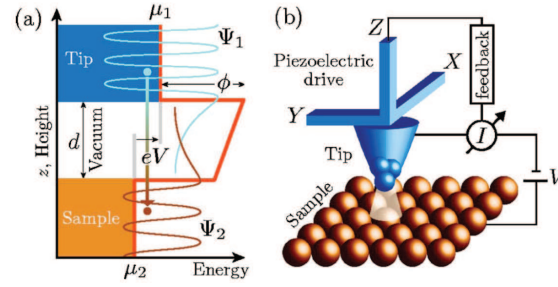


FIGURE 1.1 – (a) Processus tunnel entre la pointe et l'échantillon séparés par une barrière tunnel de largeur d et de hauteur Φ . (b) Schéma de principe du STM. Source [11]

la microscopie à force atomique (AFM)[10]. Elle est sensible aux forces de proximité qui permettent d'enregistrer directement la topographie de l'échantillon. Par un choix judicieux du type de pointe, nous pouvons sélectionner quelle interaction nous voulons sonder (force magnétique, électrostatique, casimir...).

1.2 Microscopie et spectroscopie à effet tunnel

1.2.1 Principe de fonctionnement

L'effet tunnel

L'effet tunnel est un effet purement quantique qui autorise une particule à franchir une barrière de potentiel même si son énergie est inférieure au potentiel de la barrière. Le principe de la microscopie à effet tunnel consiste à réaliser une jonction entre 2 matériaux conducteurs (une pointe métallique et un échantillon conducteur) séparés par une barrière isolante (Figure 1.1).

Lorsque la distance entre les 2 matériaux est suffisamment faible, la décroissance exponentielle des fonctions d'ondes à la surface des 2 matériaux conduit à un recouvrement non nul qui induit un transfert de charge entre les 2 électrodes. Ainsi, par effet tunnel, si l'on applique une tension de polarisation entre la pointe et l'échantillon, un courant s'établit qui a pour particularité d'avoir une dépendance exponentielle avec la distance d entre les 2 matériaux :

$$I_t \propto e^{-kd} \text{ avec } k = \frac{\sqrt{2m\Phi}}{\hbar} \quad (1.1)$$

où Φ correspond au travail de sortie entre la pointe et l'échantillon.

La plupart des métaux utilisés en STM ont un travail de sortie proche de 4-5eV ($\Phi_{Pt}=5.65\text{eV}$, $\Phi_W=4.5\text{eV}$). Donc $k \approx 1\text{\AA}^{-1}$ et la probabilité de traverser la barrière devient significative pour des distances pointe-échantillon de l'ordre de quelques ang-

ströms. Cette dépendance exponentielle est très importante pour le STM. Il est en effet très probable qu'un seul atome conduise le courant au bout de notre pointe. C'est pour cela qu'il est courant d'avoir la résolution atomique sans prêter d'attention particulière à la forme de la pointe. Il arrive souvent que les pointes STM soient faites avec des fils de W ou de PtIr que l'on coupe avec une pince coupante et que l'on insère dans le microscope. Elles permettent une résolution verticale de $\Delta z \approx 0.01 \text{ \AA}$ et une résolution latérale de $\Delta x \approx 1 \text{ \AA}$. Δx et Δz sont principalement limitées par la stabilité mécanique du système.

Le courant tunnel

L'effet tunnel est un processus élastique, ainsi un électron qui passe à travers la barrière de potentiel conserve son énergie. D'après la règle d'or de Fermi, le nombre d'électrons traversant la barrière est proportionnel au nombre d'états occupés de la pointe $n_P(E - eV - E_F)f_P(E - eV - E_F)$ et au nombre d'états libres dans l'échantillon $n_E(E - E_F)(1 - f_E(E - E_F))$ (ou vice-versa). n_P et n_E sont les densités d'états électroniques de la pointe et de l'échantillon respectivement. n_E dépend de l'énergie mais également de la position \mathbf{r} sur l'échantillon. f_P et f_E sont les fonctions de distribution électronique de la pointe et de l'échantillon respectivement. A l'équilibre, elles sont données par la distribution de Fermi-Dirac:

$$f(E, T) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) + 1} \quad (1.2)$$

Afin de simplifier la suite des calculs, l'énergie E est prise par rapport à l'énergie de Fermi E_F . Le courant au travers la jonction tunnel s'écrit:

$$I_t = \frac{4\pi e}{\hbar} \int_{-\infty}^{+\infty} |M|^2 n_E(E, \mathbf{r}) n_P(E - eV) [f_E(E) - f_P(E - eV)] dE \quad (1.3)$$

La matrice M représente le recouvrement des fonctions d'onde de la pointe et de l'échantillon. Le terme $|M|^2$ de l'équation 1.3 ne dépend que de l'énergie (à condition que $eV \ll \Phi$) et de la position \mathbf{r} , il peut être assimilé au coefficient de transmission $T(E, \mathbf{r})$ de la barrière tunnel. Lorsque la tension de polarisation est suffisamment petite devant E_F , le coefficient de transmission est indépendant de l'énergie. Toutes nos mesures ont été réalisées avec une pointe en métal normal, donc n_P est indépendant de l'énergie. Ainsi le courant tunnel devient:

$$I_t \propto T(\mathbf{r}) \int_{-\infty}^{+\infty} n_E(E, \mathbf{r}) [f_E(E) - f_P(E - eV)] dE \quad (1.4)$$

Le coefficient de transmission de la barrière tunnel à une dépendance exponentielle avec la distance entre la pointe et l'échantillon, ainsi le courant tunnel peut s'écrire:

$$I_t \propto e^{-kd} \int_{-\infty}^{+\infty} n_E(E, \mathbf{r}) [f_E(E) - f_P(E - eV)] dE \quad (1.5)$$

1.2.2 Imagerie à effet tunnel

La microscopie à effet tunnel utilise l'effet décrit précédemment. Une tension V est appliquée entre la pointe et l'échantillon. Lorsque la distance entre la pointe et l'échantillon est de l'ordre de quelques angström, un courant s'établit.

La figure 1.1.b montre l'ensemble du dispositif. La pointe est montée sur un tube piézoélectrique permettant de la déplacer avec une précision sub-pm. Le courant est mesuré grâce à un convertisseur courant-tension, ce qui donne une tension qui dépend exponentiellement de la distance pointe-échantillon. Cette distance est contrôlée grâce à une boucle de rétroaction. Ainsi en balayant la pointe au dessus de la surface, on obtient une image de la densité d'états électronique et de la topographie de l'échantillon. Lorsque l'on a des échantillons suffisamment plans, on peut ralentir la régulation de sorte que la hauteur moyenne reste constante et on image le courant reçu par la pointe. La figure 1.2 illustre quelques résultats historiques en microscopie à effet tunnel.

A partir de l'équation 1.5, il est important de noter que le courant tunnel ne dépend pas seulement de la topographie de l'échantillon mais également de la densité d'états (DOS) de l'échantillon. Ainsi, si l'échantillon est parfaitement plan mais présente des inhomogénéités de DOS, alors la topographie *apparente* mesurée sera une image des structures de DOS et non une image de la *vraie* topographie.

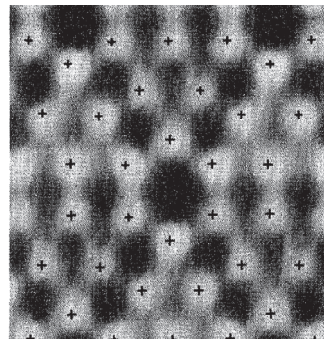
1.2.3 Spectroscopie à effet tunnel

En mesurant la conductance tunnel différentielle on obtient:

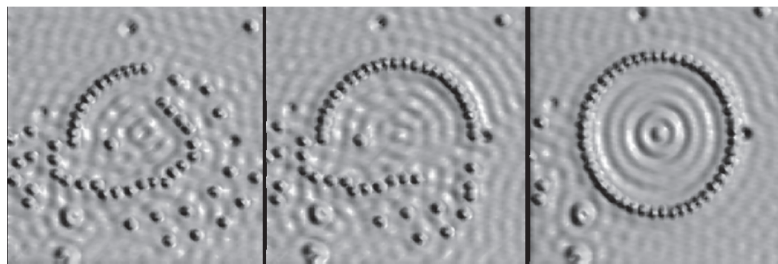
$$\frac{\partial I_t}{\partial V}(V) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} -\frac{\partial f(E - eV)}{\partial V} n_E(E, \mathbf{r}) dE \quad (1.6)$$

La dérivée de la fonction de Fermi est une fonction cloche centrée en $E=eV$ avec une largeur à mi-hauteur de $3.5k_B T$. La conductance différentielle est la convolution de la densité d'états de l'échantillon avec cette fonction cloche qui tend vers une distribution de Dirac à $T=0K$. Si la température est suffisamment faible, elle est une image directe de la densité d'états de notre échantillon.

$$\frac{\partial I_t}{\partial V}(V) \propto n_E(E + eV, \mathbf{r}) \quad (1.7)$$



(a)



(b)

FIGURE 1.2 – Quelques résultats en STM:(a) Première résolution atomique obtenue sur une surface de Si(111) reconstruite (7×7) [12].(b) Des atomes de Fe ont été déplacés avec la pointe STM sur une surface de Cu(111) [13]. Les oscillations à l'intérieur de l'anneau sont des interférences dues aux ondes électroniques de surface confinées.

La conductance différentielle se mesure généralement avec une détection synchrone classique. En maintenant la distance pointe-échantillon constante, une modulation sinusoïdale V_{AC} appliquée à une rampe en tension permet de mesurer à la fois les caractéristiques $I(V)$ et $dI/dV(V)$ de la jonction tunnel, et ainsi de mesurer la DOS locale (LDOS) de l'échantillon.

L'évolution spatiale de la LDOS peut être étudiée en réalisant un quadrillage de la zone d'étude et ainsi obtenir des matrices de spectres de LDOS. Ce type de mesure nécessite une très bonne stabilité de la jonction tunnel. En effet, le temps moyen de mesure d'un seul spectre est de 10s et il est souvent nécessaire de mesurer plusieurs milliers de spectres pour obtenir une bonne résolution spatiale ce qui correspond à quelques dizaines d'heures de mesures (la mesure de 4000 spectres dure environ 11h).

1.3 Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique permet de sonder les interactions à l'échelle nanométrique entre la pointe et l'échantillon. Les principales forces que l'on sonde sont la force de van der Waals (force à longue portée) et la force chimique (force à courte portée). En utilisant une pointe appropriée, il est possible de détecter d'autres forces comme les forces électrostatique et magnétique.

1.3.1 Interaction entre la pointe et l'échantillon

Force de Van der Waals et force chimique.

Les forces de van der Waals résultent de l'interaction dipolaire entre 2 atomes, molécules ou ions. Elles comprennent à la fois les interactions entre dipôles permanents et entre dipôles induits par le nuage électronique. Elles sont de longue portée (quelques nanomètres). Elles correspondent à un régime attractif avec une dépendance en r^{-6} avec la distance pointe-échantillon. La force chimique est à courte portée et elle est répulsive. Elle provient du principe d'exclusion de Pauli qui empêche les couches électroniques de la pointe de pénétrer les couches électroniques de l'échantillon. L'ensemble de ces 2 forces peut être résumé par le potentiel de Lennard-Jones [14] représenté figure 1.3 :

$$U_{LJ} = \epsilon \left[\left(\frac{r_m}{r} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_m}{r} \right)^6 \right] \quad (1.8)$$

où ϵ est la force de liaison ($\epsilon \approx 0.01eV$) et r_m est la distance entre les 2 atomes pour laquelle le potentiel est minimum ($r_m \approx 3\text{\AA}$).

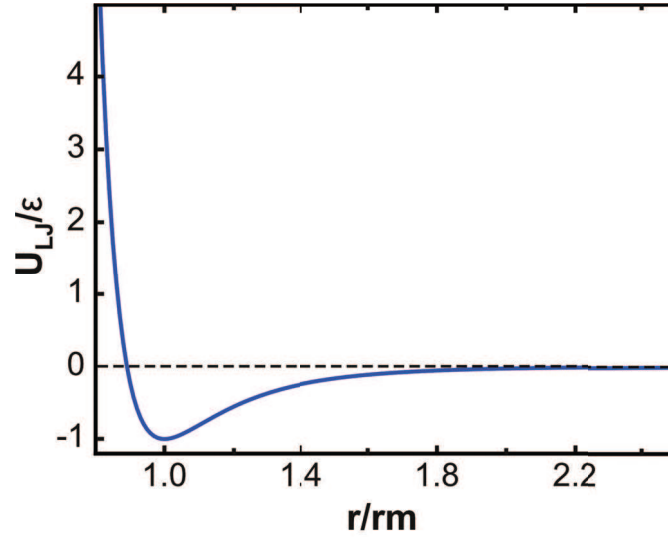


FIGURE 1.3 – Potentiel de Lennard-Jones, correspondant au potentiel entre 2 atomes non chargés.

Forces électrostatiques

Lorsque l'on utilise une pointe et un échantillon conducteurs et en appliquant une différence de potentiel V entre ces deux, une force électrostatique de longue portée s'établit. Elle dépend de la forme de l'échantillon et de la sonde qui est reflétée par la capacité $C(d)$ qui dépend de la distance d pointe-échantillon. L'énergie électrostatique correspondante vaut:

$$U_{elec} = \frac{1}{2}C(d)V^2 \quad (1.9)$$

En première approximation, cette énergie a une dépendance en $1/d$ et la force correspondante à une dépendance en $1/d^2$. Elle permet d'imager le potentiel local de l'échantillon [15] ou d'avoir une grille mobile et de mesurer la perturbation sur le transport [16].

1.3.2 Sondes AFM

Une sonde consiste en une pointe avec une extrémité nanométrique au bout d'un résonateur mécanique. La pointe doit avoir un apex très bien défini et très fin (rayon de courbure de 10 nm). Contrairement aux pointes STM où la forme de la pointe importe peu tant que le dernier atome conduit, en AFM, le rayon de courbure doit être contrôlé à plus grande échelle afin d'obtenir une bonne résolution spatiale.

Les pointes AFM standard sont souvent faites en Si ou en SiN. Elles consistent en un

cantilever au bout duquel on forme une pointe par attaque chimique. Un laser est focalisé sur l'extrémité du levier et le faisceau est dévié lorsque le levier oscille. En fonction des applications, la raideur du levier et la forme de la pointe peuvent être ajustées ($f_0=10-100\text{kHz}$ et $k=0.01-50\text{N/m}$). Le système de détection peut être soit optique, soit piézorésistif, soit piézoélectrique.

Dans notre expérience, les très basses températures nous empêchent d'utiliser un système optique qui amènerait trop de chaleur dans le cryostat et au coeur de l'expérience. De plus, on veut avec la même pointe combiner AFM et STM ce qui est a priori antagoniste. L'AFM nécessite d'avoir un résonateur peu rigide pour ne pas perdre en sensibilité alors que le STM nécessite un système très rigide pour avoir une fréquence de résonance la plus élevée possible. Pour cela, il nous faut un résonateur très rigide pour le STM avec une résonance ayant un facteur de qualité élevé pour l'AFM. Nous avons choisi des résonateurs en quartz appelés Length Extension Resonator (LER) fournis par Micro-Crystal. Ils offrent une grande raideur ainsi qu'un facteur de qualité élevé, ce qui permet une excitation de faible amplitude proche de sa fréquence de résonance.

1.3.3 Imagerie en AFM

Il existe deux types d'imagerie en AFM: le mode statique et le mode dynamique. Le mode statique mesure directement la déflexion du levier en mode contact ou proche de la surface. La déflexion est maintenue constante pendant une image. Celle-ci est liée à la force appliquée par la pointe sur la surface, c'est un mode d'imagerie à force constante. Le mode dynamique repose sur les caractéristiques de résonance d'un oscillateur (amplitude, phase, fréquence) qui sont reliées aux interactions du résonateur avec la surface. Le résonateur est excité proche ou à sa fréquence de résonance avec des amplitudes allant de quelques dixièmes à quelques dizaines de nanomètres. On peut définir 2 régimes de fonctionnement: le régime hors-contact et le régime de contact intermittent (tapping). La dynamique de l'oscillation peut être décrite par le modèle de l'oscillateur harmonique lorsque la pointe est loin de la surface (ce n'est pas le cas du tapping).

Dynamique de l'oscillation

Le résonateur (cantilever, diapason ou LER) peut être décrit comme un oscillateur harmonique avec une masse m , de raideur k , excité par une force d'amplitude F .

$$m\ddot{z} + a\dot{z} + kz = F \exp(i\omega t) \quad (1.10)$$

où a représente la dissipation du résonateur. En posant $\gamma = a/m$ et $\omega_0 = \sqrt{k/m}$, on obtient:

$$\ddot{z} + \gamma\dot{z} + \omega_0^2 z = \frac{F}{m} \exp(i\omega t) \quad (1.11)$$

Si l'on pose $z(t) = A(\omega) \exp(i(\omega t - \Phi(\omega)))$, la solution de cette équation vaut:

$$\frac{A(\omega)}{A(\omega_0)} = \frac{\gamma\omega_0}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2]^{1/2}} \text{ avec } A(\omega_0) = \frac{F}{m\gamma\omega_0} \quad (1.12)$$

$$\Phi(\omega) = \arctan\left(\frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}\right) \quad (1.13)$$

L'amplitude $A(\omega)$ est une lorentzienne centrée en ω_0 . Pour caractériser ce genre de système on préfère définir un facteur de qualité $Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega}$ où $\Delta\omega$ est la coupure à -3dB que l'on trouve en résolvant l'équation $\frac{A(\omega)}{A(\omega_0)} = \frac{1}{\sqrt{2}}$. On peut réécrire le facteur de qualité comme étant:

$$Q = \frac{\omega_0}{\gamma} \quad (1.14)$$

Il représente le rapport entre l'énergie accumulée dans le résonateur et l'énergie dissipée pendant une période. Si l'on arrête l'excitation, le système mettra un temps $\tau = \gamma^{-1} = Q/\omega_0$ pour relaxer, qui peut atteindre une fraction de seconde dans notre cas ($Q \approx 10^5$ et $\omega_0 = 1\text{MHz}$).

La figure 1.4 représente une courbe de résonance d'un LER à $T=900\text{mK}$. Il y a un très bon accord entre la mesure et le modèle présenté au dessus. Il est donc justifié de considérer notre résonateur comme un oscillateur harmonique.

Interaction avec la surface

Lorsque la pointe s'approche de la surface, une force additionnelle $F(z)$ vient s'ajouter due aux interactions décrites précédemment. Étant donné que nous sommes dans un régime de faible oscillation autour de la position d'équilibre z_0 et que les forces considérées sont dérivables (ce qui n'est pas le cas des forces de capillarité par exemple), nous pouvons linéariser l'expression de la force par:

$$F(z) \approx F(z_0) + z \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \quad (1.15)$$

L'équation 1.11 devient:

$$\ddot{z} + \gamma\dot{z} + \left(\omega_0^2 - \frac{1}{m} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0)\right) z = \frac{F}{m} \exp(i\omega t) + \frac{F(z_0)}{m} \quad (1.16)$$

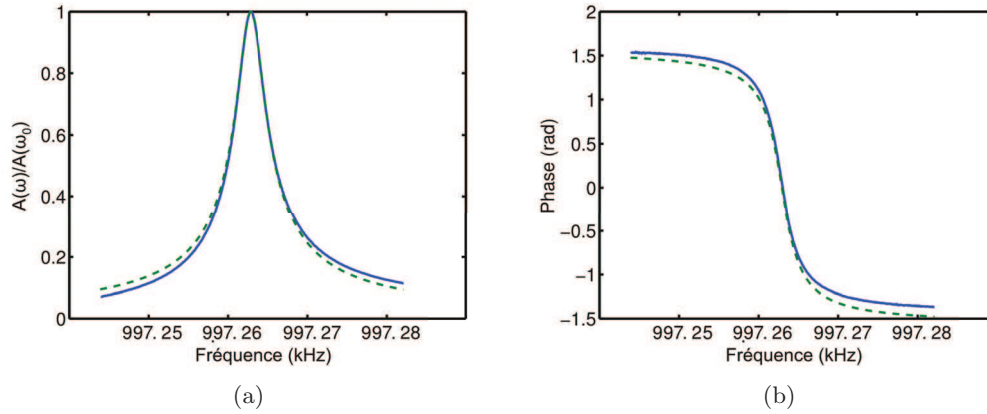


FIGURE 1.4 – Courbe de résonance (Amplitude et Phase) d'un LER prise à $T=900\text{mK}$. Les courbes en pointillés sont les ajustements théoriques qui permettent d'extraire $f_0 = 0.997263\text{MHz}$ et $Q=276500$. L'excitation vaut 4.3mV et l'amplitude $A(\omega_0)$ vaut 2.1nm .

On retrouve l'expression de l'oscillateur harmonique avec une raideur effective $k_e = k - \frac{\partial F}{\partial z}(z_0)$ et une fréquence de résonance ω_1 :

$$\omega_1 = \left(\omega_0^2 - \frac{1}{m} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \right)^{1/2} \approx \omega_0 \left(1 - \frac{1}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \right) \quad (1.17)$$

On a donc:

$$\Delta f = 2\pi(\omega_1 - \omega_0) \approx -\frac{f_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) = \frac{f_0}{2k} \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} \quad (1.18)$$

Ainsi lorsque l'on s'approche de la surface, il y a un décalage de la fréquence de résonance qui est directement relié au gradient de la force entre la pointe et l'échantillon.

AM-AFM

La solution la plus répandue pour les AFM commerciaux est le mode AM-AFM (Amplitude Modulation AFM). L'oscillateur est excité à une fréquence fixe proche de sa fréquence de résonance et la distance pointe-échantillon est gardée constante grâce à une régulation sur la diminution d'amplitude d'oscillation. On peut alors enregistrer les variations de z ainsi que les variations de phase. La diminution d'amplitude d'oscillation provient de 2 effets. Dans un premier cas, la pointe s'approche de la surface ce qui décale la fréquence propre du résonateur qui nous éloigne de la résonance hors contact. De plus, l'interaction pointe-échantillon induit un amortissement de l'oscillation qui a pour effet de réduire également l'amplitude d'oscillation. Lorsque l'environnement autour de la pointe change, le temps caractéristique de retour à l'équilibre est donné par [17]:

$$\tau_{AM} = \frac{2}{\gamma} = \frac{2Q}{\omega_0} \quad (1.19)$$

Ce temps limite la vitesse d'imagerie. Avec un résonateur LER, les facteurs de qualité sont trop élevés pour avoir une bande passante raisonnable sur le temps d'imagerie ($\tau_{AM} \approx 0.2s$). Cependant avec des résonateurs en silicium (comme la plupart des AFMs commerciaux) beaucoup plus souple et des facteurs de qualité plus faible, ce mode est très adapté.

FM-AFM

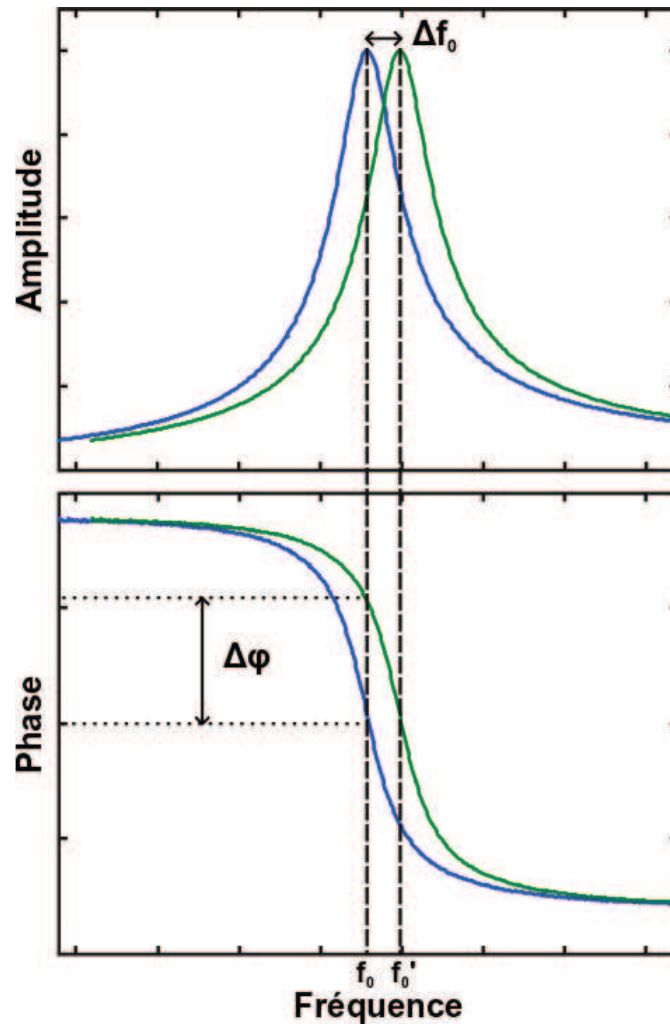


FIGURE 1.5 – Réponse d'une sonde lorsqu'elle entre en interaction avec une surface.

En FM-AFM (Frequency Modulation AFM), le résonateur est constamment excité à sa fréquence de résonance f_0 . Loin de la surface, f_0 est fixe mais lorsque l'on s'approche

de la surface, f_0 est modifié à cause du gradient de force qui agit sur la pointe. On peut mesurer un Δf_0 , donc si l'on fixe ce décalage de fréquence de résonance, on fixe la distance pointe-échantillon.

On peut ainsi utiliser le décalage de fréquence de résonance pour réguler sur la hauteur. Cela nécessite de constamment mesurer la résonance de notre résonateur. Une mesure complète de la résonance serait trop longue (plusieurs secondes voire dizaines de secondes lorsque Q est élevée). Pour éviter cette mesure, on utilise le signal de phase pour rester à la fréquence de résonance ($\Phi=0$ à la résonance). La phase est proportionnelle à l'écart à la fréquence de résonance sur une certaine gamme (Figure 1.5). Pour que cela fonctionne, on doit travailler sur la gamme où la phase est linéaire en fréquence. Cette gamme est donnée par la largeur de la résonance; ainsi pour des facteurs de qualité élevés, la pleine échelle de Δf peut être assez petite. Afin de garder la phase constante à la valeur nulle, on utilise une boucle à verrouillage de phase (PLL) qui ajuste la fréquence d'excitation du résonateur. Le résonateur est toujours excité à sa fréquence de résonance. De plus, on régule également l'amplitude d'oscillation en ajustant la tension d'excitation. Cette variation d'excitation est une image directe de la dissipation de notre résonateur.

Si l'on regarde l'évolution du décalage de la fréquence de résonance en fonction de la hauteur z (Figure 1.6), on voit que l'on peut définir 3 régions.

Dans la région 3, on est loin de la surface et on travaille avec un Δf négatif. La région 2 est dangereuse car on voit que la régulation en hauteur sera opposée aux 2 autres régions. Si Δf augmente on se rapproche de la surface dans la région 2 alors que l'on s'en éloigne dans la région 3. Ainsi lorsque l'on veut travailler dans la région 3, il est très important de ne pas accidentellement passer dans la région 2 ce qui aura pour effet de planter la pointe dans la surface. Pour éviter cela, on utilise une condition de sécurité qui retire la pointe si Δf devient supérieur à une certaine valeur qui dépendra de l'allure de la courbe $\Delta f(z)$.

Dans la région 1 on travaille plus proche de l'échantillon mais il n'y a pas de problème d'instabilité. On remarque que même si l'on est plus proche de la surface dans la région 1 que dans la région 3, le potentiel U (obtenu en intégrant 2 fois la courbe expérimentale) est toujours dans le régime attractif, c'est à dire loin de la surface.

En fonction des matériaux, la courbe $\Delta f(z)$ varie et les Δf utilisés comme consigne ne sont pas accessibles dans la région 3 et on risque de planter la pointe dans la surface. Afin d'éviter cela, on utilise la valeur absolue de Δf , on trouvera donc toujours un $|\Delta f|$ accessible que ce soit dans la région 1 ou 3 sans risquer d'abimer la pointe. Dans ce cas là, la condition de sécurité mentionné ci-dessus n'est pas nécessaire.

En conclusion, avant de choisir les paramètres de régulation (Δf ou $|\Delta f|$), il faut

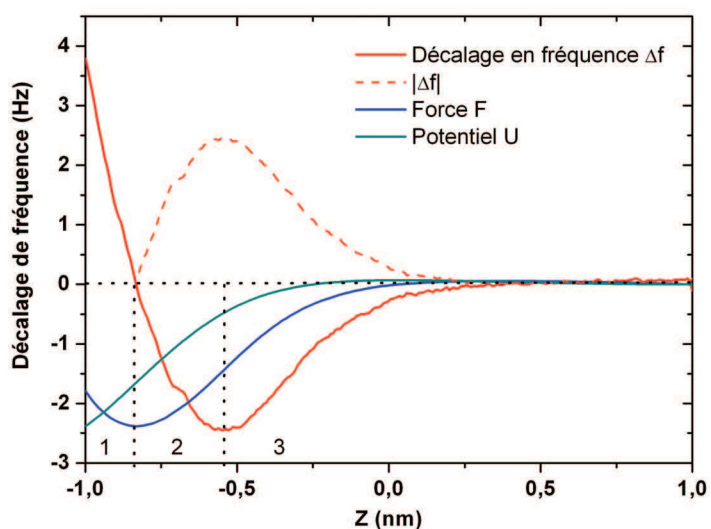


FIGURE 1.6 – Variation du décalage en fréquence en fonction de la distance mesurée sur une surface d'Ag avec une pointe AFM couverte de PtIr à 100mK. La force et le potentiel ont été calculés en intégrant la courbe de Δf , les courbes ne sont pas quantitatives, les constantes d'intégration étant inconnues. Le zéro de distance correspond à la hauteur initiale de la pointe.

mesurer une courbe de décalage en fréquence en fonction de la distance z et vérifier si la consigne de régulation voulue existe. Si la consigne existe on travaille ainsi avec Δf sinon on travaille avec $|\Delta f|$.

Chapitre 2

Microscope AFM/STM cryogénique

Cette partie est dédiée à la description du microscope à sonde locale (MSL) notamment aux étapes d'assemblage et aux tests individuels de chaque partie. Un paragraphe sera consacré également aux résonateurs AFM.

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.1 | Description générale | 19 |
| 2.2 | Assemblage et Matériaux | 21 |
| 2.3 | Actuateurs piézoélectriques | 24 |
| 2.3.1 | Piézoélectricité | 24 |
| 2.3.2 | Tube piézoélectrique | 25 |
| 2.3.3 | Déplacements inertiels | 28 |
| 2.3.4 | Capteurs de position | 31 |
| 2.4 | Sonde AFM/STM | 36 |
| 2.4.1 | Résonateurs à Quartz : Diapason et LER | 36 |
| 2.4.2 | Etalonnage de l'amplitude d'oscillation du LER | 44 |
| 2.4.3 | Pointe AFM/STM | 47 |

2.1 Description générale

L'amortissement des vibrations mécaniques est l'un des critères les plus importants lorsque l'on construit un microscope en champ proche. En effet, la dépendance exponentielle du courant avec la hauteur donne $\frac{|\delta I|}{I_0} = \frac{|\delta z|}{z_0}$, si on travaille avec des courants de l'ordre de 1nA, un bruit sur le courant de l'ordre de 10pA et un z_0 autour de 1Å, il faut une stabilité en z de $\delta z \approx 1\text{pm}$. Pour cela, il faut repousser les fréquences de résonance de la structure vers les hautes fréquences. Un design compact et une structure légère permettent de faire ça. De plus, plus le microscope est léger et compact, moins il met de temps pour se refroidir. Le design choisi est celui dit 'de Pan' [18]. Afin de pouvoir

localiser un échantillon unique sur un substrat isolant qui fait quelques mm^2 nous avons installé une table XY qui permet de déplacer l'échantillon dans le plan horizontal sur une surface de $4 \times 4 \text{mm}^2$.

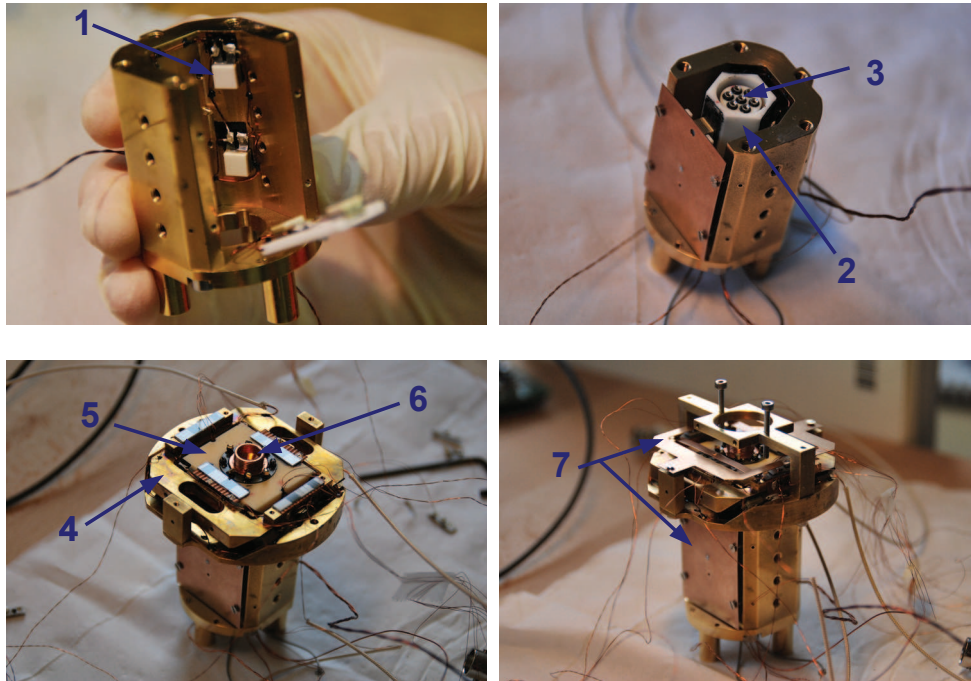


FIGURE 2.1 – Assemblage du MSL. (1) Actionneurs piézoélectriques. (2) Prisme en alumine pour le déplacement en Z. (3) Tube piézoélectrique avec le porte pointe collé à son extrémité. (4) et (5) Chariots pour un déplacement de l'échantillon dans le plan horizontal. (6) Porte échantillon enfié dans un chariot. (7) Ressorts de plaquage pour les actionneurs.

La figure 2.1 montre les étapes d'assemblage du STM. Les chariots (4 et 5) et le prisme en alumine (2) posés sur des actionneurs piézoélectriques (1) autorisent un déplacement grossier dans les 3 directions de l'espace suivant le mécanisme de *stick and slip*. Le tube piézoélectrique (3) permet de scanner l'échantillon. Le porte-pointe est enfié sur le tube piézoélectrique, la pointe regarde vers le haut. Le porte échantillon (6) est inséré sur un des deux chariots, l'échantillon regarde vers le bas. Plusieurs ressorts (7) sont installés pour permettre un meilleur fonctionnement des actionneurs (meilleur parallélisme et plaquage uniforme sur les actionneurs).

2.2 Assemblage et Matériaux

Matériaux

Le choix des matériaux pour un instrument cryogénique est crucial. Plusieurs aspects sont à prendre compte lors de la construction:

- Les matériaux doivent avoir une bonne conductivité thermique pour se thermaliser en un temps raisonnable à basse température.
- Les matériaux que l'on assemble entre eux doivent avoir un coefficient de dilatation comparable afin d'éviter les dérives thermiques différentielles et la rupture des collages.
- Il faut pouvoir usiner facilement les matériaux utilisés.
- Matériaux non magnétiques et pas supraconducteurs. Les matériaux supraconducteurs conduisent mal la chaleur à l'état supraconducteur. On veut installer une bobine de champ magnétique donc les matériaux magnétiques sont à proscrire si on ne veut pas que le MSL bouge sous champ magnétique.

Le tableau 2.1 présente les propriétés des matériaux les plus souvent utilisés lors du développement de dispositifs cryogéniques.

Les valeurs de conductivité thermique données à 300K sont seulement là à titre indicatif car la conductivité dépend fortement de la température comme on peut le voir sur la figure 2.2.

Nous avons choisi du Bronze Phosphore comme matériau pour le corps du microscope. C'est un alliage de cuivre contenant quelques % d'étain et une fraction de % de phosphore. Il a une bonne conductivité thermique même aux très basses températures contrairement à certains matériaux utilisés comme le titane qui deviennent supraconducteur et donc ne conduisent plus la chaleur en dessous de leur température critique. Le Bronze Phosphore a une bonne dureté également c'est pourquoi nous l'avons préféré au cuivre (qui a une excellente conductivité thermique). De nombreux STMs sont faits en Macor® car le matériau a une bonne correspondance avec la dilatation des matériaux piézoélectriques (PZT). Le Macor® est cependant difficilement usinable lorsque l'on veut faire de petites pièces et il conduit mal la chaleur à basse température [19]. Un autre avantage du bronze phosphore est qu'il est non magnétique ce qui est important lorsque l'on veut utiliser un champ magnétique ou des supraconducteurs.

Les vis utilisées doivent avoir un coefficient de contraction thermique supérieur ou égal au corps du microscope sinon, les parties que l'on serre à température ambiante

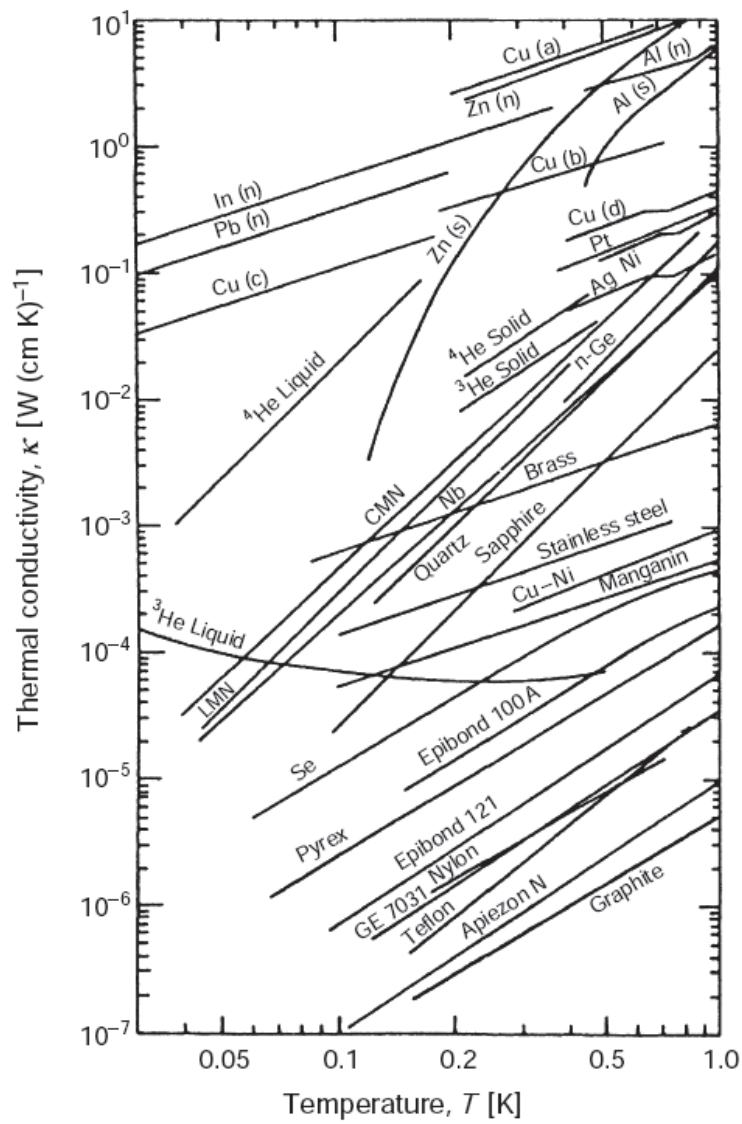


FIGURE 2.2 – Dépendance en température de la conductivité thermique pour différents matériaux pour $T < 1\text{K}$. Source [22]

| Matériaux | Contraction thermique @300K $\frac{\Delta l}{l} (.10^{-6} K^{-1})$ | Conductivité thermique @300K $W.cm^{-1}.K^{-1}$ | Conductivité thermique @100mK $W.cm^{-1}.K^{-1}$ |
|------------------|--|---|--|
| Cuivre | 16.4 | 4 | 10^{-1} |
| Laiton | 18.9 | 1.2 | $6 \cdot 10^{-4}$ |
| Bronze Phosphore | 17.5 | 0.5 | $2.2 \cdot 10^{-3}$ |
| Macor | 9.3 | 1 | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| Titane Ta6V | 8.9 | $5.8 \cdot 10^{-2}$ | 10^{-6} |
| PCB | 14 | | $2 \cdot 10^{-4}$ |
| Inox | 13 | 0.16 | $1.5 \cdot 10^{-4}$ |
| PZT | 4-6 | $1.1 \cdot 10^{-2}$ | |
| Quartz | 8.1 | $1.3 \cdot 10^{-2}$ | $1.5 \cdot 10^{-4}$ |
| Alumine | 8.4 | 0.4 | |
| Stycast® 2850 FT | 35 | $1.2 \cdot 10^{-2}$ | |
| Epotex® H21D | 26 | | |
| Constantan | 14,9 | 0.19 | $5 \cdot 10^{-5}$ |
| Eccosorb | 63 | | |

TABLE 2.1 – Propriétés thermiques des principaux matériaux utilisés ou considérés lors de l’assemblage du microscope. Source [19, 20, 21, 22]

peuvent complètement se déserrer à froid et dégrader la stabilité et la thermalisation du microscope. Le bronze phosphore a un coefficient de dilatation thermique de $17,5 \cdot 10^{-6} K^{-1}$. Les vis disponibles sont souvent en inox ou en laiton, avec un coefficient de dilatation de $13 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ et de $18,9 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ respectivement. Par conséquent, toutes les vis sont en laiton.

Collages

Les collages non conducteurs ont été faits avec de l’Eccobond®. L’Eccobond® a les mêmes propriétés que le Stycast® mais permet de faire des collages alors que la Stycast® est mieux adaptée pour faire des passages étanches. C’est une colle largement reconnue par les cryogénistes car elle a une contraction thermique proche du cuivre et du bronze phosphore. Pour les collages conducteurs, nous avons utilisé de l’époxy argent [23] quand il n’était pas possible de faire des soudures à l’étain. Pour réaliser ces collages conducteurs, la colle doit être chauffée à $80^{\circ}C$ pendant 1h30 ou à $120^{\circ}C$ pendant 15 minutes. C’est une colle très dure une fois sèche et qui ne se modifie pas à très basse température.

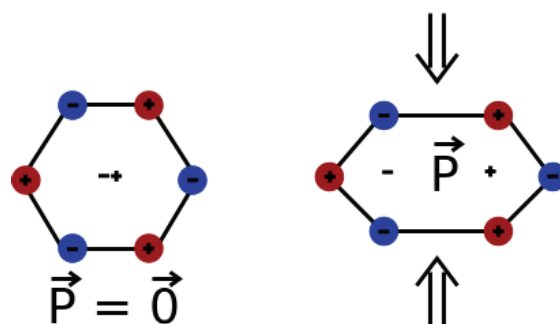


FIGURE 2.3 – Principe de la piézoélectricité. L’asymétrie de la structure cristalline fait que celle ci se polarise lorsqu’elle est déformée et vice-versa.

2.3 Actuateurs piézoélectriques

Découverte en 1880 par les frères Jacques et Pierre Curie, la piézoélectricité est un effet qui a permis de développer la microscopie en champ proche. En effet, l’utilisation d’actuateurs piézolélectriques permet d’effectuer des déplacements sur plusieurs millimètres et un positionnement à l’échelle atomique. Cette partie est consacrée à la description des différents éléments piézoélectriques du microscope.

2.3.1 Piézoélectricité

On définit 2 effets piézoélectriques. Le premier est appelé l’effet direct, lors duquel le matériau se polarise sous l’effet d’une contrainte mécanique. Le deuxième est l’effet indirect qui correspond au fait que le matériau se déforme lorsqu’on lui applique un champ électrique. Ceci est dû à l’asymétrie de la structure cristalline qui se polarise lorsque le matériau est déformé (Figure 2.3). La structure cristalline du matériau est la base de l’effet piézoélectrique ainsi suivant l’orientation cristalline du matériau, l’effet sera plus ou moins fort.

En pratique, les matériaux piézoélectriques sont coupés selon leur axe de polarisation et recouvert par des électrodes pour collecter ou générer des charges, suivant si on l’utilise en effet direct ou indirect. Chaque matériau est caractérisé par sa matrice de coefficients piézolélectriques.

Matériaux piézolélectriques

Les 2 matériaux piézoélectriques utilisés dans ce travail sont le quartz et le $\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3$ communément appelé le PZT. Le tableau 2.2 montre les différents coefficients piézoélectriques.

Le quartz est naturellement piézoélectrique. On peut produire des monocristaux de quartz de très grande qualité ce qui permet de faire des résonateurs de très bonne

| | Coefficient piézoélectrique d_{31} (10^{-12} m/V) | |
|--------|--|-----------------|
| | 300K | 4K |
| Quartz | 1 | 1 |
| PZT | ≈ 200 | $\approx 20-40$ |

TABLE 2.2 – Coefficients piézoélectriques des matériaux utilisés.

qualité avec des facteurs de qualité très élevés. Ceux-ci servent de base de temps dans beaucoup de systèmes électroniques. Nos sondes AFM sont faites en quartz, cependant le coefficient piézoélectrique n'est pas très élevé ce qui en fait un mauvais candidat pour d'autres applications.

Pour faire des actionneurs, il faut des coefficients piézoélectriques plus élevés. C'est le cas des céramiques PZT qui ont des coefficients piézoélectriques autour de $200 \cdot 10^{-12} \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$. Contrairement au quartz, ces céramiques ont des propriétés qui changent avec la température et un comportement non linéaire qui génère de l'hystérésis.

2.3.2 Tube piézoélectrique

Pour balayer la pointe au dessus de l'échantillon nous utilisons un tube piézoélectrique en PZT fourni par PI. Deux paires d'électrodes opposées permettent de balayer la surface de l'échantillon en XY et une électrode faisant le tour du tube permet d'assurer le positionnement suivant l'axe Z. Une dernière électrode recouvrant l'intérieur du tube est mise à la masse. Une photo du tube est montrée figure 2.4. En appliquant des tensions opposées sur 2 électrodes opposées du tube cela génère un champ électrique perpendiculaire à l'axe du tube qui se défléchit, nous pouvons ainsi scanner l'échantillon. Si l'on applique une tension sur l'anneau (axe Z), le tube peut se contracter ou s'étendre en fonction du signe de la tension appliquée.

Les dimensions du tube sont choisies afin que l'on puisse balayer au moins $10 \mu\text{m}$ ($12 \mu\text{m}$ avec notre tube) à 300K et avoir une extension maximale de $1 \mu\text{m}$ ($1.05 \mu\text{m}$ avec notre tube) pour une tension maximale appliquée de $\pm 150 \text{V}$.

Les étalonnages théoriques latéraux et vertical du tube sont donnés par les équations 2.1 et 2.2 [20].

$$\frac{\Delta X}{\Delta V} \approx \frac{2\sqrt{2}d_{31}L_x^2}{\pi\Phi t} \quad (2.1)$$

$$\frac{\Delta Z}{\Delta V} \approx \frac{d_{31}L_z}{t} \quad (2.2)$$

L_x est la longueur effective en X (même longueur suivant la direction Y), L_z est la longueur de l'électrode en z, $\Phi = 9 \text{mm}$ est le diamètre intérieur du tube et $t=0.5 \text{mm}$ est

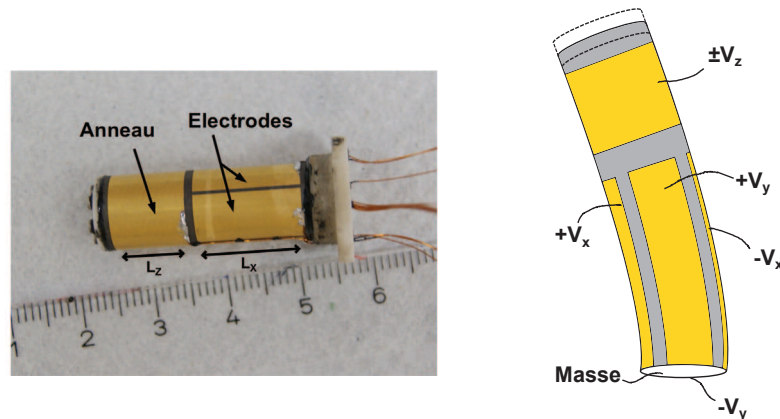


FIGURE 2.4 – Schéma du tube. Les électrodes sont pour le positionnement en XY et l’anneau est pour le positionnement en Z. Les longueurs L_x et L_z sont les dimensions des électrodes, $L_x = L_y = 14\text{mm}$ et $L_z = 10\text{mm}$.

l’épaisseur du tube, d_{31} est le coefficient piézoélectrique du PZT qui vaut $180 \cdot 10^{-12} \text{m} \cdot \text{V}^{-1}$ à 300K. On obtient ainsi un étalonnage vertical théorique de $3.6 \text{nm} \cdot \text{V}^{-1}$. Suivant l’axe X (ou Y), la déformation s’effectue seulement suivant la longueur $L_x = 14\text{mm}$. Cependant, il faut prendre en compte les 12mm du tube qui reste ainsi que la hauteur du porte pointe $h = 17\text{mm}$. On obtient donc un étalonnage latéral de $39.2 \text{nm} \cdot \text{V}^{-1}$ à 300K.

On veut pouvoir faire de grandes images pour pouvoir se localiser facilement en AFM mais on désire également une bonne résolution spatiale en STM (résolution atomique) ce qui est contradictoire. Le bruit électrique δX est donné par $\delta X = \frac{\Delta X}{\Delta V} \delta V$ où δV est de l’ordre de 1mV (bruit des amplificateurs haute-tension), ce qui donne un bruit de l’ordre de quelques dizaines de pm. C’est acceptable mais pas idéal pour permettre une bonne résolution spatiale en STM. Habituellement, les STM ont un champ latéral plus petit. En travaillant à faible gain, la résolution peut être améliorée. L’électronique utilisée est échantillonnée sur 16 bits avec une sortie $\pm 10\text{V}$ avec des gains 4,15 et 40, si on utilise le gain 15, la résolution en tension sera de 4.5mV alors qu’avec le gain 4, la résolution sera seulement de 1.2mV. Les basses températures permettent également de diminuer le bruit car le rapport $\Delta X / \Delta V$ diminue (le coefficient piézoélectrique est diminué d’un facteur 5-10).

Afin de caractériser notre tube et l’étalonner, nous avons fabriqué en salle blanche un échantillon de calibration dont les dimensions sont connues (Figure 2.5). L’étalonnage du tube suivant les différents axes est présenté dans le tableau 2.3. La dépendance en température vient du fait que la constante piézoélectrique du PZT diminue lorsque l’on diminue la température. Etant la seule valeur qui dépend de la température dans les formules précédentes, on peut en déduire qu’il faut diviser $d_{31}(300\text{K})$ par un facteur

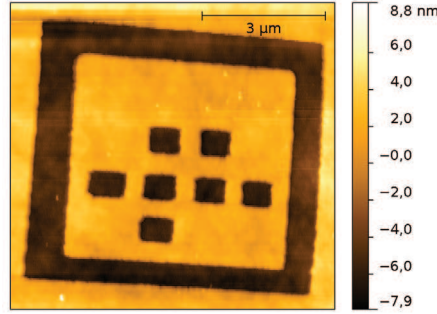


FIGURE 2.5 – Image AFM à 300K de l'échantillon à partir duquel nous avons réalisé la calibration du tube.

5.6 ± 0.6 . On remarque que les valeurs théoriques sont très similaires aux valeurs mesurées.

| | 300K | 0,1K | Calculs @ 300K |
|----------------------------|------|------|----------------|
| $\Delta X/\Delta V$ (nm/V) | 40 | 6,5 | 39.2 |
| $\Delta Z/\Delta V$ (nm/V) | 3,5 | 0,7 | 3.6 |

TABLE 2.3 – Sensibilités mesurées du tube à partir d'un échantillon de calibration comparées aux calculs précédents. L'axe Y a la même sensibilité que l'axe X

Il est aussi important de prendre en compte les fréquences de résonance suivant les différents axes et que celles-ci soient les plus élevées possibles. Pour faire des images grand champ, on balaie lentement au dessus de la surface car il peut y avoir un relief. Ainsi, la fréquence d'acquisition d'un point ne dépasse pas quelques centaines de Hz. Cependant, lorsque que l'on cherche à avoir la résolution atomique on peut être amené à balayer la pointe au dessus de la surface à des fréquences proches du kHz ce qui est comparable aux fréquences de résonances des tubes. Elles sont données par les expressions suivantes:

$$f_0^x = 0.56 \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \sqrt{\Phi^2 + (\Phi - t)^2} \quad f_0^z = \frac{1}{4L} \sqrt{\frac{Y}{\rho}} \quad (2.3)$$

où Y est le module d'Young, égal à $7 \cdot 10^{10} \text{ N.m}^{-2}$ et ρ est la masse volumique du PZT, égale à $8 \cdot 10^3 \text{ kg.m}^{-3}$. En élongation, le tube à une fréquence de résonance de 27,4 kHz et en flexion de 3,8 kHz. Notre électronique de contrôle des tubes a une bande passante de 2 kHz, nous ne risquons pas d'exciter le tube à sa résonance quelque soit la direction. Cependant, il peut y avoir des bruits extérieurs susceptibles d'exciter le tube à sa résonance mais cela n'a jamais été observé. Dans cette formule, la masse du porte pointe au bout du tube n'est pas prise en compte alors qu'elle aurait pour effet de diminuer les fréquences de résonance.

2.3.3 Déplacements inertiels

Pour pouvoir se déplacer sur des distances allant de 100nm jusqu'à plusieurs millimètres, on utilise des actionneurs inertiels qui fonctionnent suivant le principe de *stick and slip*. Ces actionneurs sont les seules solutions existantes qui permettent de se déplacer sur de longues distances. Le précédent microscope construit au laboratoire utilise des actionneurs fournis par Attocube. Dans notre microscope, l'encombrement des moteurs Attocube est trop important pour pouvoir les installer. Pour cela, nous avons développé notre propre système de déplacement. Les actionneurs sont faits de couches de PZT empilées les unes sur les autres. Contrairement au tube, ces couches sont utilisées en mode de cisaillement. En appliquant un champ perpendiculaire à la direction de polarisation \vec{P} , les couches subissent un cisaillement le long de \vec{P} (Figure 2.6).

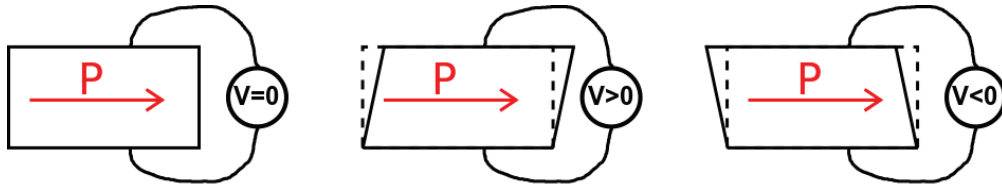


FIGURE 2.6 – Mode de cisaillement piézoélectrique. Un champ électrique est appliqué perpendiculairement à la polarisation, ce qui génère une déformation parallèle à la polarisation.

Les actionneurs ont été fournis par PI (PI Pica P-121.01). Chaque moteur est composé de 3 couches de PZT de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ et a une capacité de 10 nF. Il peut générer un mouvement dans une seule direction avec un déplacement de $1 \mu\text{m}$ pour une variation de tension de 500V. Nous avons 6 actionneurs pour chaque direction de l'espace.

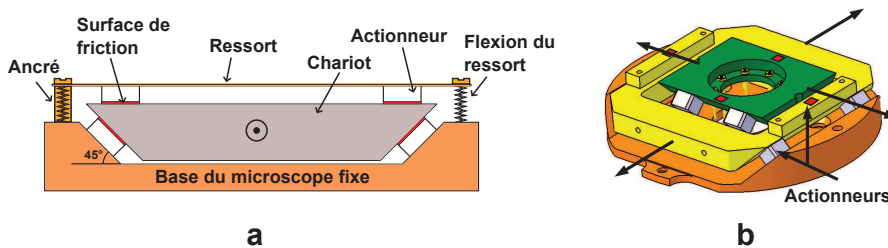


FIGURE 2.7 – Schéma des chariots permettant les mouvements latéraux.

Le chariot suivant la direction Y repose sur 4 actionneurs qui sont collés sur la base fixe du microscope et 2 autres sur les ressorts de plaquage. De la même manière, le chariot suivant la direction X repose sur 4 actionneurs collés à l'intérieur du chariot en Y. Afin de maintenir un bon plaquage des chariots sur les actionneurs et garder un bon parallélisme entre les chariots et les actionneurs, il y a des ressorts qui permettent de

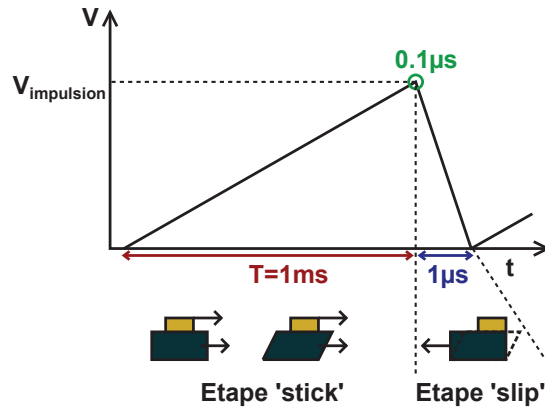


FIGURE 2.8 – Fonctionnement du mécanisme de *stick and slip*. La durée de l'étape de *stick* est toujours réglée à 1ms. La durée de l'étape de *slip* ainsi que le temps de transition de $0.1\mu s$ sont liés aux performances de notre électronique haute tension.

maintenir les chariots. Entre les chariots et les ressorts on a également des actionneurs. L'ensemble du dispositif est illustré figure 2.7. Afin d'améliorer le fonctionnement du système, les ressorts sont ancrés d'un côté et on règle le serrage de l'autre côté [24]. Selon une direction, les actionneurs sont pilotés en parallèle avec le même signal. Selon les axes X et Y, les 4 actuateurs sous le chariot sont câblés avec 2 fils (un pour la masse et l'autre pour la tension $V_{impulsion}$) et les 2 actuateurs sous les ressorts sont câblés avec 2 autres fils (un pour la masse et un pour $V_{impulsion}$). Le déplacement en Z est fait grâce à 6 actionneurs également. Un prisme en alumine sur lequel des lamelles de saphir ont été collées est plaqué sur ses 3 faces avec 2 actionneurs par face qui permettent un mouvement vertical (Figure 2.9).

Le déplacement se fait grâce à une tension en dent de scie aux bornes des actionneurs. Durant la phase lente de la dent de scie, les forces de frottement entre les actionneurs et le chariot sont supérieures à la force d'accélération donnée par la dent de scie. Le chariot est entraîné par les actionneurs. Durant la deuxième phase, l'accélération est cette fois-ci supérieure aux forces frottements donc le chariot glisse sur les actionneurs. Ce principe de fonctionnement est illustré sur le figure 2.8. On peut ajuster la tension d'impulsion ainsi que le temps de rampe T. La phase lente des actionneurs s'effectue toujours à 1kHz ($T=1ms$), la tension d'impulsion a été ajustée en fonction des conditions.

Si l'on veut rentrer dans les détails de fonctionnement, il faut séparer les déplacements horizontaux (axes XY) et l'axe vertical. Suivant les axes horizontaux, les chariots reposent sur les actionneurs. Afin d'ajuster la force de frottement et de maintenir un bon parallélisme entre les chariots et les actionneurs, on peut ajuster le serrage des ressorts.

La force de frottement est donnée par:

$$F_{frottement,max} = f (F_{pression} + mg) \quad (2.4)$$

où f est le coefficient de friction entre le chariot et les actionneurs, m la masse du chariot et $F_{pression}$ la force de pression exercée par le serrage du ressort sur le chariot.

Suivant l'axe vertical, l'accélération a qu'il faut donner au chariot pour bouger dépend de la force de pression des ressorts $F_{pression}$, du coefficient de friction f entre le prisme et les actionneurs et de la gravité g :

$$a > \frac{fF_{pression}}{m} + \delta g \quad (2.5)$$

Si l'on se déplace contre la gravité δ vaut $+1$, alors que si l'on va vers le bas δ vaut -1 . En ajustant le serrage du chariot contre les moteurs et en prenant un prisme plus léger on peut rendre cet effet de la gravité moindre.

Pour pouvoir générer des pulses de tensions importantes et rapides, il faut des amplificateurs haute-tension capables de délivrer des courants importants (quelques ampères). La plupart des électroniques haute tension ont de fortes impédances d'entrée ce qui limite le courant. Il est important de faire attention à l'amplificateur haute tension que l'on utilise. Nous avons choisi le module PMD4 de chez Nanonis. Il est capable de délivrer une tension de $\pm 400V$ et de fonctionner avec une capacité de charge de $C=3\mu F$. La transition entre la rampe rapide et la rampe lente est aussi très importante car c'est ce qui donne l'accélération aux chariots. La durée de cette transition dépend de C et pour $C=10nF$ dans notre cas, elle est inférieure à $1\mu s$ et est capable de produire des pics de courant allant jusqu'à $20A$. Un autre paramètre important est la résistance des lignes qui peut limiter l'efficacité de l'alimentation. Dans notre cas, les lignes ont une résistance de 70Ω avec une capacité de $10nF$ des actionneurs ce qui correspond à un temps de relaxation $\tau=0.7\mu s$, donc adapté à l'électronique.

La rugosité des matériaux est importante dans ce genre de dispositif. Si les 2 matériaux en contact ont une rugosité de surface trop grande, la loi de Coulomb pour le frottement n'est plus valable. Nos actionneurs ont un débattement de $1\mu m$ pour un ΔV de $500V$ à $300K$ en travaillant autour de $50V$ à $300K$ et autour de $200V$ à $100mK$ cela donne un débattement de l'ordre de la centaine de nm. Les actionneurs sont vendus avec de l'alumine à la surface qui assez rugueuse ($>1\mu m$) ce qui a initialement empêché le mouvement des actionneurs. Nous avons donc choisi de coller des lamelles de saphir sur les chariots et le prisme. Le saphir est monocristallin et sa rugosité est nanométrique.

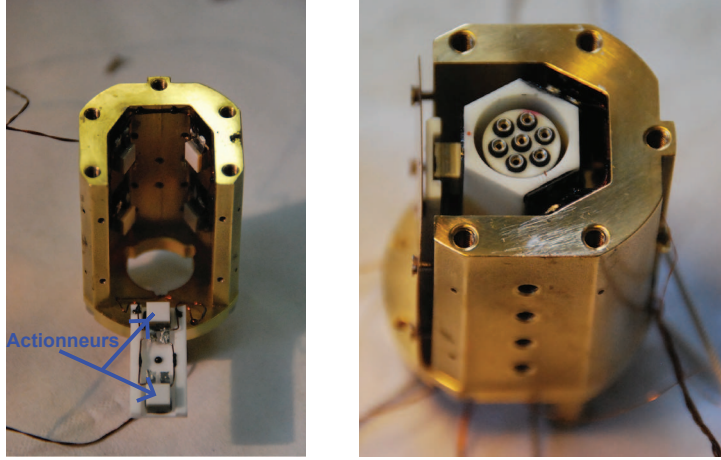


FIGURE 2.9 – Montage des actionneurs suivant l'axe Z.

Nous avons également poli la surface des actionneurs piézoélectriques pour obtenir une rugosité de l' Al_2O_3 inférieure à 250nm (taille du dernier grain utilisé lors du polissage). Après toutes ces précautions, les moteurs fonctionnent de manière très reproductible autant à chaud qu'à basse température. Nous n'avons jamais observé de blocage à très basse température comme cela semble être fréquemment le cas d'autres systèmes.

2.3.4 Capteurs de position

Afin de maîtriser les déplacements des chariots, il est important de connaître la distance sur laquelle ils se déplacent. N'ayant aucun accès optique ni à température ambiante ni à basse température, nous avons développé des capteurs de position capacitifs. Lorsque les chariots ou le prisme se déplacent, ils font varier une capacité qui est directement reliée au déplacement effectué.

Les capteurs sont constitués de 2 lamelles d'alumine de 12mm de long, 3,5mm de large et 0,15mm d'épaisseur comme diélectrique sur lesquelles nous avons déposé 150nm d'aluminium comme électrodes de $3,5 \times 4 \text{ mm}^2$. Une lamelle est immobile alors que l'autre est solidaire du chariot qui se déplace. La figure 2.10 illustre l'arrangement des capteurs et leur emplacement dans le microscope. Afin d'augmenter le signal, il y a 2 capteurs par chariot en XY et par manque de place il n'y en a qu'un seul en Z (la sensibilité de la mesure de δz est donc deux fois inférieure). Pour éviter un cross-talk entre les électrodes 2 et 3 (et 1 et 4), les électrodes diagonalement opposées sont au même potentiel.

Si l'on néglige les effets de bords, la variation de capacité maximale mesurée est égale à:

$$\Delta C_{max} = 4 \frac{\epsilon_0 \epsilon_r W L}{2t} = 16,4 \text{ pF} \quad (2.6)$$

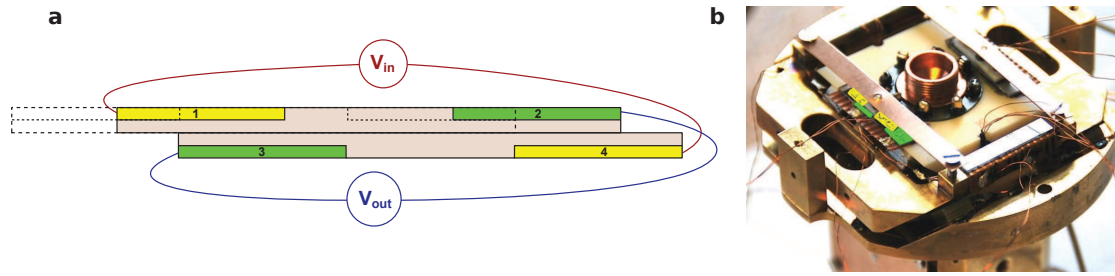


FIGURE 2.10 – Vue schématique des capteurs ainsi que leur position sur le chariot en X. Les traits en pointillés correspondent à la position des capteurs lorsque le chariot est en butée.

$L=4\text{mm}$ est la longueur d'une électrode et correspond au débattement maximum des chariots, $W=3.5\text{mm}$ est la largeur d'une électrode, $t=0.15\text{mm}$ est l'épaisseur d'une lamelle d'alumine, le facteur 2 correspond aux 2 lamelles. Pour l'alumine, ϵ_r vaut 9,9 à température ambiante. Le facteur 4 tient compte du fait que l'on a 2 capteurs par chariot avec chacun 2 électrodes. Le déplacement maximal des chariots est de $X=4\text{mm}$ et afin d'avoir une bonne résolution, il faut une précision supérieure au défléchissement maximum du tube qui est de $\delta x=2\mu\text{m}$. La résolution de la mesure capacitive doit être au moins de $\delta C \leq (\delta x/X) \cdot \Delta C_{max} \approx 8fF$. Cette valeur assez faible peut être mesurée grâce à un boîtier de mesure PICOCAP fourni par Acam Messelectronic. Le principe de mesure de ce boîtier est basé sur la mesure du temps $\tau = RC$ d'un circuit RC après le passage d'une impulsion de tension. Ainsi si l'on fixe une valeur de résistance, on peut mesurer la capacité. Une fois que la capacité est connue, on peut directement remonter à la position grâce à la formule:

$$\Delta C = 4 \frac{\epsilon_0 \epsilon_r W \Delta X}{2t} \quad (2.7)$$

Ceci est valable si on néglige les effets de bord. Lorsque le recouvrement entre les électrodes est grand, ces effets de bords peuvent être négligés. Cependant, en début et fin de course, le recouvrement est assez faible ce qui fait apparaître des déviations de 2.7.

Tests et performances des moteurs

La figure 2.11 présente des mesures effectuées avec ces capteurs afin de tester leur bon fonctionnement mais aussi le bon fonctionnement des moteurs.

Ces tests ont été effectués en plaçant les chariots en butée d'un côté et en effectuant un aller-retour. Malgré la bonne fiabilité des capteurs, le déplacement réel est souvent différent du déplacement affiché. La dépendance du déplacement en fonction de la capacité est linéaire sur une plage assez grande. Cependant lorsque l'on s'approche du bord

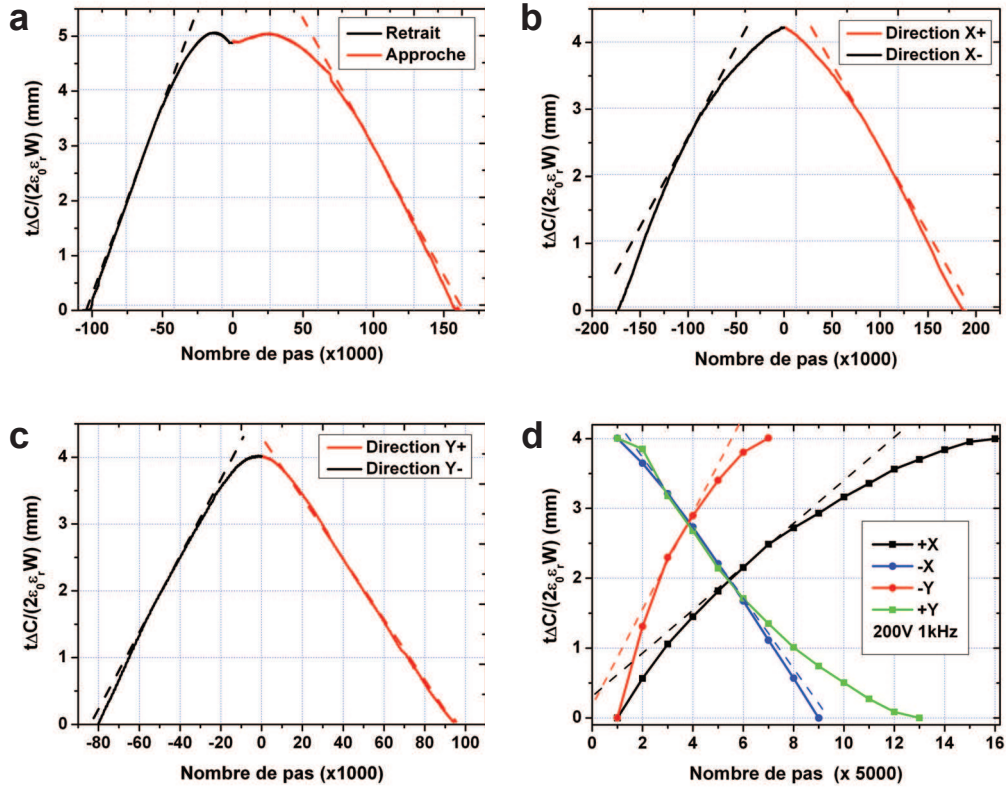


FIGURE 2.11 – Mesure du déplacement extrait de l'équation 2.7 en fonction du nombre de pas des actionneurs. Les mesures à 300K ont été réalisées avec une tension de 50V ((a),(b),(c)) et les mesures à 100mK ont été réalisées avec une tension de 200V (d). (a) Déplacement selon l'axe Z à 300K. (b) Déplacement selon l'axe X à 300K. (c) Déplacement selon l'axe Y à 300K. (d) Déplacements selon les axes X et Y à 100mK. Les courbes en pointillés correspondent aux ajustements linéaires dans la zone d'utilisation des moteurs.

| Étalonnage (nm/pas) | ΔX^+ | ΔX^- | ΔY^+ | ΔY^- | $\Delta Z_{approche}$ | $\Delta Z_{retrait}$ |
|------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-----------------------|----------------------|
| 300K 25V(XY) 50V(Z) | 25 | 27 | 45 | 57 | 47 | 69 |
| 100mK 200V | 62 | 100 | 100 | 138 | | |

TABLE 2.4 – Étalonnages des actionneurs extraits à partir des ajustements linéaires de la figure 2.11.

des électrodes, des effets de bord apparaissent comme mentionné précédemment. Les impulsions de tension sur les actionneurs peuvent également bruyter la mesure de capacité et générer des sauts lors de la mesure de C. De plus lors du mécanisme de *stick and slip*, il peut aussi y avoir des cycles où la phase de *stick* est inefficace, et où le chariot glisse sur place. Ces 2 mécanismes peuvent expliquer le petit saut sur la courbe d'approche vers $\Delta Z=4.2\text{mm}$ de la figure 2.11.a. On ne peut pas savoir si ces non-idéalités proviennent du capteur ou des actionneurs.

On peut également voir que les courbes de δC en fonction du déplacement selon l'axe Z sont non monotones près de la butée haute. Les capteurs étant tous identiques et optimisés pour fonctionner sur un $\Delta L=4\text{mm}$, la mesure de la position en Z ($\Delta Z_{max}=5\text{mm}$) est peu fiable et non monotone aux positions les plus hautes (qui ne sont jamais atteintes physiquement).

Malgré ces imprécisions, sur la plage de fonctionnement linéaire on peut extraire l'étalonnage des moteurs grâce à l'ajustement linéaire effectué sur chacune des courbes. Ces étalonnages sont présentés dans le tableau 2.4. Les actionneurs sont vendus pour un étalonnage de $1\mu\text{m}$ pour $\Delta V=500\text{V}$ ce qui correspond à un déplacement de 50nm pour $\Delta V=25\text{V}$. On remarque que l'axe Y est en très bon accord avec ces prédictions. L'axe X est cependant assez loin des prédictions théoriques. La taille du chariot suivant X est plus petite et comparable à la taille des actionneurs piézoélectriques. Le parallélisme est donc plus difficile à satisfaire, un mauvais alignement du chariot avec les actionneurs engendrent une efficacité réduite du fonctionnement des moteurs. On remarque également que ΔX^+ et ΔX^- sont assez symétriques alors que ΔY^+ et ΔY^- le sont moins. On a vu pour le tube qu'il faut diviser la constante piézoélectrique d'un facteur 5 à très basse température ce qui donne un déplacement de 200nm pour $\Delta V=500\text{V}$ donc un déplacement de 80nm pour $\Delta V=200\text{V}$. A l'exception de la direction X^+ qui est plus faible que la valeur théorique, l'étalonnage des autres directions est supérieur aux prédictions théoriques. Contrairement aux axes XY, le moteur en Z doit aller contre la force de gravité ce qui n'est pas un avantage durant la phase d'approche d'où la nécessité

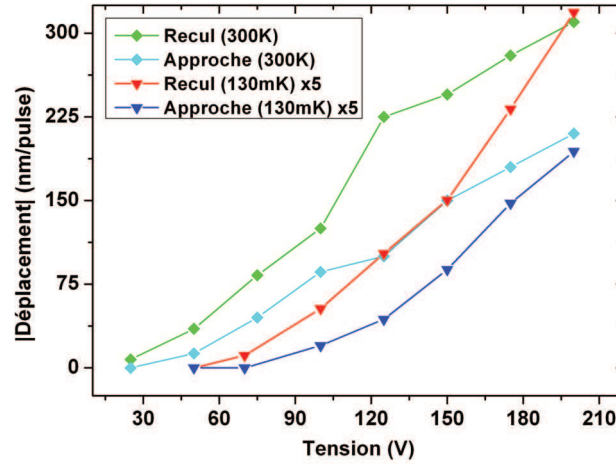


FIGURE 2.12 – Déplacement en Z en fonction de la tension d'impulsion à température ambiante et à 130mK.

d'appliquer des tensions supérieures pour un fonctionnement similaire. Les étalonnages entre la phase d'approche et de retrait ne sont pas trop différents, ce qui confirme un serrage assez fort des ressorts qui maintiennent le moteur.

La dépendance en tension de ce moteur est présentée en figure 2.12. La mesure a été réalisée de la manière suivante:

- Contact STM pour une extension de tube z_i proche de l'extension maximale.
- Retrait de N pulses à une tension donnée
- Contact STM pour une extension de tube z_f , ce qui donne un déplacement par pulse égal à $\delta z/pulse = \frac{|z_i - z_f|}{N}$
- De manière analogue, on mesure $\delta z/pulse$ pour l'approche

N est choisi de manière à concilier le contact avant et après les pulses. L'étude a été faite à la fois à température ambiante et à 130mK. En dessous d'une certaine tension, il n'est plus possible d'actionner le mécanisme de *stick and slip* d'où un déplacement nul mesuré autour de 30V à température ambiante et à 50V à basse température. La tension généralement utilisée pour toutes directions est de 50V à 300K et de 200V à basse température.

Cette étude en tension n'a pas été faite pour les moteurs XY mais le seuil de fonctionnement est plus bas pour ces actionneurs.

2.4 Sonde AFM/STM

Nous avons vu précédemment que les cantilever AFM standards ne s'adaptent pas à notre système. La détection optique souvent utilisée est difficilement compatible avec les très basses températures à cause de l'effet de chauffage du laser. Cependant, certains groupes ont réussi à installer un AFM à 4K et même à 20mK avec ce système de détection [25, 26]. Pour cela, le laser et la photodiode sont à l'extérieur du cryostat et la lumière est amené dans le cryostat via une fibre optique.

Une alternative est la détection électrique. Plusieurs méthodes ont déjà été mises en œuvre. Pour cela on utilise des matériaux soit piézoélectriques soit piézorésistifs. Pour un matériau piézorésistif, une déflexion du levier fait varier une résistance qui une fois correctement dimensionnée, permet des détections de hauteur aussi faible que 0.1Å. Cependant la dissipation générée par cette variation de résistance peut atteindre quelques mW ce qui n'est pas recommandé pour des expériences à très basse température. La dernière solution consiste à utiliser un résonateur piézoélectrique qui permet une détection électrique due aux charges générées à la surface de celui-ci lorsqu'il est excité. Ces résonateurs sont en quartz. Ils présentent l'avantage d'être très rigides avec des constantes de raideur très élevées (de 10^3 à 10^6 N/m), ce qui est bien supérieur aux leviers commerciaux qui ont généralement des constantes de raideur entre 10 et 100 N/m. Ainsi, sans excitation les oscillateurs à quartz sont plus stables mécaniquement que les leviers ce qui est un avantage non négligeable lorsque l'on veut faire du STM.

2.4.1 Résonateurs à Quartz : Diapason et LER

La première solution qui a été proposée fut le diapason. En 1995, Karrai et Grober démontrent la faisabilité de la microscopie en champ proche optique basée sur un diapason [27]. Le diapason est maintenant utilisé dans plusieurs groupes pour diverses applications de microscopie en champ proche [5, 28, 29]. Plus récemment, certains groupes ont remplacé le diapason par un LER (Length Extension Resonator) qui n'est rien d'autre qu'un barreau oscillant [30, 31]. Nous allons présenter ces 2 composants et leurs différences. Cette partie s'appuie sur une étude comparative menée par Giessibl *et al.* [32].

Le diapason

Le diapason est un oscillateur mécanique inventé par le trompette John Share en 1711. Il est fait de 2 bras oscillants qui vibrent de manière antisymétrique. Les forces se compensent là où les 2 bras se rejoignent ce qui a pour effet de laisser le centre de masse

du diapason fixe. La largeur de la résonance dépend seulement de la dissipation dans le matériau utilisé et du milieu environnant. Les diapasons utilisés sont en quartz qui est un monocristal avec des pertes mécaniques internes très faibles. Cette forme particulière et le matériau choisi font du diapason un oscillateur avec un grand facteur de qualité et donc avec une fréquence de résonance très bien définie de 32.768 kHz dans notre cas. La propriété piézoélectrique du quartz permet une détection et une excitation électrique. Sa grande raideur (autour de 10 000 N/m) et sa grande fréquence de résonance en font un très bon candidat pour une mesure combinée AFM/STM. De plus, le diapason dissipe très peu de chaleur (qqs nW).

Les diapasons utilisés en microscopie en champ proche proviennent de l'industrie électronique et sont produits en très grande quantité ce qui les rend très peu chers (0.10€ l'unité). Ils servent de référence de temps grâce à la précision de leur fréquence de résonance. Les bras des diapasons sont recouverts d'électrodes suivant le câblage de la figure 2.13. Cette configuration permet d'exciter le mode antisymétrique et d'affaiblir les autres modes. Le champ électrique généré au sein du cristal est représenté sur la même figure.

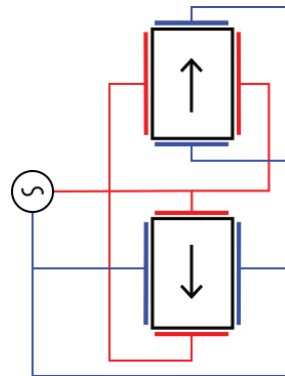


FIGURE 2.13 – Câblage du diapason. Cette configuration favorise le mode antisymétrique du diapason (le mouvement est indiqué par les flèches) et affaiblit les autres modes.

Le diapason peut être utilisé suivant 2 modes différents (Figure 2.14). Le mode normal consiste à balayer la surface avec le diapason parallèle à la surface et la direction d'oscillation perpendiculaire à la surface. C'est le mode communément utilisé pour de l'AFM. L'autre mode est le mode latéral ou *shear force*. Le diapason est perpendiculaire à la surface et la pointe oscille parallèlement à la surface. Historiquement, cette configuration fut utilisée pour la première démonstration de microscopie en champ proche optique par Karrai et Grober. La raison pour laquelle le mode latéral permet de faire de l'imagerie AFM n'est pas complètement compris [33]. On sait que l'interaction avec la surface diminue fortement à basse température mais n'est pas affectée par l'UHV (Ultra

High Vacuum), cela écarte l'hypothèse selon laquelle on déplace de l'eau à la surface. Certaines études montrent que l'interaction viendrait du fait que l'on déplace des charges à la surface de l'échantillon [33].

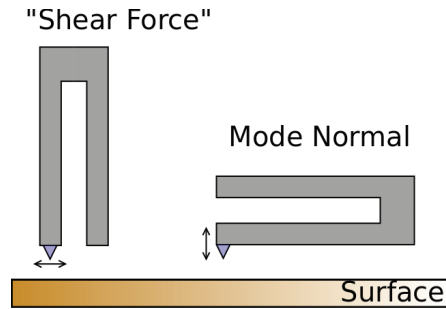


FIGURE 2.14 – Modes d'utilisation du diapason. En *shear force*, la sonde oscille parallèlement à la surface.

Le diapason peut s'apparenter à un levier de très grande raideur, grâce aux dimensions du diapason on peut évaluer la constante de raideur k et la fréquence de résonance f_0 . Les dimensions du diapason sont indiquées sur la figure 2.15. Nous avons:

$$k = \frac{Ewt^3}{4L^3} \quad (2.8)$$

$$f_0 = 0.162 \frac{t}{L^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.9)$$

où L est la longueur, w la largeur, t l'épaisseur comme définie sur la figure 2.15. E est le module d'Young et ρ la masse volumique du quartz. Pour le quartz, le module d'Young vaut $E = 7.87 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$ et $\rho = 2650 \text{ kg/m}^3$. Ce qui donne une constante de raideur égale à 19920 N/m et une fréquence de résonance de 33.1 kHz .

Les propriétés piézoélectrique du quartz font qu'il génère des charges à sa surface

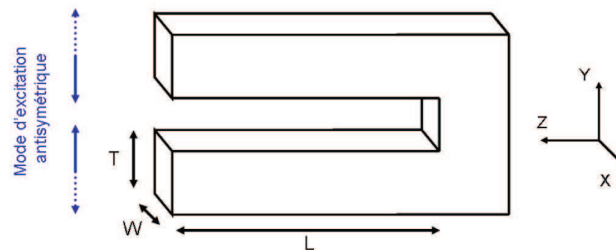


FIGURE 2.15 – Schéma diapason indiquant le mode d'excitation. Les dimensions d'un bras sont $L=4\text{mm}$, $w=0.3\text{mm}$ et $t=0.6\text{mm}$.

qui sont collectées par les électrodes ensuite. Il peut donc être assimilé à une source de courant oscillante avec le déplacement z . La rapport entre les charges collectées q et l'amplitude d'oscillation A est donnée par [32]:

$$\frac{q}{A} = 12d_{12}k \frac{L_e(L - \frac{L_e}{2})}{t^2} [C/m] \quad (2.10)$$

où $L_e = 3.5\text{mm}$ est la longueur des électrodes et $d_{12} = 2.31 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$ est un coefficient piézoélectrique. Ainsi pour une amplitude d'oscillation A , la sensibilité en courant est donnée par:

$$S_{Diapason} \approx 2\pi f_0 \frac{q}{A} [A/m] \quad (2.11)$$

En reprenant les dimensions précédentes du diapason, on trouve $q/A = 12\mu\text{C}/m$ ce qui donne une sensibilité en courant de $S_{Diapason} = 2.5A/m$.

Length Extension Resonator (LER)

Le LER est nouveau dans le paysage de la microscopie en champ proche. Il a été introduit en 1995 [34, 35] pour faire du champ proche acoustique mais peu de groupes l'ont utilisé par la suite. En 2003 et 2005, Heike *et al.* et An *et al.* atteignent la résolution atomique sur du Si(111)-(7x7) à la fois en AFM et en STM [30, 31]. Comme le diapason, le LER satisfait les contraintes de compatibilité aux basses températures et de stabilité mécanique. Le LER consiste en 2 oscillateurs mécaniques couplés qui vibrent suivant un mode antisymétrique et qui ont la même fréquence de résonance. C'est un bras oscillant fixé en son milieu. Les 2 résonateurs sont les parties en haut et en bas du milieu du barreau. Une photo du LER est montrée sur la figure 2.16. Les flèches indiquent le mode antisymétrique.

Le LER a une constante de raideur plus élevée que le diapason ($k \approx 10^6 \text{ N/m}$) ce qui est un avantage pour des mesures en STM. Sa fréquence de résonance est de 1MHz dans notre cas. Avec un agencement des électrodes différents, on peut avoir des LER avec des fréquences de résonance de 2MHz. Le facteur de qualité du LER est du même ordre de grandeur que le diapason. Ceci est dû au fait que les électrodes contribuent plus à la dissipation que dans le cas du diapason.

Le câblage d'un LER est fait avec 2 électrodes déposées de chaque côté du LER. Le champ électrique généré est uniforme et dirigé d'une électrode vers l'autre, perpendiculaire à l'axe du LER.

Cette fois-ci l'oscillation est longitudinale au bras contrairement au diapason. Le système peut être décrit par 2 résonateurs couplés comme le montre la figure 2.17. On

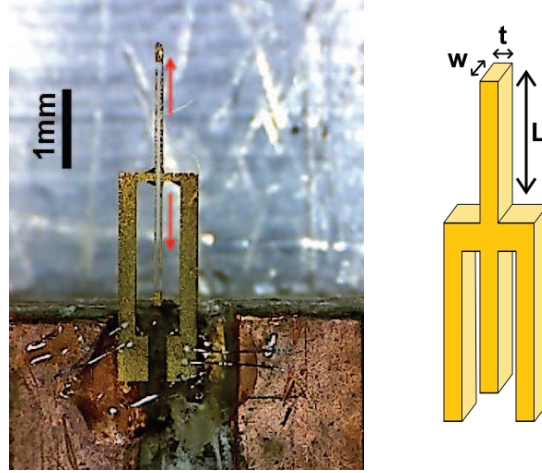


FIGURE 2.16 – Photo d'un LER. Les flèches indiquent la direction de l'oscillation suivant le mode antisymétrique. Le schéma à côté indique les dimensions de nos LER avec $L=1340\mu\text{m}$, $w=130\mu\text{m}$ et $t = 70\mu\text{m}$.

en déduit l'équation du mouvement du système:

$$m^* \frac{\partial^2 q_1}{\partial t^2} = -k_{ts} q_1 + k'(q_c - q_1) \quad (2.12)$$

$$m^* \frac{\partial^2 q_2}{\partial t^2} = -k'(q_2 - q_c) \quad (2.13)$$

où $q_{1,2}$ est la déflexion des oscillateurs couplés et q_c est la déflexion du centre du LER. Le centre de masse du LER doit être en équilibre, on en déduit que:

$$q_c k_c = k'(q_1 - q_c) + k'(q_2 - q_c) \quad (2.14)$$

On peut poser $\kappa = 1/(2 + k_c/k')$ et en substituant 2.14 dans 2.13, on obtient:

$$\frac{\partial^2 q_1}{\partial t^2} = \omega_0^2 \kappa q_1 - \omega_0^2 (1 - \kappa) q_2 \quad (2.15)$$

avec $\omega_0^2 = k'/m^*$. Si l'on considère une solution harmonique du système $q_{1,2}(t) = A_{1,2} \cos(\omega t + \Phi_{1,2})$, on trouve 2 solutions:

$$\omega_{1,2}^2 = \omega_0^2 \left[1 - \kappa + \frac{k_{ts}}{2k'} \pm \sqrt{\kappa^2 + \frac{k_{ts}^2}{4k'^2}} \right] \quad (2.16)$$

k_c est beaucoup plus petit que k' , donc $\kappa > 1/3$, de plus $k_{ts} \ll k'$, on peut donc approximer l'expression précédente par:

$$\omega_{1,2}^2 \approx \omega_0^2 \left[1 - \kappa + \frac{k_{ts}}{2k'} \pm \left(1 + \frac{k_{ts}^2}{8\kappa^2 k'^2} \right) \right] \quad (2.17)$$

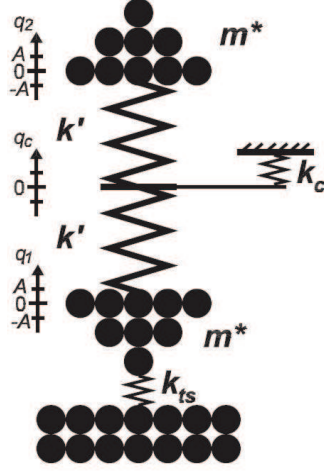


FIGURE 2.17 – Modèle mécanique du LER qui consiste en 2 oscillateurs harmoniques couplés l'un à l'autre. Le système a 3 degrés de liberté constitués de la déflexion du centre du LER q_c et la déflexion des oscillateurs couplés $q_{1,2}$. Source [32]

On trouve 2 solutions au système, une à basse fréquence avec un mode symétrique ($A_1 \approx A_2$ et $\Phi_1 = \Phi_2$) celle-ci n'est pas intéressante pour la microscopie de force. L'autre solution est le mode antisymétrique mentionné précédemment ($A_1 \approx -A_2$ et $\Phi_1 = \Phi_2$), il est à haute fréquence et est donné par:

$$\omega_1^2 \approx \omega_0^2 \left[1 + \frac{k_{ts}}{2k'} + \frac{k_{ts}^2}{8\kappa k'^2} \right] \quad (2.18)$$

On peut déduire le décalage en fréquence au premier ordre induit par k_{ts} sur un oscillateur couplé:

$$\frac{\omega_1 - \omega_0}{\omega_0} = \frac{\Delta f}{f_0} = \frac{k_{ts}}{4k'} \quad (2.19)$$

Nous pouvons définir une constante de raideur effective du résonateur couplé égale à $k = 2k'$.

A partir des dimensions du LER et des propriétés du quartz on peut calculer les valeurs de constante de raideur effective et de fréquence de résonance:

$$k_{coupled} = 2k' = \frac{2Ewt}{L} \quad (2.20)$$

$$f_0 = \frac{1}{4L} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (2.21)$$

avec E le module d'Young, ρ la masse volumique du quartz et L la longueur, w la largeur et t l'épaisseur de chaque bras du LER. En reprenant les mêmes valeurs de module

d'Young et de masse volumique que pour le diapason, la constante de raideur effective vaut $1.06 \cdot 10^6 \text{N/m}$ et la fréquence de résonance vaut 1MHz. Les valeurs expérimentales sont en parfait accord avec cette valeur avec une imprécision de qqs kHz.

L'élongation d'une section à une distance z du centre de masse oscille avec une amplitude d'oscillation A comme:

$$\delta z(z) = A \sin\left(\frac{\pi z}{2L}\right) \quad (2.22)$$

La contrainte générée en fonction de z est donnée par:

$$\epsilon(z) = \frac{\partial \delta z(z)}{\partial z} = \frac{\pi A}{2L} \cos\left(\frac{\pi z}{2L}\right) \quad (2.23)$$

De cette contrainte, on peut en déduire la déformation mécanique donnée par:

$$\chi_{mech}(z) = E\epsilon(z) \quad (2.24)$$

Cette déformation crée une densité surfacique de charges à la surface du résonateur via l'effet piézoélectrique:

$$\sigma_{el}(z) = d_{21}\chi_{mecha}(z) \quad (2.25)$$

d_{21} est la constante piézoélectrique définie précédemment et égale à $2.31 \cdot 10^{-12} \text{ C/N}$. Si on intègre cette densité de charge sur la surface des électrodes de longueur $L_e = 1.1\text{mm}$, on obtient la charge totale à une amplitude d'oscillation A donnée:

$$q_{el} = d_{21}w \int_{-L_e}^{L_e} E \frac{A\pi}{2L} \cos\left(\frac{z\pi}{2L}\right) dz \quad (2.26)$$

Comme précédemment pour le diapason, on peut définir une sensibilité de charge comme:

$$\frac{q_{el}}{A} = 2d_{21}Ew \sin\left(\frac{L_e\pi}{2L}\right) \quad (2.27)$$

Reprenant la définition de la sensibilité en courant définie pour le diapason, en considérant l'équation 2.20 et sachant que $L_e \approx L$ donc $\sin\frac{L_e\pi}{2L} \approx 1$, on obtient la sensibilité suivante pour le LER:

$$S_{LER} \approx 2\pi f_0 d_{21} \frac{q_{el}}{A} = 2\pi f_0 k d_{21} \frac{L}{t} \quad (2.28)$$

Nous avons donc une sensibilité de 277A/m pour une sensibilité de charge de $44 \mu\text{C/m}$.

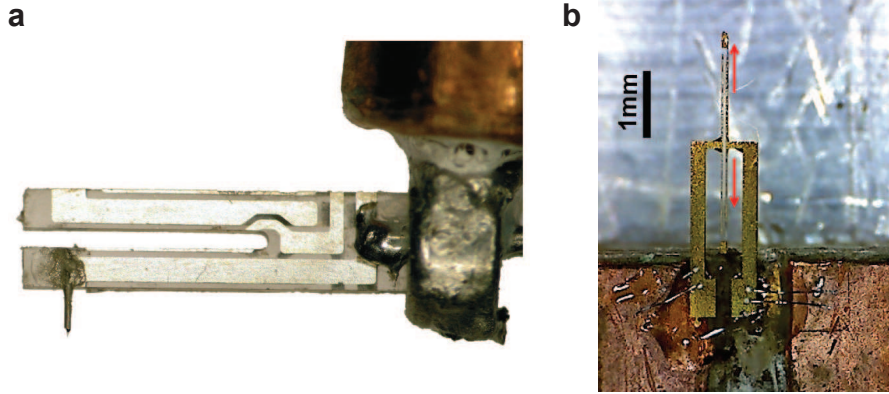


FIGURE 2.18 – Géométries du diapason (a) et du LER (b). La barre d'échelle est identique pour les 2 photos.

Comparaison entre le diapason et le LER

Géométrie/Encombrement Comme mentionné dans les figures 2.15 et 2.16, le LER occupe un volume inférieur au diapason (Figure 2.18). Dans notre microscope, le volume libre pour insérer le résonateur est assez petit. Le porte pointe avec un diamètre de 10mm est inséré sur le tube qui lui même est dans un prisme en alumine qui a pour diamètre intérieur 12mm. Avec un diapason qui a des bras de 4mm, la longueur totale dépasse les 10 mm si l'on veut l'installer en mode normal. On peut l'utiliser en *shear force* mais l'origine de cette interaction n'étant pas bien comprise et faisant face à quelques instabilités du résonateur, le diapason ne nous a pas convaincu. Le LER avec sa taille plus petite peut facilement s'insérer dans le microscope et utilise un mode d'excitation plus classique où la pointe oscille perpendiculairement à la surface comme avec le diapason en mode normal. Cependant, sa petite taille le rend assez fragile et sa manipulation est plus délicate qu'un diapason. En conclusion, la petite taille du LER est la raison principale qui nous a conduit à le préférer au diapason. Sa rigidité supérieure à celle du diapason est aussi une des raisons pour laquelle le LER est mieux adapté à notre système.

Sensibilité aux gradients de force On a vu au paragraphe décrivant l'interaction pointe-échantillon que le décalage en fréquence induit par un gradient de force au bout de la pointe vaut:

$$\Delta\omega = \omega - \omega_0 \approx -\frac{\omega_0}{2k} \frac{\partial F}{\partial z}(z_0) \quad (2.29)$$

Si on prend un gradient de force de l'ordre de 1N/m, le décalage en fréquence du diapason sera de -0.83Hz alors que pour le LER le décalage sera seulement de -0.46Hz.

Cependant ce n'est pas le seul paramètre à considérer lorsque l'on veut évaluer la sensibilité d'un oscillateur. Un autre paramètre est le signal électrique que l'on obtient pour une amplitude donnée. On a vu dans les parties précédentes que la sensibilité en courant du diapason valait $S_{Diapason} = 2.5A.m^{-1}$ alors que pour le LER elle est de $S_{LER} = 277A.m^{-1}$. Pour une oscillation de 1nm, le diapason génère un courant de 2.5nA alors que le LER génère un courant de 277nA.

| | f_0 (Hz) | k (N/m) | Δf (Hz) pour $\nabla F=1N/m$ | S (A/m) |
|----------|------------|-----------|---|---------|
| Diapason | 33 100 | 19 920 | 0.83 | 2.5 |
| LER | 1 000 000 | 1 060 000 | 0.46 | 277 |

TABLE 2.5 – Récapitulatif des paramètres du diapason et du LER.

Malgré une sensibilité en fréquence plus faible d'un facteur 2 par rapport au diapason, le LER a une sensibilité en charge 100 fois supérieure.

Le tableau 2.5 récapitule les caractéristiques des 2 oscillateurs considérés. Les facteurs de qualité respectifs du LER et du diapason sont assez similaires quelque soit les conditions de travail: $Q \approx 10\,000$ pour $T=300K$ et $p=10^3mbar$, $Q \approx 25\,000$ pour $T=300K$ et $p \approx 10^{-2}mbar$ et $Q \approx 100\,000$ pour $T=130mK$ et sous vide cryogénique ($p \approx 10^{-7}mbar$).

Il est également important de remarquer que le courant de fuite capacitif du LER est 30 fois supérieur à celui du diapason. Cela aura une influence sur l'électronique permettant l'excitation du LER et la mesure de l'oscillation (voir paragraphe 3.3.2).

2.4.2 Etalonnage de l'amplitude d'oscillation du LER

Afin de pouvoir connaître l'amplitude exacte de nos oscillations, nous devons connaître l'étalonnage du LER en fonction de la tension d'excitation. Nous avons initialement utilisé un étalonnage *ad hoc* $G_{ad hoc} = 1.2nm/V$ (où V est la tension générée par l'amplificateur AFM) qui est proche de celui d'un diapason.

Afin de vérifier la valeur de cet étalonnage, nous avons combiné une mesure AFM et STM. Pour cela, nous utilisons un LER avec une fréquence de résonance de 992.462kHz et une facteur de qualité de 7000 au bout duquel on a collé une pointe AFM recouverte de PtIr (voir le paragraphe suivant). La mesure a été faite à température ambiante sous un vide primaire avec un échantillon de graphène sur iridium.

Premièrement, il faut vérifier les conditions de contact tunnel. On sait que le courant tunnel suit une loi exponentielle en fonction de la hauteur z :

$$I_t(z, t) = I_{t,0} \exp\left(-\frac{z(t)}{z_0}\right) \quad (2.30)$$

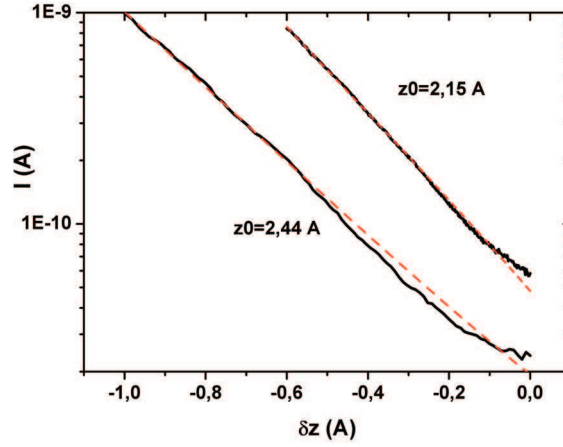


FIGURE 2.19 – Spectroscopie en z du courant tunnel. La moyenne des 2 mesures donne $z_0 = 2.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$.

Pour cela, nous avons mesuré le courant en fonction de la distance pointe-échantillon et vérifier la dépendance exponentielle ainsi que la valeur du z_0 . La mesure est représentée en figure 2.19 sans excitation du LER et avec une tension de polarisation de 0.5V. Afin d’avoir une mesure plus précise du z_0 , nous avons fait 2 mesures consécutives que l’on a ensuite moyennées. Nous trouvons $z_0 = 2.3 \pm 0.2 \text{ \AA}$.

L’étape suivante consiste à stabiliser le courant tunnel à une hauteur donnée tout en excitant légèrement le LER avec une tension d’excitation de $V_{exc} = 1 \text{ mV}$, avec une tension de polarisation toujours égale à 0.5V. On coupe la régulation en hauteur de la pointe et on balaie V_{exc} jusqu’à 6mV en enregistrant à la fois le courant tunnel et l’amplitude d’oscillation mesurée avec l’étalonnage *ad hoc* de 1.2nm/V, cela permet de vérifier que l’on ne touche pas la surface lors du balayage ce qui montrerait une saturation si c’était le cas. La figure 2.20 montre les résultats de la mesure.

L’amplitude d’oscillation mesurée avec l’étalonnage *ad hoc* vaut seulement quelques pm alors que l’effet sur le courant tunnel est assez fort, il augmente d’un facteur 10. Une amplitude d’oscillation d’une dizaine de pm ne doit pas augmenter le courant tunnel d’un facteur 10. Cela nous indique que la calibration choisie n’est pas la bonne.

On sait que le courant tunnel suit une loi exponentielle en fonction de la hauteur z :

$$I_t(z, t) = I_{t,0} \exp\left(-\frac{z(t)}{z_0}\right) \quad (2.31)$$

On peut décrire l’oscillation de la distance pointe-échantillon comme:

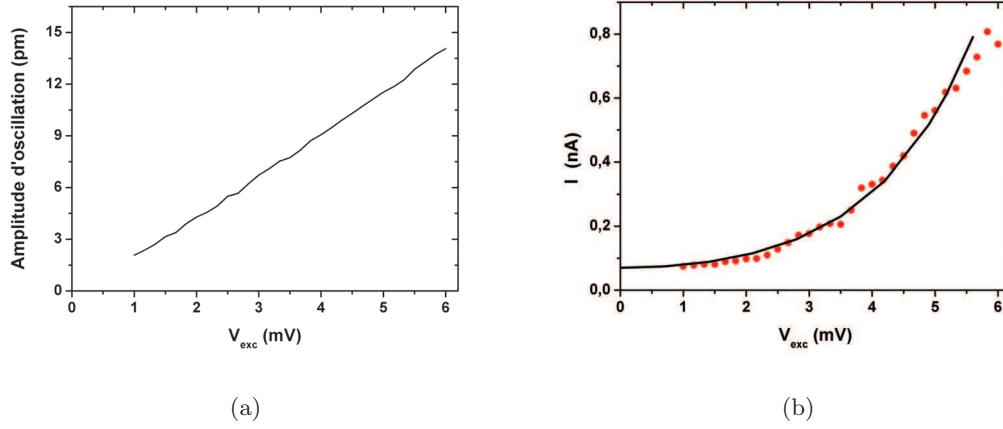


FIGURE 2.20 – Mesure simultanée du courant et de l’amplitude d’oscillation en fonction de la tension d’excitation, avec la calibration *ad hoc*. Sur la figure (b), les points rouges sont la moyenne de 2 mesures successives et la courbe noire correspond à l’ajustement par la courbe de Bessel de première espèce modifiée $I(n,x)$ avec $n=0$ et $x=A/z_0$ correspondant à l’équation 2.33

$$z(t) = z_{moy} + A \sin 2\pi f_0 t \quad (2.32)$$

où A est l’amplitude d’oscillation et f_0 est la fréquence de résonance du LER. Nous savons que $f_0 \gg$ Bande passante du STM \gg Vitesse de balayage de V_{exc} . Le courant tunnel mesuré lors du balayage est donc que la moyenne de celui ci d’où:

$$I_{mes} = \langle I \rangle = I_{t,0} \exp\left(-\frac{z_{moy}}{z_0}\right) \cdot \left\langle \exp\left(-\frac{A}{z_0} \sin(2\pi f_0 t)\right) \right\rangle \text{ à } V_{exc} \text{ fixe} \quad (2.33)$$

Le deuxième terme n’est pas trivial à calculer. On peut le réécrire de la manière suivante:

$$\left\langle \exp\left(-\frac{A}{z_0} \sin(2\pi f_0 t)\right) \right\rangle = \frac{1}{T} \int_{-T/2}^{T/2} \exp\left(-\frac{A}{z_0} \sin(2\pi f_0 t)\right) dt \quad (2.34)$$

où $f_0 = 1/T$. Cela ressemble à la fonction de Bessel de première espèce modifiée $I_n(x)$ donnée par:

$$I_n(x) = i^{-n} J_n(ix) \quad (2.35)$$

$J_n(x)$ est la fonction de Bessel de première espèce définie par:

$$J_n(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \exp(-i(n\tau - x \sin(\tau))) d\tau \quad (2.36)$$

Si on pose $n=0$, $x=A/z_0$ et que l'on fait le changement de variable $\tau = 2\pi f_0 t$, on reconnaît la fonction de première espèce modifiée, on peut donc écrire le second terme de la manière suivante:

$$\left\langle \exp\left(-\frac{A}{z_0} \sin(2\pi f_0 t)\right) \right\rangle = 2\pi I_0\left(\frac{A}{z_0}\right) \quad (2.37)$$

Le courant tunnel mesuré vaut donc :

$$I_{mes} = I_{t,0} \exp\left(-\frac{z_{moy}}{z_0}\right) I_0\left(\frac{A}{z_0}\right) \quad (2.38)$$

Sur la figure 2.20(b), la courbe noire correspond au tracé de cette courbe de Bessel de première espèce modifiée. Si on pose par exemple $A/z_0=4$, l'amplitude d'oscillation vaut $A_{réel}=0.9\text{nm}$ et la tension d'excitation correspondante vaut $V_{exc}=5.6\text{mV}$. A cette tension d'excitation l'amplitude mesurée avec la calibration *ad hoc* vaut $A_{mesuré}=13\text{pm}$ (Figure 2.20(a).a). La bonne calibration vaut donc $G_{réel} = G_{ad hoc} \times A_{réel}/A_{mesuré} = 83\text{nm/V}$. Notre convertisseur courant-tension a un gain théorique de 10^6V/A ce qui donne un étallonnage de 12nA/nm . An *et al.* [31] ont un étallonnage expérimental de 125nA/nm alors que les calculs précédents prédisent un étallonnage de 277nA/nm (210nA/nm pour An *et al.*). Cette différence importante entre les 2 études peut venir du convertisseur courant-tension qui peut être dans un régime non-linéaire et donc le gain peut être réduit (avec un gain de 10^5V/A par exemple, l'étallonnage vaut 120nA/nm).

2.4.3 Pointe AFM/STM

Lorsque l'on veut faire du STM standard, on utilise généralement un fil de PtIr (90/10 ou 80/20) que l'on coupe avec une pince. Le platine permet d'avoir une pointe inoxydable et les 10-20% d'Iridium permettent de durcir l'alliage. Ces pointes ne permettent pas de faire de l'AFM, qui nécessite un rayon de courbure contrôlé et très faible et une pointe avec une forme déterminée. Les pointes habituellement utilisées pour combiner AFM et STM sont des fils en tungstène ou en PtIr que l'on grave chimiquement [38, 39]. Il faut pouvoir imager des structures lithographiées qui font plusieurs dizaines de nanomètres de haut sans abîmer la pointe et en gardant la conductivité de la pointe. Les pointes gravées chimiquement ont tendance à s'enrouler à leur extrémité lorsque l'on effleure la surface ce qui a pour effet d'augmenter le rayon de courbure donc de réduire la résolution. En AFM, on peut résoudre des structures jusqu'à 5 à 10 fois plus petites que le rayon

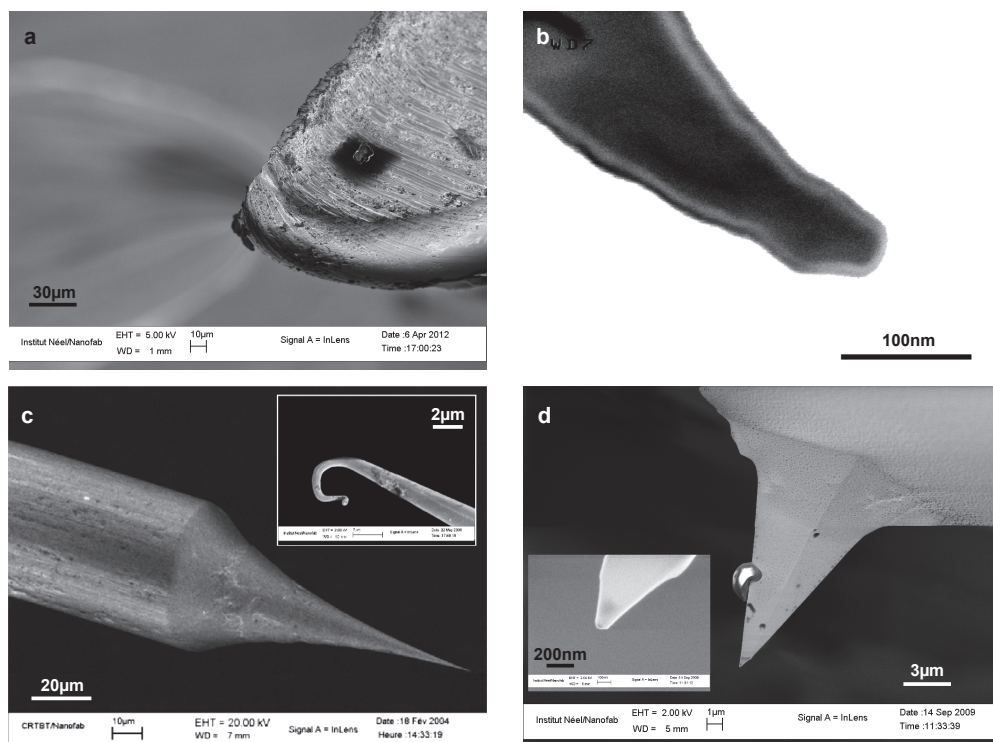


FIGURE 2.21 – Pointes utilisées en STM et AFM. (a) Pointe PtIr coupés avec une pince. (b) Fil de PtIr gravé chimiquement. (c) Fil de W gravé chimiquement (Inset: Bout de la pointe arrondi lorsque l'on touche la surface). (d) Pointe AFM standard en silicium (Inset: Apex de la pointe avec un rayon de courbure de l'ordre de 20nm). Source [36, 37]

de courbure, il est donc important de ne pas trop affecter le rayon de courbure de notre pointe. La figure 2.21 montre les différents types de pointes qui ont pu être développées au laboratoire par mes prédécesseurs [36, 17, 37] ainsi que les pointes standards utilisées en AFM et en STM.

Afin de conserver un bon rayon de courbure et une bonne conductivité de la pointe, nous avons choisi d'utiliser des pointes EFM. Ce sont des pointes AFM standard recouvertes d'une couche de 30nm de PtIr. Elles permettent de faire des images AFM avec une bonne résolution même lorsque la couche est abimée. Le dépôt est assez résistant pour permettre des mesures STM avec une pointe abimée.

Afin de pouvoir utiliser ces pointes avec le LER, il a fallu développer un système de collage de cantilever sur le haut du LER tout en connectant électriquement la pointe. Pour récolter le courant tunnel venant de la pointe, on utilise une des électrodes du LER. Le haut du LER est recouvert d'un chapeau en or que l'on connecte à une des électrodes latérale grâce à un dépôt de 40nm de Pd. Ceci n'affecte pas la fréquence de résonance du LER et permet d'avoir une bonne connexion électrique. Ensuite le levier est collé au

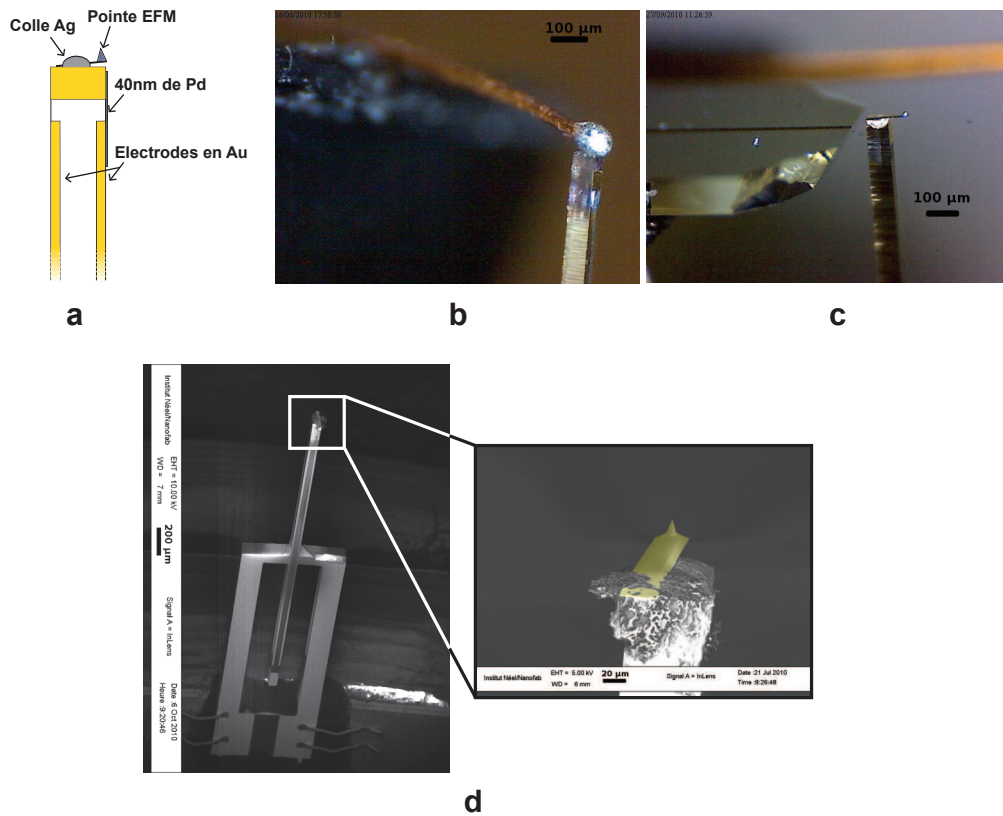


FIGURE 2.22 – Collage d'un levier EFM sur le bras d'un LER. (a) Schéma de la pointe EFM collée au bout du LER (b) Dépôt d'époxy argent à l'aide d'un fil fin. (c) Le levier est cassé depuis son support dans la colle. Une autre étape consiste à ramener de la colle sur le dessus du levier (non montrée ici). (d) Levier EFM au bout du LER.

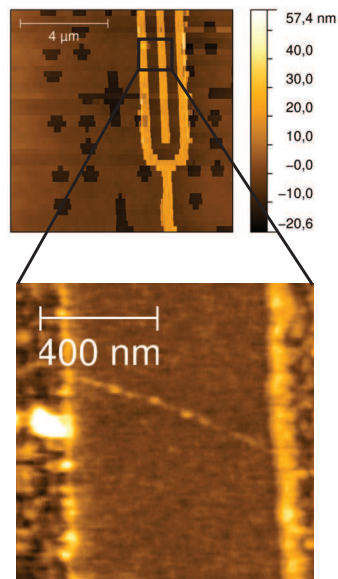


FIGURE 2.23 – Image AFM d’un nanotube de carbone connecté entre 2 électrodes après localisation. Le signal visualisé est la tension d’excitation du LER. Pointe AFM, $\Delta f=20\text{Hz}$, $T=300\text{K}$

sommet du LER avec de l’époxy argent. Les dimensions réduites du LER nécessitent de travailler avec une loupe et un micro-manipulateur. Dans un premier temps, on dépose un peu de colle Epoxy argent au bout du LER. Ensuite, on approche le levier AFM au dessus du LER et on casse le levier dans la colle. Il faut ramener de la colle sur le dessus du levier à l’aide d’un fil fin (qqs centaine de micromètre). Pour finir, il faut cuire l’ensemble à 120°C pendant 20 minutes. Le figure 2.22 montre les différentes étapes de collage du levier. Sur la photo (c), le levier dépasse du LER mais pour les autres collages réalisés, le cantilever avait des dimensions similaires à celles du LER.

Une fois le collage effectué, la fréquence de résonance du LER change seulement de quelques kHz. Le facteur de qualité n’est quasiment pas affecté par le collage d’une pointe. La résolution spatiale obtenue en AFM avec ces pointes est satisfaisante. La figure 2.23 montre qu’après localisation sur la surface, nous avons pu résoudre un nanotube de carbone connecté entre 2 électrodes.

Chapitre 3

Environnement expérimental

Cette partie est consacrée à l'environnement qui entoure le microscope à sonde locale (MSL). Après une description du dispositif cryogénique, nous expliquerons comment nous avons réalisé le câblage du cryostat. Ensuite, nous décrirons l'électronique utilisée puis l'environnement anti vibratoire. Nous expliquerons également l'installation de la bobine de champ magnétique et enfin des tests à basse température seront présentés.

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.1 | Le Sionludi | 52 |
| 3.1.1 | Fonctionnement | 52 |
| 3.1.2 | Performance | 55 |
| 3.1.3 | Améliorations | 56 |
| 3.1.4 | Thermométrie | 57 |
| 3.1.5 | Contrôle du cryostat | 57 |
| 3.2 | Câblage, Filtrage et Thermalisation | 58 |
| 3.2.1 | Câblage | 58 |
| 3.2.2 | Filtrage | 59 |
| 3.3 | Electronique de mesure et de contrôle | 64 |
| 3.3.1 | Amplificateur STM | 65 |
| 3.3.2 | Amplificateur AFM | 67 |
| 3.3.3 | Electronique de contrôle | 70 |
| 3.4 | Environnement et Vibration mécanique | 73 |
| 3.4.1 | Environnement autour du microscope en champ proche | 73 |
| 3.4.2 | Caractérisation des vibrations | 73 |
| 3.5 | Champ magnétique | 75 |
| 3.5.1 | Installation de la bobine | 75 |
| 3.5.2 | Effet de la bobine sur le cryostat | 76 |
| 3.6 | Tests du microscope en champ proche | 77 |
| 3.6.1 | Résolution spatiale du MSL | 78 |
| 3.6.2 | Résolution Energétique et Spectroscopie tunnel | 80 |
| 3.6.3 | Mesure AFM à basse température | 81 |
| 3.6.4 | Effet du champ magnétique | 83 |

3.1 Le Sionludi

3.1.1 Fonctionnement

Le cryostat développé et utilisé durant cette thèse est la deuxième version (2008) du Sionludi inventé au laboratoire [40].

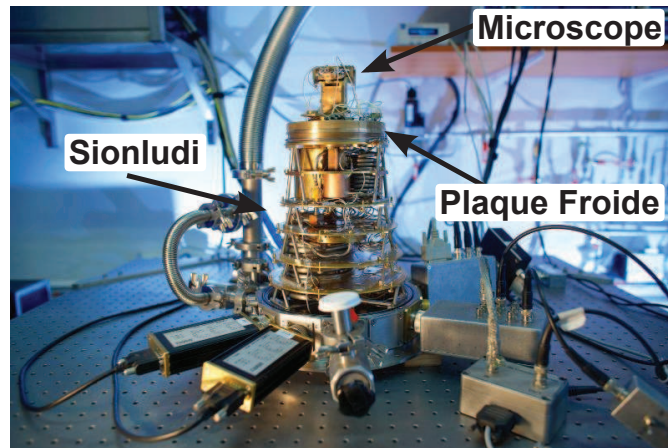


FIGURE 3.1 – Photo du dispositif expérimental.

Contrairement à un cryostat à dilution standard, celui-ci est renversé (Figure 3.1). La partie froide se situe en haut alors que la partie chaude se situe en bas. Cinq étages sont empilés les uns sur les autres avec des températures de 80K, 20K, 4K, 1K, 0.1K respectivement. Ces différents étages sont isolés thermiquement par des pieds en inox qui assurent également une bonne stabilité mécanique. Le rayonnement thermique est coupé avec des écrans successifs à la manière des poupées russes. A 300K est installée l'enceinte de vide secondaire d'isolement commun à tous les étages. Ainsi, les 5 étages sont découplés thermiquement. Notons que l'écran sur l'étage à 1K n'apporte pas d'amélioration mesurable et n'est pas utilisé. Cette configuration laisse un volume à froid de 16cm de diamètre par 16cm de haut ce qui est relativement grand comparé aux cryostats à dilution standards.

Un schéma de fonctionnement du cryostat est présenté sur la figure 3.2. Le cryostat possède un circuit d' ^4He distinct du circuit de mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$. Le premier est utilisé pour refroidir les 3 premiers étages à leur température de base (80, 20 et 4K) mais aussi pour pré-refroidir le mélange à 4K. Depuis un vase d' ^4He amené à une surpression de 100 à 300mbar, l'hélium liquide circule à un débit d'environ 18l/min en conditions normales de température et de pression (CNTP) directement dans un pot de l'étage à 4K. Ensuite il redescend sous forme gazeuse à travers un échangeur et refroidit les étages inférieurs. Le débit est régulé en aval de cet échangeur, à température et pression ambiantes.

Le refroidissement depuis 300K jusqu'à la température de base s'effectue en 2 phases

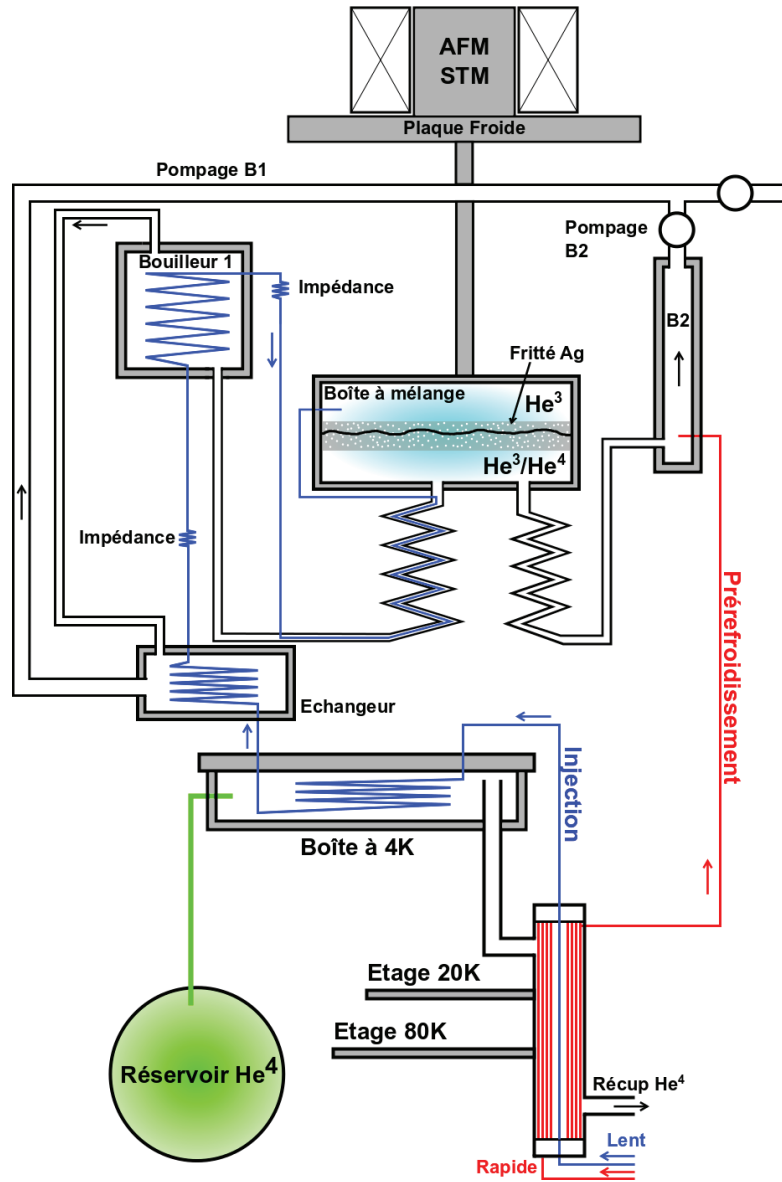


FIGURE 3.2 – Schéma de fonctionnement du Sionludi

au travers de 2 circuits différents du mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$: le circuit rapide (faible impédance) et le circuit lent (forte impédance), donnés par les tracés rouge et bleu respectivement sur la figure 3.2. Notre quantité de mélange est de 35l CNTP dont 21% d' ^3He .

Dans un premier temps, une petite quantité de mélange (environ 7l CNTP) circule au travers du circuit rapide avec un fort débit (10l/min CNTP). Il est injecté à travers un capillaire dans l'échangeur du circuit d' ^4He puis dans le pot à 4K. Il passe ensuite dans le bouilleur 2, la boîte à mélange et ressort ensuite de la dilution par le bouilleur 1. Lors de ce processus, le mélange transporte la chaleur depuis les bouilleurs et la boîte à mélange vers l'étage à 4K, permettant ainsi de refroidir l'ensemble à 4K. Sans le MSL, la masse à refroidir étant assez faible, on atteint 4K typiquement en 6h. En présence du MSL et de la bobine, il faut compter 12h. Un refroidissement typique à 4K est montré sur la figure 3.3.a.

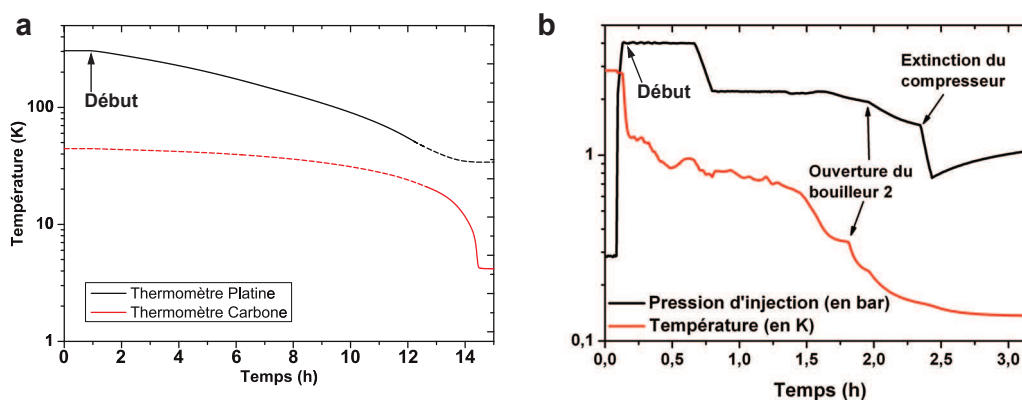


FIGURE 3.3 – Refroidissement typique de la boîte à mélange. (a) Refroidissement à 4K de la boîte à mélange. Les parties en pointillés correspondent aux intervalles de température sur lesquels la mesure n'est pas valable. (b) Refroidissement de 4K à la température de base de la boîte à mélange.

Dans un deuxième temps, il faut condenser le mélange. Dans ce cas, l'injection lente est utilisée et la circulation rapide est fermée. Au début de la condensation, le mélange est comprimé à 4 bars à l'entrée du circuit d'injection (circuit bleu sur la figure 3.2). Il passe dans le pot à 4 K pour se thermaliser puis dans un échangeur à disque autour de 3.6K dans lequel il se thermalise à nouveau. Il subit ensuite une détente Joule-Thompson au travers une première impédance et passe dans le bouilleur 1. Une deuxième impédance (qui est maintenant fortement réduite) effectue une deuxième détente à la sortie du bouilleur 1 et tout au long de l'échangeur continu. Finalement, le mélange est injecté dans la boîte à mélange où la dilution a lieu.

Dans la boîte à mélange, l' ^4He étant plus dense que l' ^3He reste dans le fond de l'en-

ceinte et l' ^3He se situe au dessus. Cependant, dans la phase riche en ^4He , la concentration en ^3He atteint une valeur constante non nulle de 6.6% à la saturation. Cette propriété du mélange $^3\text{He}/^4\text{He}$ est le point clé du fonctionnement d'un cryostat à dilution. A l'équilibre, le système est séparé en 2 phases: une phase riche en ^3He (phase concentrée) et une phase riche en ^4He (avec 6.6% d' ^3He , phase diluée). Dans la phase diluée, l' ^4He est superfluide donc n'interagit pas avec l'environnement extérieur d'un point de vue thermodynamique ainsi l'environnement dans la phase diluée peut être considéré comme le *vide*. Ainsi, lorsque l' ^3He passe de la phase concentrée à la phase diluée, il subit une détente au travers du *vide* prélevant ainsi de la chaleur à la phase concentrée.

La circulation d' ^3He est assurée par une pompe, effectuant un vide primaire sur les vapeurs du premier bouilleur à l'aide d'une pompe à palette. Lorsque tout le mélange est injecté, le pompage sur le bouilleur 2 est ouvert sinon celui-ci reste autour de 3,5K et réduit les performances du cryostat. Les 2 bouilleurs se situent sur l'étage à 1K. Une fois en régime stable, la pression d'injection descend en dessous de 1.4 bars et le compresseur peut être éteint. Une condensation typique est montrée sur le figure 3.3.b.

3.1.2 Performance

Nous savons que la pompe utilisée a un débit de $20\text{m}^3/\text{h}$, l' ^3He pouvant être considéré comme un gaz parfait, d'après la loi des gaz parfaits, on en déduit le débit molaire d' ^3He du cryostat:

$$\dot{n}_3 = \frac{P\dot{V}}{RT} \quad (3.1)$$

où T est la température ambiante, $P \approx 0.3\text{mbar}$ est la pression à l'entrée de la pompe, R est la constante des gaz parfaits et $\dot{V} \approx 20\text{m}^3/\text{h}$ est le débit de la pompe. On trouve un débit molaire de $72\mu\text{mol/s}$.

Nous avons fait 2 mesures de puissance frigorifiques du cryostat:

- avant le câblage et avec une pompe roots en série avec la pompe à palette (Figure 3.4(a)).
- après le câblage et avec seulement la pompe à palette (Figure 3.4(b)).

Le coefficient directeur de la droite $\dot{Q}(T^2)$ permet d'extraire le débit de mélange d' ^3He \dot{n}_3 au sein du cryostat [22]:

$$\dot{Q}(T) = 84\dot{n}_3T^2 - \dot{Q}_0 \quad (3.2)$$

\dot{Q}_0 représente la charge thermique sur la boîte à mélange (reliée principalement au câblage + rayonnement). Cette relation est valable seulement si le mélange entrant dans

la boîte à mélange est parfaitement thermalisé. On mesure un débit de $72\mu\text{mol.s}^{-1}$ avec la pompe roots et un débit de $22.5\mu\text{mol.s}^{-1}$ seulement avec la pompe palette et le câblage du MSL. Le facteur le plus limitant dans notre cas est l'impossibilité d'installer une pompe roots dans le laboratoire par manque de place et à cause du bruit acoustique que cela génère. On peut voir que la puissance frigorifique à 100mK avec la pompe roots est de $45\mu\text{W}$ alors qu'elle est seulement de $30\mu\text{W}$ à 200mK sans la pompe roots et en présence du câblage (Figure 3.4(b)).

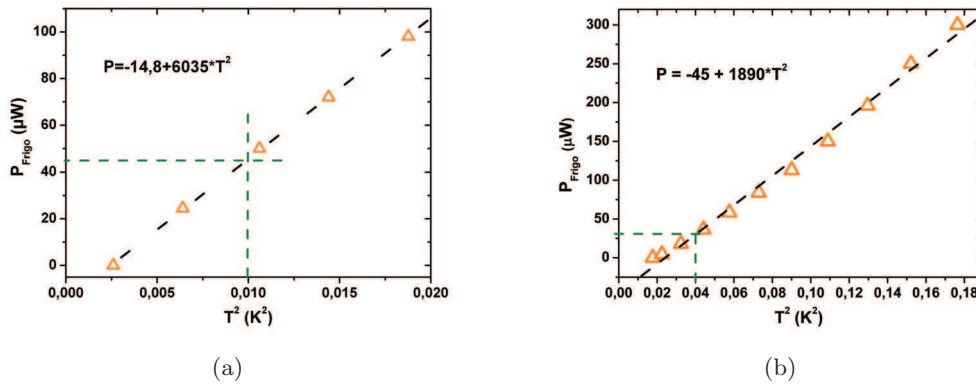


FIGURE 3.4 – Courbe de puissance frigorifique sur la plaque froide en fonction de la température. (a) Avec une pompe roots et sans le câblage. (b) Sans pompe roots et avec le câblage.

La différence de \dot{Q}_0 de $30\mu\text{W}$ entre la première et la deuxième mesure est due à la présence du câblage du MSL lors de la deuxième mesure, qui apporte une charge thermique supplémentaire.

3.1.3 Améliorations

Le fonctionnement actuel du Sionludi n'est pas optimal. La pression d'injection est trop élevée comparée aux autres Sionludi de la même génération. Elle est de 1.15 bars alors que pour les autres celles-ci se situent autour de 0.6 bar. Les bouilleurs sont aussi trop chauds, les températures respectives des bouilleurs 1 et 2 sont de 1.10K et de 1.13K.

Ce dysfonctionnement est principalement dû au fait que l'échangeur au dessus du pot à 4K n'est pas assez efficace donc le mélange sort trop chaud de l'échangeur. Il devrait être en dessous de 3.3K alors que dans notre cryostat il est à 3.6K. En effet, le point critique de ^3He est à 3.3K ainsi si l'on est au dessus du point critique la condensation se fait plus tard. Le mélange est toujours gazeux à la sortie de l'échangeur ce qui apporte de la chaleur. Pour régler ce problème, l'équipe de Wolfgang Wernsdorfer a entrepris

| Emplacement | Type de Thermomètre |
|---------------|---|
| Etage 80K | Résistance Platine |
| Etage 20K | Résistance Platine |
| Etage 4K | Résistance Platine Résistance Carbone |
| Bouilleur 1 | Résistance Carbone |
| Bouilleur 2 | Résistance Carbone |
| Plaque Froide | Résistance Platine Résistance Carbone Résistance RuOx |

TABLE 3.1 – Thermomètres utilisés et emplacements.

d’entièrement démonter le circuit de dilution de leur cryostat similaire au nôtre ce qui n’était pas possible dans notre cas par manque de temps.

3.1.4 Thermométrie

La thermométrie est une mesure délicate aux températures sub-Kelvin. Entre 300K et 1K, il est aisé de mesurer la température grâce à des thermomètres résistifs (résistances dont la valeur varie suivant une loi empirique établie à l’aide d’un thermomètre étalon). Entre 300K et 40K, nous utilisons des thermomètres en platine, à plus basse température leur résistance atteint une valeur de saturation. Entre 20K et 0.5K, nous utilisons des thermomètres en carbone. Pour mesurer des températures sub-Kelvin, on peut également utiliser des thermomètres résistifs à base de semiconducteur (Germanium) ou à base d’oxyde (oxyde de ruthénium, RuOx). Nous avons installé un thermomètre RuOx dans notre cryostat. Le tableau 3.1 résume l’ensemble des thermomètres utilisés avec leurs emplacements.

La mesure des résistances est réalisée grâce à une électronique développée au laboratoire par le service électronique. Des boîtiers de mesures MMR3 permettent de mesurer 3 résistances par connecteur Jaeger 12 fils (mesures 4 fils pour chaque thermomètre). La conversion en température et l’interface avec le PC sont gérées par un autre boîtier appelé iMacrt [41].

3.1.5 Contrôle du cryostat

La quasi totalité du fonctionnement du cryostat est automatisée. Les pompes et le compresseur sont contrôlés à distance. Le tableau de vannes, habituellement manuel, est compacté en un bloc en aluminium parcouru par un méandre de trous sur lequel 16 électrovannes sont connectées, ainsi que 6 jauges de pression. Cela permet de gérer toute

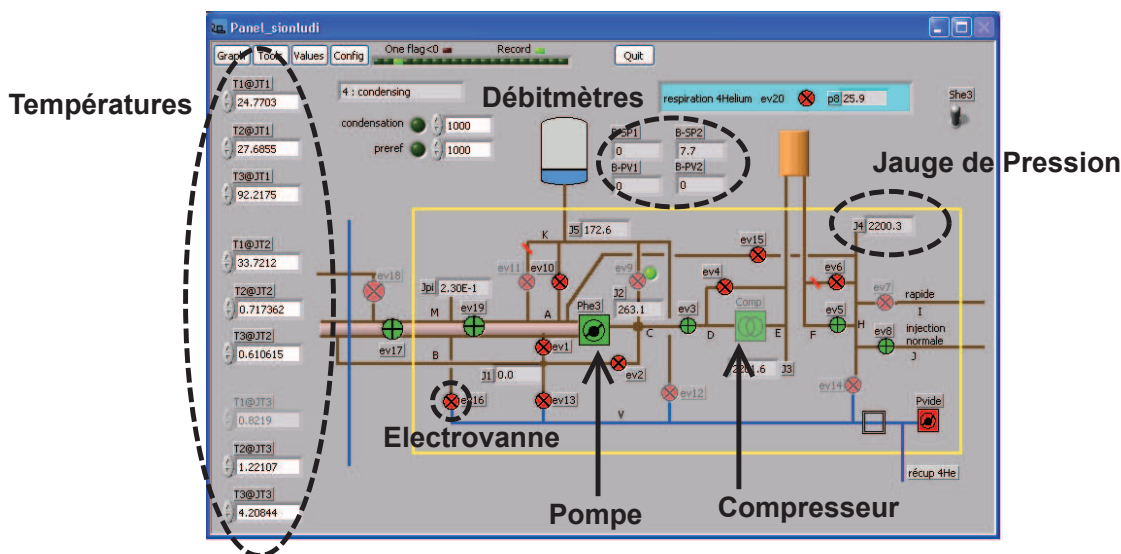


FIGURE 3.5 – Panneau virtuel de contrôle du Sionludi.

la circulation du mélange dans le cryostat. Le bloc de pompes avec les électrovannes a été développé au laboratoire et réalisé par CryoConcept. Une interface LabView a ensuite été développée par Philippe Gandit au laboratoire afin de contrôler les électrovannes, les thermomètres, les pompes et les débitmètres (Figure 3.5).

Seule la circulation d' ^4He est assurée par un tableau de vannes manuel.

3.2 Câblage, Filtrage et Thermalisation

Dans un système à très basse température, une attention particulière doit être portée à la thermalisation de toutes les pièces du système. En particulier, le câblage électrique peut apporter une charge thermique depuis les plus hautes températures directement sur les parties les plus sensibles de l'expérience.

3.2.1 Câblage

Pour réaliser le câblage, nous avons principalement utilisé des fils en constantan torsadés (alliage de cuivre et de nickel). Le choix du diamètre des fils est important, ils ne doivent pas être trop gros sinon ils risquent d'amener trop de chaleur et ni trop fins sinon ils peuvent casser facilement lors de l'installation. Leur résistivité ne doit pas être trop élevée également. Nous avons choisi des fils de 12/100mm torsadés avec une résistance de $40\Omega/\text{m}$ que nous avons ensuite enfilés par groupes de 14 dans des capillaires en CuNi. Le capillaire (1.5m) est thermalisé à chaque étage du cryostat. Le câblage a été séparé en 3 capillaires distincts sur 3 connecteurs Jaeger 12 fils:

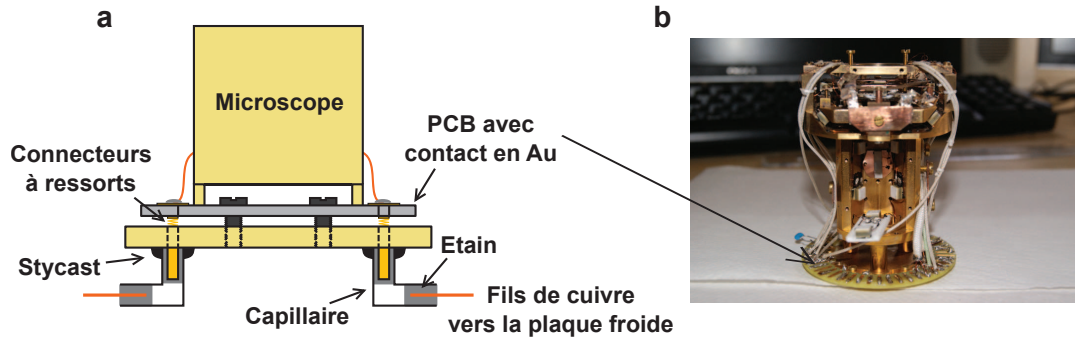


FIGURE 3.6 – (a) Schéma et implantation des connecteurs à ressort permettant de connecter le MSL sur la plaque froide.

- Capillaire des *hautes tensions*: 5 fils pour le tube piézoélectrique, 3 fils pour les actioneurs piézoélectriques et 4 de réserve.
- Capillaire *AFM*: 2 fils pour la mesure du résonateur AFM, 4 fils pour les capteurs de position et 6 de réserve.
- Capillaire des *mesures fines*: 8 fils pour le porte échantillon un fil pour la mesure d'une résistance à froid et 3 de réserve.

Pour limiter le bruit sur le courant tunnel, nous avons une ligne dédiée avec un câble coaxial bas-bruit (voir 3.2.2, le paragraphe dédié à la ligne de courant tunnel). Il faut aussi trois autres capillaires avec 12 fils chacun pour la thermométrie.

Entre 300K et 1K, les fils sont thermalisés en soudant une plaque de cuivre sur le capillaire que l'on visse sur chaque étage. A 1K, une boîte de thermalisation en cuivre permet de thermaliser les lignes. Au fond des boîtes sont collées à la Stycast des feuilles de Kapton avec des pistes de cuivre sur lesquelles sont soudés les fils.

Sur l'étage à très basse température, afin d'avoir le MSL facilement amovible, nous avons opté pour un système de connecteur à ressort sur lequel le MSL est vissé (Figure 3.6). Pour cela, le MSL est vissé sur un support sur lequel est fixé une plaque PCB avec des électrodes traversantes sur lesquelles on a soudé les fils électriques. De l'autre côté, les électrodes sont serrées sur des pinoches en or montées sur des ressorts ce qui assure un montage et démontage facile du microscope.

3.2.2 Filtrage

Dans une expérience cryogénique, une bonne thermalisation des amenées de courant n'est pas toujours suffisante. Il faut aussi empêcher le rayonnement électromagnétique, en particulier le rayonnement de corps noir, de se propager. Pour cela des écrans sont installés à chaque étage du cryostat. Les lignes électriques sont de très bons guides

d'onde, des photons pouvant être absorbés et réémis par des électrons tout au long des lignes. Le rayonnement de corps noir émet principalement à une fréquence $\nu = k_B T/h$ où T est la température de l'émetteur. Si un électron à une certaine température est mis hors équilibre par un photon à une température supérieure, il peut soit relaxer son énergie aux électrons du bain environnant (couplage e-e), soit relaxer vers les phonons (couplage e-ph) ou encore réémettre un photon. La réémission d'un photon le long d'une ligne peut exciter à nouveau un électron de la ligne qui peut réémettre un photon et ainsi de proche en proche transporter des électrons chauds jusqu'à l'échantillon. Il est donc nécessaire de filtrer les ondes électromagnétiques se propageant le long des lignes.

Les dimensions nanométriques de nos échantillons offrent un faible volume d'interaction entre les électrons et les phonons. De plus à basse température ($T < 1\text{K}$) le couplage électron-phonon devient très faible et les électrons peuvent être hors équilibre avec les phonons [42]. Ainsi, les électrons peuvent être à plus haute température que les phonons, qui sont à la température du cryostat. La température électronique sera différente de la température du cryostat si l'on ne fait pas attention au filtrage du rayonnement électromagnétique et au bon couplage thermique de l'échantillon et de la pointe avec la plaque froide.

Les filtres utilisés sont des filtres passe-bas dissipatifs. A température ambiante, le rayonnement de corps noir est piqué à $\nu=6.2\text{THz}$ alors que $\nu=2\text{GHz}$ à 100mK . Il faut donc des filtres avec une fréquence de coupure inférieure à 2GHz et éviter des transmissions résonantes à plus hautes fréquences comme cela peut être le cas à cause de modes électromagnétiques de cavité.

Il n'existe actuellement aucune solution commerciale simple qui permet d'avoir les caractéristiques précédemment citées. Une méthode répandue est d'utiliser une ligne coaxiale dissipative avec un filtre RC distribué (Thermocoax [43, 44]). De plus il faut que ces filtres soient placés sur l'étage le plus froid afin que leur spectre de corps noir ne contamine pas le signal. Cependant pour avoir une fréquence de coupure suffisamment basse (de l'ordre du GHz), il faut installer une grande longueur de câble coaxial pour chaque ligne ($\approx 2\text{m}$) sur la plaque froide, ce qui n'est pas facile dans beaucoup de cryostats à dilution. Une autre solution consiste à utiliser des filtres à poudre [45]. C'est une poudre métallique à travers laquelle passe le fil. Grâce à l'effet de peau sur les particules métalliques, les radio-fréquences sont filtrées. Ces filtres ne sont pas faciles à faire et prennent aussi beaucoup de place.

Plus récemment, des filtres intégrés ont été développés par Courtois *et al.* [46] et Le Sueur *et al.* [47]. Ils consistent en un méandre métallique on-chip pris entre 2 diélectriques et un plan de masse réalisés avec les techniques de salle blanche (Figure 3.7.a). Ils

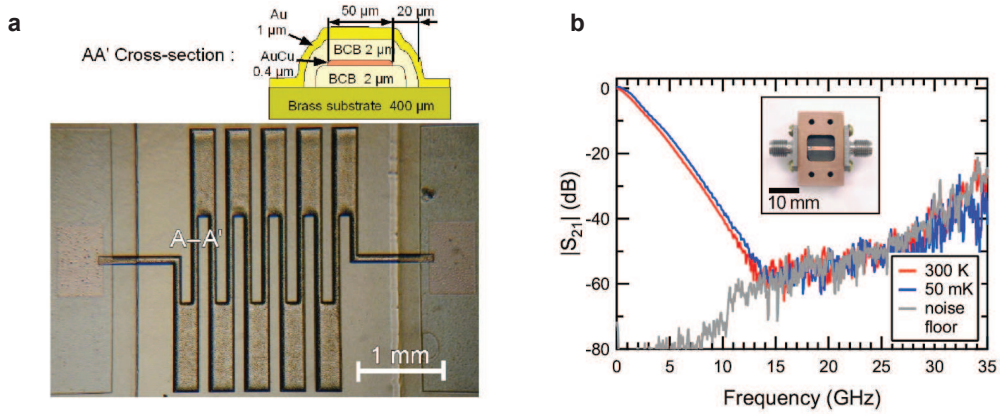


FIGURE 3.7 – (a) Photo de filtres intégrés et vue en coupe avec les épaisseurs respectives. Source [47] (b) Transmission d'un filtre à Eccosorb pour un fil de cuivre de 9.5mm à $T=300\text{K}$ et $T=50\text{mK}$ mesurée par Slichter *et al.*. La fréquence de coupure du filtre vaut 1.3GHz. L'insert est une photo du dispositif utilisé. Source [48]

fonctionnent comme un filtre RC distribué. Ils ont l'avantage d'être petits et d'avoir une bonne atténuation à partir de la centaine de MHz. Cependant, des modes résonants peuvent apparaître dans la cavité à plus haute fréquence (qqs GHz) [46]. Le design en méandre qui alterne entre lignes fines et larges permet d'éviter ces résonances grâce à une inadéquation d'impédance entre les parties fines et larges.

Au début de ces travaux, j'ai essayé de développer de tels filtres mais nous avons eu beaucoup de problèmes de fabrication et nous avons opté pour une solution plus facile et aussi efficace [49].

Résine Eccosorb

Récemment, Slichter *et al.* ont utilisé une résine chargée magnétiquement appelée Eccosorb dans laquelle ils ont fait passer leurs fils [48]. Cette résine agit comme le diélectrique des câbles coaxiaux avec une constante diélectrique très grande et des pertes grandes. L'avantage de cette résine est que ses propriétés électromagnétiques ne changent pas avec la température. Slichter *et al.* ont mesuré l'atténuation à 300K ainsi qu'à 50mK et n'ont vu aucune différence entre les deux (Figure 3.7.b). Ils ont aussi montré qu'avec un tel filtre, la température des électrons est proche de celle du cryostat, ce qui démontre que le filtre est efficace.

Cette résine est fournie par Emerson & Cummings, nous avons utilisé la résine Eccosorb CRS-117. Il a été montré que cette résine se thermalise très bien jusqu'à 2K [50]. Nous avons utilisé cette solution depuis 300K jusqu'à 100mK. Pour cela, nous avons rempli les capillaires dans lesquels passent nos fils de cette poudre à l'exception du capillaire

des *hautes tensions*.

Pour vérifier l'efficacité de cette solution, nous avons mesuré l'atténuation d'un fil de 50cm dans un capillaire de la même longueur rempli d'Eccosorb (Figure 3.8). On voit que l'atténuation est meilleure que la boîte de Slichter *et al.* ce qui est cohérent avec le fait que l'on a un fil 5 fois plus long que le leur. Nous n'observons aucune résonance de la cavité jusqu'à 20GHz et une fréquence de coupure autour de 200MHz ce qui satisfait les exigences précédentes en terme de fréquence de coupure. Les caractéristiques mesurées sont suffisantes pour correctement filtrer les signaux de mesure et de contrôle. Les fils vont de 300K à 1K dans des capillaires remplis d'Eccosorb ce qui représente une longueur d'environ 1 mètre. Il se thermalise puis entre 1K et la plaque froide, les fils sont dans des capillaires de 50cm environ rempli d'Eccosorb à nouveau. Les propriétés d'atténuation de la résine ne sont, a priori, pas affectées par des variations de température entre 300K et 0.1K.

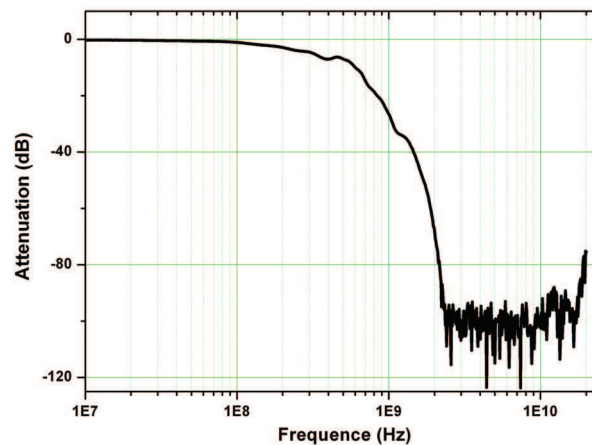


FIGURE 3.8 – Transmission d'un capillaire de 50cm rempli d'Eccosorb avec un fil de cuivre de la même longueur. La fréquence de coupure se situe autour de 200MHz. La remontée à 20GHz est due à un couplage direct à l'extérieur du filtre.

Filtres à froid

Une fois que les fils arrivent sur la plaque à froid, ils sont ensuite thermalisés et traversent un deuxième étage de filtre. Pour cela, nous avons une boîte ressemblant à un *camembert* divisé en 4 compartiments. Il y a un compartiment pour chaque capillaire de fils et un compartiment pour la thermométrie. Dans chaque compartiment les fils passent indépendamment dans un filtre en II et se thermalisent sur une piste de Kapton

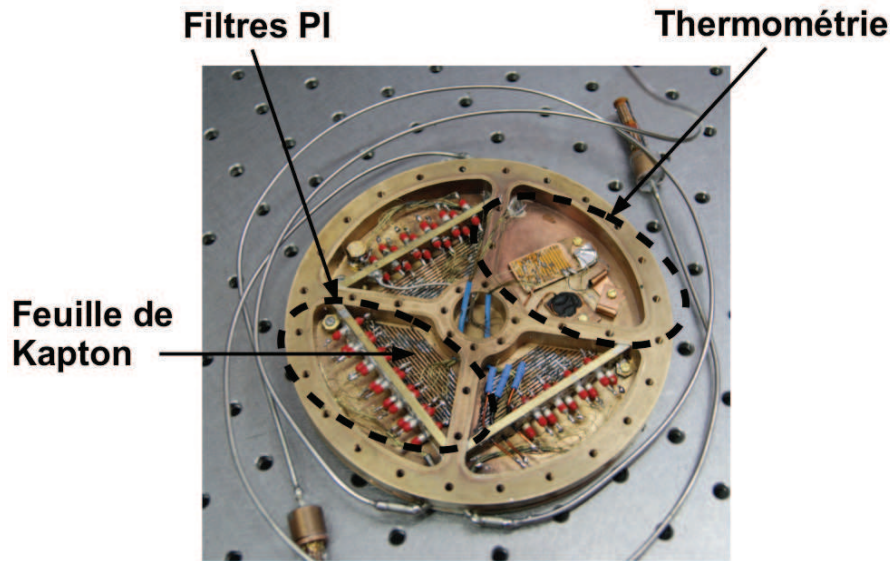


FIGURE 3.9 – Boîte de filtres à 100mK.

pour ressortir ensuite sur l'étage du MSL (Figure 3.9).

Nous avons réalisé plus tard que les filtres pi utilisés ont une capacité qui diminue de 6.5nF à 300K à 1.5nF à froid ce qui réduit les performances du filtre. Par manque de temps et à cause de la complexité du montage, nous n'avons pas fait de modification.

Dans une première version, nous avons également rempli les compartiments d'Eccosorb (Figure 3.10). Nous avons réalisé ensuite que la résine Eccosorb était magnétique et sous champ magnétique, les fils ont tous cassé un à un à cause du déplacement de la résine dans le *camembert* et dans les boîtes de thermalisation à 1K. Le câblage a dû être refait en évitant cette fois-ci de remplir des volumes trop importants d'Eccosorb.

Ligne de courant tunnel

La ligne de courant tunnel nécessite un traitement particulier étant donné que le courant est très faible (quelques centaines de pA). Pour cela, nous avons choisi comme solution un câble coaxial bas bruit. Le cœur du câble est en inox, c'est un mauvais conducteur de chaleur ce qui a pour avantage de déconnecter thermiquement les étages entre eux. La gaine est en PTFE (communément appelé Teflon) recouverte de carbone, en contact avec la tresse métallique extérieure. Ce type de gaine permet de s'affranchir du bruit tribologique le long du câble dû aux mouvements de la gaine.

Nous avons utilisé des connecteurs SMA pour cette ligne pour obtenir un meilleur blindage et une meilleure connexion électrique. Ces connecteurs ne pouvaient pas être utilisés pour l'ensemble des lignes car ils sont trop volumineux. La câble va directement

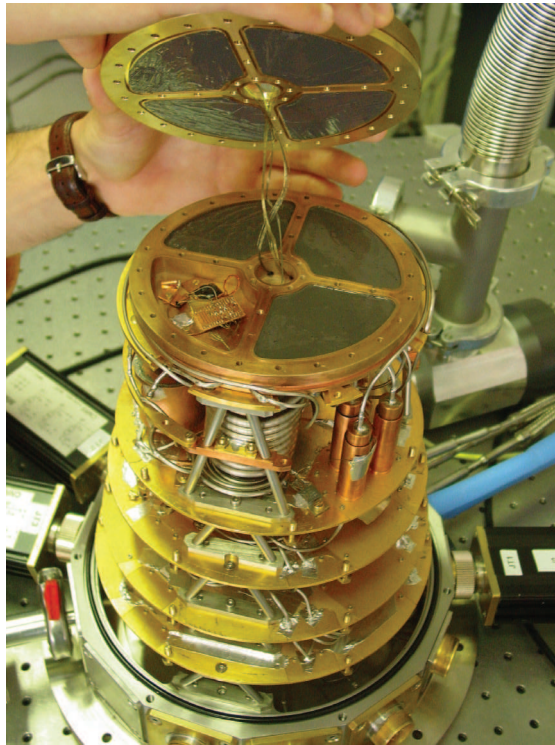


FIGURE 3.10 – *Camembert* rempli d'Eccosorb.

de l'étage à 300K jusqu'à 1K avec des thermalisations sur les étages successifs. A 1K, nous avons installé une boîte de filtre en cuivre. Sur la boîte, il y a 2 connecteurs SMA qui correspondent à l'entrée et la sortie reliés par une pelote d'environ 15 cm de fil de cuivre le tout étant rempli d'Eccosorb (Figure 3.11). Le câble va ensuite de 1K sur l'étage froid avec une thermalisation intermédiaire qui empêche aussi au câble de trop vibrer.

Dans le *camembert* décrit précédemment, la ligne de courant tunnel est encore isolée des autres fils grâce à un capillaire et sort sur l'étage du MSL.

3.3 Electronique de mesure et de contrôle

L'électronique de contrôle du MSL comprend les convertisseurs courant-tension pour l'AFM et le STM ainsi que l'électronique Nanonis qui permet de gérer l'ensemble des signaux du MSL et de contrôler les actuateurs piézoélectriques grâce à l'amplificateur haute tension.

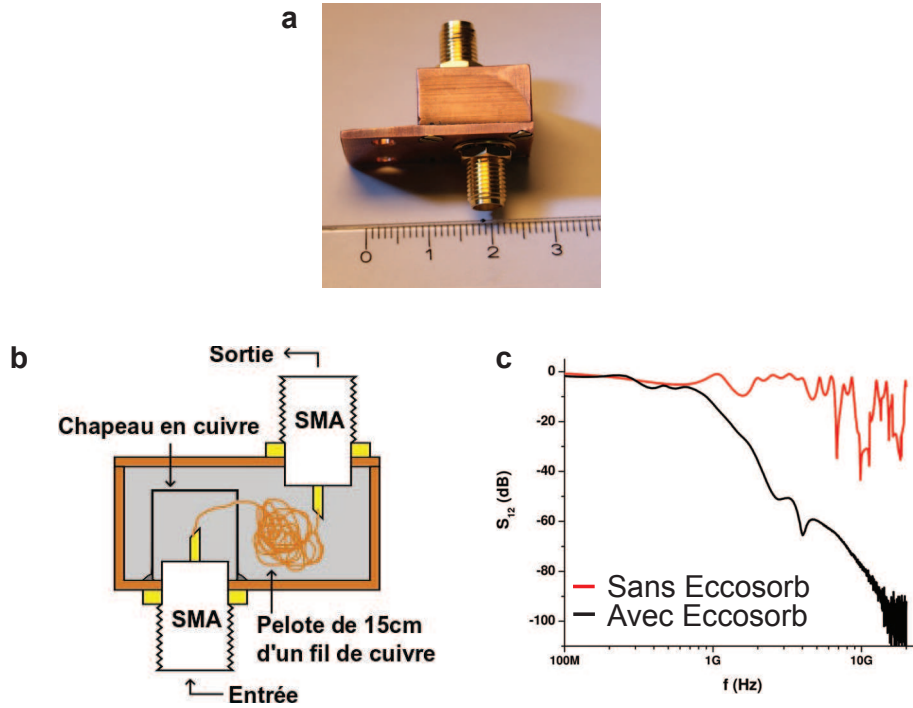


FIGURE 3.11 – Filtre à 1K pour la ligne de courant tunnel. (a) Photo du filtre. (b) Schéma de l’intérieur de la boîte. L’intérieur est rempli d’Eccosorb. (c) Atténuation du filtre à 300K.

3.3.1 Amplificateur STM

L’amplificateur de courant tunnel doit permettre de mesurer des courants avec une précision inférieure au pA et avoir une bande passante au dessus du kHz. La mesure est faite par un convertisseur courant-tension composé d’un amplificateur très bas bruit et d’une résistance de contre-réaction (Figure 3.12). Le gain de l’amplificateur est fixé par la résistance de contre-réaction. Dans une configuration standard, la tension est appliquée sur l’échantillon et le courant est mesuré par la pointe.

Un des facteurs de bruit limitant notre résolution énergétique est le bruit Johnson-Nyquist [51, 52] de la résistance de contre-réaction. La densité spectrale de bruit en courant d’une résistance R à une température T vaut:

$$S_I = \sqrt{\frac{4k_B T \Delta f}{R}} \quad (3.3)$$

Ainsi, pour diminuer le bruit de la résistance, il faut prendre une résistance suffisamment grande ($\approx 10 - 100M\Omega$) et si possible, déporter cette résistance à très basse température. En effet pour une résistance $R = 100M\Omega$ et $T=300K$, on a un bruit qui

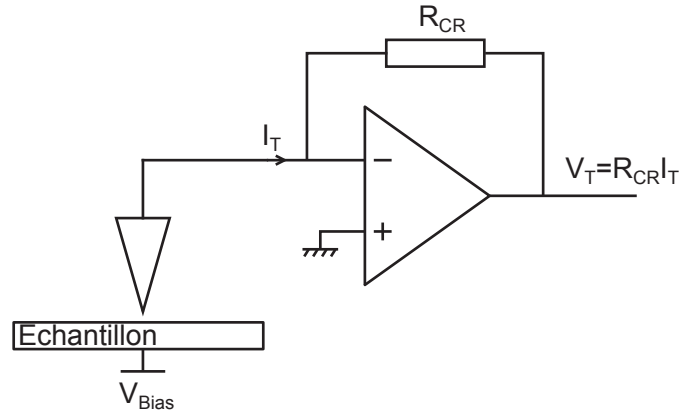


FIGURE 3.12 – Amplificateur STM.

vaut $12.9\text{fA}/\sqrt{\text{Hz}}$ alors qu'à 100mK le bruit vaut $0.23\text{fA}/\sqrt{\text{Hz}}$. Il est donc très intéressant de pouvoir installer la résistance de contre-réaction à 100mK . Cependant, il est difficile de trouver des résistances qui restent constantes jusqu'à 100mK , souvent la résistance diverge. Commercialement [53], nous avons trouvé seulement des résistances de $10\text{M}\Omega$. Elles consistent en une ligne lithographiée en NiCr. Les alliages ont l'avantage d'avoir une résistance qui change très peu à froid ($R=10\text{M}\Omega\pm 1\%$). Cette résistance plus faible n'induit pas une augmentation de bruit trop importante (pour $R=10\text{M}\Omega$, on a un bruit de $0.74\text{fA}/\sqrt{\text{Hz}}$). Pour cela une ligne supplémentaire doit être utilisée dans le cryostat afin de pouvoir déporter cette résistance, en plus de la ligne de courant tunnel.

On a vu dans le chapitre 1 que lorsque que l'on fait une mesure de spectroscopie tunnel, la conductance différentielle dI/dV est la convolution de la densité d'états de l'échantillon avec la dérivée de la fonction de distribution de Fermi donc arrondie par la température. Cela est vrai si on fait l'hypothèse d'avoir une tension de polarisation idéale (parfaitement fixe). En réalité, la tension fluctue et ses fluctuations sont caractérisées par une distribution $P(V)$ (voir [54] pour une description plus approfondie). Ainsi, l'intégrale de la DOS n'est pas seulement pondérée par $|\partial f/\partial E|$ mais aussi par $P(V)$.

La mesure est ainsi élargie par une température effective:

$$T_{eff} = \sqrt{T^2 + 3(eV_n/k\pi)^2} \quad (3.4)$$

où V_n représente la largeur de la distribution des tensions et T est la température thermodynamique des électrons qui peut être supérieure à celle des phonons. Pour réduire cette température effective (et ainsi améliorer la résolution de nos mesures), il faut travailler à très basse température, prendre un soin particulier à filtrer le rayonnement électromagnétique venant des étages plus chauds et porter une attention particulière au

bruit en tension apporté à la jonction tunnel. Lorsque l'on applique la tension, on peut aisément diminuer le bruit des générateurs de tension grâce à des diviseurs de tension. Cependant, il est plus difficile de réduire le bruit en entrée de l'amplificateur de courant qui apporte un bruit en tension sur la pointe.

Dans une configuration standard, il est difficile de contrôler précisément la tension. Normalement, il faut avoir une référence de tension (la masse) qui soit la même pour le convertisseur courant-tension et la tension appliquée, ce qui n'est pas le cas en pratique. Pour résoudre ce problème, Le Sueur *et al.* [54] ont développé un amplificateur STM particulier qui permet de compenser les fluctuations de tension entre la référence de l'amplificateur de courant et l'échantillon. Pour cela, elles sont mesurées grâce à une ligne séparée; elles sont alors additionnées en temps réel avec une bande passante $\Delta f=20\text{kHz}$ à la tension de polarisation appliquée à la pointe. Ceci permet de garder la différence des potentiels de pointe et d'échantillon constante, alors que les deux fluctuent dans l'absolu. En pratique, l'échantillon est mis à la masse froide dont le potentiel est mesuré par l'électronique, la tension de polarisation est appliquée sur la pointe qui récolte le courant également.

Les 2 configurations ont été testées et nous n'avons pas trouvé de différences significatives entre les deux. Cela vient probablement du fait que lors de ces tests, nous avons encore des problèmes de thermalisation de la pointe. La résolution obtenue est de 230mK pour une température de base du cryostat de 70mK (Figure 3.13.a).

Le bruit moyen sur le courant vaut $40\text{fA}/\sqrt{\text{Hz}}$, ce qui est supérieur au bruit Johnson-Nyquist d'une résistance de $100\text{M}\Omega$. Cette mesure a été faite dans une configuration standard avec une résistance de contre réaction de $100\text{M}\Omega$ à température ambiante. Beaucoup de changements ont été effectués sur le MSL et le cryostat depuis cette mesure cependant la température effective n'a pas été remesurée.

Voulant mesurer nos échantillons en transport en même temps que l'on fait du STM, il est préférable d'utiliser la configuration de Le Sueur *et al.* ce qui évite l'utilisation d'une source de courant flottante (l'échantillon étant mis à la masse). On peut aussi installer la résistance de contre réaction à froid dans cette configuration. La dernière version de l'amplificateur STM utilisé combine à la fois la déportation de la résistance de contre réaction à froid et la masse 'froide'. Néanmoins, aucun test approfondi n'a pu être effectué par manque de temps.

3.3.2 Amplificateur AFM

Le courant généré par le diapason ou le LER est de l'ordre de plusieurs dizaines de nA ainsi une forte amplification n'est pas nécessaire cependant, la bande passante doit

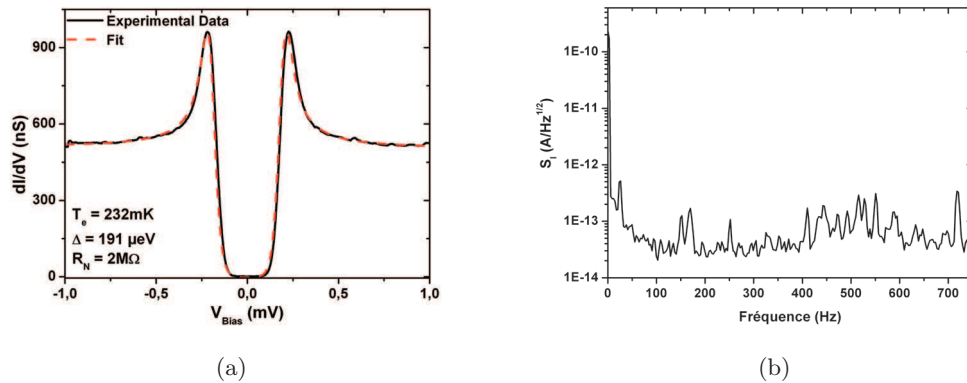


FIGURE 3.13 – (a) Spectroscopie tunnel sur de l’Al. L’ajustement par la théorie BCS donne $T_{eff}=230\text{mK}$ et $\Delta=190\mu\text{eV}$. (b) Bruit sur le courant tunnel à $T=70\text{mK}$. $R=100\text{M}\Omega$ installée à 300K .

être adaptée à des mesures haute fréquence. Le diapason résonne autour de 32kHz et le LER résonne autour de 1MHz . L’électronique utilisée doit donc avoir une bande passante suffisante.

Pour exciter le résonateur, il y a 2 possibilités:

- **Excitation mécanique:** Des expériences au laboratoire ont utilisé précédemment un deuxième tube piézoélectrique que l’on excite électriquement à la fréquence de résonance du résonateur AFM (un diapason). Le signal du résonateur est ensuite mesuré avec un convertisseur courant-tension classique. Cela nécessite un excellent couplage mécanique entre le résonateur et le tube ce qui n’est pas facile. Le résonateur est généralement collé sur son support. A basse température, les colles peuvent se modifier et affecter le couplage mécanique entre le tube et le résonateur, ce qui peut affecter fortement la résonance voire même la faire disparaître. L’utilisation d’un deuxième tube rallonge le chemin mécanique ce qui peut générer du bruit mécanique en STM.
- **Excitation électrique:** L’excitation électrique consiste à appliquer une tension AC sur le résonateur à sa fréquence de résonance et l’effet piézoélectrique indirect permet au résonateur d’osciller. Nous avons choisi cette solution, qui évite l’utilisation d’un deuxième tube. Cependant, les effets capacitifs sont très importants, il a fallu donc mettre au point une électronique plus complexe pour pouvoir exciter et mesurer le signal, notamment un système de compensation des capacités parasites.

On peut modéliser le résonateur par le schéma électrique RLC présenté figure 3.14. R est reliée à la dissipation du LER, $1/C$ correspond à une raideur effective et L à une

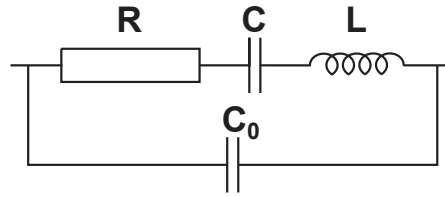


FIGURE 3.14 – Modélisation électrique d'un LER.

masse effective. C_0 est la capacité réelle entre les électrodes du LER ainsi qu'entre les lignes qui connectent le LER. Dans notre cas, C_0 est essentiellement la capacité à la masse de la ligne de mesure AFM. En effet, l'électrode opposée du LER est connectée électriquement à la pointe que nous mettons à la masse en mode AFM.

Pour mesurer la résonance, on applique un signal AC à une fréquence $f_0 \approx 1\text{MHz}$ et on détecte la réponse du LER à cette fréquence grâce à un amplificateur courant-tension et une détection lock-in. En répétant cette mesure sur une fenêtre fréquentielle autour de la résonance estimée, on pourra mesurer la fréquence de résonance précise du résonateur. On travaille à des fréquences élevées ce qui implique un courant important dans la capacité C_0 , ce qui perturbe fortement la mesure de capacité. Pour cela, Grober *et al.* ont mis au point un montage qui permet de compenser le courant qui circule dans C_0 [55]. Grâce à un transformateur, on applique une tension opposée sur le LER et sur une capacité de compensation, ce qui permet de compenser le courant qui circule dans la capacité C_0 . Ce montage fonctionne déjà très bien avec le diapason.

Cependant, avec le LER, nous n'avons pas trouvé de capacité ajustable suffisamment précise pour pouvoir faire une mesure de résonance avec une bonne précision. Sur le même principe, nous avons utilisé un circuit différent se passant de transformateur et utilisant seulement des résistances variables. On utilise une ligne supplémentaire du cryostat qui sert de ligne témoin et reste flottante sur l'étage froid à l'intérieur du *camembert*. Pour compenser le courant dans C_0 , il faut minimiser la différence entre la ligne témoin et le signal du LER (Figure 3.15). Pour cela, il faut ajuster la phase et l'amplitude de la ligne témoin afin de compenser le courant et obtenir une différence entre les 2 signaux proches de 0 (Schéma électrique détaillé en annexe A). Cette ligne témoin sert de capacité d'offset à la ligne du LER car les 2 lignes sont identiques (elles sont dans le même capillaire et sont sujettes au même environnement électromagnétique), la variation de C_0 en fonction de la température est donc identique. Il reste seulement la capacité depuis le *camembert* jusqu'au bout du LER à compenser.

La figure 3.16 est une mesure de résonance avec la capacité non compensée et compensée. Ainsi, pour mesurer une résonance, il faut suivre la procédure suivante:

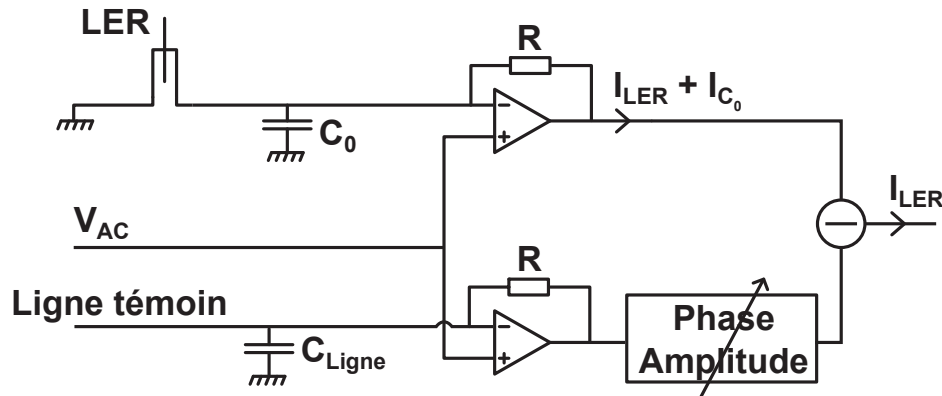


FIGURE 3.15 – Schéma électrique de l'amplificateur AFM utilisé durant ces travaux.

- Mesurer une courbe de résonance autour de la fréquence attendue ($\approx 1\text{MHz}$) sur une fenêtre suffisamment large ($\pm 10\text{kHz}$) pour ne pas manquer la résonance
- Centrer la fenêtre de balayage sur la résonance réelle trouvée avec la mesure précédente et se mettre hors résonance de quelques kHz (1-2 kHz)
- Se focaliser sur l'amplitude d'oscillation du résonateur et ajuster le gain et la phase du signal de la ligne témoin afin de minimiser le signal d'amplitude hors résonance
- Mesurer à nouveau une résonance sur une fenêtre plus étroite que précédemment ($> \pm 1\text{kHz}$)
- Répéter les trois dernières étapes jusqu'à obtenir une courbe de résonance convenable: courbe symétrique avec un offset minimal.

La figure 3.17 illustre le bruit de l'amplificateur fabriqué au laboratoire par Daniel Lepoittevin. Pour cette mesure, nous avons un LER qui résonait à 1.9995MHz pour un facteur de qualité de 7200 à 300K et à pression ambiante. Pour réaliser la mesure, nous avons connecté un LER à l'amplificateur et nous avons mesuré la sortie de l'amplificateur sans excitation sur le LER grâce à un analyseur de spectre. Cette mesure détecte le mouvement brownien du LER.

3.3.3 Electronique de contrôle

Pour contrôler l'ensemble de l'expérience, nous avons utilisé une électronique Nanonis fournie par Specs. Elle permet de gérer l'ensemble des entrées/sorties du MSL. Cette électronique est équipée d'un PC avec un OS en temps réel avec 2 cartes NI-FPGA permettant de gérer l'acquisition, le traitement et la transmission des données. Le PC communique avec l'ordinateur de contrôle par ethernet. Il inclut un lock-in basique,

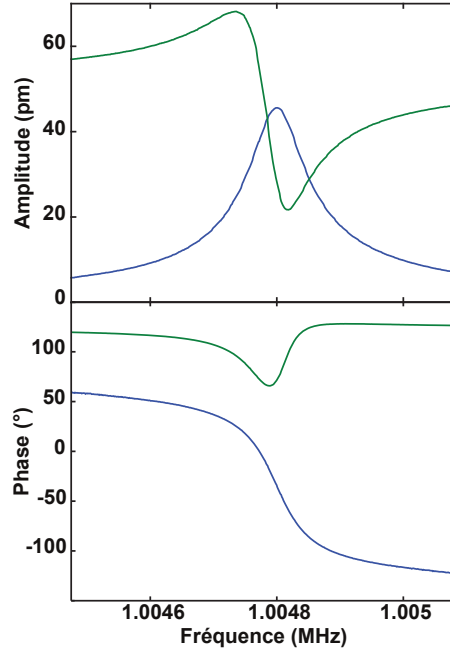


FIGURE 3.16 – Mesure d’une résonance d’un LER avec compensation (courbe bleue) et sans compensation (courbe verte).

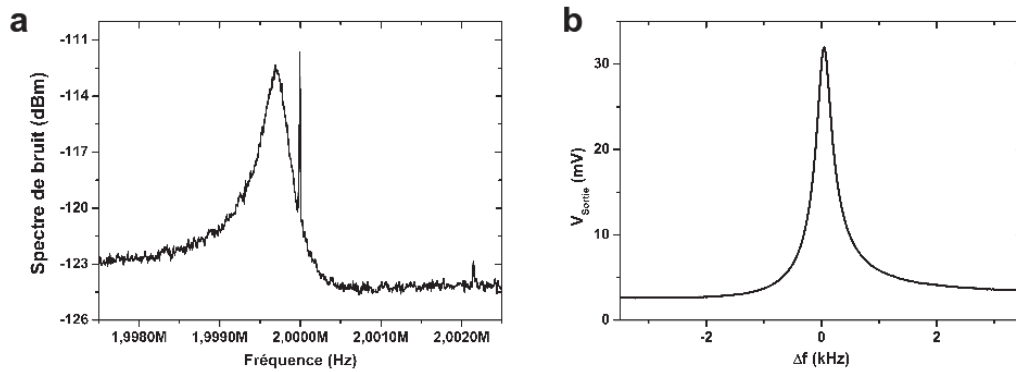


FIGURE 3.17 – Bruit brownien d’un LER mesuré à l’analyseur de spectre, $T=300\text{K}$. (a) Bruit brownien (résonance sans excitation électrique). (b) Mesure de la résonance avec $f_{res}=1.9995\text{MHz}$ et $Q=7200$ et une tension d’excitation de 5mV .

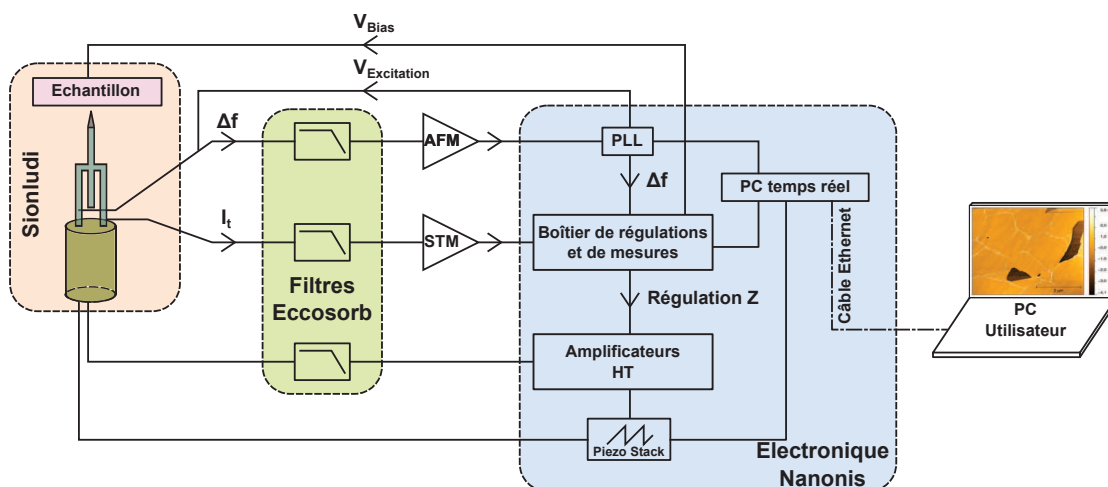


FIGURE 3.18 – Schéma d'ensemble de la chaîne de mesure.

un analyseur de spectre basse fréquence et gère la boucle de rétroaction qui permet de conserver la distance pointe-échantillon constante pour n'importe quel signal de consigne.

Une première carte FPGA permet de contrôler 8 entrées et 8 sorties analogiques. Les entrées/sorties ont une pleine échelle de $\pm 10V$, sont filtrées à 5kHz et sont échantillonnées sur 16 bits avec un suréchantillonnage sur 22 bits. Trois des sorties sont dédiées au balayage du tube, une sortie est réservée pour la tension de polarisation et une entrée est dédiée à la mesure du courant tunnel. Les autres peuvent être utilisées à souhait.

La deuxième carte FPGA est dédiée à la PLL. L'entrée et la sortie sont échantillonnées à 40MHz avec une bande passante de 5MHz. La partie lock-in et régulation en phase et en amplitude pour le LER sont intégrés sur cette carte.

Nous avons également utilisé l'amplificateur haute-tension fourni par Nanonis ainsi que les blocs de contrôles du tube et des actionneurs inertiels. Pour le tube, le bloc est capable de générer des tensions de $\pm 400V$ avec un bruit RMS $V_{RMS} = 80\mu V$ et une bande passante $\Delta f = 2kHz$. Avec le tube que l'on a choisi, cela donne une précision latérale de l'ordre de 3pm au gain maximum. Il possède 3 sorties pour X, Y et Z ainsi qu'une sortie auxiliaire. Pour le bloc des actionneurs, il peut délivrer $\pm 400V$ avec des pics de courant pouvant aller jusqu'à 20A et peut fonctionner avec une capacité de charge jusque $3\mu F$.

Le schéma 3.18 présente le montage général de l'expérience.

3.4 Environnement et Vibration mécanique

3.4.1 Environnement autour du microscope en champ proche

L'environnement autour de l'expérience peut être une source de bruit mécanique très importante en microscopie en champ proche. Pour cela il est primordial de découpler au maximum l'expérience de l'environnement extérieur.

Idéalement, le MSL se trouve dans le sous-sol du bâtiment avec une dalle désolidarisée du reste du bâtiment. L'ensemble du groupe de pompage doit être en dehors de la pièce où se trouve l'expérience, avec les tuyaux de pompage qui passent dans des blocs de béton qui permettent de filtrer les vibrations le long des tuyaux. De plus, le cryostat est généralement posé sur une table antivibratoire et le MSL est aussi sur une table suspendue, ce qui amortit les oscillations du MSL avec une fréquence de coupure de l'ordre du Hz. En prenant en compte toutes ces contraintes, certains groupes ont montré une résolution en Z inférieure à $100\text{fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ [56, 57, 58].

Notre salle expérimentale ne satisfait aucune des exigences précédentes. Le système est installé au 2ème étage du bâtiment. Par manque de place, les pompes ont été installées dans la même pièce que le cryostat et le MSL. Plusieurs précautions ont quand même pu être prises (Figure 3.19):

- L'ensemble du bloc de pompage repose sur un bloc de béton posé sur des ressorts pneumatiques.
- Le tuyau d'aspiration de la dilution passe dans un bloc de béton afin d'éviter la propagation des vibrations de la pompe le long du tuyau.
- Tous les tuyaux raccordés au cryostat passent dans un bac rempli de 75kg de sable.
- De la mousse pour amortir les ondes acoustiques est enroulée autour des tuyaux et du vase d' ^4He .
- Le cryostat est fixé sur une table optique antivibratoire, le vase d' ^4He en dessous du cryostat est également accroché à la table et ne touche pas le sol.
- Le MSL se trouve également sur un support suspendu par des ressorts sur la plaque à 100mK.

En annexe B, plusieurs photos montrent l'environnement expérimental dans lequel le MSL est installé.

3.4.2 Caractérisation des vibrations

Nous avons pu caractériser les vibrations apportées par l'environnement grâce à un piézostack installé sur la plaque froide du cryostat. Les vibrations perpendiculaires à

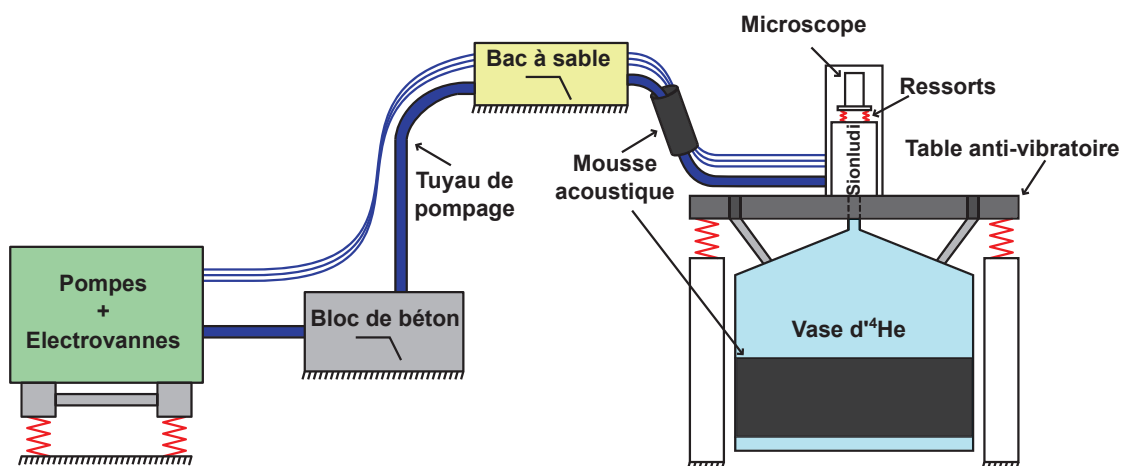


FIGURE 3.19 – Schéma du dispositif expérimental avec les précautions antivibratoires.

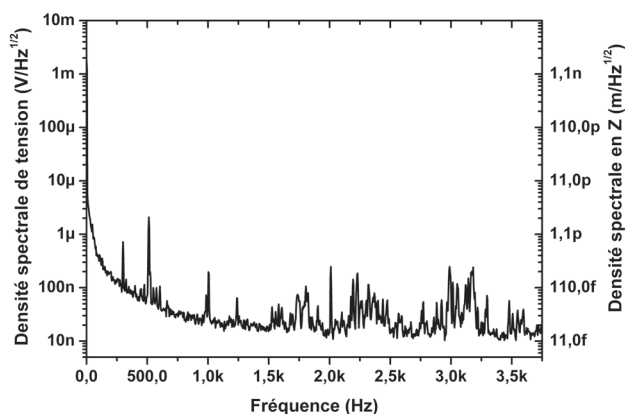


FIGURE 3.20 – Spectre de bruit de la tension sur le piézostack et vibrations mécaniques du cryostat associées (axe de droite). La mesure a été réalisée durant la journée avec les pompes et le circuit de dilution en marche à $T=130\text{mK}$.

la plaque froide sont directement transmises au piézoélectrique qui les convertit en une tension. Pour cela nous avons utilisé un piézostack de chez Piezomechanik PSt150/7/7 collé verticalement, sur lequel nous avons collé un bloc de cuivre d'une masse d'environ 6g. Lorsqu'une vibration se propage en haut du cryostat, le bloc de cuivre subit une force inertielle proportionnelle à sa masse que l'actionneur piézoélectrique convertit en tension. Cette tension est amplifiée par un amplificateur bas-bruit à gain fixe SA400F3 fourni par NF-Electronics. On mesure la densité spectrale de bruit de la tension de sortie. La mesure est présentée sur la figure 3.20.

D'après les données constructeurs, l'actionneur utilisé a une pleine échelle moyenne de $11\mu\text{m}$ lorsqu'on lui applique 10V, on peut donc convertir le spectre de bruit en tension

par un spectre de bruit en hauteur.

La mesure a été réalisée à basse température avec les pompes et le circuit de dilution en marche durant la journée. Cette mesure n'a pas pu être réalisée sur l'étage du MSL par manque de place mais elle a été faite sur la plaque froide. On peut cependant constater que malgré des conditions de travail très inférieures aux conditions idéales, le bruit longitudinal n'est pas très loin des $100\text{fm}/\sqrt{\text{Hz}}$ cité précédemment. Il faut cependant être prudent face à ce résultat, la calibration du piézoélectrique n'est peut être pas exacte. Le pic à 500Hz et ses harmoniques à 1kHz et 2kHz correspondent à la pompe

Début 2013, l'ensemble de l'expérience sera déplacé dans un nouveau bâtiment qui satisfera l'ensemble des conditions précédentes; on peut donc espérer réduire fortement ce bruit mécanique.

3.5 Champ magnétique

Nous avons installé une bobine supraconductrice dans le cryostat qui permet d'appliquer un champ perpendiculaire à l'échantillon. La bobine a été fabriquée avant mon arrivée au laboratoire. Elle a été faite avec du fil de NbTi (supraconducteur en dessous de 9K) dans une matrice de cuivre, d'un diamètre de 0.3mm. Le nombre total de spires de la bobine est de 15495 ce qui permet d'avoir un champ magnétique nominal de 0.16T/A au centre de la bobine.

3.5.1 Installation de la bobine

Le Sionludi fonctionne avec un vide cryogénique et ne possède pas de bain d'hélium, contrairement aux cryostats standards. Lorsque l'on veut installer une bobine dans un cryostat, il faut pouvoir dissiper la chaleur des amenées de courant qui doivent supporter plusieurs ampères voire plusieurs dizaines d'ampères. Habituellement, lorsque l'on installe les amenées de courant d'une bobine, elle baigne dans le bain d'hélium liquide, ce qui procure une puissance de refroidissement très grande. Il n'y a donc pas de problème pour thermaliser les amenées de courant. Dans notre cas, il n'y a aucun fluide qui permet de dissiper la puissance Joule dans les amenées de courant. A chaque étage du Sionludi, nous avons réalisé des paliers de thermalisation (Figure 3.21.a). Le fil d'amenée de courant est enroulé autour d'une pièce en laiton et est soudé dessus. Cette pièce en laiton est ensuite vissée sur l'étage de thermalisation sans contact électrique. De plus, entre chaque étage, le diamètre des fils de cuivre des amenées de courant est réduit progressivement pour éviter d'apporter trop de chaleur par conduction. Le diamètre du fil de cuivre est de 1mm entre 300K et 80K, 0.65mm entre 80K et 20K puis de 0.3mm entre 20K et 4K.

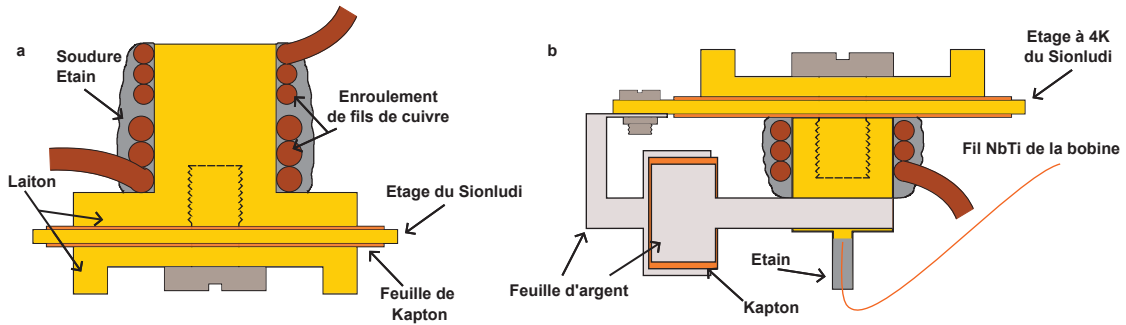


FIGURE 3.21 – Thermalisation des amenées de courant de la bobine sur les étages du Sionludi. (a) Pièce de thermalisation installée sur les étages 80K et 20K du Sionludi. (b) Pièce de thermalisation sur l'étage à 4K du Sionludi. Les vis représentées ne touchent pas les étages du Sionludi.

La bobine est installée sur l'étage à 4K sur lequel elle se thermalise. C'est l'endroit où l'on fait le raccord entre les fils supraconducteurs de la bobine et les fils d'amenées de courant en cuivre. Comme précédemment, on a utilisé une pièce en laiton vissée sur l'étage à 4K autour de laquelle on a enroulé l'amenée de courant. Un tube de cuivre rempli d'étain a été vissé sur cette pièce en laiton. Le fil de la bobine est soudé dans ce tube ce qui permet un bon contact thermique et électrique. Au cours des premiers tests, cette thermalisation seule n'était pas suffisante et entraînait un échauffement excessif du cryostat ($T_{MC} > 1K$). Pour améliorer cette thermalisation, on a collé une feuille d'Ag sur la pièce en laiton que l'on a ensuite vissée sur l'étage à 4K sans contact électrique (Figure 3.21.b).

3.5.2 Effet de la bobine sur le cryostat

Lorsque l'on varie le courant dans la bobine, le cryostat chauffe par effet Joule et à cause des courants de Foucault. Afin de laisser la chaleur se dissiper, il faut augmenter le courant lentement par paliers. Le tableau 3.2 illustre l'échauffement du cryostat pour différentes vitesses de balayages. Cette mesure a été faite pour une rampe entre 0A et 5A (0T à 0.8T).

| | | | |
|---|------|------|------|
| Vitesse de balayage du courant A/min | 0.12 | 0.18 | 0.24 |
| Vitesse de balayage du champ mT/min | 19.2 | 28.8 | 38.4 |
| ΔT_{MC} (mK) | 65 | 135 | 220 |

TABLE 3.2 – Echauffement du cryostat en fonction de la vitesse de balayage pour $T_{MC}=100mK$

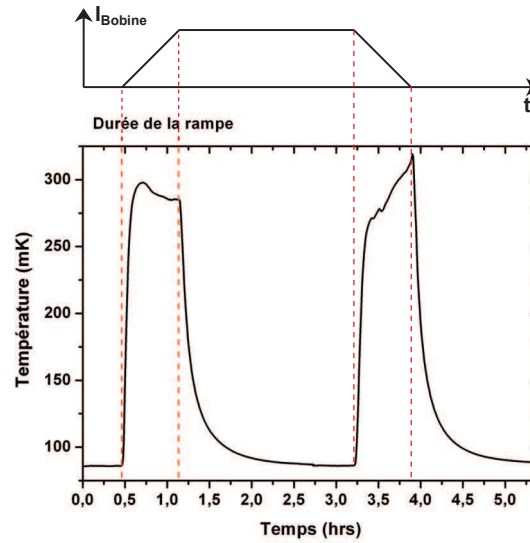


FIGURE 3.22 – Température de la boîte à mélange lors d’une rampe de 0A à 10A puis de 10A à 0A pour une vitesse rampe de 0.24A/min (38.4mT/min).

Nous n’avons pas testé des vitesses supérieures pour éviter un quench de la bobine. On constate que la dernière vitesse de rampe n’entraîne pas un échauffement excessif du cryostat. Varier le courant de 0A à 10A (le champ de 0T à 1.6T) correspond à un temps de 40 minutes. La figure 3.22 montre la réponse du cryostat lorsque l’on varie de 0A à 10A puis de 10A à 0A.

Pour éviter un échauffement excessif de l’étage à 4K, il faut augmenter le débit d’ ^4He de 7l/min à 9l/min.

En conclusion, le cryostat est capable de fonctionner dans de bonnes conditions malgré un fort courant circulant dans la bobine. Le courant maximum que nous pouvons faire circuler dans la bobine sans affecter le fonctionnement du Sionludi, est de 12.5A ce qui correspond à un champ de 2T. Il serait possible d’augmenter ce courant jusqu’à 15A (voire plus) en améliorant les thermalisations de l’étage à 4K.

3.6 Tests du microscope en champ proche

Cette partie présente plusieurs caractérisations du MSL réalisées afin de mieux comprendre son fonctionnement. Il présente aussi ses performances notamment la résolution énergétique et spatiale.

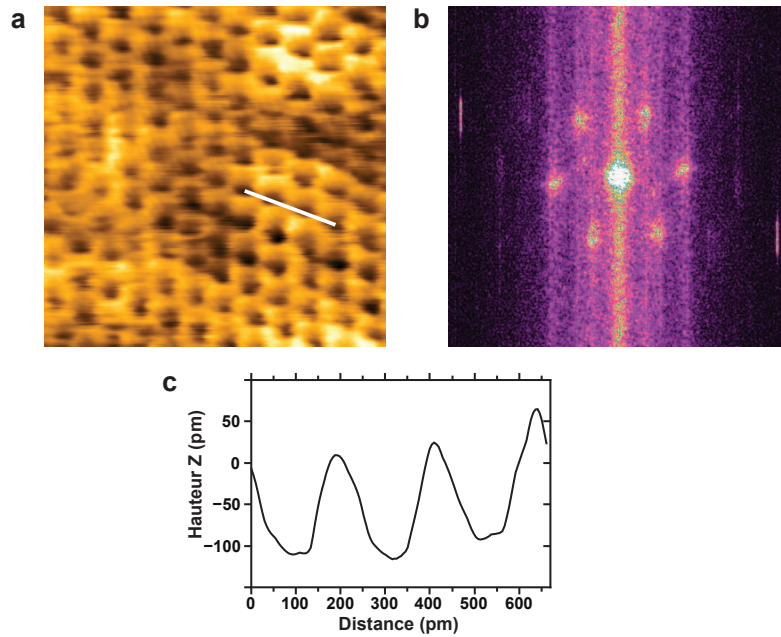


FIGURE 3.23 – Image atomique sur du graphène sur Iridium à 130mK. La taille de l’image est de $2.3 \times 2.3 \text{ nm}^2$. $I_t = 1 \text{ nA}$ et $V_{Bias} = 10 \text{ mV}$. (a) Image de topographie. (b) Image FFT de la topographie. (c) Profil le long de la ligne blanche sur la topographie.

3.6.1 Résolution spatiale du MSL

Afin de tester la résolution spatiale en STM du MSL, nous avons utilisé un plan de graphène synthétisé sur de l’Iridium (le chapitre 4 est dédié à l’étude de ces échantillons). On a utilisé comme pointe un fil de PtIr coupé à la pince coupante. Les mesures décrites sont faites à 130mK. Lors du refroidissement, l’échantillon est chauffé localement grâce à une résistance de 100Ω sur le porte échantillon jusqu’à ce que la température de la boîte à mélange soit en dessous de la température de l’azote liquide (77K). En appliquant une tension de 12V aux bornes de la résistance, cela permet de chauffer l’échantillon jusqu’à 60°C sous vide et à température ambiante. Ce chauffage permet d’évacuer le film d’eau à la surface qui forme une pellicule de glace à basse température et nuit grandement aux mesures STM (pas de condition tunnel satisfaisante entre la pointe et l’échantillon).

La résolution atomique a été obtenue régulièrement sur ce type d’échantillon (Figure 3.23). Les conditions tunnels étaient $I_t = 1 \text{ nA}$ et $V_{Bias} = 10 \text{ mV}$. La FFT confirme la périodicité de la structure atomique et la symétrie hexagonale.

Ceci nous donne une information sur la stabilité mécanique du système ainsi que sur la résolution latérale que l’on peut avoir. Pour évaluer la résolution longitudinale (selon Z), on différencie la dépendance exponentielle du courant avec la distance:

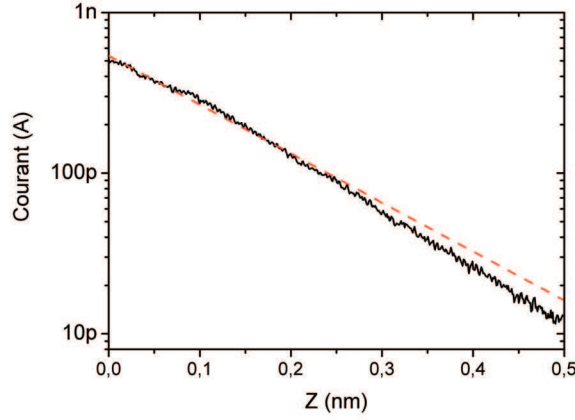


FIGURE 3.24 – Détermination de z_0 par une mesure de $I(z)$. La courbe rouge correspond à un ajustement par une décroissance exponentielle duquel on extrait $z_0=1.4\text{\AA}$. La résistance tunnel est de $100\text{M}\Omega$. $T=130\text{mK}$.

$$I(z) = I_0 \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) \quad (3.5)$$

et on obtient :

$$\delta I = -\frac{I_0}{z_0} \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) \delta z \quad (3.6)$$

Ainsi, la résolution spatiale est donnée par:

$$|\delta z| = z_0 \frac{\delta I}{I} \quad (3.7)$$

z_0 est obtenue en effectuant une mesure de $I(z)$ et en faisant un ajustement par une courbe exponentielle, δI est le bruit expérimental en courant dû aux vibrations longitudinales et I est le courant de consigne. La figure 3.24 est une mesure de courbe $I(z)$, de laquelle on extrait $z_0=1.4\text{\AA}$. Pour cette mesure, $I=500\text{pA}$ et le bruit sur le courant était de $\delta I=15\text{pA}$, ce qui donne une résolution en z de $\delta z=4.2\text{pm}$. Nous avons remarqué que le bruit δI sur le courant tunnel était inférieur d'un facteur 2 lorsque l'on applique un champ magnétique de 2T.

On peut aussi voir un effet du champ magnétique sur la résolution latérale. Des images ont été réalisées alors que le champ magnétique augmentait. Alors que l'on n'avait pas la résolution atomique sur du graphène sur Ir(111) au début du balayage, celle ci est apparue durant le balayage du champ comme le montre la figure 3.25. Il est d'ailleurs plus facile d'obtenir la résolution atomique avec le champ magnétique.

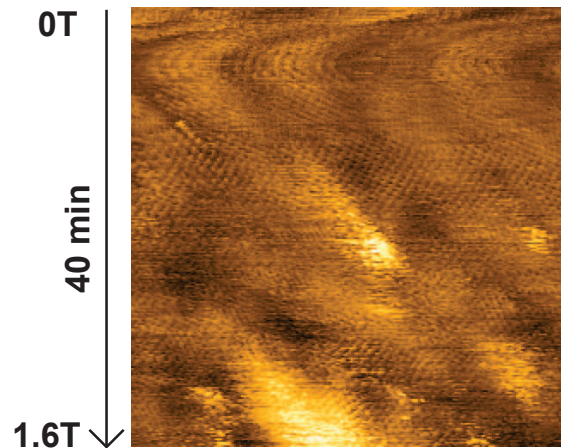


FIGURE 3.25 – Effet du champ magnétique sur la résolution latérale. Image STM de $15 \times 15 \text{ nm}^2$ de graphène sur Ir(111) avec $V_{Bias}=10 \text{ mV}$ et $I_t=100 \text{ pA}$ scannée en 40 minutes alors que le champ était balayé de 0 à 1.6T. $T=130 \text{ mK}$

Ces améliorations en stabilité induites par le champ magnétique peuvent s’expliquer par les courants de Foucault qui permettent d’amortir les vibrations du MSL. Les vibrations du microscope sous champ magnétique constant induisent l’apparition de forces de Laplace qui s’opposent au déplacement d’où l’effet d’amortissement.

3.6.2 Résolution Énergétique et Spectroscopie tunnel

Un autre paramètre important dans notre système est la température effective de nos mesures, c’est à dire la résolution énergétique. En effet, pour étudier des effets de supraconductivité, on travaille souvent avec l’aluminium qui a une température critique $T_c=1.2 \text{ K}$, il est souhaitable de travailler à une température au moins égale à $T_c/5$ voire $T_c/10$. Pour cela, il faut être capable d’obtenir une température électronique au plus égale à 200 mK . Pour mesurer la température électronique du MSL, les métaux supraconducteurs de type BCS sont de très bons thermomètres car ils ont une densité d’états électroniques qui dépend fortement de la température. En effectuant une mesure de spectroscopie tunnel avec une pointe normale et une couche de métal supraconducteur de type BCS comme l’aluminium, on peut directement extraire la température électronique de la pointe. On a vu dans le paragraphe 3.3.1 que l’on a une résolution de 230 mK qui correspond à une résolution en énergie de $70 \mu\text{eV}$ ($\delta E=3.5 k_B T$). Cette résolution est similaire aux microscopes développés précédemment au laboratoire [59] mais n’est pas optimale, cela peut provenir soit d’une mauvaise thermalisation, soit d’un mauvais filtrage ou d’une électronique trop bruitée.

De manière similaire, on peut utiliser des jonctions tunnels lithographiées entre un

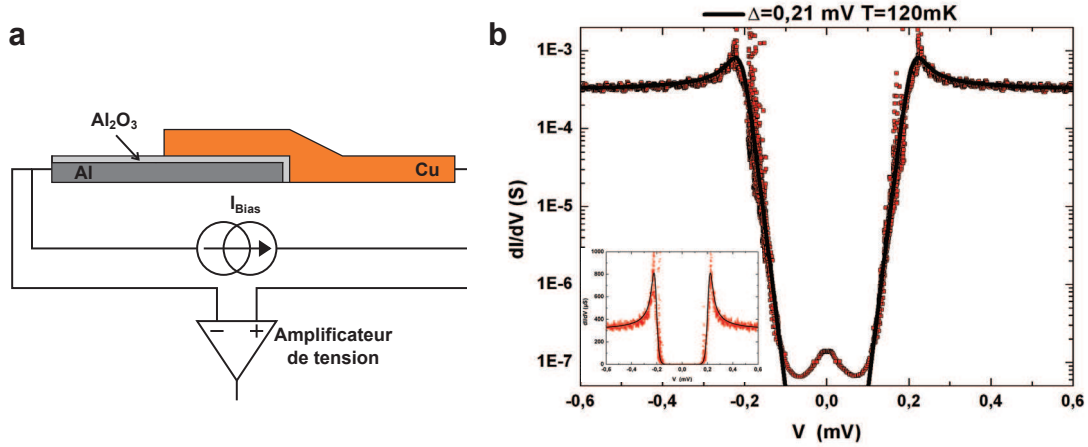


FIGURE 3.26 – (a) Schéma d’une jonction tunnel lithographiée avec le montage pour la mesure. (b) Mesure de la conductance de la jonction avec l’ajustement par la théorie BCS qui donne $T_{elec}=120$ mK et $\Delta=210\mu\text{eV}$ pour une température de base 80mK.

métal normal et un métal supraconducteur que l’on mesure ensuite en transport. Grâce à cela on mesure la température électronique de l’échantillon. Nous avons utilisé des jonctions tunnels fabriquées par Laetitia Pascal, le métal normal est du cuivre et le métal supraconducteur est en aluminium. La barrière tunnel est réalisée en oxydant l’aluminium lors de la première étape de métallisation, le cuivre est ensuite déposé par dessus (Figure 3.26.a). La mesure est effectuée en polarisant la jonction par un courant et en mesurant la tension à ses bornes avec un amplificateur de tension différentiel (Figure 3.26). Sur la mesure, le pic dans le gap correspond au transport d’Andreev au niveau de l’interface. Cette physique sera expliquée au chapitre 5. L’ajustement par la théorie BCS donne une température électronique de l’échantillon de 120mK, ce qui est inférieur à la température électronique de notre pointe, pour une température de base de 80mK.

La différence de température entre l’échantillon et la pointe n’a pas une explication évidente. Le filtrage sur les 2 lignes est identique, la différence peut venir d’une mauvaise thermalisation de la pointe par rapport au porte-échantillon ou de l’électronique utilisée. Des modifications ont été effectuées dans ce sens mais la température électronique n’a pas été remesurée depuis.

3.6.3 Mesure AFM à basse température

Pour les premières mesures AFM à basse température, nous avons utilisé le diapason en ‘shear’ force comme décrit dans le chapitre 2. La figure 3.27 est une image AFM réalisée à 80mK en ‘shear’ force.

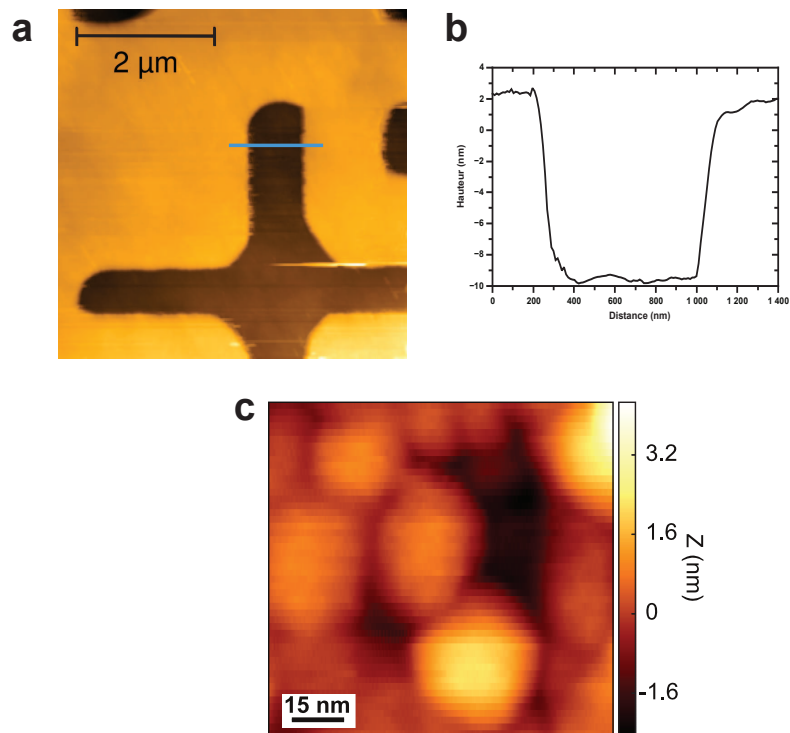


FIGURE 3.27 – (a) Image AFM de code binaire (SiO₂ gravé sur ≈ 10 nm, voir chapitre 5) réalisée à 80mK avec un diapason en mode 'shear' force. $\Delta f = 0.1$ Hz. (b) Profil du code binaire. (c) Image AFM d'une surface d'aluminium réalisée avec un LER à T=80mK, $\Delta f = 2$ Hz.

Le mode 'shear' force du diapason est mal compris, on observe régulièrement des sauts de fréquence de résonance sans en comprendre la raison. C'est une des raisons pour laquelle nous avons choisi le LER comme résonateur. La figure 3.27.c montre une image d'une surface d'aluminium réalisée avec une pointe EFM à $T=80\text{mK}$. D'autres mesures effectuées avec le LER seront présentées dans le dernier chapitre avec l'étude d'une jonction micrométrique en AFM/STM.

3.6.4 Effet du champ magnétique

Lorsque l'on applique un champ magnétique conséquent ($B>100\text{mT}$), on déplace légèrement la structure due à la force magnétique exercée par le champ magnétique sur le MSL. Malgré l'utilisation de matériaux non-magnétiques lors de la fabrication du MSL, on observe un déplacement de quelques dizaines de nanomètres lorsque l'on applique le champ. La figure 3.28 montre comment agit le champ sur le MSL lorsque l'on augmente le champ. On peut mesurer un décalage de 10nm selon la direction Y. Selon la direction X, on observe un décalage de 10nm en début de balayage de B jusqu'à $B\approx 200\text{mT}$ qui est compensé de -10nm ensuite lorsque le balayage est poursuivi au delà de 200mT.

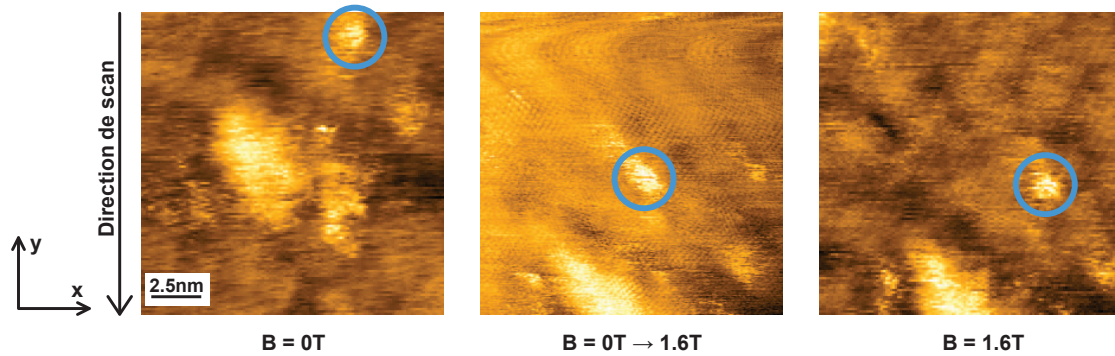


FIGURE 3.28 – Décalage latéral induit par le champ magnétique. Images STM de graphène sur Ir(111) de $15\times 15\text{nm}^2$ avec $V_{Bias}=10\text{mV}$ et $I_t=100\text{pA}$. $T=130\text{mK}$.

On remarque que l'effet du champ se produit seulement sur les premières centaines de mT. Comme indiqué sur la figure 3.25, l'image est faite depuis le haut vers le bas en 40 minutes ce qui correspond exactement au temps de balayage du champ magnétique. Ainsi le décalage se fait entre 0 et 500mT. Le fait de changer la direction du champ ne change rien au décalage, les images obtenues sont identiques.

Lorsque l'on veut faire des mesures à une position donnée sous champ magnétique, il est très important de tenir compte de ce décalage spatial. Dès les premières dizaines de mT on peut voir un effet qui est même assez fort suivant l'axe X. Pour un champ de

200mT, on a un décalage de 10nm suivant X.

Chapitre 4

Etude STM du Graphène sur Ir(111)

Sommaire

| | |
|---|------------|
| 4.1 Propriétés électroniques du graphène | 86 |
| 4.1.1 Structure cristallographique et structure de bande électronique | 86 |
| 4.1.2 Chiralité et Tunneling de Klein | 89 |
| 4.1.3 Minimum de conductance au point de neutralité de charge . . . | 91 |
| 4.1.4 Observation des poches electrons/trous | 95 |
| 4.2 Système graphène sur métal | 98 |
| 4.2.1 Contexte | 98 |
| 4.2.2 Iridium: un métal à faible couplage | 100 |
| 4.3 Topographie et densité d'états du graphène sur Ir(111) . . . | 101 |
| 4.3.1 Ridules | 104 |
| 4.3.2 Graphène sur Ir(111) | 107 |
| 4.3.3 Etude combinée AFM/STM du graphène sur Ir(111) | 109 |
| 4.4 Fluctuations du point de Dirac | 111 |
| 4.4.1 Observation de poches de charges | 111 |
| 4.4.2 Influence du champ magnétique | 115 |
| 4.4.3 Corrélation entre topographie et inhomogénéités du point de Dirac | 116 |
| 4.4.4 Discussion | 121 |
| 4.5 Fluctuations de la densité d'états | 125 |
| 4.5.1 Renormalisation de la densité d'états | 125 |
| 4.5.2 Interférences de quasiparticules | 125 |
| 4.6 Conclusions et Perspectives | 130 |

Lors d'une interview à propos de son expérience lui valant le prix Nobel, Georges Charpak a dit [60]: *Le scotch a joué un rôle capital dans la physique des hautes énergies.* Après la découverte en 2004 par K. Novoselov et A. Geim du graphène (monoplan atomique de carbone) [61], on peut dire que le scotch a également joué un rôle capital

dans la physique des basses énergies. En effet, à partir d'un morceau de graphite (empilement de plans d'atomes de carbone faiblement liés entre eux), K. Novoselov et A. Geim ont pelé le graphite avec du scotch et ont ensuite déposé ces morceaux de graphite pelés sur un substrat d'oxyde de silicium. Une observation attentive au microscope de ces morceaux de graphite déposés a permis de révéler les feuillets les plus fins grâce à leur interaction particulière avec la lumière [62]. Des mesures en AFM ont permis de confirmer le caractère monoatomique de ces feuillets de graphite révélant une hauteur de l'ordre de la distance interplan dans le graphite.

La réalisation de cristaux bidimensionnels est déjà un exploit en elle-même mais les propriétés électroniques qui ont ensuite été révélées sont uniques. Ces propriétés proviennent d'une structure de bande particulière qui confère un caractère relativiste aux électrons. Cette structure atypique procure au graphène des propriétés uniques d'un grand intérêt pour des applications futures en microélectronique visant à remplacer la brique de base qu'est le transistor MOSFET en silicium standard.

De manière paradoxale, les théories sur le graphène remontent à 1947 [63] lorsque Wallace a étudié la structure de bande du graphite à partir d'un modèle plus simple qu'est le monoplan atomique de carbone. La découverte de Novoselov et Geim est aussi surprenante car des théories développées par Landau et Peierls prévoient que des systèmes macroscopiques bidimensionnels sont thermodynamiquement instables.

4.1 Propriétés électroniques du graphène

4.1.1 Structure cristallographique et structure de bande électronique

Structure cristallographique

Le graphène, matériau bidimensionnel, est composé d'une monocouche d'atomes de carbone organisés dans une structure en *nid d'abeille*. Les liaisons entre les atomes sont des liaisons covalentes avec une distance interatomique $a=1.42\text{\AA}$. Cette structure peut également être considérée comme un réseau triangulaire avec 2 atomes A et B par maille constituant 2 sous-réseaux (Figure 4.1.a). La maille élémentaire de ce réseau est donnée par les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 :

$$\vec{a}_1 = \frac{a}{2}(3, \sqrt{3}), \quad \vec{a}_2 = \frac{a}{2}(3, -\sqrt{3}). \quad (4.1)$$

Dans l'espace réciproque, on définit les vecteurs de base \vec{b}_1 et \vec{b}_2 définissant la première zone de Brillouin par (Figure 4.1.c):

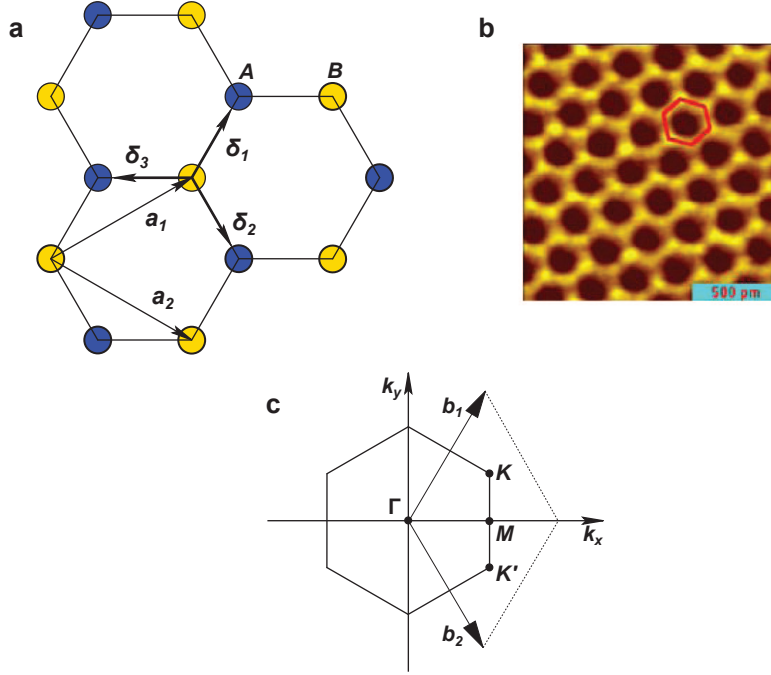


FIGURE 4.1 – Réseau direct et réseau réciproque du graphène. (a) Réseau direct: les atomes A et B et les vecteurs \vec{a}_1 et \vec{a}_2 définissent le réseau de Bravais. (b) Image STM du pavage en nid d'abeille. (c) Réseau réciproque: les vecteurs \vec{b}_1 et \vec{b}_2 définissent la première zone de Brillouin. Source [64, 65]

$$\vec{b}_1 = \frac{2\pi}{3a}(1, \sqrt{3}), \quad \vec{b}_2 = \frac{2\pi}{3a}(1, -\sqrt{3}) \quad (4.2)$$

La présence de 2 atomes dans la maille implique l'existence de 2 points non équivalents K et K' aux extrémités de la zone de Brillouin. L'existence de ces 2 points est d'une très grande importance pour les propriétés électroniques du graphène donnant lieu notamment à une dégénérescence de vallée $g_v=2$. Les effets physiques que l'on veut sonder se situent à des énergies proches de l'énergie de Fermi. Ainsi, l'ensemble des résultats discutés par la suite seront pour une structure de bande au voisinage de ces points K et K'.

Structure de bande électronique

L'atome de carbone possède 4 électrons de valence. Dans le cas du graphène, cela donne lieu à trois liaisons de valence σ hybridées sp^2 dans le plan du graphène. Le dernier électron de valence est contenu dans les orbitales libres p_z perpendiculaires au plan et s'hybride avec ses plus proches voisins, pour former des liaisons π liantes et π^* anti-liantes. Pour calculer la structure de bande électronique on utilise la méthode dite

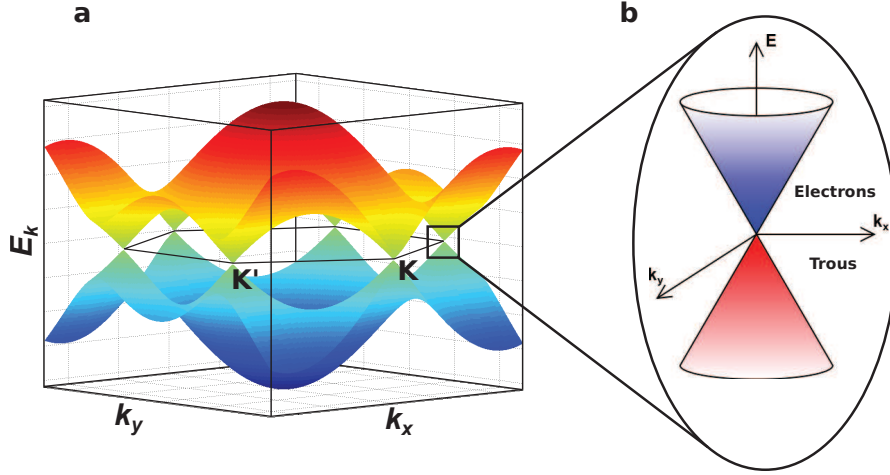


FIGURE 4.2 – (a) Relation de dispersion du graphène. (b) Zoom sur le cône de Dirac au voisinage des points K et K'.

de liaisons fortes. En considérant que les électrons interagissent seulement avec leurs premiers voisins, on peut définir l'Hamiltonien de liaisons fortes comme:

$$\mathcal{H} = -t \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} \left(a_{\sigma,i}^\dagger b_{\sigma,j} + H.c. \right) \quad (4.3)$$

où $a_{\sigma,i}$ ($a_{\sigma,i}^\dagger$) annihile (crée) un électron avec un spin σ ($\sigma=\downarrow, \uparrow$) au site i du sous-réseau A (la définition est équivalente pour $b_{\sigma,i}$ sur le sous-réseau B), t ($\approx 2.8\text{eV}$) est l'intégrale de recouvrement entre les orbitales p_z des premiers voisins. De cet Hamiltonien, on déduit la forme des bandes d'énergies:

$$E_{\pm}(k_x, k_y) = \pm t \left[3 + 2 \cos(\sqrt{3}k_y a) + 4 \cos\left(\frac{\sqrt{3}}{2}k_y a\right) \cos\left(\frac{3}{2}k_x a\right) \right]^{1/2} \quad (4.4)$$

Les signes + et - correspondent aux bandes π liantes et π^* anti-liantes respectivement. La figure 4.2 illustre la structure de bande électronique calculée à partir de la formule précédente.

On remarque qu'aux points K et K', la bande de conduction et la bande de valence se confondent. A température nulle et à l'équilibre, la bande de conduction est vide et la bande de valence est pleine, ainsi aucun porteur ne participe à la conduction. On peut donc dire que le graphène est un semi-conducteur de gap nul. Si l'on se place proche d'un des points de dégénérescence avec $\vec{k} = \vec{K} + \vec{\delta k}$ (ou $\vec{K}' + \vec{\delta k}$) avec $|\vec{\delta k}| \ll |\vec{K}|$ et que l'on fait un développement limité de 4.4 au voisinage du point K, on obtient [63]:

$$E_{\pm}(\delta k) = \pm \hbar v_F \delta k \quad (4.5)$$

où δk est le vecteur d'onde mesuré par rapport au point de Dirac et v_F est la vitesse de Fermi définie par $v_F = \frac{3ta}{2\hbar} \approx 10^6$ m.s⁻¹. Contrairement aux gaz 2D conventionnels, la relation de dispersion dans le graphène est linéaire en k alors qu'elle a une forme quadratique dans les gaz 2D usuels ($E(k) = \hbar^2 k^2 / (2m)$). Ainsi, la masse effective des électrons dans le graphène est nulle proche du point de Dirac. Les particules de faible énergie auront donc un comportement analogue aux particules relativistes décrites par l'électrodynamique quantique avec une vitesse de la lumière remplacée par la vitesse de Fermi, 300 fois inférieure. Cette relation de dispersion particulière procure au graphène des propriétés électroniques uniques comme un effet de champ particulier [61], un effet Hall quantique anormal [66, 67] et de grandes mobilités.

4.1.2 Chiralité et Tunneling de Klein

Equation de Dirac

La relation de dispersion linéaire établie précédemment rappelle l'équation de dispersion des photons $E = \hbar\omega = \hbar ck$ où c est la vitesse de la lumière, sauf que dans le cas du graphène la vitesse de la lumière est remplacée par la vitesse de Fermi. En 1928, Paul Dirac dérive une équation décrivant le comportement de particules relativistes de spin 1/2 ayant une masse finie ou nulle. Dans le cas du graphène où la masse effective des électrons est nulle (les excitations électroniques dans le graphène sont souvent appelées fermions de Dirac sans masse), l'équation de Dirac se réduit à l'hamiltonien suivant:

$$\mathcal{H} = \lambda \hbar v_F \vec{\sigma} \cdot \vec{k} = \hbar v_F \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix}, \quad (4.6)$$

où v_f est la vitesse de Fermi des électrons, λ est l'indice de vallée qui vaut +1 (-1) pour la vallée K (K') et $\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y)$ est un opérateur vectoriel constitué des matrices de Pauli. Cet opérateur n'agit pas sur le spin réel de l'électron mais sur le *pseudospin* qui représente la répartition de la fonction d'onde $|\Phi_{\vec{k}}\rangle$ sur les 2 sous-réseaux A et B. En effet, lorsque l'on résout le système à partir du modèle des liaisons fortes, on construit 2 états de Bloch prenant en compte les 2 sous-réseaux A et B de la maille primitive. La recherche des états propres du système se fait en utilisant une combinaison linéaire de ces 2 états de Bloch:

$$|\Phi_{\vec{k}}\rangle = \alpha_{\vec{k}} |\Phi_{A,\vec{k}}\rangle + \beta_{\vec{k}} |\Phi_{B,\vec{k}}\rangle \quad (4.7)$$

Cela fait apparaître 2 composantes relatives aux sous-réseaux A et B. On retrouve ici une analogie avec le spin $\pm 1/2$ des électrons d'où l'appellation *pseudospin*. Cependant,

il n'a rien à voir avec le spin réel de l'électron, qui n'a pas d'influence sur les propriétés décrites précédemment.

Chiralité

On peut définir une grandeur appelée la chiralité correspondant au signe de la la projection du pseudospin sur le vecteur d'onde \vec{k} . Dans la vallée K, la chiralité est positive (négative) pour les électrons (trous). C'est l'opposé pour la vallée K'. On peut définir la chiralité par l'opérateur:

$$h = \lambda\xi \tag{4.8}$$

où λ est l'indice de vallée défini précédemment et ξ est l'indice de bande qui vaut +1 pour les électrons et -1 pour les trous. La conservation de cette propriété de chiralité empêche les électrons et les trous de passer d'une bande à l'autre au sein d'une même vallée. Ainsi, cela impose comme condition que le *pseudospin* doit se conserver au cours du temps pour ne pas briser cette propriété de chiralité.

Tunneling de Klein

Ces propriétés de chiralité donnent lieu à des caractéristiques très particulières, notamment l'absence de retrodiffusion lorsqu'un électron rencontre une barrière de potentiel quelque soit la hauteur de la barrière. Cet effet est connu depuis longtemps en électrodynamique quantique sous le nom de paradoxe de Klein. La mise en évidence de cet effet a permis la prédiction de l'existence des antiparticules notamment du positron mesuré expérimentalement par Anderson en 1932.

Le graphène étant un semiconducteur à gap nul, lorsqu'un électron incident rencontre une barrière de potentiel, il peut la traverser car il existe des états de conduction disponibles sous forme de trou. Si l'électron est retrodiffusé au niveau de la barrière cela aura pour effet de retourner le pseudospin, processus interdit à cause de la chiralité du graphène. La figure 4.3 illustre cet effet de tunneling de Klein. On remarque que pour une incidence perpendiculaire à la barrière, la transmission est toujours de 1.

La conservation du pseudospin est valable seulement grâce aux symétries de l'hamiltonien. Un défaut ponctuel à l'échelle de la distance interatomique brise la symétrie entre les sites A et B et donc autorise la retrodiffusion [68].

Deux résultats expérimentaux ont montré la possibilité du tunneling de Klein dans des échantillons de graphène et ont ainsi prouvé la nature chirale des excitations électroniques dans le graphène [69, 70].

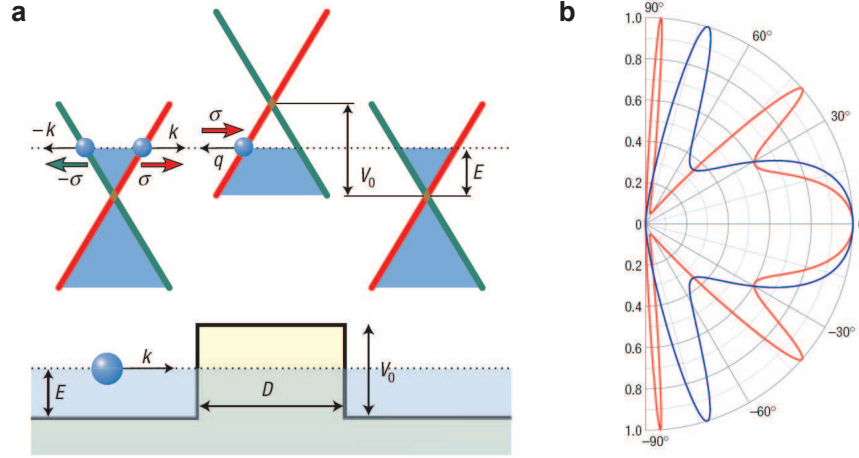


FIGURE 4.3 – (a) Schéma décrivant le tunneling de Klein. Un électron incident peut traverser la barrière car il existe des états disponibles sous forme de trou dans la barrière. (b) Transmission de la barrière en fonction de l'angle d'incidence de l'électron. Source [68]

4.1.3 Minimum de conductance au point de neutralité de charge

Effet de champ ambipolaire

La plupart des échantillons de graphène mesurés en transport sont déposés sur des wafers de Si/SiO₂. On peut ainsi appliquer une tension de grille qui permet d'ajuster le potentiel chimique du graphène. De par la structure de bande particulière du graphène, en balayant la tension de grille entre $\pm V_g$, on peut passer d'une région où le transport est assuré par les trous (dopage de type p) à une région où le transport est assuré par les électrons (dopage de type n) en passant par le point de Dirac, aussi appelé point de neutralité de charge (CNP). La densité de porteurs de charge n peut donc être ajustée grâce à la tension de grille V_g :

$$n = \alpha V_g \text{ avec } \alpha = \frac{1}{e} \frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{d} \quad (4.9)$$

avec e la charge de l'électron, ϵ_r la constante diélectrique et d l'épaisseur d'oxyde. Ainsi pour un wafer de Si/SiO₂ avec $d=300\text{nm}$ ($\epsilon_r=3.9$ pour la silice), on a $\alpha=7.4 \cdot 10^{10} \text{cm}^{-2} \cdot \text{V}^{-1}$

La figure 4.4 illustre une des premières mesures d'effet de champ réalisée sur un échantillon de graphène exfolié sur un substrat Si/SiO₂ avec une épaisseur d'oxyde de 300nm.

Lorsque l'on regarde cette courbe, on peut remarquer 2 choses :

- (i) La conductivité du graphène évolue linéairement avec la densité de charges proche du point de neutralité de charge, ce qui veut dire que la mobilité μ est constante

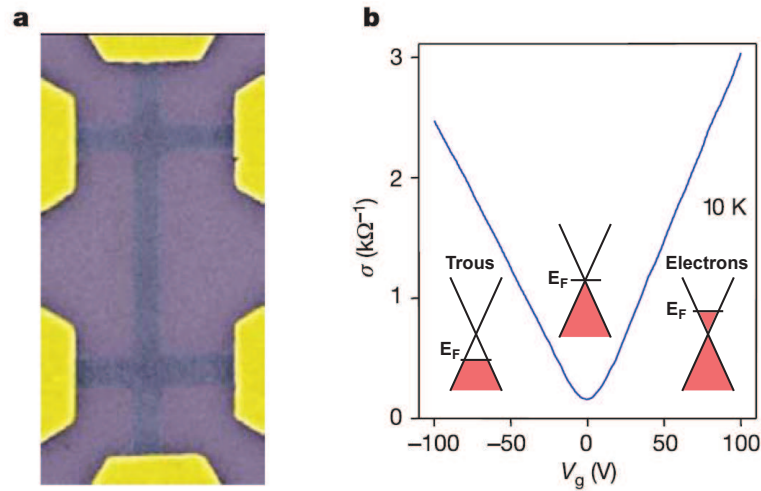


FIGURE 4.4 – (a) Image au microscope électronique à balayage de l'échantillon en configuration de barre de Hall. (b) Conductivité du graphène en fonction de la tension de grille. Source [66]

dans l'échantillon, $\mu = \sigma/ne$ [71, 72].

- (ii) Au point de neutralité de charge, la conductivité du graphène ne tombe pas à zéro comme on aurait pu le croire intuitivement (aucune charge ne peut participer au transport car $n=0$) mais passe par un minimum qui vaut $\sigma_{min} \approx 4e^2/h$.

Le point (i) est valable seulement proche du point de Dirac; pour une densité de charges élevée, on doit ajouter un terme sub-linéaire lié à des effets de diffusion à petite longueur d'onde ($\lambda \ll d_{A-B}$ où d_{A-B} est la distance entre les sites A et B) [71].

Dans un système propre (idéal), le minimum de conductivité se situe à $V_g=0$ V, cependant dans un système réel, l'environnement extérieur amène des impuretés chargées qui dope p ou n le graphène et décalent la position de ce minimum.

En première approximation et proche du point de Dirac, on peut évaluer la mobilité du graphène; elle vaut par exemple $15\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ dans le cas de la figure 4.4. La mobilité de ce type d'échantillon est comprise entre 500 et $20\,000 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [73] et peut augmenter jusqu'à $10^5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ pour du graphène suspendu [74]. La mesure de mobilité est une mesure permettant d'évaluer le désordre dans l'échantillon, notamment le désordre induit par l'environnement et le substrat.

Minimum de conductance au point de Dirac

Nous allons décrire plus en détail le point (ii) évoqué précédemment. Intuitivement, au niveau du point de Dirac, avec une densité de charges nulle, la conductivité devrait

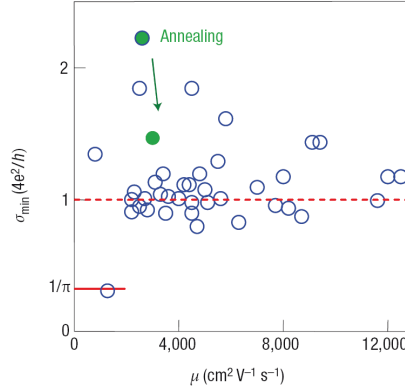


FIGURE 4.5 – Minimum de conductivité du graphène en fonction de la mobilité. Source [73]

s’annuler également. Cependant, nous avons vu que la conductivité en fonction de la densité de charge passe par un minimum non nul au point de neutralité de charge.

Les premières mesures effectuées semblaient montrer que ce minimum était toujours égal à $4e^2/h$ comme le montre la figure 4.5. On remarque également que cette valeur dépend peu de la mobilité μ .

D’autres études ont conclu que ce minimum n’était pas universel mais dépendait de l’échantillon. Tan *et al.* [71] ont mené une étude systématique sur 19 échantillons. Ils ont montré que σ_{min} pouvait varier entre $2-12e^2/h$. Cet intervalle est directement relié au désordre de l’échantillon. En effet, les plus petites valeurs de σ_{min} correspondent dans cette étude à des échantillons de grande mobilité ($\mu = 1-20 \cdot 10^3 \text{ cm}^2/\text{V}$) et de faible densité d’impuretés de charges ($n_{imp} = 2-15 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$).

Chen *et al.* [75, 76] ont également montré que la valeur de σ_{min} pouvait être modulée en incluant du désordre dans leurs échantillons. Pour cela, ils ont contrôlé le dopage de leurs feuillets de graphène par irradiation à des ions hélium, néon et déposition de potassium et ont pu faire varier σ_{min} entre $1-6e^2/h$ pour 3 échantillons différents (Figure 4.6).

Ces 2 études montrent le caractère non-universel de la valeur de ce minimum et soulignent le fait que le désordre joue un rôle très important. Des échantillons avec un désordre important auront tendance à avoir une faible mobilité et un minimum de conductance assez élevé. Lorsque le désordre est plus faible, la valeur de ce minimum tend vers une valeur $\leq 4e^2/h$.

Ce minimum expérimental a donné lieu à de nombreux calculs théoriques [64, 77, 72]. La plupart des théories qui tentent de l’expliquer aboutissent à une valeur de $4e^2/\pi h$ via la description d’un réseau de jonctions p-n. Les théories les plus récentes ont conclu quant au rôle primordial d’impuretés de charge sur les propriétés de transport du graphène [78].

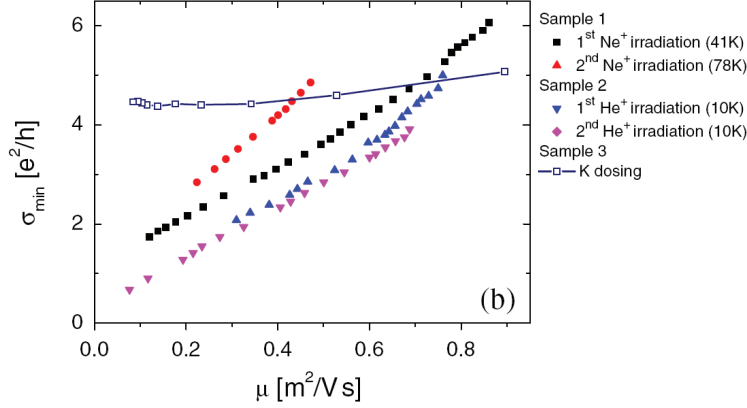


FIGURE 4.6 – Valeur du minimum de conductance σ_{min} en fonction de la mobilité, du temps d'exposition et du gaz utilisé. Source [76]

Nomura et MacDonald [79] ont utilisé le modèle des fermions de Dirac sans masse en incluant des centres diffuseurs avec une interaction coulombienne (interaction grande longueur d'onde) et ont trouvé que le minimum de conductivité par canal (4 dans le cas du graphène, 2 dus à la dégénérescence de spin fois 2 dus à la dégénérescence de vallée) pouvait être de l'ordre de e^2/h , se rapprochant ainsi des mesures expérimentales. Contrairement aux autres études utilisant le modèle des fermions de Dirac sans masse avec des diffuseurs courtes longueurs d'onde, Nomura et MacDonald utilisent cette fois ci un modèle d'interaction coulombienne grande longueur d'onde. Grâce à cela, ils expliquent la dépendance linéaire de la conductivité en fonction de la densité de charge et se rapprochent des valeurs expérimentales de σ_{min} . Les interactions à courte longueur d'onde semblent plutôt expliquer la dépendance sub-linéaire de $\sigma(V_g)$ pour de fortes densités de charges [79].

Dans la limite de faible densité de charges, proche du point de Dirac, la densité de porteurs devient plus petite que la densité moyenne d'impuretés de charges. Les inhomogénéités spatiales de densité de charges créent des poches (*puddles*) d'électrons et de trous. Le désordre induit donc un réseau aléatoire de jonction p-n au sein de l'échantillon aux jonctions des poches d'électrons et de trous [72, 79, 71].

Habituellement, un désordre important dans un système 2D conventionnel conduit à la localisation d'Anderson [68]. Dans le cas du graphène, toutes les barrières de potentiel apparaissent comme assez transparentes ($T=1$ pour une particule incidente perpendiculaire à la barrière) à cause du tunneling de Klein dans le graphène. Par conséquent, les poches d'électrons/trous forment un réseau entre elles, supprimant la localisation forte.

4.1.4 Observation des poches electrons/trous

Il a fallu attendre 2008 pour la première observation expérimentale de ces poches.

La première expérience qui a mis en évidence ce phénomène a été effectuée en utilisant un microscope à blocage de Coulomb (Figure 4.7) [80]. Lors de cette expérience, un échantillon de graphène exfolié sur SiO_2 grâce aux techniques standard est balayé par un transistor à électron unique (SET) et l'on mesure le transport au travers du SET. Pour réaliser la pointe avec un SET à son extrémité, les auteurs ont utilisé une fibre optique où ils ont évaporé de chaque côté de la fibre des électrodes en aluminium qu'ils ont ensuite connectées au bout de la fibre, métallisée également, avec des jonctions tunnel (Figure 4.7.a). Le diamètre de la fibre est d'environ 100nm ce qui détermine la résolution spatiale des mesures, réalisées à 0.3K et sous UHV.

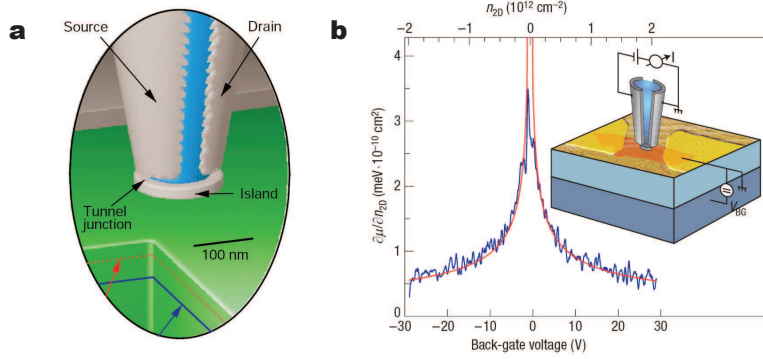


FIGURE 4.7 – (a) Schéma d'une pointe avec un SET à son extrémité. (b) Compressibilité inverse en fonction de la grille arrière (Inset: Schéma du montage expérimental). Source [81, 80]

Lorsque le SET est balayé au dessus du feuillet de graphène, la conductance du SET est modifiée lorsque le potentiel chimique du graphène change (en balayant la grille arrière par exemple). Les auteurs ont mesuré la conductance du SET en fonction de V_g qui est une image du changement de potentiel chimique du graphène. En dérivant ces courbes par rapport à la densité de porteurs de charge (équation (4.9)), on obtient des courbes présentant un maximum au niveau du point de Dirac (figure 4.7.b), cette quantité s'appelle la compressibilité inverse. Ainsi en balayant la pointe au dessus de l'échantillon et en mesurant en chaque point, la conductance du SET en fonction de la grille arrière permet d'obtenir une image des inhomogénéités du dopage (Figure 4.8).

On voit que la position du point de Dirac par rapport à l'énergie de Fermi fluctue spatialement avec des poches riches en électrons (rouge/jaune sur la carte) et des poches riches en trous (bleu) d'une taille de 150nm avec une amplitude de fluctuation de densité

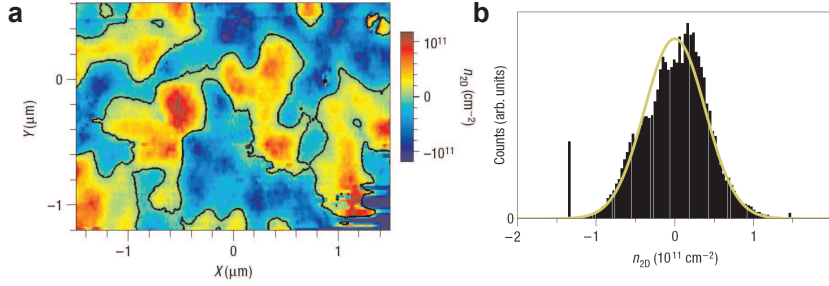


FIGURE 4.8 – (a) Carte des inhomogénéités de densité de charges extraites des mesures de compressibilité inverse. (b) Histogramme de la distribution de densité de charges avec une amplitude de fluctuation $\Delta n_{2D} = \pm 3.9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$. Source [80]

de charges $\Delta n_{2D} = \pm 3.9 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-2}$.

Des charges piégées au sein du SiO_2 peuvent générer des inhomogénéités du potentiel électrostatique. Les auteurs de cette étude ont quantifié ces inhomogénéités comme étant de l'ordre de 50mV, ce qui correspond à une variation de densité électronique de $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$ bien inférieur à Δn_{2D} . Par conséquent, dans cette étude les charges piégées dans l'oxyde ne semblent pas être l'origine des poches. Les poches semblent provenir de résidus (par exemple de résine lors de la fabrication des échantillons) intercalés entre le graphène et le substrat ou adsorbés à la surface du graphène.

Une étude sur le même système a été menée par Zhang *et al.* en STM [6]. Le STM permet une résolution spatiale supérieure aux mesures précédentes. Cette fois-ci la quantité mesurée est directement la densité d'états (DOS) de l'échantillon par une mesure de spectroscopie tunnel.

La position du point de Dirac est déterminée par le creux indiqué par V_D sur la figure 4.9. Dans une étude précédente, les auteurs ont observé que la DOS de leurs échantillons présente un gap de quelques 60meV au niveau de E_F qui serait dû à un effet tunnel inélastique par l'intermédiaire des phonons du système (Figure 4.9) [82]. Le profil de poches électrons-trous peut être observé en mesurant les variations de V_D . Afin d'éviter de mesurer des courbes de DOS pendant un temps assez long (plusieurs secondes), une méthode astucieuse consiste à mesurer les variations de V_D en mesurant le signal dI/dV à une tension de polarisation fixe ce qui permet de diminuer le temps de mesure et d'obtenir une bonne résolution (pas de $\approx 1\text{nm}$). En effet, proche du point de Dirac, les variations de la DOS à une tension donnée reflètent les fluctuations de V_D (Figure 4.9.b).

Les auteurs ont ainsi mesuré les variations spatiales de E_D et visualisé les poches électrons-trous. La taille des poches est de l'ordre de 20nm. La figure 4.10 montre une carte topographique de l'échantillon ainsi que la carte des poches correspondantes. Les

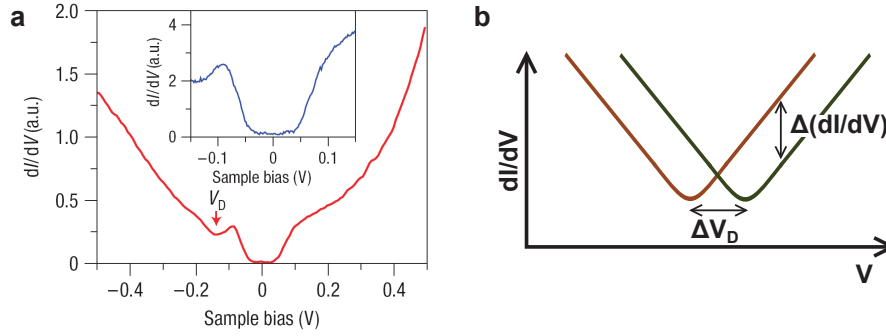


FIGURE 4.9 – (a) Densité d'états électroniques du graphène sur SiO_2 mesurée par Zhang *et al.*. Source [82] (b) Schéma illustrant comment les variations de la DOS à tension fixe $\Delta(dI/dV)$ reflètent les variations du point de Dirac ΔV_D .

poches électrons/trous ne semblent pas être corrélées à la topographie qui présente des inhomogénéités de l'ordre de 5nm.

Les auteurs ont également montré que les poches agissent comme centres diffuseurs pour les fermions de Dirac, créant ainsi des figures d'interférences de quasiparticules. Ils ont observé une variation de longueur d'onde de ces interférences en fonction de l'énergie. La relation de dispersion des électrons dans le système est linéaire et les ajustements donnent une vitesse de Fermi $v_F = 1.45 \pm 0.2 \cdot 10^6 \text{ m.s}^{-1}$. Une conclusion importante de cette étude est qu'ils observent de la rétrodiffusion des électrons alors qu'elle est normalement interdite dans le graphène sauf si on brise la symétrie du système. La rétrodiffusion signifie que l'on a de la diffusion intravallée causée par un désordre à grande longueur d'onde. Des études récentes ont cependant montré l'absence de diffusion intravallée pour du graphène sur SiC [83].

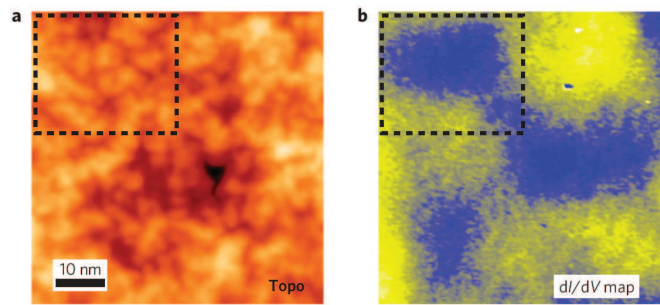


FIGURE 4.10 – (a) Image topographique d'un échantillon de graphène sur SiO_2 . (b) Fluctuations de densité électronique prise au même endroit que la topographie. Source [6]

Pour les systèmes graphène/ SiO_2 , les poches seraient créées par des impuretés chargées sur ou sous le graphène. Au travers ces 2 études, les poches électrons/trous semblent provenir d'adsorbats à la surface du graphène ou intercalés entre le substrat et le graphène

lors de la fabrication. Plusieurs autres études ont montré des résultats très similaires avec des tailles de puddles de l'ordre de la dizaine de nanomètres également [7, 84]. Plusieurs scénarii tentent d'expliquer l'existence de ces poches comme la présence de centre de diffusion résonants [85] ou des ridules [86], cependant le scénario des diffuseurs de type grand longueur d'onde de Coulomb semble être le candidat le plus 'populaire' expliquant le mécanisme de diffusion limitant la mobilité du graphène sur un substrat. Une étude de graphène sur h-BN semble également valider ce scénario [87]. En effet, les auteurs de cette étude n'ont pas observé de poche de charges, ce qui est cohérent avec le fait que le h-BN est un système présentant très peu d'impuretés de charges.

Plusieurs résultats expérimentaux ont néanmoins observé que ce mécanisme n'était pas systématiquement valable. En effet, Ponomarenko *et al.* [88] ont étudié du graphène exfolié sur plusieurs types de substrat et ont trouvé une dépendance assez faible de la mobilité avec le substrat. Couto *et al.* [89] sont également arrivés à la même conclusion en exfoliant du graphène sur du SrTiO₃, matériau dont la constante diélectrique varie en température de plus d'un ordre de grandeur. Les auteurs de ces 2 études ont conclu que ni la mobilité ni les inhomogénéités de densité de charges n'étaient affectées par la constante diélectrique du substrat et que les résultats étaient similaires aux mesures sur SiO₂.

Sur le plan théorique, même si l'hypothèse des impuretés chargées est souvent évoquée, de nouveaux calculs ont montré que des puddles pouvaient être induits à cause de la courbure du graphène [85] et ont calculé à partir de la corrugation d'un échantillon réel de graphène sur SiO₂ un profil de poches électrons-trous avec des tailles de poches comparables aux précédentes mesures de graphène sur SiO₂.

4.2 Système graphène sur métal

4.2.1 Contexte

Après la découverte du graphène et de ses propriétés électroniques, plusieurs groupes ont cherché à produire du graphène en grande quantité et de manière reproductible. La méthode initiale de graphène exfolié (méthode du 'scotch') permet d'étudier facilement les propriétés du graphène. Cependant, pour des applications industrielles futures, cette méthode n'est pas adaptée, produisant seulement des feuillets de plusieurs centaines de μm^2 et de manière non reproductible. D'un autre côté, on a vu précédemment que le substrat a une influence significative sur les propriétés électroniques du graphène.

Dans ce contexte, plusieurs groupes essayent d'adapter le substrat du graphène en fonction de l'application souhaitée. Rapidement après la découverte de Novoselov et

Geim, le groupe de W. de Heer a synthétisé des monoplans de graphène sur un substrat de SiC par désorption du Si [90]. Cette méthode permet d'obtenir de grandes feuilles de graphène en réduisant grandement le nombre d'étapes de fabrication par rapport au graphène exfolié. Cependant, cette méthode synthétise du graphène multi-feuillets (plusieurs monoplans atomiques empilés les uns sur les autres) avec des propriétés électroniques proches du graphène monoplan, ceci étant dû à un fort découplage entre les différents feuillets. Il a été montré que cette méthode induit une densité de défauts non négligeable [91]. La structure de bande linéaire proche du point K n'est également plus valable avec l'ouverture d'un gap dont la taille diminue avec le nombre de couches [92].

Une autre solution consiste à réaliser la croissance du graphène sur des métaux de transition par croissance en phase vapeur (CVD) ou par épitaxie. Cela consiste à décomposer thermiquement des hydrocarbures à la surface du métal. Ainsi, les atomes de carbone s'arrangent à la surface du métal pour former des feuillets de graphène. Cette méthode permet de produire de grandes surfaces de graphène à la fois multi-feuillets et monocouche et permet d'obtenir des couches de graphène de grande qualité structurale. Par cette méthode, le graphène a été synthétisé sur différents métaux: Cu [93], Ni(111) [94], Pt(111) [95, 96], Pd(111) [97], Ru(0001) [98], Rh(111) [99] et Ir(111) [100]. Ces systèmes peuvent être classés en 2 catégories, les systèmes à fort couplage graphène-métal (chimisorption) et les systèmes à faible couplage graphène-métal (physisorption) [101].

Dans les systèmes à fort couplage comme le Ni(111) et le Ru(0001), le graphène croit suivant une seule direction cristalline et la différence entre les paramètres de maille du métal et du graphène est faible. De plus, la structure électronique du graphène est fortement affectée par le métal. Dans le cas du graphène/Ni(111), la structure de bande linéaire au niveau du point K n'est plus visible et un gap apparaît avec des états localisés sous le gap [102]. Ceci est expliqué par une hybridation forte entre les orbitales p_z formant les liaisons π du graphène et les orbitales 3d du Ni. Ce couplage décale également le point de Dirac de quelques eV au dessus de l'énergie de Fermi, dopant le graphène en trous. Des résultats similaires ont été observés avec le graphène/Ru(0001) [103]. Contrairement au Ni(111) qui crée un Moiré avec un paramètre de maille très petit, le graphène sur Ru(0001) montre un Moiré assez large avec des inhomogénéités de densité d'états électronique en fonction du Moiré [104]. En intercalant des atomes entre le métal et le graphène, le gap peut être ajusté voire fermé pour reformer la structure de bande linéaire du graphène [102, 103].

Pour les systèmes à faible couplage, la structure cristallographique peut prendre plu-

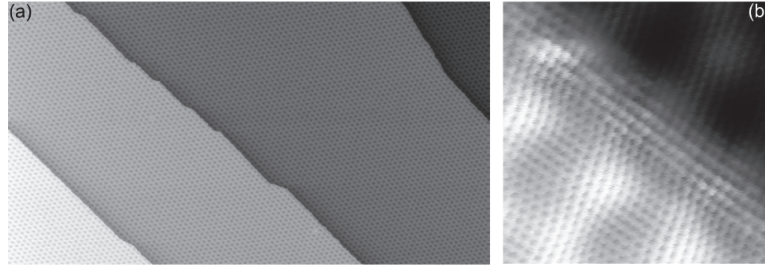


FIGURE 4.11 – (a) Image STM de graphène sur Ir(111) réalisé sous UHV ($125 \times 250 \text{ nm}^2$) (b) Résolution atomique au passage d'une marche atomique de l'Ir(111) ($5 \times 5 \text{ nm}^2$). Source [100]

sieurs orientations par rapport au métal du substrat. Ces différentes orientations peuvent affecter les propriétés électroniques du graphène. Dans le cas du Pt(111), les différentes orientations ne semblent pas affecter les propriétés du graphène [105]. Cependant dans le cas du Pd(111), le travail de sortie du graphène sur Pd(111) peut être ajusté en fonction de l'orientation [97].

4.2.2 Iridium: un métal à faible couplage

L'Ir(111) fait partie de la catégorie des métaux auquel le graphène se couple faiblement. La structure cristallographique du graphène sur Ir(111) comporte très peu de défauts [100, 106, 107]. Elle présente une structure de Moiré avec une périodicité de 2.5nm qui peut avoir plusieurs orientations sur un même substrat. La figure 4.11 montre une image STM réalisée sous UHV à température ambiante. On remarque que la structure atomique n'est pas affectée lors du passage de marche atomique de l'Ir(111). Le graphène s'arrange suivant 2 orientations appelées R0 et R30. L'orientation R0 signifie que le graphène est aligné par rapport au réseau cristallographique de l'Ir(111) alors que l'orientation R30 signifie qu'il y a un angle de 30° .

Des mesures par diffraction de rayon X ont également montré que malgré un faible couplage, la dilatation thermique relative du graphène par rapport à l'Ir(111) est positive, ce qui induit des déformations locales du réseau atomique (légères distorsions ou étirement sur plusieurs centaines de nm) [108]. Ces déformations sont de l'ordre de l'angström mais sont toutefois apparentes en diffraction de rayons X et pourraient affecter les propriétés électroniques du graphène.

La structure électronique du graphène est très peu affectée par la présence de l'Ir(111). Des mesures ARPES (Angle Resolved PhotoEmission Spectroscopy) ont montré que proche du point K, la structure de bande linéaire est conservée [109]. Cette étude montre également un dopage de type p caractérisé par un décalage du point de Dirac de

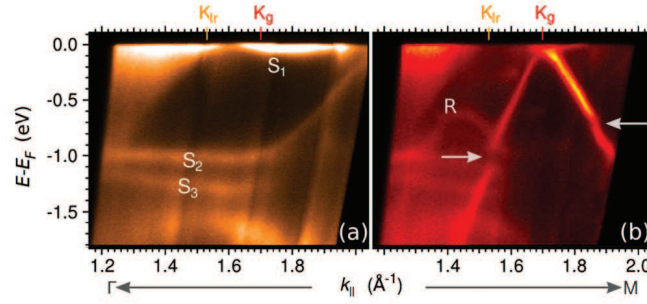


FIGURE 4.12 – (a) Spectre ARPES d’une surface d’Ir(111) sans graphène, S_{1-3} sont les états de surfaces de l’Ir(111). (b) Spectre ARPES du graphène sur Ir(111), R et les flèches indiquent des effets de l’Ir(111) sur le graphène à plus haute énergie dont nous ne discuterons pas dans le cadre de ces travaux. Source [109]

+190meV par rapport à l’énergie de Fermi E_F (Figure 4.12).

Une étude par rayons X a montré que la distance entre le graphène et l’Ir(111) était de l’ordre de 3.4\AA [110] avec une interaction de type van der Waals entre le graphène et l’Ir(111). Cela signifie que le couplage n’est pas seulement dû à de la physisorption mais présente une modulation chimique. Lorsqu’un atome de carbone se situe exactement au dessus d’un atome d’Ir, il s’hybride avec l’orbitale 5d de l’Ir, formant une liaison covalente faible avec une accumulation de charge entre le graphène et l’Ir(111). La charge est donnée par les atomes de carbone autour de l’atome formant la liaison, ce qui a tendance à faire perdre des électrons au graphène et explique le dopage de type p observé en ARPES.

Une autre étude a mis en évidence qu’en fonction de l’orientation R0 ou R30, le couplage à l’Ir(111) est considérablement différent [111]. En effet, selon l’orientation R0, le graphène est fortement hybridé à l’Ir(111), ce qui induit un gap au niveau du point de Dirac et l’absence de signature du graphène en spectroscopie Raman (signal plat sans les bandes G et 2D). Selon la direction R30, le graphène est peu hybridé et présente une structure de bande linéaire sans gap et un dopage p induit par le substrat. Le spectre Raman présente les 2 bandes G et 2D du graphène monocouche.

4.3 Topographie et densité d’états du graphène sur Ir(111)

Dans la continuité des mesures réalisées en ARPES et rayons X sur le système graphène sur Ir(111), nous avons réalisé des mesures STM à très basse température sur ce système. Nous avons utilisé des échantillons fabriqués au laboratoire par Amina Kimouche et Johann Coraux. La croissance a été réalisée dans un bâti UHV. Les échantillons ont une surface de quelques cm^2 recouverte de graphène monocouche. A partir d’un sub-

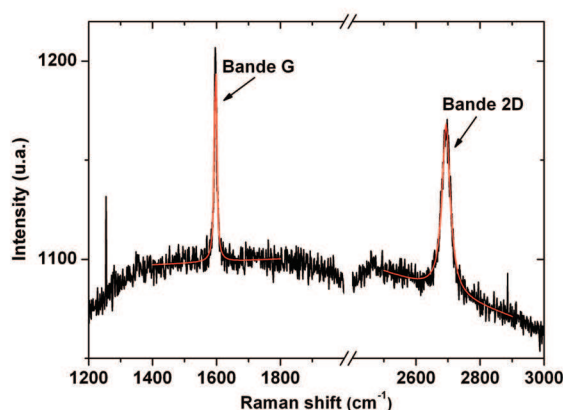


FIGURE 4.13 – Spectre Raman du graphène sur Ir(111) mesuré à pression et température ambiantes, $\lambda = 532\text{nm}$. Les courbes rouges sont des ajustements par une lorentzienne. Mesuré sur l'échantillon de la figure 4.14.a.

strat de saphir, l'iridium est épitaxié suivant la direction (111) avec une épaisseur de 10 nanomètres puis dans le même bâti, la croissance par CVD du graphène est réalisée donnant lieu à du graphène de grande qualité avec très peu de défauts structuraux [112]. L'échantillon quitte ensuite l'environnement UHV pour être introduit dans le microscope avec un laps de temps sous atmosphère de plusieurs jours à plusieurs semaines.

Nous avons réalisé un spectre Raman sur un des échantillons utilisés (Figure 4.13). On remarque 2 pics correspondant aux bandes G et 2D du graphène. Les ajustements par une lorentzienne permettent de confirmer le caractère monocouche du graphène. En effet, la forme, la taille et la position du pic correspondant à la bande 2D dépendent directement du nombre de couches du graphène. Pour le graphène monocouche, le pic se situe à 2700cm^{-1} et il est symétrique et lorentzien. Dans le cas du graphène bicouche, la bande 2D présente 2 pics [113].

La figure 4.14 montre 2 images STM topographiques typiques des échantillons étudiés que nous avons réalisés à 300K sous un vide primaire. Nous avons utilisé une pointe en PtIr coupée à partir d'un fil de PtIr de 0.25mm de diamètre. Les 2 images ont été réalisées sur 2 échantillons différents fabriqués à une année d'intervalle dans le même bâti UHV. On remarque génériquement 4 régions distinctes:

- (i) **Graphène sur Ir(111)**: Surfaces atomiquement plane, aux marches atomiques de l'Ir(111) près.
- (ii) **Ridule**: Due à la différence de contraction thermique entre le graphène et l'Ir(111) (l'iridium se contractant plus), le graphène forme des plis. En bout de ridule, il

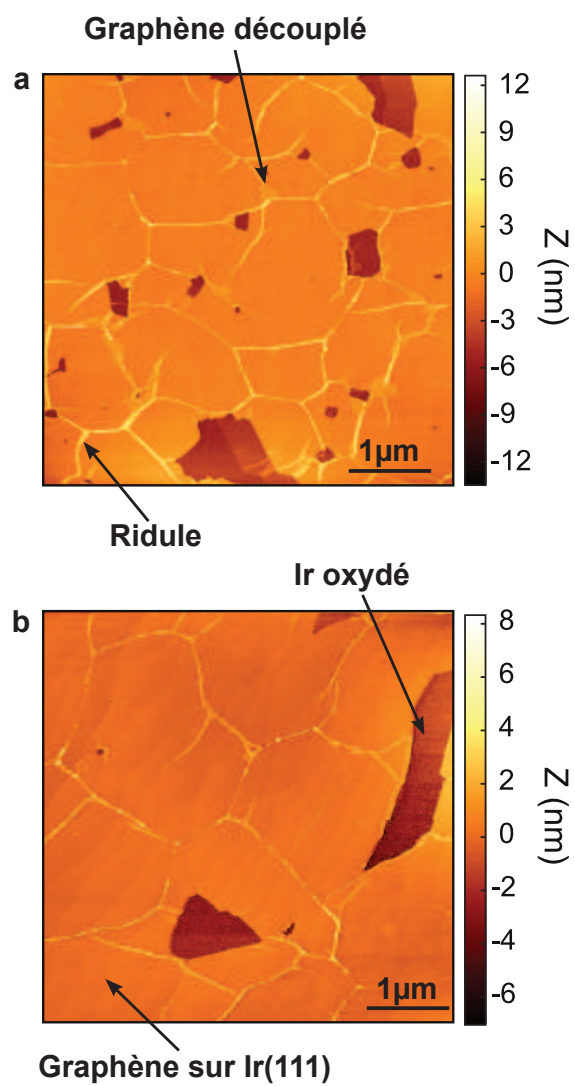


FIGURE 4.14 – Topographie du graphène sur Ir(111) mesurée en STM sur 2 échantillons différents à $T=300\text{K}$ et sous vide primaire. $V_{Bias} = 200\text{mV}$, $I_t=100\text{pA}$

semble que quelque chose s'intercale découplant ainsi le graphène de l'Ir(111) (peut être de l'oxygène oxydant ainsi l'Ir(111)), laissant des zones plus rugueuses.

- (iii) **Iridium oxydé**: Région où la croissance n'a pas eu lieu ce qui laisse l'iridium à l'air qui s'oxyde donc.

La région (iii) est difficile à étudier en STM car la fine couche d'oxyde empêche des mesures propres, la pointe touchant la surface. Les régions (i) ont été étudiées longuement et sont le résultat principal de cette étude du graphène sur Ir(111). On peut également remarquer sur les 2 images précédentes que sous le graphène on devine des marches qui correspondent aux marches atomiques de l'Ir(111).

4.3.1 Ridules

Les régions (ii) présentent des propriétés proches du graphène intrinsèque.

La figure 4.15 montre une image topographique (réalisée à 130mK) d'une ridule ainsi que la densité d'états électroniques mesurée sur la ridule. Nous avons mesuré une courbe $I(V)$ en DC que l'on a ensuite dérivée numériquement pour obtenir $dI/dV(V)$. La courbe est une moyenne de plusieurs mesures le long de la ridule. La forme en V de la DOS confirme que ces zones sont du graphène. Le minimum de la courbe correspond au point de Dirac.

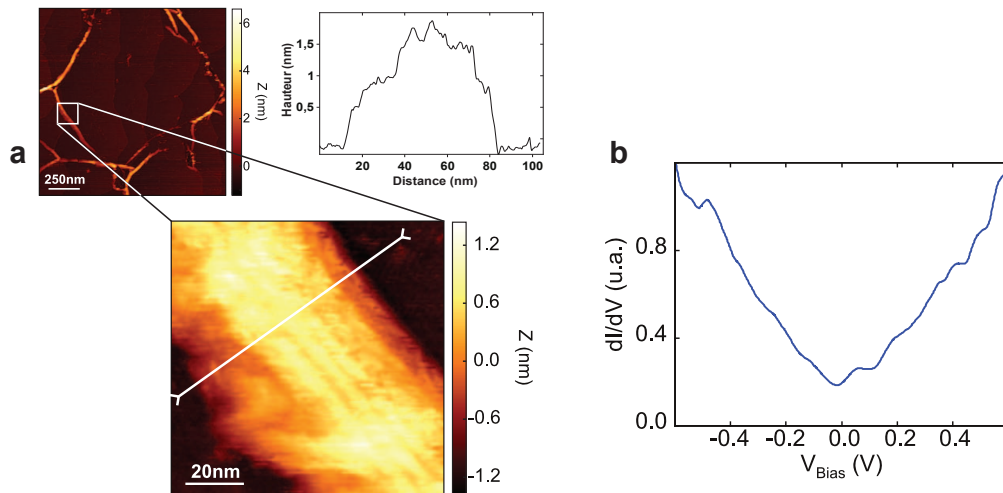


FIGURE 4.15 – (a) Image STM d'une ridule avec le profil correspondant. $V_{Bias}=500V$, $I_t=100pA$. (b) Densité d'états électroniques sur la ridule (moyenne de plusieurs mesures le long de la ridule). $T=130mK$.

Les ridules (région (ii)) sont contraintes selon une direction (sur quelques dizaines de nanomètres) et s'étendent sur plusieurs micromètres. Pour une hauteur de 1.5nm et une largeur de 70nm, les ridules ont un rapport d'aspect assez faible et ne sont pas de gros

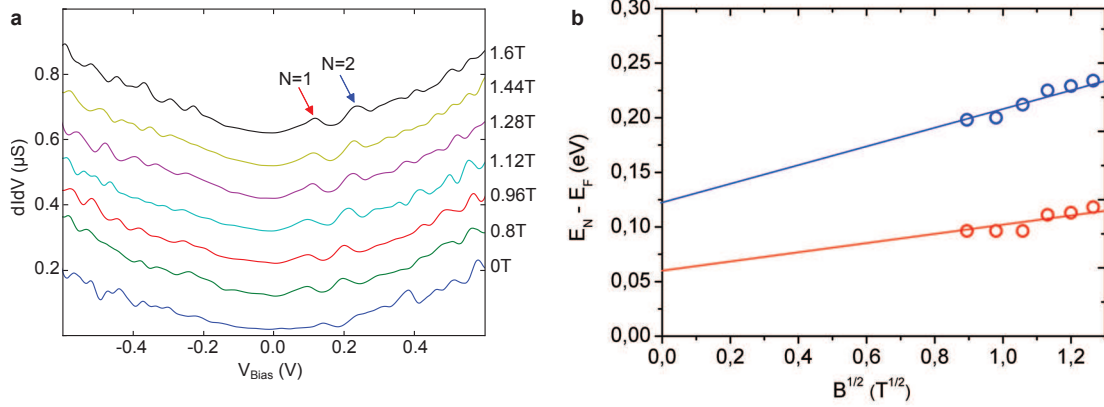


FIGURE 4.16 – (a) Spectroscopies tunnel en fonction du champ magnétique variant de 0 à 1.6T. $T=130\text{mK}$. (b) Dépendance de la position énergétique des pics en fonction de \sqrt{B} montrant une dépendance linéaire de laquelle on extrait $v_F = 1.4 \cdot 10^6 \pm 0.02 \text{ m/s}$. Les points rouges (bleus) correspondent aux premiers (deuxièmes) pics en supposant que c'est le niveau de Landau correspondant à $n = 1$ ($n=2$). Les droites correspondent aux ajustements linéaires.

plis à la surface mais plutôt une petite bosse. Elles sont présentes sur toute la surface du graphène.

Les résultats montrés sont préliminaires et leur étude est poursuivie par Sayanti Samaddar.

Niveaux de Landau

Sous un champ magnétique de 1.6T des pics se forment dans la densité d'états (Figure 4.16.a). Ces mesures ont été faites sur la même ridule que celle présentée figure 4.15.

Ces pics peuvent être interprétés comme des niveaux de Landau. Les niveaux de Landau sont des états quantiques qui apparaissent dans un gaz d'électrons bidimensionnels lorsqu'il est soumis à un champ magnétique perpendiculaire. Ces états sont l'analogie quantique du mouvement cyclotron. La quantification en énergie est donnée par:

$$E_n = \pm \hbar \omega_c (n + 1/2) \quad (4.10)$$

avec $\omega_c = eB/m$ la pulsation cyclotron, n un nombre entier naturel, e la charge de l'électron et m la masse de l'électron.

Dans le cas du graphène, la nature de fermions sans masse des électrons amène à une quantification particulière des niveaux de Landau donnée par [114]:

$$E_n = \pm v_F \sqrt{2eB\hbar n} \quad (4.11)$$

où v_F est la vitesse de Fermi. La dépendance en \sqrt{n} provient directement de la relation de dispersion linéaire. La taille de la structure dans laquelle on peut espérer voir ces niveaux doit être suffisamment grande pour permettre aux électrons de réaliser leur orbite cyclotron $r_c = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}}$. Avec un champ magnétique de 1.6T cela correspond à une orbite de 25nm ce qui est inférieur à la largeur de la ridule observée (largeur de 60nm). On remarque sur la figure 4.16 la présence de 2 pics présents à partir de $B=0.8T$ et absents à $B=0T$ dans la DOS des ridules de graphène. Entre 0 et 0.5T, le champ magnétique décale la position et la mesure s'effectue ailleurs d'où l'absence de pics. Pour réaliser une étude propre, il faudrait mesurer une carte de conductance (CITS) afin de rattraper le décalage. Les 2 pics varient avec B, on a donc supposé qu'ils pouvaient correspondre aux niveaux de Landau $n=1$ et $n=2$. Le niveau $n=0$ ne varie pas avec le champ magnétique et se situe au niveau du point de Dirac. Si l'on extrait la position énergétique de ces pics et que l'on compare la dépendance de cette position en fonction de \sqrt{B} , on trouve une dépendance linéaire avec une vitesse de Fermi $v_F = 1.4 \cdot 10^6 \pm 0.02 \text{ m/s}$ ce qui est en bon accord avec la vitesse de Fermi théorique de 10^6 m/s . Les ajustements linéaires se croisent à énergie nulle pour un champ magnétique de 1.9T mettant en évidence la présence d'un pseudo-champ.

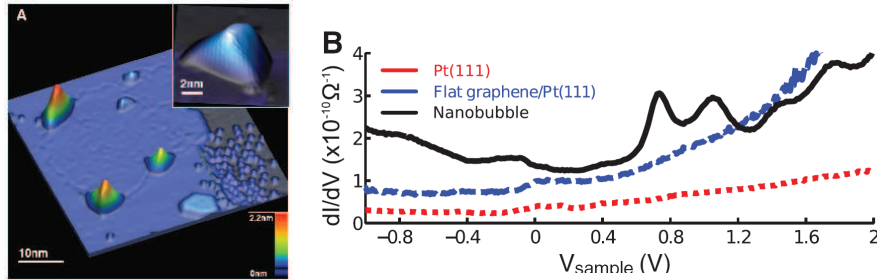


FIGURE 4.17 – (a) Image STM de graphène sur Pt(111) avec la présence de nanodômes. (b) Spectroscopies tunnel montrant des pics sur le nanodôme identifiés comme des niveaux de Landau correspondant à un pseudo champ magnétique de 300T.

Guinea *et al.* ont montré théoriquement qu'il était possible d'observer des niveaux de Landau dans le graphène sans appliquer de champ magnétique extérieur [115]. Si le graphène subit une déformation suivant 3 axes cristallographiques, de forts champs de jauge sont induits agissant comme un pseudo-champ magnétique perpendiculaire qui peut dépasser 10T. Levy *et al.* ont ensuite apporté la confirmation de tels champs de jauge sur des nanodômes de graphène créés lors de la croissance sur Pt(111) [116] (Figure 4.17). Sans appliquer de champ magnétique, les auteurs ont montré que des pics étaient présents dans la densité d'états électroniques sur les nanodômes et absents sur le graphène plat. La dépendance de ces pics en fonction de \sqrt{n} a permis d'extraire un

pseudo-champ magnétique de 300T. Des résultats très similaires ont été obtenus sur des ridules de graphène obtenues après clivage d'une surface de HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite) [117].

On peut s'attendre à voir des résultats similaires sur les ridules du graphène sur Ir(111), si la contrainte sur la ridule est adaptée. Des résultats très préliminaires ont montré des pics sur une ridule à $B=0T$ mais de manière non reproductible le long de la ridule (Figure 4.18).

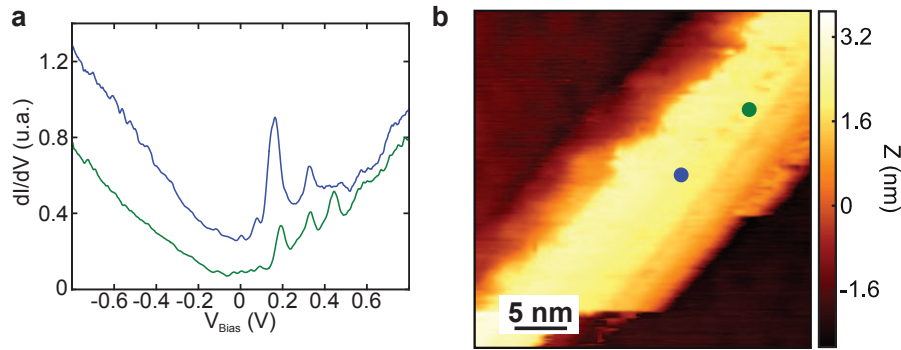


FIGURE 4.18 – (a) Densité d'états mesurée sur une ridule à 2 endroits différents indiqués sur (b) par les points de couleurs à $B=0T$. (b) Image STM de la ridule correspondante. $V_B=800mV$, $I_t=100pA$. $T=130mK$

4.3.2 Graphène sur Ir(111)

La région (i) représente la majorité de la surface des échantillons et c'est la région que nous avons le plus étudiée. La figure 4.19.a montre une topographie typique de ces régions notamment avec le passage d'une marche atomique de l'Ir(111). Le graphène n'est pas parfaitement plat, mais présente une rugosité σ_z de l'ordre de 2\AA . Il est important de rappeler que les échantillons ont été exposés à l'air entre leur fabrication et la mesure parfois pendant plusieurs semaines. Lorsque les échantillons sont observés sous UHV, ils sont atomiquement plans [100]. Cela a effectivement été vérifié pour nos échantillons par un STM commercial à température ambiante à l'intérieur de la chambre de croissance [112]. La figure 4.19.d montre la résolution atomique avec le pavage hexagonal du graphène. De plus, le Moiré est toujours observé dans des conditions UHV alors que dans notre cas on ne le voit que très rarement (figure 4.19.c).

La densité d'états électroniques typique de ce système est présentée sur la figure 4.20 (la courbe est une moyenne de plusieurs mesures réalisées). La mesure a été réalisée avec un lock-in avec une tension AC $V_{AC}=6mV$ et une fréquence $f=407Hz$. Pour des questions de stabilité, nous travaillons à $130mK$ mais une tension de lock-in de $6mV$

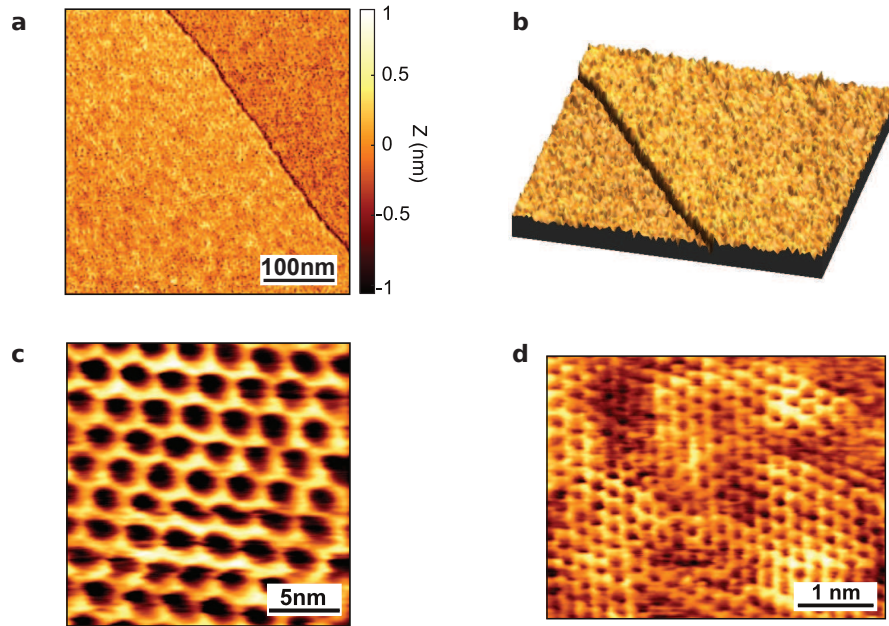


FIGURE 4.19 – Topographie du graphène sur Ir(111) à $T=130\text{mK}$ (a) Image de $400\times 400\text{nm}^2$, $I_t=1\text{nA}$, $V_b=0.57\text{V}$. (b) Vue en 3D de (a). (c) Image du moiré $20\times 20\text{nm}^2$, $I_t=100\text{pA}$, $V_b=0.5\text{V}$. (d) Résolution atomique $4.5\times 3.5\text{nm}^2$, $I_t=1\text{nA}$, $V_b=0.01\text{V}$.

donne un arrondissement de la mesure de DOS à une échelle de 6meV , correspondant à $T=20\text{K}$. Nous avons vérifié que la DOS n'est pas affectée par V_{AC} . La DOS a une forme en V, caractéristique du graphène avec une légère asymétrie entre les états vides et les états remplis et présente un creux à l'énergie de Fermi ($V_b=0\text{V}$). Ceci est en bon accord avec les mesures ARPES sur du graphène sur Ir(111) [109] ainsi qu'avec certaines mesures de graphène sur SiO_2 [118]. La similitude des spectroscopies est encore plus remarquable avec le spectre du graphène sur du SiO_2 chloré qui montre comme ici un creux à E_F [119].

Si dans un premier temps nous faisons abstraction de ce creux, la courbe est centrée sur le minimum autour de $V_D=0.34\text{V}$. Nous avons identifié ce minimum comme étant le point de Dirac E_D . Le graphène est ainsi dopé de type p avec un dopage de l'ordre de 0.34eV . Les mesures ARPES présentées précédemment ont également montré un dopage de type p mais seulement de 190meV sous UHV [109]. Nous remarquons un élargissement au niveau du point de Dirac qui donne une forme quadratique plutôt que linéaire à la DOS. Cela a été attribué par Luican *et al.* dans le graphène sur SiO_2 à l'influence du substrat et de l'environnement induisant du désordre [119]. Ceci est similaire aux mesures de transport qui montrent un évasement au niveau du point de Dirac de la conductivité en fonction de la densité de porteurs de charges pour des échantillons de

faible mobilité [71].

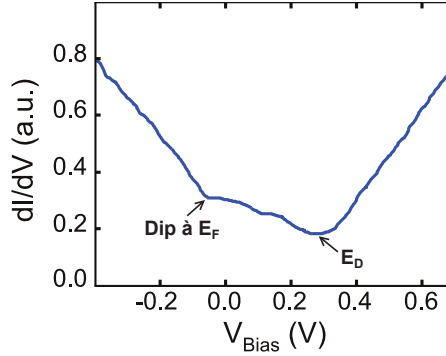


FIGURE 4.20 – Densité d'états électroniques du graphène sur Ir(111) moyennée sur une région de $50 \times 50 \text{ nm}^2$ à $T=130\text{mK}$.

Une réduction de la dI/dV à E_F a été également observée par d'autres groupes sur d'autres substrats [82, 118, 119]. L'origine de ce creux est encore assez mal comprise, certains l'ont attribuée à une interaction électron-phonon ouvrant un gap au niveau de E_F [82] alors que d'autres la décrivent comme une anomalie à polarisation nulle (zero bias anomaly) [118] mais ne donnent pas d'explication sur l'origine de cette anomalie. L'Ir est aussi un métal supraconducteur avec une température critique de 110mK. Nous avons vérifié que le creux n'est pas relié à un effet de supraconductivité ni de blocage de Coulomb en diminuant la tension de lock-in. Nous avons aussi observé que le creux n'évolue pas entre 4K et 100mK.

4.3.3 Etude combinée AFM/STM du graphène sur Ir(111)

Nous avons réalisé une courte étude combinée AFM/STM avec une pointe faite d'un fil de PtIr de $15\mu\text{m}$ de diamètre dont l'extrémité a été taillée au FIB (Focussed Ion Beam) afin d'avoir un bon rayon de courbure ($\approx 10\text{nm}$). L'AFM permet de mesurer une topographie compétement décorréllée de la densité d'états locale [120]. Alors que le STM sonde la densité d'états locale, l'AFM permet de sonder d'autres interactions entre le graphène et le métal grâce à un contraste chimique par exemple [99]. La figure 4.21 montre une image AFM et une image STM réalisées l'une après l'autre au même endroit.

On remarque que les régions qui apparaissent comme des trous dans le graphène en STM apparaissent comme une marche en AFM. Nous avons dit précédemment que ces trous étaient de l'iridium nu qui s'oxyde lorsqu'il se retrouve à l'air. Ainsi, travaillant à courant constant en STM, lorsque l'on passe au dessus d'une telle région, la pointe doit se rapprocher de la surface pour garder le courant constant d'où un trou mesuré en STM. Nous pouvons conclure que l'oxyde est plus épais que le graphène. Nous remarquons

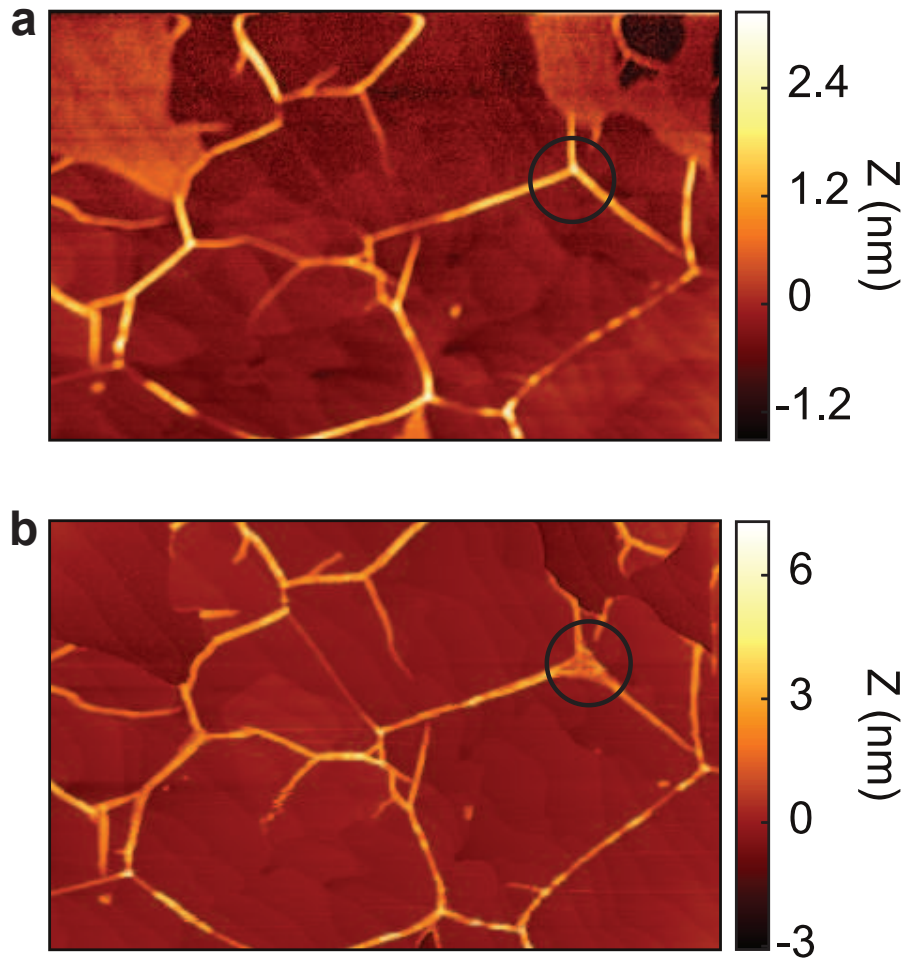


FIGURE 4.21 – Images de graphène sur Ir(111) de $4.4 \times 2.8 \mu\text{m}^2$ à $T=300\text{K}$ et sous un vide secondaire. (a) Image AFM réalisée avec un LER avec $\Delta f=5\text{Hz}$. (b) Image STM avec $V_b=0.8\text{V}$ et $I_t=100\text{pA}$. La région entourée montre que l'on a vraisemblablement écrasé la ridule lors de l'image STM, l'image AFM ayant été mesurée avant.

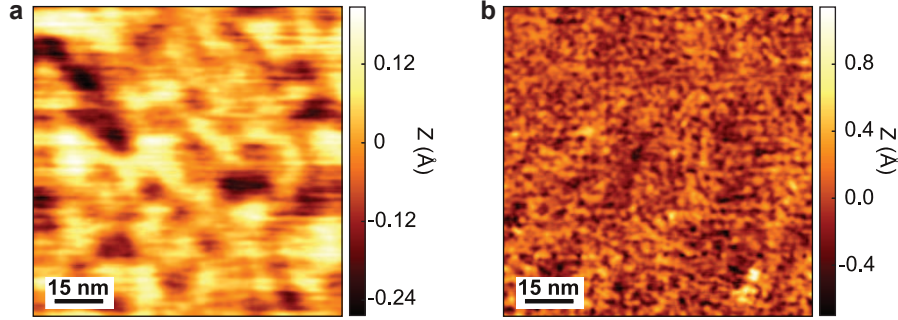


FIGURE 4.22 – Comparaison de topographie entre une image en AFM ((a) $\Delta f=500\text{mHz}$) et une image en STM ((b) $I_t=1\text{nA}$, $V_b=570\text{mV}$), $T=130\text{mK}$. La rugosité rms mesurée en AFM vaut $\sigma_{AFM}=7.5\text{pm}$ et en STM, $\sigma_{STM}=17.6\text{pm}$. Les 2 images ont été réalisées à 2 endroits différents avec 2 points différentes.

également que certaines régions proches des ridules, apparaissent sur l'image STM mais pas sur l'image AFM. Etant très proche de la surface en STM, la ridule a pu être écrasée par la pointe, aucune image AFM n'a été faite après la mesure STM.

Nous avons également vérifié que la rugosité en AFM et en STM est du même ordre de grandeur et que la taille des fluctuations à grande longueur d'onde est similaire (Figure 4.22). Les 2 mesures ont été prises avec 2 pointes différentes et à 2 endroits différents. Les corrugations mesurées sont proches confirmant que la rugosité est bien réelle et pas un effet de DOS par exemple (voir paragraphe 4.4.3). L'image STM montre des fluctuations de hauteur courtes longueurs d'onde avec en superposition des fluctuations grandes longueurs d'onde alors que l'image AFM ne montre que des fluctuations grandes longueurs d'onde du même ordre de grandeur. En AFM, il est difficile d'observer la corrugation à une échelle inférieure au rayon de courbure de la pointe qui de l'ordre de la dizaine de nanomètres

La mesure de rugosité en STM est délicate et dépendante de la pointe. En effet, en fonction de l'état de la pointe, la rugosité mesurée peut passer de 2\AA à 0.2\AA . Cependant, cela n'affecte pas les 2 échelles de longueurs observées (fluctuations courtes et grandes longueurs d'ondes). Il faut donc prendre des précautions lorsque l'on mesure la rugosité en STM et ne pas oublier les effets de DOS.

4.4 Fluctuations du point de Dirac

4.4.1 Observation de poches de charges

Nous avons réalisé de nombreuses CITS (Current-imaging-tunneling spectroscopy) à 130mK . Une CITS consiste à balayer la surface comme pour une image STM sauf qu'en chaque point de l'image, en plus d'enregistrer la hauteur z , on mesure la conductance

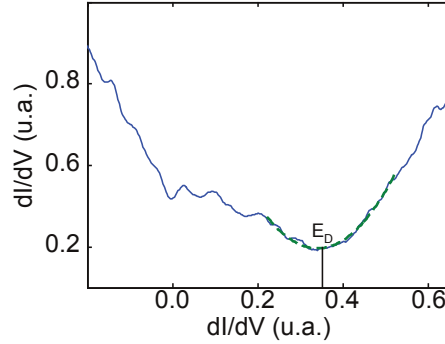


FIGURE 4.23 – Ajustement parabolique (courbe en pointillé vert) autour du point de Dirac pour extraire sa position avec 3 paramètres libres (les 3 coefficients du trinôme).

différentielle tunnel $G(V) = dI/dV \propto DOS$. Ainsi, on obtient des matrices $G(\mathbf{r}, eV)$. En chaque point des CITS, on extrait le point de Dirac E_D en réalisant un ajustement parabolique autour du minimum des dI/dV (Figure 4.23).

Pour réaliser de telles cartes voici la procédure qui a été suivie:

- Faire une image topographique de la région à étudier.
- Ajuster les paramètres de mesure de conductance pour un avoir un temps de mesure d'un spectre tunnel autour de 10 secondes.
- Créer une grille de mesure qui permet de définir la base pour la matrice $G(\mathbf{r}, eV)$, cette grille ne doit pas contenir trop de points sinon le temps de mesure est extrêmement long. Une grille de 64×64 points (taille typique utilisée) représente un temps de mesure de 12 heures. Si l'on double la taille de la matrice on quadruple le temps de mesure.

Nous avons réalisé plusieurs cartes de ce type en extrayant ensuite la position énergétique du point de Dirac E_D , ce qui a révélé des inhomogénéités de E_D . Toutes les cartes de E_D présentées ont été filtrées en les convoluant par une matrice 3×3 avec une pondération gaussienne sur chaque point:

$$\begin{pmatrix} 0.25 & 0.5 & 0.25 \\ 0.5 & 1 & 0.5 \\ 0.25 & 0.5 & 0.25 \end{pmatrix} \quad (4.12)$$

normalisée ensuite par la somme de tous les coefficients. La figure 4.24 montre des cartes de inhomogénéités spatiales de E_D . On voit que cela forme des poches de charges percolant entre elles (les transitions sont assez lisses entre chaque poche).

A partir de la position du point de Dirac, on peut déduire la densité de porteurs de charges:

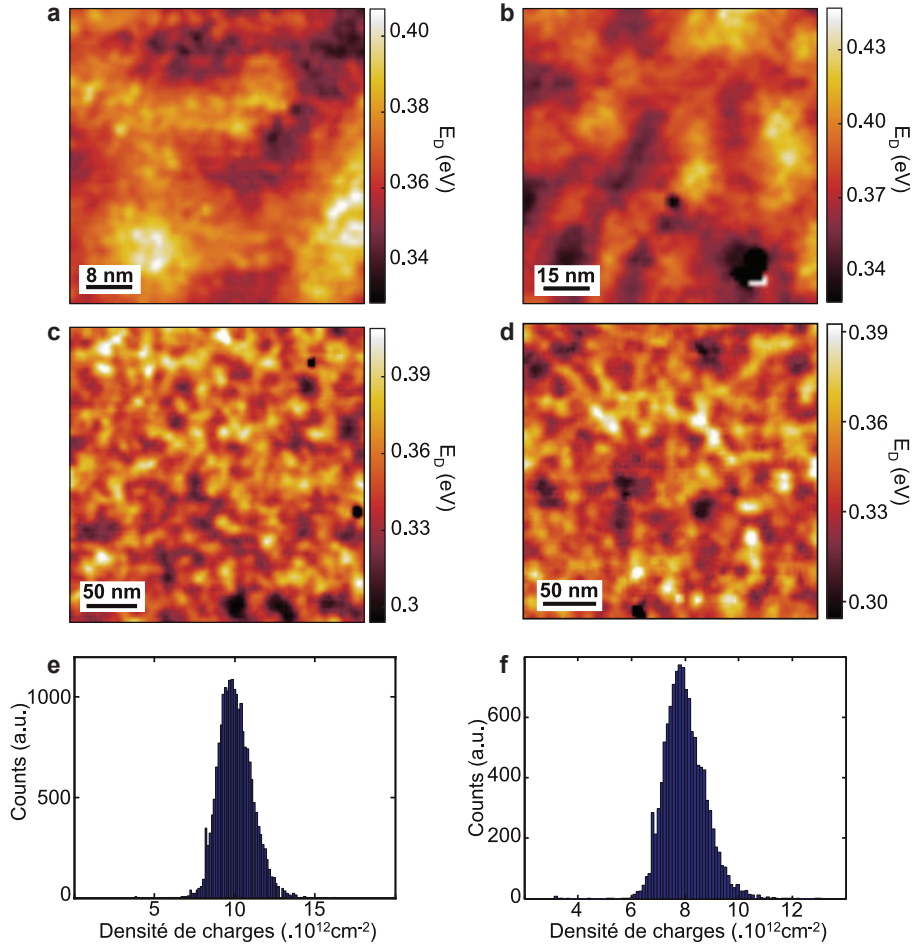


FIGURE 4.24 – (a-d) Inhomogénéités spatiales du point de Dirac à plusieurs endroits sur le même échantillon (a) $50 \times 50 \text{ nm}^2$, 64×64 pixels, temps de mesure $t=12\text{h}$ (b) $100 \times 100 \text{ nm}^2$, 64×64 pixels, $t=12\text{h}$ (c) $280 \times 280 \text{ nm}^2$, 119×119 pixels, $t=40\text{h}$ (d) $250 \times 250 \text{ nm}^2$, 108×108 pixels, $t=33\text{h}$. (e) et (f) Distribution de la densité de charges extraites de (c) et (d) respectivement calculée à partir de l'équation 4.13. $T=130\text{mK}$

$$E_D^2(\mathbf{r}) = (\hbar v_F)^2 \pi n(\mathbf{r}) \quad (4.13)$$

A partir de 4.13, on extrait la densité de porteurs de charges $n(\mathbf{r})$, en supposant $v_F=1.0 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ ¹. Deux distributions de densité de porteurs de charge sont présentées sur les figures 4.24.e et f (calculées à partir de cartes de E_D des figures 4.24.c et d respectivement). La déviation standard de la distribution de densité de charges vaut $\sigma_n=8.8 \pm 1.2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$, ce qui est légèrement supérieur aux valeurs mesurées sur SiO_2 ($\approx 4 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$) [6, 7] et très supérieur à celle du graphène sur h-BN ($\approx 2.5 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2}$) [121]. On peut constater la proximité du système Gr/Ir(111) avec le graphène sur SiO_2 .

Pour extraire la taille des poches, nous avons calculé la carte d'autocorrélation de la carte des inhomogénéités du point de Dirac, que l'on a ensuite intégrée radialement. La fonction permettant de calculer la carte d'autocorrélation est définie par:

$$C(\mathbf{r}) = \frac{\sum_i E_D(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \times E_D(\mathbf{r})}{\sigma_{E_D}^2} \quad (4.14)$$

où σ_{E_D} est la déviation standard de la distribution des valeurs des points de Dirac. Deux courbes d'autocorrélation radiale sont présentées figure 4.25 correspondant aux cartes de E_D des figures 4.24.c et d. Ces courbes ne montrent aucune structure angulaire significative à l'exception du pic d'autocorrélation en $r=0$. La largeur à mi-hauteur du pic d'autocorrélation nous donne la taille typique des poches [122]. Elle vaut environ $9.4 \pm 0.4 \text{ nm}$ (la taille vaut deux fois la largeur à mi-hauteur). Ceci est très proche des précédents résultats sur SiO_2 qui mesurent des poches de tailles de l'ordre de la dizaine de nm [80, 6, 7].

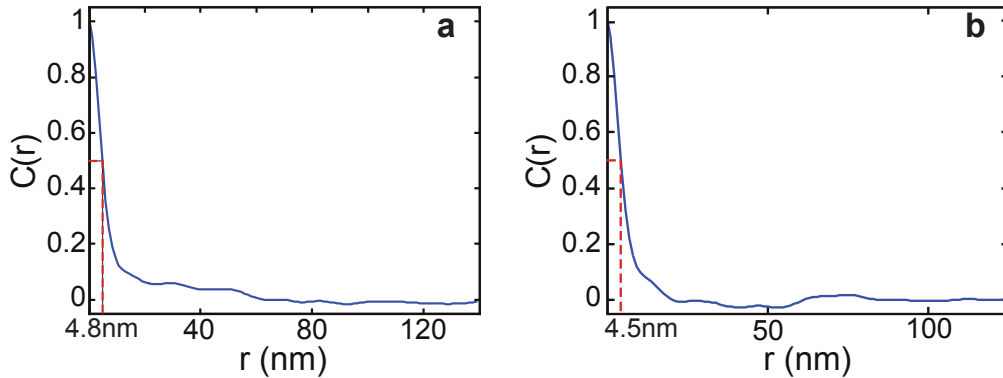


FIGURE 4.25 – Courbes d'autocorrélation radiale des cartes de point de Dirac (c) et (d) de la figure 4.24 (courbe (a) et (b) respectivement), donnant une taille typique de poches de $9.4 \pm 0.4 \text{ nm}$.

1. Expérimentalement, on trouvera plus loin $v_F=8.3 \cdot 10^5 \text{ m/s}$.

| | Taille (nm) |
|-----|-------------|
| (a) | 6.8 |
| (b) | 7.5 |
| (c) | 9.8 |
| (d) | 9 |

TABLE 4.1 – Tailles des poches de la figure 4.24 calculée à partir des courbes d'autocorrelation radiale.

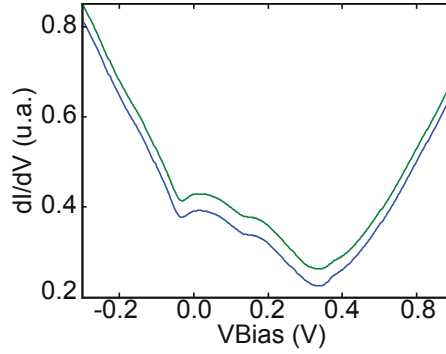


FIGURE 4.26 – Densité d'états électronique mesurée à $B=0T$ (courbe bleue) et à $B=2T$ (courbe verte). Moyenne calculée à partir des cartes mesurées de la figure 4.27. Les courbes ont été décalées pour plus de clarté, elles se superposent très bien. $T=130mK$

Dans le tableau 4.1, nous pouvons voir la taille calculée des poches des cartes de la figure 4.24.

4.4.2 Influence du champ magnétique

Un champ magnétique de 2T n'affecte pas la DOS (figure 4.26). Contrairement aux ridules, aucun pic n'est apparu dans la DOS du graphène sur Ir(111). Les niveaux de Landau peuvent exister seulement si le rayon cyclotron r_c est plus petit que la taille caractéristique d des poches d'électrons observées ($r_c = \sqrt{\frac{\hbar}{eB}} \approx d/2$) [119]. On peut ainsi définir un champ caractéristique $B_c = \frac{4\hbar}{ed^2}$ en dessous duquel le désordre empêche la formation des niveaux de Landau. Avec une taille de poche de l'ordre de 10nm, cela donne un champ caractéristique de 11.5T alors que notre bobine permet seulement un champ magnétique de 2T.

Nous avons également observé que ce même champ magnétique ne modifie pas la taille, ni le profil des poches (Figure 4.27). Les poches observées ont une taille identique à $\pm 5\%$ à 0 et 2T, comparable aux précédentes cartes d'inhomogénéités de densité de charges. Le décalage en position induit par le champ magnétique a été corrigé entre les 2 mesures. Le taux de corrélation croisée entre les cartes est de 89%.

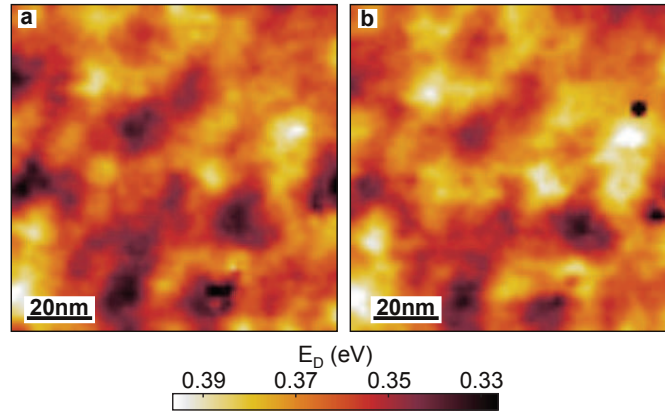


FIGURE 4.27 – Cartes de fluctuations du point de Dirac de la même région avec un champ magnétique de 0T (a) et de 2T (b), $100 \times 100 \text{ nm}^2$, 64×64 pixels, $t=12\text{h}$. La champ magnétique n’affecte pas les poches d’électrons. $T=130\text{mK}$

4.4.3 Corrélation entre topographie et inhomogénéités du point de Dirac

Nous avons vu précédemment qu’un désordre topographique de courte longueur d’onde ($< 5\text{nm}$) était présent à la surface du graphène (Figure 4.29.b). En filtrant les images topographiques avec la matrice 5×5 suivante:

$$\begin{pmatrix} 0.0625 & 0.125 & 0.25 & 0.0625 & 0.125 \\ 0.125 & 0.25 & 0.5 & 0.25 & 0.125 \\ 0.25 & 0.5 & 1 & 0.5 & 0.25 \\ 0.125 & 0.25 & 0.5 & 0.25 & 0.125 \\ 0.0625 & 0.125 & 0.25 & 0.0625 & 0.125 \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

que l’on normalise par la somme de tous les coefficients, nous supprimons ces modulations rapides et révélons des fluctuations topographiques à plus grande longueur d’onde qui montrent une corrélation visible à l’œil nu avec les cartes de E_D (Figure 4.28).

On remarque qu’un maximum topographique correspond souvent à un maximum de E_D . Pour quantifier cette corrélation, on calcule la carte des corrélations croisées entre la topographie et les inhomogénéités de E_D que l’on intègre radialement ensuite. La fonction de corrélation croisée est donnée par:

$$\chi(\mathbf{r}) = \frac{\sum_i E_D(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}) \times z(\mathbf{r})}{\sigma_{E_D} \times \sigma_z} \quad (4.16)$$

où σ_z est la déviation standard de la distribution des hauteurs. La figure 4.29 présente la carte des corrélations croisées entre la topographie et les inhomogénéités de E_D ainsi

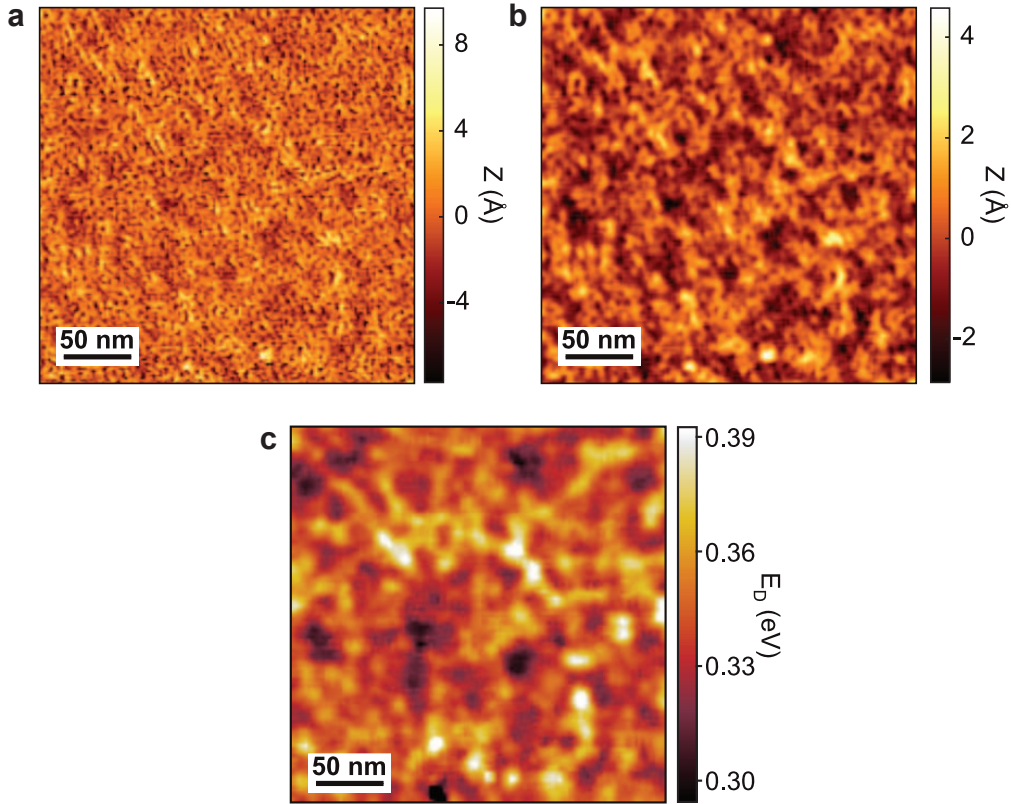


FIGURE 4.28 – (a) Topographie non-filtrée (a) et (b) lissée avec une matrice 5×5 de $250 \times 250 \text{ nm}^2$ ($I_t = 1 \text{ nA}$, $V_b = 0.57 \text{ V}$). (c) Carte du point de Dirac correspondante $250 \times 250 \text{ nm}^2$, 108×108 pixels (même carte que la figure 4.24.d).

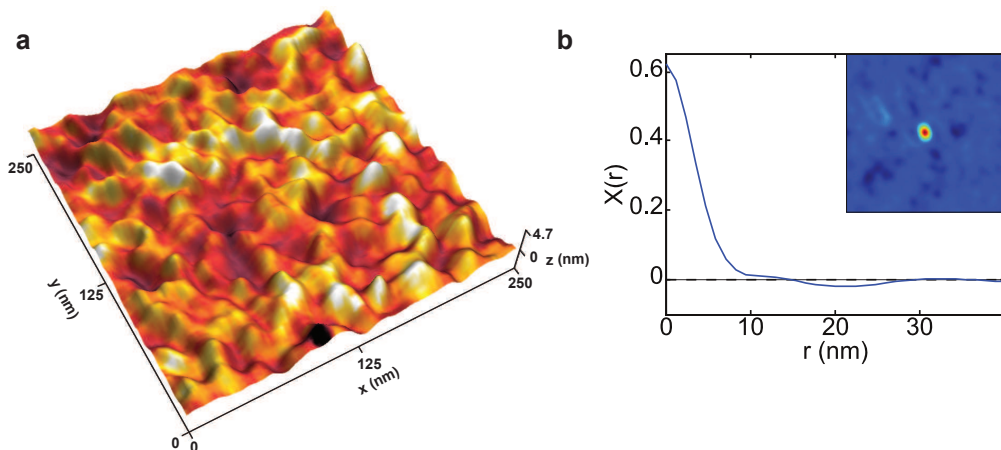


FIGURE 4.29 – (a) Superposition de la topographie filtrée (carte 3D) et de la carte de point de Dirac (code couleur). (b) Corrélation croisée radiale calculée entre la topographie et les inhomogénéités du point de Dirac (Insert: Carte 2D de la corrélation croisée).

| | Coefficient de corrélation croisée | |
|-----|------------------------------------|----------------|
| | Avant filtrage | Après filtrage |
| (a) | 15% | 28% |
| (b) | 12% | 24% |
| (d) | 27% | 62% |

TABLE 4.2 – Taux de corrélation croisée calculée à partir des cartes de la figure 4.24.

que la corrélation croisée radiale et une vue 3D de la topographie avec en superposition la carte de point de Dirac (code couleur). La carte de la corrélation croisée montre un pic prononcé de corrélation. Ce pic n'est généralement pas centré sur $r=0$ mais légèrement décalé de quelques nanomètres. L'image de topographie est en effet réalisée avant les CITS qui peuvent durer jusqu'à 50h ce qui engendre un léger déplacement de la pointe par rapport à l'échantillon. Une différence de 1 pixel sur la position du pic peut affecter la mesure du taux de corrélation (corrélation locale mesurée en $r=0$) de plus de 10%. Le taux de corrélation dépasse 60% dans cette mesure. Pour comparaison, la corrélation croisée entre les topographies aller et retour est de l'ordre de 75-80%. Les corrélations croisées calculées pour les autres cartes présentées dans la figure 4.24 sont données dans le tableau 4.2. La figure 4.24.c n'est pas mentionné car il y a une marche atomique sur la topographie qui affecte grandement le calcul de $\chi(\mathbf{r})$.

Le taux de corrélation dépend peu de la région d'étude, le phénomène observé n'est pas localisé à un certain endroit mais semble s'étendre à tout l'échantillon. Cependant la taille des cartes étudiées influe sur le taux de corrélation calculé. En effet, pour de grandes cartes, il y a plus de coïncidence augmentant ainsi le taux de corrélation, d'où les taux de corrélations observés plus faibles pour les plus petites cartes.

Influence de la DOS sur la topographie apparente

Lorsque nous réalisons des corrélations entre la topographie et des mesures de la DOS, il faut se rappeler qu'en STM en mode courant constant, des variations locales de la DOS peuvent induire des variations de hauteur qui peuvent être un artefact par rapport à la réelle topographie. Une dépendance spatiale de la DOS à la surface d'un substrat topographiquement plan se traduira par une structure topographique apparente en STM. En effet, le courant tunnel est fonction non seulement de l'épaisseur de la barrière tunnel mais également du nombre d'états finals accessibles. Afin de vérifier que les corrélations que nous observons ne sont pas un simple artefact, nous avons réalisé un calcul permettant de simuler la variation apparente de topographie pour une carte de DOS donnée. Pour cela, nous considérons une surface parfaitement plane survolée par

la pointe à une hauteur z_0 constante, de la même taille que la carte de la figure 4.29.d.

On observe expérimentalement que toutes les spectroscopies sont identiques à un décalage du point de Dirac près. La figure 4.30 représente une telle courbe typique.

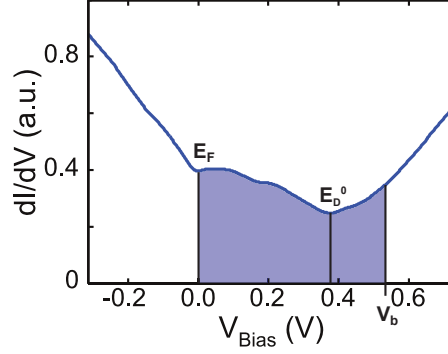


FIGURE 4.30 – Densité d'états électronique moyenne centrée sur E_D^0 . L'aire bleue correspond à l'intervalle sur lequel on intègre la DOS lors d'une mesure de topographie à V_b .

On suppose maintenant que la densité d'états de notre échantillon est égale à cette DOS typique avec des inhomogénéités du point de Dirac autour de E_D^0 :

$$E_D = E_D^0 + \delta E_D \quad (4.17)$$

Le courant tunnel est une constante I_t (on travaille à courant constant lorsque l'on fait une image), que l'on peut écrire pour T proche de 0:

$$I_t \propto \exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) \int_0^{V_b} \rho(eV - E_D) dV = \text{constante} \quad (4.18)$$

où $z_0 \approx 2\text{\AA}$ est extrait des mesures de courant tunnel en fonction de la hauteur z . Si l'on différencie cette relation, on obtient:

$$\exp\left(-\frac{z}{z_0}\right) \left[\int_0^{V_b} -\delta E_D \frac{\partial \rho}{\partial V} \Big|_{eV - E_D(x,y)} dV - \frac{\delta z}{z_0} \int_0^{V_b} \rho(eV - E_D) dV \right] = 0 \quad (4.19)$$

On obtient donc:

$$\delta z = z_0 \frac{\int_0^{V_b} \delta E_D \frac{\partial \rho}{\partial V} \Big|_V dV}{\int_0^{V_b} \rho(eV - E_D) dV} \quad (4.20)$$

Le terme $\int_0^{V_b} \rho(eV - E_D) dV = \mathcal{A}(V_b)$ correspond à l'aire sous la courbe entre 0 et la tension de polarisation V_b (région bleue de la figure 4.30), on peut donc réécrire:

$$\frac{\delta z}{z_0} = \delta E_D \frac{[\rho(E - E_D^0 - \delta E_D)]_0^{V_b}}{\mathcal{A}(V_b)} \quad (4.21)$$

Ainsi un changement de DOS dû à une inhomogénéité du point de Dirac de δE_D induit un changement relatif de hauteur de $\frac{\delta z}{z_0}$. A partir de la carte de point de Dirac de la figure 4.28, nous avons calculé la topographie apparente $\frac{\delta z}{z_0}$, la rugosité apparente est de l'ordre de 1-2% de z_0 ce qui correspond à une rugosité de quelques pm. Les images de topographie mesurées présentent une rugosité de 200pm². On peut donc conclure que la topographie mesurée est peu affectée par les inhomogénéités de DOS et que l'on peut négliger les effet de DOS sur la topographie.

Afin de déterminer le rôle de la DOS dans les topographies observées, nous avons également réalisé plusieurs images au même endroit avec des tensions de polarisation différentes (0.7, 0.57, 0.1, 0.03 et -0.57V), c'est également l'endroit où nous avons mesuré la carte de point de Dirac de la figure 4.29.d. Ces images sont filtrées en les convoluant avec la matrice (4.15). Nous remarquons que les images présentent d'assez grandes différences entre elles, mettant en avant un effet de DOS. L'état de la pointe produit également un effet car les images (b) et (c) ont été prises à la même tension de polarisation, cependant plusieurs images ont été réalisées entre les 2 images pouvant modifier l'état de la pointe et la première image a été mesurée une journée avant la deuxième. Malgré ces différences, une comparaison quantitative des images entre elles et avec la carte de point de Dirac permet de montrer que l'on peut tout de même négliger ces effets.

Nous avons calculé les corrélations croisées des images entre elles mais également avec la carte du point de Dirac. Les taux de corrélations croisées sont présentés dans le tableau 4.3.

Quelque soit la tension de polarisation (à l'exception de $V_{Bias}=0.7V$), les taux de corrélation sont tous très bons (>40%). Il est important de rappeler que le taux de corrélation croisée entre l'image aller et l'image retour à une tension fixe est de 75-80% en moyenne. La corrélation locale avec $E_D(\mathbf{r})$ est toujours supérieure à 40% allant jusqu'à plus de 60%. Pour comparaison, la corrélation croisée entre deux images topographiques donne des taux de corrélation $\geq 60\%$. La tension de polarisation n'a pas un effet important, avec quelques exceptions, sur la corrélation entre la topographie et la carte de point de Dirac, excluant ainsi une influence prédominante de la DOS, même si en regardant seulement les images les inhomogénéités de DOS apparaissent. A haute

2. Comme mentionné au paragraphe 4.3.3, la rugosité dépend de la pointe et parfois vaut 20pm. La rugosité apparente reste inférieure même avec cette valeur de rugosité.

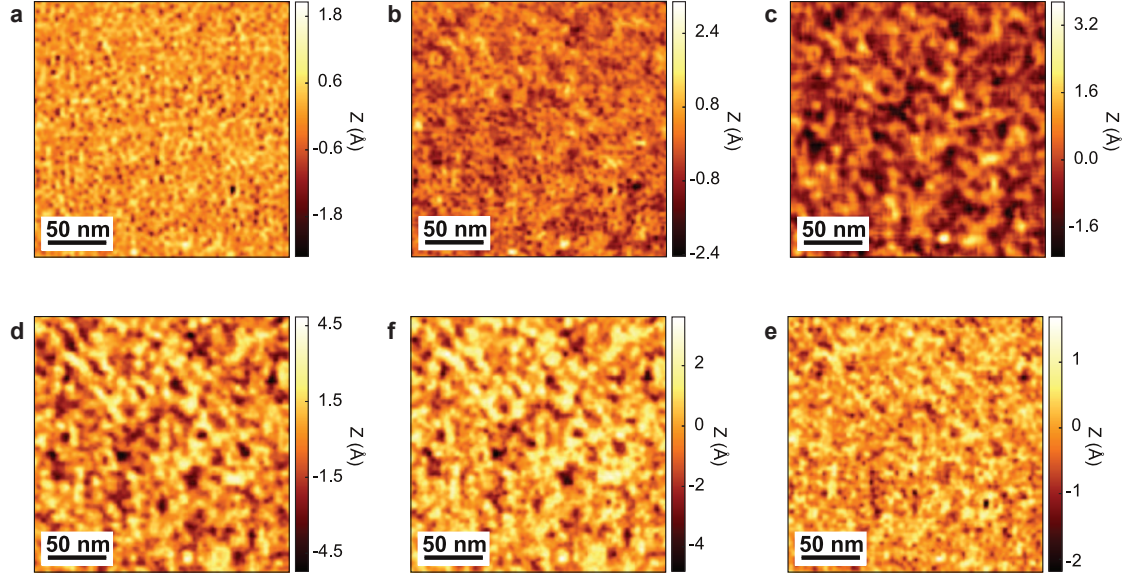


FIGURE 4.31 – Images topographiques pour différentes tensions de polarisation, $I_t=1\text{nA}$, pour (a) $V_b=0.7\text{V}$, (b) $V_b=0.57\text{V}$, (c) $V_b=0.57\text{V}$, (d) $V_b=0.1\text{V}$, (e) $V_b=0.03\text{V}$ et (f) $V_b=-0.57\text{V}$. Les topographies ont été filtrées avec la matrice 5×5 (4.15). $T=130\text{mK}$.

tension, le graphène est transparent [123] et on sonde directement l'iridium d'où l'image peu corrélée à $V_b=700\text{mV}$.

L'analyse précédente montre un effet peu prononcé de la DOS sur les images topographiques. Ainsi, les corrélations entre $E_D(\mathbf{r})$ et la topographie montrées précédemment ne sont pas dues à des effets de DOS sur la topographie apparente.

4.4.4 Discussion

Nous avons mesuré la DOS du graphène sur Ir(111) qui est proche de la DOS intrinsèque du graphène, avec un dopage de type p. Nous avons également observé une

| Tension de Polarisation (mV) | Carte de E_D | 700 | 570 (1) | 570 (2) | 100 | 30 | -570 |
|------------------------------|----------------|-----|---------|---------|-----|-----|------|
| Carte de E_D | 1 | 14% | 45% | 56% | 66% | 61% | 40% |
| 700 | | 1 | 49% | 33% | 23% | 30% | 46% |
| 570 (1) | | | 1 | 64% | 66% | 63% | 63% |
| 570 (2) | | | | 1 | 74% | 69% | 54% |
| 100 | | | | | 1 | 90% | 63% |
| 30 | | | | | | 1 | 68% |
| -570 | | | | | | | 1 |

TABLE 4.3 – Taux de corrélation entre les images de la figure 4.31 et la carte de point de Dirac. Les images 570 (1) et 570 (2) correspondent à 2 mesures prises au même endroit à une journée d'intervalle.

inhomogénéité de densité de charges apparaissant comme des poches de charges. La taille typique des poches est de l'ordre de 9nm avec une inhomogénéité de densité de charges de l'ordre de $\sigma_n=8.8\pm 1.2 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$. Ces résultats sont très similaires aux études du graphène sur SiO_2 [6, 7]. Cependant, la plupart des études précédentes ne montrent aucune corrélation du profil des poches avec la topographie, contrairement à notre étude montrant une corrélation nette. La taille des cartes de point de Dirac des études de graphène sur SiO_2 est généralement inférieure ou égale à 100nm ne permettant pas d'avoir suffisamment de coïncidences pour montrer une nette corrélation. Dans notre cas, les taux de corrélation mesurés pour des cartes de $100 \times 100 \text{nm}^2$ sont à la limite du bruit (évalué à partir du taux de corrélation entre une carte de E_D et une carte de topographie d'une autre région).

Le scénario d'impuretés coulombiennes générant des inhomogénéités de charges, souvent évoqué dans les études sur SiO_2 , ne peut pas être une explication du mécanisme créant les poches dans notre cas car l'iridium écran ces charges. La corrélation est positive entre la topographie et les inhomogénéités de densité de charges: plus le graphène est loin de la surface, plus le dopage est fort.

Ce résultat peut paraître contre-intuitif mais est en bon accord avec une étude DFT de Giovanetti *et al.* [124]. A l'interface entre le graphène et la métal un potentiel électrostatique s'établit dopant ainsi le graphène. L'Ir(111) est atomiquement plan donc les fluctuations de hauteur du graphène font que ce potentiel électrostatique est modulé spatialement. Ces modulations spatiales du potentiel électrostatique génèrent des inhomogénéités de dopage du graphène.

Les auteurs ont étudié le dopage du graphène sur différents substrats métalliques en fonction de la distance d entre le graphène et le métal. Ils ont montré que la transition entre un dopage de type n à un dopage de type p s'effectue pour un travail de sortie du métal W_M égal à 5.4eV, c'est à dire bien supérieur au travail de sortie du graphène $W_G=4.5\text{eV}$. A l'interface entre le graphène et le métal, il se forme un dipôle avec un transfert de charge équilibrant les niveaux de Fermi et générant un potentiel $\Delta V = W_M - W_G$. La transition entre dopage de type n à dopage de type p se faisant à $W_M > W_G$, la redistribution de charge à l'interface n'est pas seulement due à un transfert de charges mais également à une contribution répulsive provenant d'une interaction chimique entre le graphène et le métal. Pour des atomes adsorbés à la surface d'un métal, l'interaction chimique joue un rôle important dans la formation d'un dipôle [125].

A partir de leur résultat DFT, les auteurs ont développé un modèle phénoménologique qui prédit le décalage du niveau de Fermi par rapport au point de Dirac en fonction de d :

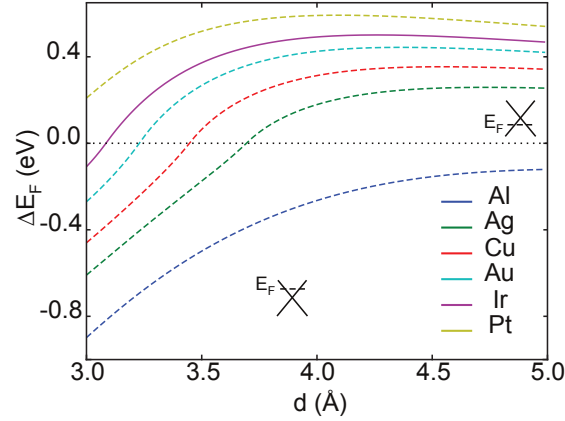


FIGURE 4.32 – Décalage du niveau de Fermi ΔE_F en fonction de la distance graphène-métal d . Les tracés en pointillés reprennent les résultats de Giovanetti *et al.*, la courbe en trait plein est le calcul pour l'Ir(111) à partir du modèle (4.22) avec $W_{Ir}=5.76\text{eV}$.

$$\Delta E_F(d) = \pm \frac{\sqrt{1 + 2\alpha D_0(d - d_0)|W_M - W_G - \Delta_c(d)|} - 1}{\alpha D_0(d - d_0)} \quad (4.22)$$

où $\alpha = e^2/\epsilon_0 A = 39.93\text{eV}/\text{\AA}$ est relié au transfert de charge dû à la différence de travail de sortie entre le graphène et le métal ($A = 5.18\text{\AA}^2$ est la surface d'une maille de graphène et ϵ_0 la constante diélectrique du vide), $d_0 = 2.4\text{\AA}$ est une constante phénoménologique dépendant faiblement du substrat, $\Delta_c(d)$ représente l'interaction chimique entre le graphène et le métal,³ elle dépend faiblement du substrat également dû au faible couplage du graphène avec le métal, $D_0 = 0.09\text{ eV}^{-2}$ est relié à la DOS du graphène (la DOS du graphène est décrite par $D(E) = D_0|E|$), W_M et W_G sont les travaux de sortie du métal et du graphène respectivement. Le signe de $\Delta E_F(d)$ est donné par le signe de $|W_M - W_G - \Delta_c(d)|$. Ce calcul a été effectué pour plusieurs métaux (Pt, Au, Cu, Ag, Al) mais pas pour l'iridium. Reprenant le modèle précédent, nous avons tracé $\Delta E_F(d)$ pour le cas de l'Ir(111) qui a un travail de sortie de $W_{Ir} = 5.76\text{eV}$ [126] (Figure 4.32). Sans grande surprise, l'Ir montre un comportement voisin du Pt et de l'Au.

A partir de cette étude, les prédictions suivantes sont vérifiées:

- (i) Un dopage de type p du graphène sur Ir(111), comme observé expérimentalement.
- (ii) Un grand intervalle de distance sur lequel $\partial E_D/\partial d > 0$ (dopage plus fort à grande distance)

Cependant, la dépendance des fluctuations de E_D en fonction de la hauteur $z = \bar{z} \pm \delta z$ n'est pas aussi rapide dans notre cas (Figure 4.33). Afin de tracer $\Delta E_F(d)$

3. $\Delta_c(d) = e^{-\kappa d}(a_0 + a_1 d + a_2 d^2)$ avec $\kappa = 1.6443\text{ \AA}$, $a_0 = -2048.56\text{ eV}$, $a_1 = 1363.87\text{ eV}/\text{\AA}$ et $a_2 = -205.737\text{ eV}/\text{\AA}^2$, pour $d \gtrsim 3.0\text{ \AA}$.

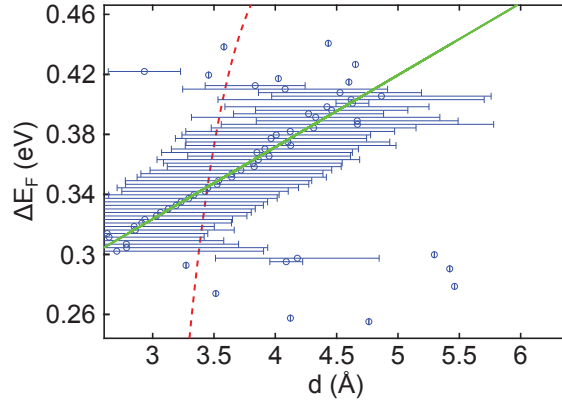


FIGURE 4.33 – Dépendance du décalage de point de Dirac (ΔE_F) en fonction de la distance $z = \bar{z} \pm \delta z$ où $\bar{z}=3.44\text{\AA}$ est la moyenne calculée précédemment. La courbe en pointillé rouge correspond au modèle (4.22) avec une pente de $630\text{meV}/\text{\AA}$ autour de $\bar{z}=3.44\text{\AA}$ et la courbe verte est un ajustement linéaire des données permettant d’extraire la pente expérimentale $\partial E_D/\partial d=48\text{meV}/\text{\AA}$.

expérimentalement, on a supposé que la distance moyenne \bar{z} entre le graphène et l’Ir(111) valait 3.44\AA , ainsi les points bleus correspondent aux fluctuations de hauteur autour de \bar{z} . La distance moyenne a été calculée à partir de la valeur moyenne du point de Dirac et avec l’équation (4.22). Le modèle prévoit une pente de la courbe $\Delta E_F(d)$ de $\partial E_D/\partial d=630\text{meV}/\text{\AA}$ autour de \bar{z} alors que dans notre cas, $\partial E_D/\partial d$ vaut $48\text{meV}/\text{\AA}$. L’étude de Giovanetti *et al.* ne prend pas en compte les forces de van der Waals qui semble jouer un rôle important dans la distance graphène-métal dans le cas de l’Ir(111) [110].

Au delà d’une simple modulation du dopage en fonction de la distance entre le substrat et le graphène, une étude théorique montre que le profil des poches électrons/trous peut être corrélé à la topographie via la courbure du graphène [85]. La corrugation à la surface du graphène génèrent des tensions mécaniques créant des potentiels scalaire et de jauge effectifs qui couplent les orbitales libres du feuillet de graphène, ce qui modifient le spectre électronique localement [127]. Ces modifications donnent lieu à des barrières de potentiel à la surface du graphène créant un réseau de jonctions p-n.

Une collaboration est en cours avec Paco Guinea, Marco Polini *et al.* (auteurs de l’étude précédente) afin de vérifier si cela est valable pour notre système. Des premiers calculs ont montré que les inhomogénéités de charges dues à la courbure ne représentent que 1% des inhomogénéités observées expérimentalement. Le potentiel électrostatique créée par l’Ir(111) en dessous semble être l’effet dominant.

4.5 Fluctuations de la densité d'états

4.5.1 Renormalisation de la densité d'états

Au premier ordre, les DOS mesurées sont toutes identiques au décalage du point de Dirac près. S'affranchir de l'effet dominant des variations de E_D permet d'observer les fluctuations de la forme de la DOS (Figure 4.34).

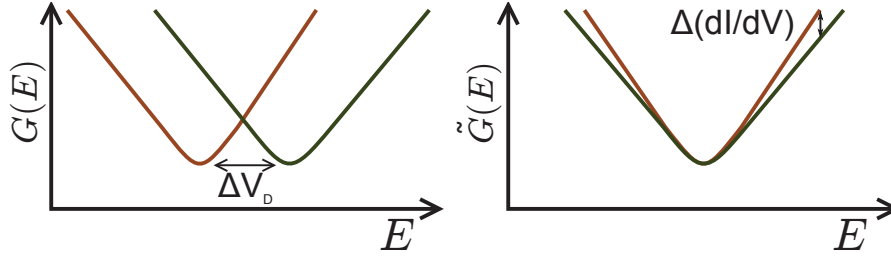


FIGURE 4.34 – Schéma décrivant la renormalisation de la densité d'états.

Afin de s'affranchir des inhomogénéités du point de Dirac et d'analyser sur toute une carte des phénomènes qui ont lieu localement à une même énergie relative au point de Dirac, chaque spectre des CITS $G(\mathbf{r}, eV)$ a été décalé en énergie de sa valeur locale $E_D(\mathbf{r})$, de manière à recentrer les spectres $E_D(\mathbf{r}) - E_D^0$. On obtient donc une nouvelle matrice contenant en chaque point, la densité d'états décalée en énergie:

$$\tilde{G}(\mathbf{r}, E) = G(\mathbf{r}, eV - E_D(\mathbf{r})) \quad (4.23)$$

4.5.2 Interférences de quasiparticules

Introduction

Les études STM récentes sur les supraconducteurs à haut T_c ont utilisé des mesures STS pour révéler la structure de l'espace réciproque (espace des vecteurs \mathbf{k}) en calculant la transformée de Fourier des cartes de LDOS(\mathbf{r}, E) [128, 129, 130]. Dans un système invariant par translation, la LDOS est homogène sur l'ensemble de l'échantillon et la transformée de Fourier ne présente aucune structure particulière. Cependant, en présence de désordre, il y a des phénomènes d'interférences de quasiparticules (QPI). La diffusion mélange les valeurs propres de l'espace réciproque et les QPI se manifestent comme une modulation spatiale de la LDOS(E, \mathbf{r}) avec un vecteur d'onde \vec{q} qui apparaît dans la transformée de Fourier. Ainsi pour caractériser les QPI à une énergie donnée, on réalise une coupe à énergie constante de l'espace réciproque qui permet d'extraire le vecteur d'onde \vec{q} caractéristique des figures d'interférences observées. Dans le cas du graphène,

les contours à énergie constante proche de E_D coupent le cône de Dirac ce qui donne des cercles de rayon k centrés sur les vecteurs d'onde \vec{K} et \vec{K}' [91].

Observation des QPI

Nous avons calculé des cartes de $\tilde{G}(\mathbf{r}, eV_b)$ à une tension de polarisation donnée. Ces cartes présentent des structures dont la taille est inférieure à la taille des poches. La figure 4.35 montre plusieurs cartes d'inhomogénéités de DOS prises à plusieurs énergies à partir de la CITS correspondant à la carte de point de Dirac de la figure 4.28.

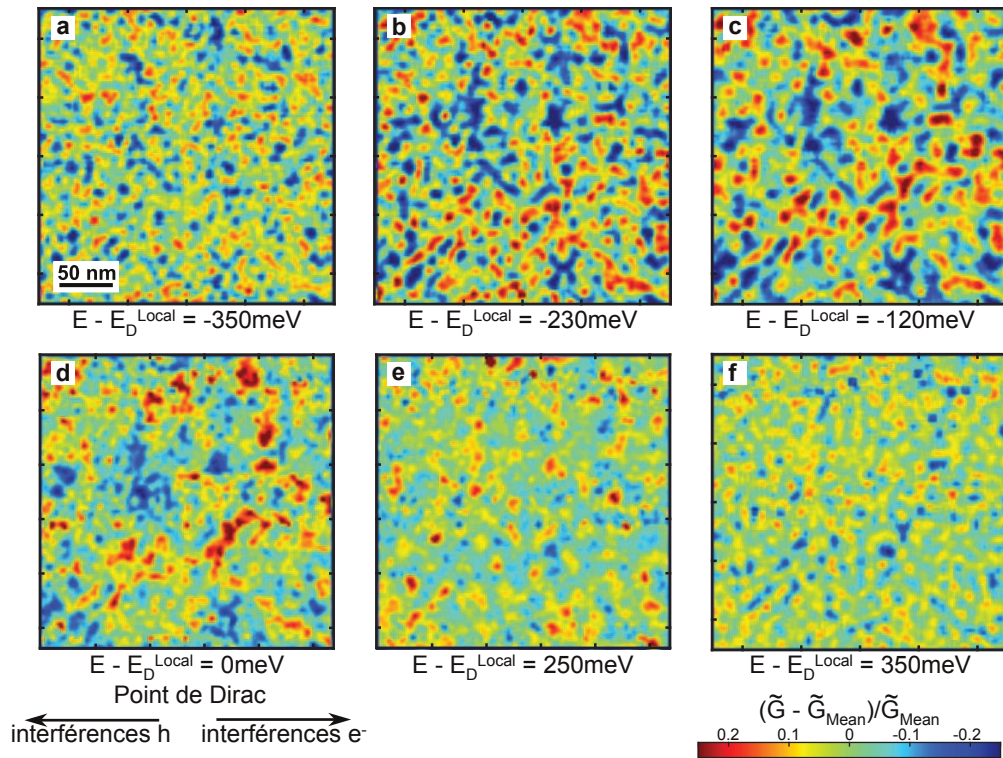


FIGURE 4.35 – Cartes d'inhomogénéités de densité d'états renormalisée au point de Dirac avec $E - E_D = -350\text{meV}$, -230meV , -120meV , 30meV et 350meV ((a)-(e)). Le code couleur couvre $\pm 25\%$ des fluctuations autour de la valeur moyenne \tilde{G}_{moyen} .

Le code couleur est défini de manière à montrer des fluctuations relatives de DOS de $\pm 25\%$ autour de \tilde{G}_{moyen} . On remarque que la taille des structures augmente lorsque $|E - E_D|$ diminue. Le désordre agit comme des centres diffuseurs autour desquels se créent interférences de quasiparticules [6] se traduisant par des inhomogénéités de la DOS, d'où l'apparition d'îlots de DOS. Une analyse dans l'espace de Fourier des cartes de DOS devrait faire apparaître des anneaux de diffusion caractéristiques de la taille des structures.

Pour nos cartes de DOS, nous avons réalisé la transformée de Fourier (FFT) à chaque

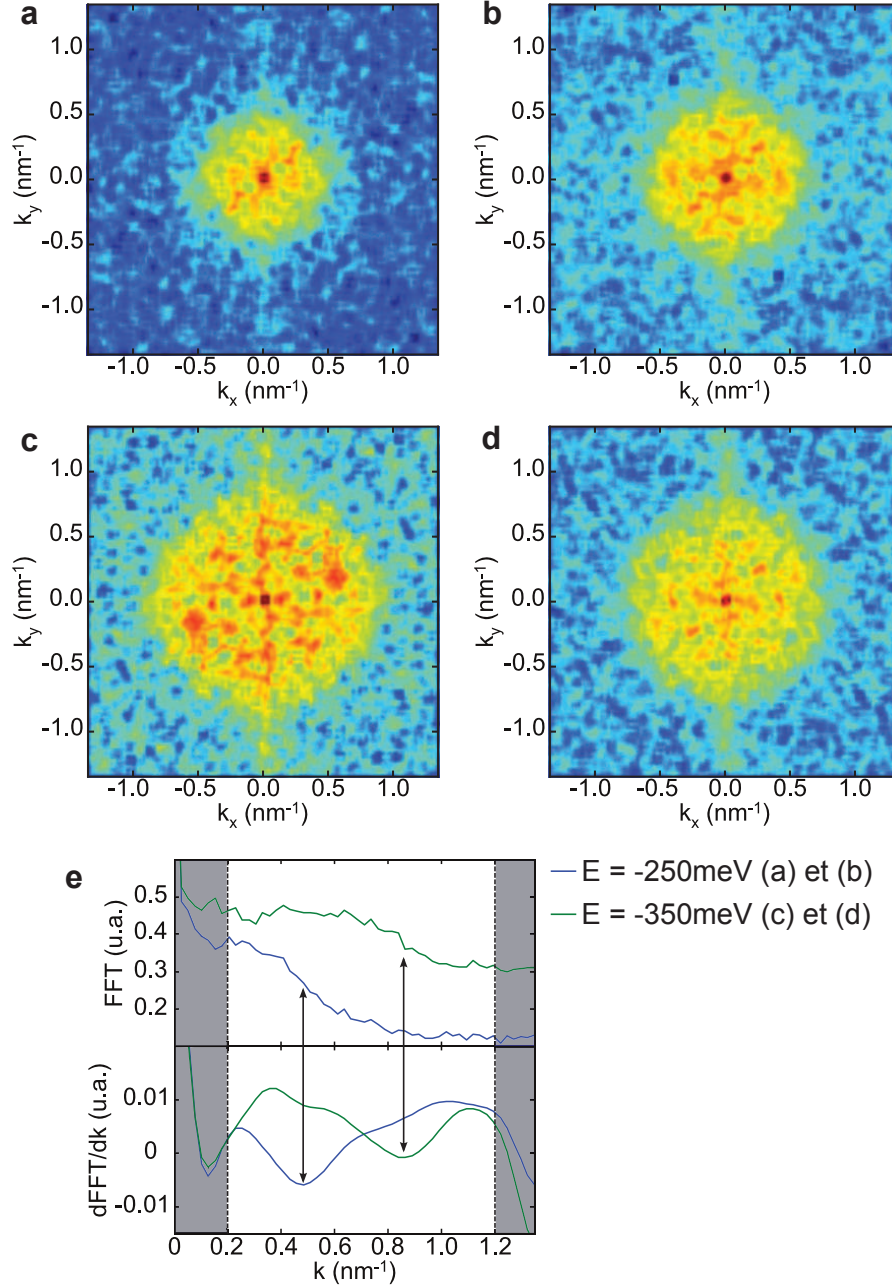


FIGURE 4.36 – (a) et (b) Transformée de Fourier pour $E = -250\text{meV}$ de $\tilde{G}(\mathbf{r}, eV_b)$ (a) et $G(\mathbf{r}, eV_b)$ (b). (c) et (d) Transformée de Fourier pour $E = -350\text{meV}$ de $\tilde{G}(\mathbf{r}, eV_b)$ (c) et $G(\mathbf{r}, eV_b)$ (d). (e) Moyennes radiales des 2 transformées de Fourier de $\tilde{G}(\mathbf{r}, eV_b)$ avec leur dérivée correspondante. Les zones grisées correspondent aux régions au delà et en deçà desquelles la détection est désactivée.

énergie. Les cartes de FFT présentent bien un disque centré en $q=0$ et dont le rayon varie avec l'énergie. Si l'on intègre radialement chaque carte, on obtient une courbe avec une marche, la position de cette marche nous donne le rayon $|\vec{q}|=2k$ de chaque disque [91, 6].

Pour extraire la position de la marche, nous avons dérivé avec une pondération gaussienne chaque courbe et extrait la position du minimum de la dérivée qui correspond au passage de la marche. La figure 4.36 présente 4 cartes de FFT à 2 énergies différentes. Pour chaque énergie, nous avons tracé la FFT des cartes de $G(\mathbf{r}, eV)$ et de $\tilde{G}(\mathbf{r}, eV)$. Pour les cartes de \tilde{G} , l'énergie est déterminée par rapport au minimum de toutes les DOS recentrées autour de E_D^0 . Pour les cartes de G , l'énergie correspondante a été prise par rapport E_D^0 également (qui doit être une énergie proche des énergies prises précédemment pour \tilde{G}). La différence de contraste n'est pas très marquée mais la délimitation du disque de diffusion est mieux définie dans le cas de \tilde{G} . Plus on se rapproche du point de Dirac, plus la différence entre \tilde{G} et G est marquée. Cependant, les disques deviennent de plus en plus petits et il est difficile de l'illustrer de manière claire. Sur les courbes de moyenne radiale, les zones grisées correspondent aux régions dans lesquelles la détection est désactivée.

La dépendance $k=|\vec{q}|/2$ en fonction de l'énergie eV_b montre une dépendance linéaire à la fois pour les états au dessus du point de Dirac et en dessous du point de Dirac (Figure 4.37). Lorsque l'on approche le point de Dirac, la taille des îlots diverge et n'est plus accessible expérimentalement d'où l'absence de donnée proche de E_D . En réalisant un ajustement avec la relation de dispersion du graphène $E=\hbar v_F k$, on obtient $v_F=9 \cdot 10^5 \text{m/s}$ pour la courbe rouge et $v_F=7.6 \cdot 10^5 \text{m/s}$ pour la courbe verte. Le fait que les droites ne se croisent pas en $k=0$ est dû à la méthode de détection de la taille des disques de diffusion. Notre critère du point d'inflexion a tendance à surestimer k . En fonction de critère de détection de la marche, la position du croisement peut changer. Cependant, cela ne modifie pas les résultats obtenus mais décalent seulement les courbes vers le haut ou vers le bas sans changer la pente.

Ces valeurs sont assez proches de la valeur théorique de 10^6m/s et en très bon accord avec de précédents résultats expérimentaux sur SiO_2 et sur SiC [6, 91, 65]. Une mesure récente sur h-BN a cependant rapporté une vitesse de Fermi autour de $5 \cdot 10^5 \text{m/s}$ [131].

Plusieurs études théoriques tentent d'expliquer ces écarts à la théorie. Une étude très récente [132] a montré qu'en fonction du substrat et de sa constante diélectrique, la vitesse de Fermi peut être ajustée. Une valeur de $8.5 \cdot 10^5 \text{m/s}$ est prédite dans le cas d'un métal (constante diélectrique infinie). Cependant cette théorie prédit une valeur supérieure dans le cas du graphène sur h-BN ce qui ne correspond pas aux résultats expérimentaux [131]. Un potentiel périodique peut également causer une renormalisation

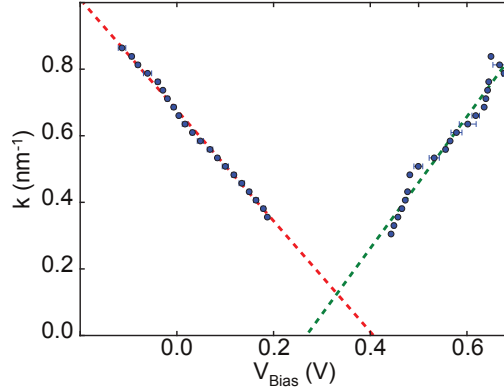


FIGURE 4.37 – Relation de dispersion extraite des analyses de Fourier des cartes de $\tilde{G}(E)$. Les courbes en pointillé correspondent aux ajustement par $E=\hbar v_F k$ avec $v_F=9 \cdot 10^5 \text{m/s}$ la courbe rouge et $v_F=7.6 \cdot 10^5 \text{m/s}$ pour la courbe verte.

de la vitesse de Fermi [133].

Ces inhomogénéités de DOS ne sont pas dues à un processus de diffusion intervallée qui met en jeu des vecteurs d'onde de trop grande amplitude, pas accessibles dans notre cas (étude en cours). Par conséquent, ces inhomogénéités de DOS sont dues à un processus de diffusion intravallée qui diffuse les électrons autour des points K et K' sur un disque de diffusion de diamètre $|\vec{q}|=2k$. S'il s'agissait de processus de rétrodiffusion, en principe interdit, la FFT donnerait un anneau de diffusion de rayon $2k_F$ [83, 134] comme il a été observé par Zhang *et al.* [6]. Dans notre cas, les FFT forment un disque de rayon $2k_F$ sans anneau marqué au niveau de $q=2k_F$. En effet seule la rétrodiffusion est strictement interdite, les diffusions à tout autre angle que 180° sont autorisées avec une probabilité faible pour les angles proches de 180° . Ces transitions permises font apparaître des interférences de quasiparticules avec une distribution de longueurs d'onde continu d'où le disque observé sur la FFT [135, 136].

Nous avons également vu que ces inhomogénéités ne semblent pas être modifiées par un champ magnétique de 2T (analyse en cours) éliminant l'hypothèse de la présence de localisation faible.

En conclusion, nous avons montré qu'autour des poches de charges, il y a des interférences de quasiparticules induisant des inhomogénéités avec une dimension caractéristique de l'ordre de λ_F . Cette étude permet également de mettre en évidence la présence de diffusion intravallée autour des poches de charges.

4.6 Conclusions et Perspectives

Nous avons montré que après passage à l'air le système graphène sur Ir(111) était faiblement couplé au substrat avec une densité d'états électroniques en forme de V proche du graphène idéal avec seulement un creux au niveau de E_F qui n'a pas encore d'explication claire. Nous avons également montré un dopage de type p du graphène avec un décalage du point de Dirac par rapport à E_F de 0.34eV qui est supérieur aux mesures réalisées en ARPES sous UHV ($E_D - E_F = 0.19\text{eV}$) [109]. Des mesures STM montrent que le graphène est assez différent des mesures de topographies réalisées sous UHV avec notamment la rareté du Moiré dans notre cas et une rugosité beaucoup plus grande, de quelques Å. Une étude combinée AFM/STM a permis de confirmer que la topographie mesurée n'est pas une image fantôme de la DOS comme cela peut être le cas en STM.

Nous avons également montré que le graphène sur Ir(111) présente des inhomogénéités de densité de charges de l'ordre de $\sigma_n = 7.6 \cdot 10^{11} \text{cm}^{-2}$, formant des poches de charges. Une observation importante est que le profil de ces poches se corrèlent très bien à la topographie avec des taux de corrélation croisée d'au moins 40% pour l'ensemble des cartes réalisées. Cela écarte l'hypothèse selon laquelle ces poches sont dues à des impuretés de charges entre le graphène et l'Ir(111) ou à la surface du graphène comme cela semble être le cas sur SiO_2 [80, 6, 7]. Certaines théories prédisent la formation de poches électrons/trous par la courbure du graphène générant un potentiel vecteur [85]. Cette étude confirme le scénario de formation de poches de charges par un potentiel électrostatique. Ici cependant, ce potentiel n'est pas généré par des charges isolées et aléatoires mais par la distance du graphène à un plan de masse métallique.

En poussant l'analyse un peu plus loin, nous avons également montré la présence d'interférences de quasiparticules faisant apparaître des inhomogénéités de DOS. Ces inhomogénéités de DOS ont une taille typique proche de λ_F montrant une dépendance linéaire avec l'énergie selon $E = \hbar v_F k$ où $v_F = 8.3 \pm 0.7 \cdot 10^5 \text{m/s}$. Cela met évidence la présence de diffusion intravallée.

Pour mieux comprendre l'influence du désordre sur notre système, il serait intéressant de se focaliser à présent sur le passage d'une marche atomique de l'Ir(111). Xue *et al.* ont étudié du graphène exfolié sur h-BN et ont mis en évidence la présence d'états stationnaires au niveau d'une marche atomique avec la présence d'oscillations de Friedel. Ces états sont parallèles à la marche atomique. Leur amplitude et leur longueur d'onde sont données par l'énergie des quasiparticules qui est reliée à la relation de dispersion linéaire du graphène. Cela permettrait également de confirmer la validité de notre étude

précédente de fluctuations de DOS.

Chapitre 5

Spectroscopie locale de jonctions supraconductrices hybrides

Ce chapitre démontre la faisabilité d'une étude AFM/STM de jonctions supraconductrices hybrides, il restera très factuel car cela constitue une étude préliminaire. Une brève introduction à la physique des jonctions SNS sera donnée puis on décrira le processus mis en place pour localiser une jonction unique ainsi que les mesures de spectroscopie tunnel réalisées sur des jonctions SNS.

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1 | Introduction aux jonctions SNS | 131 |
| 5.1.1 | Supraconductivité | 131 |
| 5.1.2 | Effet Josephson | 132 |
| 5.1.3 | Effet de proximité | 133 |
| 5.1.4 | Jonctions SNS | 135 |
| 5.2 | Localisation et fabrication d'un échantillon unique | 136 |
| 5.2.1 | Encodage binaire de l'échantillon | 136 |
| 5.2.2 | Fabrication des jonctions SNS | 139 |
| 5.3 | Spectroscopie locale d'une jonction SNS | 140 |
| 5.3.1 | Mesures en transport | 140 |
| 5.3.2 | Effet de proximité à l'équilibre | 143 |
| 5.3.3 | Spectroscopies locales hors équilibre | 143 |
| 5.3.4 | Spectroscopies sous champ magnétique | 145 |
| 5.4 | Conclusions et Perspectives | 146 |

5.1 Introduction aux jonctions SNS

5.1.1 Supraconductivité

Découvert en 1911 par Kamerlingh Onnes, un matériau supraconducteur possède 2 propriétés principales: sa résistance électrique s'annule en dessous de sa température

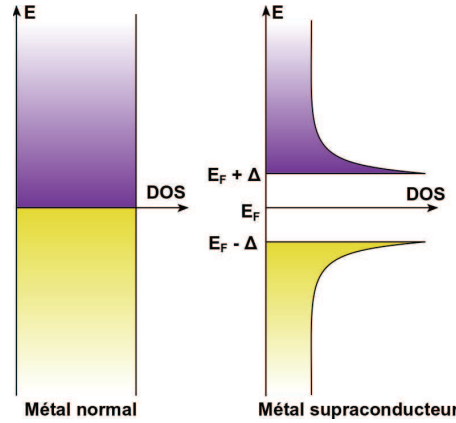


FIGURE 5.1 – Schéma de la densité d'états électroniques pour un métal normal et pour un métal supraconducteur de gap Δ .

critique T_c et il expulse le champ magnétique (effet Meissner). Il faut attendre les années 50 pour avoir une description de la supraconductivité à l'échelle microscopique grâce aux travaux de Bardeen, Cooper et Schrieffer, connus sous le nom de théorie BCS [137]. Cette théorie postule l'existence d'un potentiel attractif entre les électrons via les phonons. Ce potentiel lie les électrons deux à deux, formant des paires de Cooper, qui condensent toutes au niveau de Fermi, formant un état de cohérence macroscopique de phase Φ . Ceci conduit à l'ouverture d'une bande interdite de demi-largeur Δ dans la densité d'états électroniques ainsi qu'à l'apparition de deux pics aux extrémités de la bande interdite (Figure 5.1).

5.1.2 Effet Josephson

Si l'on considère 2 supraconducteurs (S) séparés par un lien faible (îlot de métal normal (N), barrière tunnel (I), constriction), une différence de phase macroscopique Φ entre les 2 supraconducteurs permet le passage d'un courant supraconducteur I_s :

$$I_s = I_c \sin(\Phi) \quad (5.1)$$

où I_c est le courant critique de la jonction [138]. Ce courant circule à tension nulle aux bornes de la jonction. Le courant critique est le courant supraconducteur maximal qui peut traverser la jonction. L'expression ci dessus est toujours valable à tension non nulle. Dans ce cas, le courant supraconducteur I_s s'ajoute au courant de quasi particules I_n et la phase Φ se met à osciller avec le temps suivant:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial t} = \frac{2e}{\hbar} V \quad (5.2)$$

Cet effet à été prédit par Josephson en 1962 [138] et porte depuis son nom. Il a été mis en évidence expérimentalement rapidement après les prédictions théoriques [139, 140]. Dans une jonction tunnel entre 2 supraconducteurs (SIS), le courant critique I_c est proportionnel au paramètre d'ordre supraconducteur $eR_N I_c \approx \Delta$ où R_N [36] est la résistance de la jonction dans l'état normal.

Une jonction supraconducteur/métal normal/supraconducteur (SNS) est une jonction Josephson, cependant les effets de diffusion dans le métal normal induisent des déviations au comportement *standard* d'une jonction Josephson basée sur une barrière tunnel ou une constriction.

5.1.3 Effet de proximité

Réflexion d'Andreev

Lorsque l'on connecte un métal supraconducteur S à un métal normal N, les propriétés supraconductrices peuvent s'étendre dans le métal via le mécanisme de réflexion d'Andreev à l'interface SN [141]. Le mécanisme du transport à travers une jonction SN est expliqué par le modèle BTK (Blonder, Tinkham et Klapwijk) [142].

Si on considère un électron du métal N avec une énergie ϵ telle que $E_F + \epsilon < \Delta$ et un vecteur d'onde $k_F + \frac{\epsilon}{\hbar v_F}$, incident à l'interface SN, il n'y pas d'état disponible dans le supraconducteur pour qu'il y soit transmis. L'électron est donc rétrodiffusé en trou à une énergie $E_F - \epsilon$ et un vecteur d'onde $-k_F + \frac{\epsilon}{\hbar v_F}$, créant une paire de Cooper à E_F dans le supraconducteur S. Cette réflexion est cohérente: la phase du trou est liée à la phase de l'électron. La différence de phase entre eux est $\delta\phi = \Phi + \arccos(\epsilon/\Delta)$, où Φ est la phase macroscopique du supraconducteur. Si on considère la réflexion d'un trou au lieu de celle d'un électron, cela revient à annihiler une paire de Cooper au sein du supraconducteur.

Cette définition est équivalente à la transmission depuis N dans S de 2 électrons corrélés avec une énergie $E_F \pm \epsilon$, un vecteur d'onde $\pm k_F + \frac{\epsilon}{\hbar v_F}$, un spin $\pm 1/2$ et un déphasage $\delta\phi = \Phi + \arccos(\epsilon/\Delta)$. Cette paire d'électrons est connue sous le nom de paire d'Andreev. La création de paire d'Andreev permet d'étendre les propriétés supraconductrices de S dans le métal normal N.

Si maintenant on connecte un îlot de métal normal à 2 électrodes supraconductrices, on forme une jonction SNS et des paires d'Andreev traversent l'îlot normal de manière cohérente créant ainsi des états stationnaires comme dans une cavité Fabry-Pérot en optique mais avec une condition particulière de résonance sur la phase de l'électron. Dans le cas balistique et unidimensionnel, cette condition de résonance vaut:

$$2 \arccos\left(\frac{\epsilon}{\Delta}\right) + (k_e - k_h)L + \Delta\Phi = 2\pi n \quad (5.3)$$

où le premier terme tient compte du déphasage dû aux 2 réflexions d'Andreev sur chaque interface SN, le deuxième terme est dû à la propagation d'un électron balistique de vecteur d'onde k_e et d'un trou de vecteur d'onde k_h le long de l'îlot normal 1D de taille L , le troisième terme est le déphasage due à la différence des 2 phases macroscopiques des électrodes supraconductrices. Ces états sont appelés états liés d'Andreev et ont été prédits théoriquement par Saint-James et de Gennes en 1963 [143] et observés expérimentalement en 2010 par Pillet *et al.* dans des jonction S-Nanotube de carbone-S [4].

Longueurs caractéristiques et portée des effets de proximité

Dans un métal, les électrons peuvent subir différents processus inélastiques brisant leur cohérence. Par conséquent, on peut définir une longueur de cohérence de phase L_ϕ sur laquelle un électron conserve sa phase. De manière générale, elle définit la portée maximale des effets de cohérence au sein d'une structure. Cette longueur de cohérence de phase vaut quelques micromètres à basse température.

Les métaux utilisés dans ce travail sont des métaux diffusifs, les électrons subissent donc des chocs élastiques au sein du matériau avant de perdre leur phase. Dans le cuivre (métal normal utilisé), le libre parcours moyen l_p vaut environ 30nm et pour une longueur typique des jonction $\approx 1\mu\text{m}$, nous travaillons dans un régime diffusif. Après un temps t , les électrons ont parcouru une longueur $L = \sqrt{Dt}$ où $D = \frac{1}{3}v_F l_p$ est le coefficient de diffusion du métal normal et v_F la vitesse des électrons au niveau de Fermi.

Lorsqu'une paire d'Andreev est créée dans le métal normal à une énergie ϵ , elle reste cohérente sur un temps $t \approx \hbar/\epsilon$ donnée par la relation d'Heisenberg. Ainsi, les propriétés supraconductrices s'étendent dans le métal normal sur une longueur L_ϵ [144]:

$$L_\epsilon = \sqrt{\frac{\hbar D}{\epsilon}} \quad (5.4)$$

L_ϵ représente la distance au delà de laquelle la cohérence entre les 2 électrons d'une paire d'Andreev est perdue à cause du déphasage entre les 2 particules. A une température T , l'énergie ϵ est de l'ordre de $k_B T$. La longueur de cohérence L_ϵ est de l'ordre de la longueur thermique L_T :

$$L_T = \sqrt{\frac{\hbar D}{2\pi k_B T}} \quad (5.5)$$

Pour une température de 50mK, la longueur de cohérence thermique est de l'ordre de $0.5\mu\text{m}$ dans un métal diffusif classique ayant un libre parcours moyen de l'ordre de 10nm.

On peut définir l'énergie de Thouless [145], au delà de laquelle les paires d'Andreev perdent leur cohérence:

$$E_C = \frac{\hbar D}{L^2} \quad (5.6)$$

Plusieurs résultats expérimentaux [2, 146, 147] ont montré l'ouverture d'une bande interdite dans la densité d'états d'un métal normal en contact avec un supraconducteur. La taille de cette bande interdite dépend de la distance par rapport à la jonction. Elle est de l'ordre de l'énergie de Thouless, et dépend de la phase $\Delta\Phi$ [148]. Sur une distance déterminée par la longueur de cohérence, le métal normal possède des propriétés supraconductrices.

5.1.4 Jonctions SNS

Dans une jonction SNS de longueur L , un courant supraconducteur peut s'établir grâce aux paires d'Andreev dans le métal normal ayant une énergie inférieure à E_C . Par rapport à une jonction SIS, le courant critique est plus petit et dépend de l'énergie de Thouless [36].

La théorie BTK permet d'expliquer les mécanismes à une interface NS mais ne permet d'expliquer quantitativement les jonctions supraconductrices hybrides (type jonction SNS). En se basant sur le formalisme de Keldysh des fonctions de Green hors-équilibre, Usadel a dérivé des équations permettant de décrire correctement la propagation de la supraconductivité dans des systèmes diffusifs [149]. C'est une approche dite *quasi-classique*, c'est à dire que toutes les grandeurs caractéristiques du système sont bien supérieures à la longueur d'onde de Fermi.

Le Sueur *et al.* [5] ont mesuré le gap induit dans le métal normal dû à la proximité du métal supraconducteur (figure 5.2). Ils ont pu comparer leurs mesures de DOS le long d'une jonction SNS avec le modèle *quasiclassique*.

Les équations d'Usadel stationnaires décrivent seulement le comportement à l'équilibre, c'est à dire pour des courants inférieurs à I_c . Pour des courants supérieurs, l'effet Josephson fait osciller la phase avec le temps, il faudrait donc utiliser des équations d'Usadel dépendantes du temps.

Cependant lors de mesures hors équilibre, les fonctions de distributions électroniques sont également hors équilibre et aucune théorie ne permet d'expliquer la dynamique des jonctions SNS.

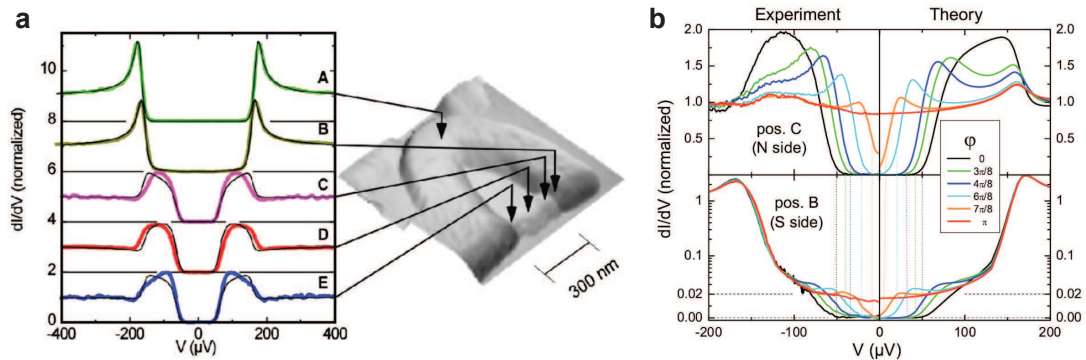


FIGURE 5.2 – (a) Evolution du gap induit dans le métal normal en fonction de la position le long de la jonction SNS (Al-Ag-Al) (b) Dépendance du gap en fonction de la différence de phase entre les 2 électrodes supraconductrices et comparaison avec la théorie d'Usadel en 5 points le long de la jonction. Source [5]

Nous n'entrerons pas dans le détail des équations car les mesures que nous avons réalisées montre seulement la faisabilité de l'expérience mais aucune étude quantitative n'a pu être réalisée.

5.2 Localisation et fabrication d'un échantillon unique

5.2.1 Encodage binaire de l'échantillon

Afin de localiser un échantillon unique de quelques nm^2 sur un substrat faisant plusieurs mm^2 , il a fallu trouver une solution permettant de se repérer sur l'échantillon. Les solutions précédemment utilisées au laboratoire utilisaient des symboles indiquant la direction qu'il fallait suivre pour trouver la jonction sans connaître notre position exacte. D'autres travaux ont mis au point un système de localisation qui permet à la fois de savoir dans quelle direction se trouve la jonction mais également de connaître la position exacte de la pointe sur l'échantillon [150, 151].

Avec le MSL, nous n'avons aucun accès optique permettant d'aligner la pointe avec l'échantillon. Les capteurs de position permettent seulement un positionnement relatif par rapport à une position connue en avance. Nous ne sommes donc pas capables de positionner l'échantillon et la pointe de manière reproductible à chaque utilisation permettant l'utilisation des capteurs de positions. En effet, l'échantillon est collé et est aligné par rapport au porte échantillon à la main. La pointe n'est jamais collée de la même façon. L'alignement grossier de la pointe par rapport à l'échantillon est également très approximatif, avec une précision de l'ordre de $500 \mu\text{m}$.

Prenant en compte l'ensemble de ces contraintes, nous avons choisi de réaliser un

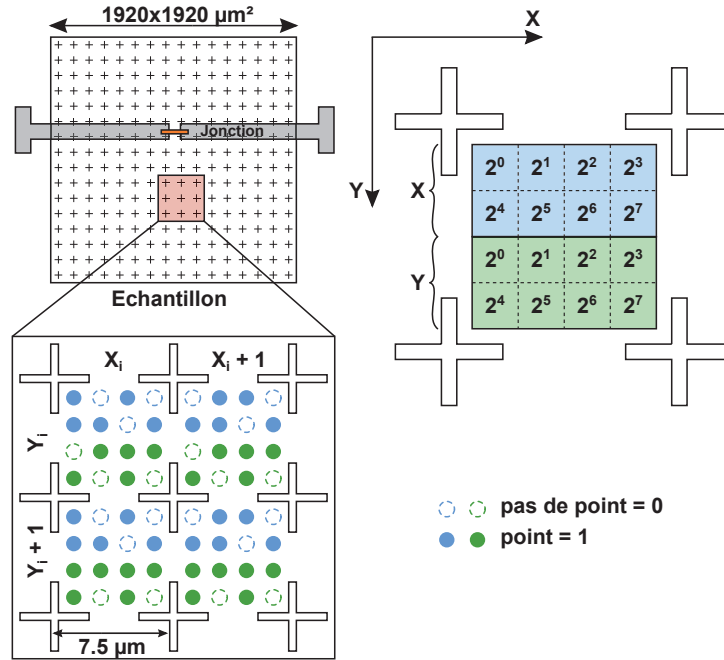


FIGURE 5.3 – Code binaire permettant l’encodage de l’échantillon. La position (X_i, Y_i) correspond à $(181, 94)$. L’encodage est sur 8 bits avec un pas de $7.5\mu\text{m}$ entre chaque coordonnée.

système de localisation directement sur l’échantillon. Pour cela, nous avons réalisé un système de coordonnées sur l’échantillon. Le tube ayant une amplitude de déplacement latéral de $12\mu\text{m}$ à température ambiante, nous avons choisi des symboles faisant $7.5\mu\text{m}$ de large permettant une localisation exacte en une seule image. A basse température, l’amplitude de déplacement est réduite d’un facteur 4, due à la réduction de la constante piézoélectrique, ne permettant pas une visualisation complète d’un symbole en une seule image

Le système de coordonnées choisi est inspiré de [150] et est basé sur le système binaire. La figure 5.3 présente l’encodage binaire de la position sur l’échantillon. Chaque axe X et Y est codé sur 8 bits repartis sur 2 lignes. Les 2 premières lignes sont utilisées pour l’axe X et les 2 autres lignes sont utilisées pour l’axe Y. Si l’on considère les coordonnées (X_i, Y_i) de la figure 5.3, on lit la position $X_i=1010\ 1101$ qui correspond à la position $X_i = 1 \times 2^0 + 0 \times 2^1 + 1 \times 2^2 + 0 \times 2^3 + 1 \times 2^4 + 1 \times 2^5 + 0 \times 2^6 + 1 \times 2^7 = 181$, et $Y_i=94$ (suivant la même procédure).

En terme de fabrication, cela est très facile à implémenter si l’on considère par exemple que le 1 est un trou dans la surface et que le 0 est l’absence de trou. Pour cela, nous avons fait faire un masque en quartz et réalisé des wafers avec le code binaire gravé sur 10nm grâce à un procédé de lithographie optique en UV profond. Le procédé

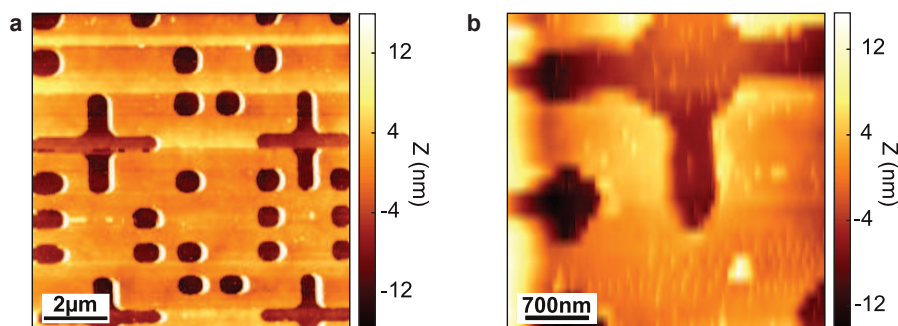


FIGURE 5.4 – (a) Image AFM du code binaire prise à température et pression ambiantes. Les pics à droite de chaque trou sont dus à une boucle de rétroaction réagissant trop rapidement. On reconnaît les trous présentés précédemment, indiquant que nous sommes à la position $X=0101\ 1001=154$ et $Y=1101\ 0110=107$. (b) Image AFM du code binaire à 90mK. La pleine échelle est quasiment 4 fois plus petite qu'à température ambiante.

à suivre est le suivant:

- (i) A partir d'un wafer de Si/SiO₂, réaliser un nettoyage plasma oxygène (bâti RIE, programme RES: $P_{O_2}=0.2\text{mbar}$, $P=20\text{W}$)
- (ii) Dépôt de la résine UV3 : temps = 30 s, vitesse = $6000\text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, acc = $2000\text{ tr}\cdot\text{min}^{-2}$
- (iii) Recuit de la résine pendant 1 min à 140°C (*softbake*)
- (iv) Insolation avec un aligneur DUV (modèle MJB3): 5.4 s en mode CI1
- (v) Recuit de la résine pendant 1min à 150°C (*hardbake*)
- (vi) Développement dans MFCD26: 16 s, rinçage à l'eau DI puis séchage à l'azote
- (vii) Nettoyage du fond de résine: plasma oxygène 10 s (bâti RIE, programme RES)
- (viii) Gravure du SiO₂: plasma CHF₃ 35 s pour 10nm (bâti RIE, programme SiO₂)
- (ix) Elimination de la résine: bain d'acétone avec des ultrasons, rinçage isopropanol (IPA), nettoyage plasma oxygène RES 5 min

Ce procédé permet d'obtenir des wafers aussi propres que quand ils sont fraîchement sortis de leur boîte avec des centaines de code binaire gravés à la surface. La figure 5.4 montre l'aspect du code binaire une fois gravé sur un wafer.

Grâce à cet encodage de l'échantillon, on retrouve la jonction en 3-4 itérations (une itération correspond à une image AFM et le déplacement des moteurs) à température ambiante. A basse température, la pleine échelle du tube correspond seulement à 1/2 de la taille d'un code, il est donc plus difficile de le lire.

Après alignement à 300K, nous avons systématiquement mesuré un décalage de $+80\mu\text{m}$ selon l'axe Y et un décalage inférieur à $10\mu\text{m}$ selon l'axe X à basse température

(dû aux contractions thermiques différentielles). En se décalant de $-80\mu\text{m}$ de la jonction suivant l'axe Y avant refroidissement, la pointe se retrouve donc assez proche de la jonction à froid ce qui permet de se localiser en 4-5 itérations.

Pour faciliter la localisation à froid, qui peut être assez difficile, les nouveaux échantillons qui sont préparés actuellement ont, sur un rayon de $100\mu\text{m}$ autour de la jonction des symboles submicroniques lithographiés par e-beam indiquant dans quelle direction se situe l'échantillon, comme mes prédécesseurs l'avaient fait.

5.2.2 Fabrication des jonctions SNS

La fabrication des jonctions SNS utilisent un procédé communément utilisé en physique mésoscopique. Nous utilisons 2 couches de résine que l'on insole ensuite au microscope électronique. La couche inférieure est plus sensible aux électrons que la couche supérieure ainsi lors du développement, on crée des zones évidées sous la couche supérieure laissant des ponts de résine suspendu. Ensuite, avec des dépôts sous angle, on réalise nos jonctions. Ainsi en une seule étape de lithographie, on peut réaliser nos jonctions voire même des circuits assez complexes avec quelques astuces [152].

Le procédé utilisé est le suivant:

- (i) A partir d'un wafer de Si/SiO₂ avec du code binaire, réaliser un nettoyage plasma oxygène (bâti RIE, programme RES)
- (ii) Etalement de la résine PMMA-MAA 33%: temps = 60 s, vitesse = $2000 \text{ tr. min}^{-1}$, acc = $2000 \text{ tr. min}^{-2}$, épaisseur= 800nm
- (iii) Recuit à 180°C pendant 5min
- (iv) Etalement de la résine PMMA 4%: temps = 60 s, vitesse = $5000 \text{ tr. min}^{-1}$, acc = $2000 \text{ tr. min}^{-2}$, épaisseur=200nm
- (v) Recuit à 160°C pendant 30min
- (vi) Lithographie électronique (MEB LEO1530 avec une tension d'accélération de 20kV piloté par un système RAITH Elphy) avec une dose de $270\mu\text{m.cm}^{-2}$
- (vii) Développement methyl-isobutyl-keton (MIBK) et IPA (mélange 1:3) pendant 35sec
- (viii) Nettoyage du fond de résine: plasma oxygène 30 s (bâti RIE, programme descum3: $P_{O_2}=0.3\text{mbar}$, $P=10\text{W}$)

Le bâti d'évaporation utilisé est un bâti UHV. La métallisation a été faite en utilisant la technique d'évaporation sous angle [153] (Figure 5.5). Lors de l'évaporation au travers du masque suspendu, la forme du masque peut être projetée sur le substrat avec un

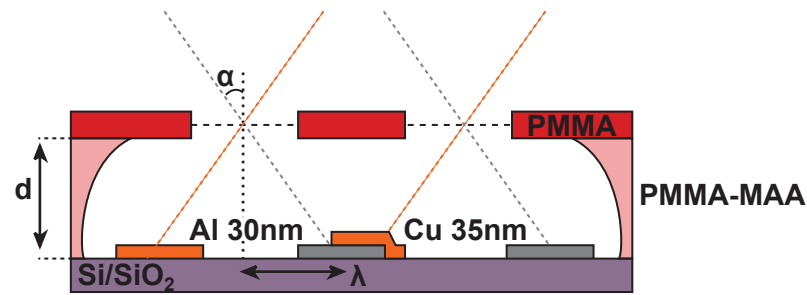


FIGURE 5.5 – Schéma d’une évaporation sous angle lors de la fabrication d’une jonction SNS

angle α par rapport à la normale, décalant le motif de $\lambda = d \tan(\alpha)$ où d est l’épaisseur de la première couche de résine. Ainsi en réalisant 2 dépôts avec des angles opposés, on peut connecter un fil en Al avec un îlot de Cu.

La résine est ensuite dissoute dans du N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) à une température de 80°C pendant environ une heure (étape de lift-off). Un bain d’ultrasons à faible puissance (20% de la pleine puissance) permet d’éliminer les résidus de résine qui n’ont pas pu être dissous. L’échantillon est ensuite rincé dans un bain d’IPA pendant quelques minutes puis on le sèche avec un flux d’azote. On réalise un dernier nettoyage avec un plasma oxygène (programme RES) pour éliminer les derniers résidus de résine. La propreté de la surface est cruciale dans notre cas, notamment les résidus de résine qui peuvent être dramatiques pour la pointe.

5.3 Spectroscopie locale d’une jonction SNS

Nous avons fabriqué des jonctions SNS suivant le protocole précédent avec 35nm d’Al comme métal supraconducteur et 30nm de Cu comme métal normal. La longueur de l’îlot de cuivre est de $1\mu\text{m}$ avec un recouvrement de 200nm de chaque côté. La figure 5.6 est une photo prise au MEB de la jonction mesurée.

La longueur de la jonction est de $0.8\mu\text{m}$ ce qui donne une énergie de Thouless de $20\mu\text{eV}$, ce qui est faible par rapport à la résolution énergétique de notre système de $70\mu\text{eV}$ ($\delta E = 3.5k_B T_{elec}$, $T_{elec}=230\text{mK}$). Si on ajoute à la longueur considérée les zones de recouvrement, on obtient une jonction de $1.2\mu\text{m}$ donnant une énergie de Thouless de $9\mu\text{eV}$. Cela va grandement limiter la possibilité d’observer les phénomènes d’effet de proximité.

5.3.1 Mesures en transport

Pour réaliser les mesures de transport, nous avons utilisé le montage de la figure 5.7.

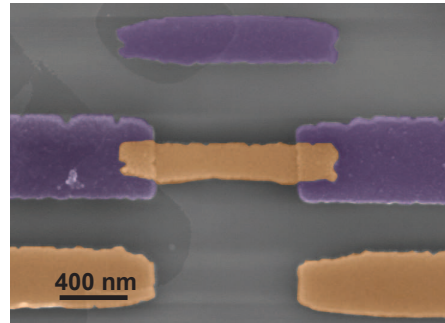


FIGURE 5.6 – Image MEB d'une jonction SNS de $1\mu\text{m}$ avec un recouvrement de 200nm de chaque côté. Les fausses couleurs indiquent l'Al (violet) et le Cu (orange). Les parties autour de la jonction correspondent aux ombres dues aux dépôts sous angle.

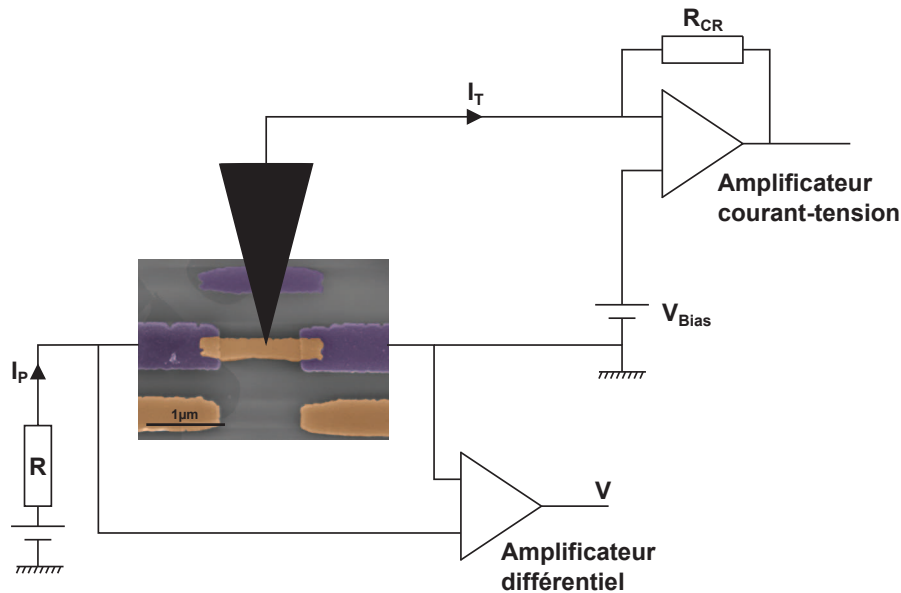


FIGURE 5.7 – Schéma électrique du montage électrique.

L'ensemble des mesures montrées a été fait à 90mK . Chaque amenée de courant a une résistance de $\approx 50\Omega$ dans l'état normal et la jonction a une résistance d'environ 5Ω dans l'état normal. Les mesures ont été réalisées seulement avec 3 fils car lors du refroidissement, une microsoudure a cassé. Cela implique que dans la résistance mesurée, une résistance supplémentaire s'ajoute à la résistance de la jonction. Sur la figure 5.8, on remarque 2 courants critiques:

- (i) Un courant critique I_1 autour de $6.5\mu\text{A}$ au dessus duquel la résistance R_1 vaut $600\text{-}700\Omega$. Nous attribuons cette transition aux fils en Al des microsoudures car R_1 ne correspond pas à la résistance des fils du cryostat ajoutée à la résistance des amenées de courant.

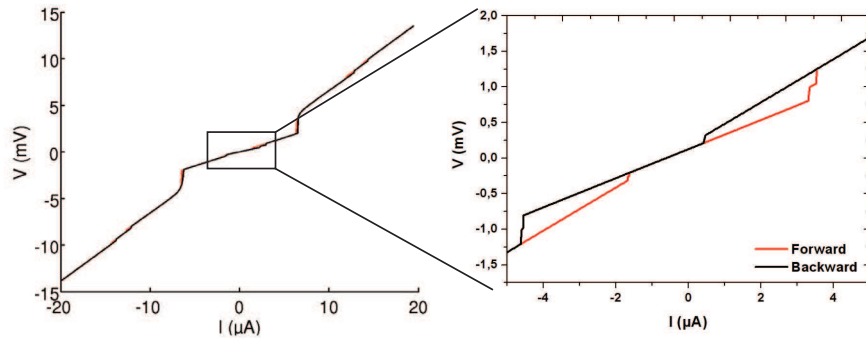


FIGURE 5.8 – Caractéristiques courant tension de la jonction SNS mesurée en augmentant le courant (courbe noire) puis en le diminuant (courbe rouge).

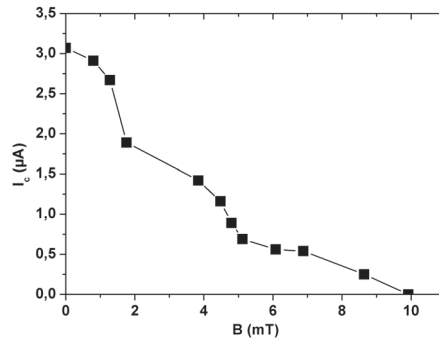


FIGURE 5.9 – Courant critique (ii) en fonction du champ magnétique.

- (ii) Un courant critique I_2 est observé autour de $4\mu\text{A}$ correspondant à la transition des amenées de courant supraconductrices, avec une résistance supplémentaire R_2 au delà de I_2 de 300Ω .

On remarque également qu'il n'y a pas de supercourant mesuré. Pour ce type de jonction, on s'attend à un courant critique de l'ordre de 100nA , le saut devrait donc être visible. L'absence de ce saut peut venir soit du dispositif expérimental (bruit trop important par exemple) soit de la jonction elle-même. Une fois fabriqué, l'échantillon a été exposé à l'atmosphère pendant une semaine. L'interface SN a pu se dégrader avec le temps diminuant le courant critique.

Nous avons également mesuré la dépendance du courant critique I_2 en fonction du champ magnétique (Figure 5.9). Nous remarquons que le courant critique disparaît pour $B=10\text{mT}$, ce qui correspond au champ critique de l'aluminium.

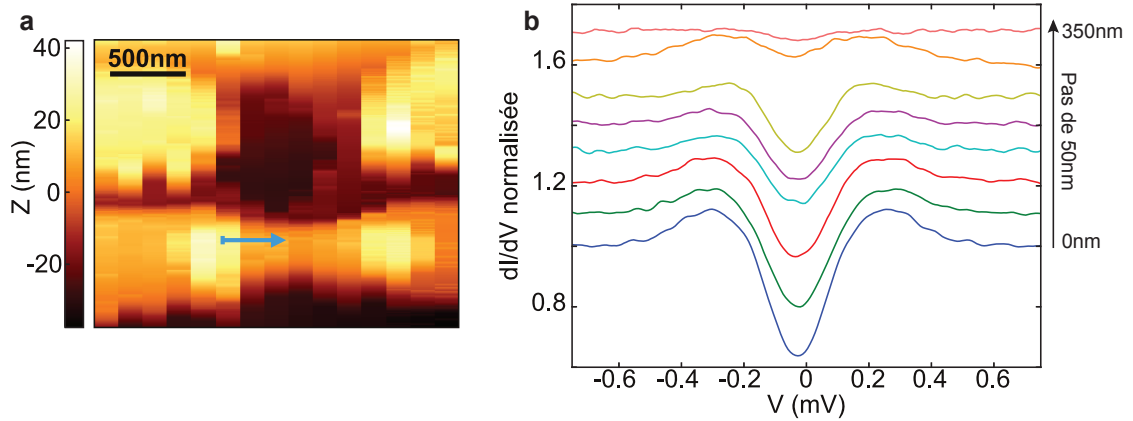


FIGURE 5.10 – (a) Image AFM de la jonction obtenue à 90mK avec $\Delta f=1\text{Hz}$ (b) Conductions différentielles le long de la jonction (ligne sur l'image AFM) tous les 50nm à 90mK.

5.3.2 Effet de proximité à l'équilibre

Nous avons ensuite mesuré la densité d'états locale le long du barreau de cuivre à l'équilibre, dans le but de sonder sur quelle longueur s'étendent les propriétés supraconductrices dans le métal normal. Les spectroscopies sont effectuées tous les 50nm depuis la zone de recouvrement entre le cuivre et l'aluminium avec une résistance tunnel de $2\text{M}\Omega$ (Figure 5.10). L'ensemble des mesures de DOS de ce chapitre a été fait en mesurant la courbe $I(V)$ que l'on a ensuite dérivée numériquement avec une pondération gaussienne.

Le cuivre recouvre l'aluminium donc la première courbe est déjà une courbe d'effet de proximité et non la DOS de l'aluminium massif. Nous remarquons que le gap induit démarre à une valeur de $110\mu\text{eV}$ et diminue le long de la jonction pour finalement disparaître assez rapidement. Notamment, lorsque l'on quitte la zone de recouvrement, le gap induit est quasiment inexistant. Les pics de cohérence sont également plus élargis que dans l'aluminium massif comme dans les autres mesures d'effet de proximité [5, 2].

5.3.3 Spectroscopies locales hors équilibre

Nous avons ensuite mesuré la densité d'états en polarisant l'échantillon entre 0 et $4\mu\text{A}$. Une première série de spectroscopies a été réalisée sur l'aluminium (Figure 5.11.b). A l'équilibre ($I_p=0\mu\text{A}$), la densité d'états ne présente pas de pics de cohérence comme la théorie BCS. De plus, un ajustement par la théorie BCS (courbe en pointillés) permet d'extraire $T_{elec}=500\text{mK}$ et $\Delta=290\mu\text{eV}$. Nous avons attribué cela à la proximité du barreau de cuivre qui affecte les propriétés supraconductrices de l'aluminium par effet de proximité inverse. En plus de l'élargissement thermique dû à un effet de température électronique (température électronique mesurée de 230mK , sur une couche d'aluminium

massif), la proximité du cuivre produit un arrondissement de la densité d'états par effet de proximité inverse.

Nous remarquons également que pour un courant de polarisation de $4\mu\text{A}$, le gap induit disparaît ce qui correspond au courant critique mesuré précédemment en transport.

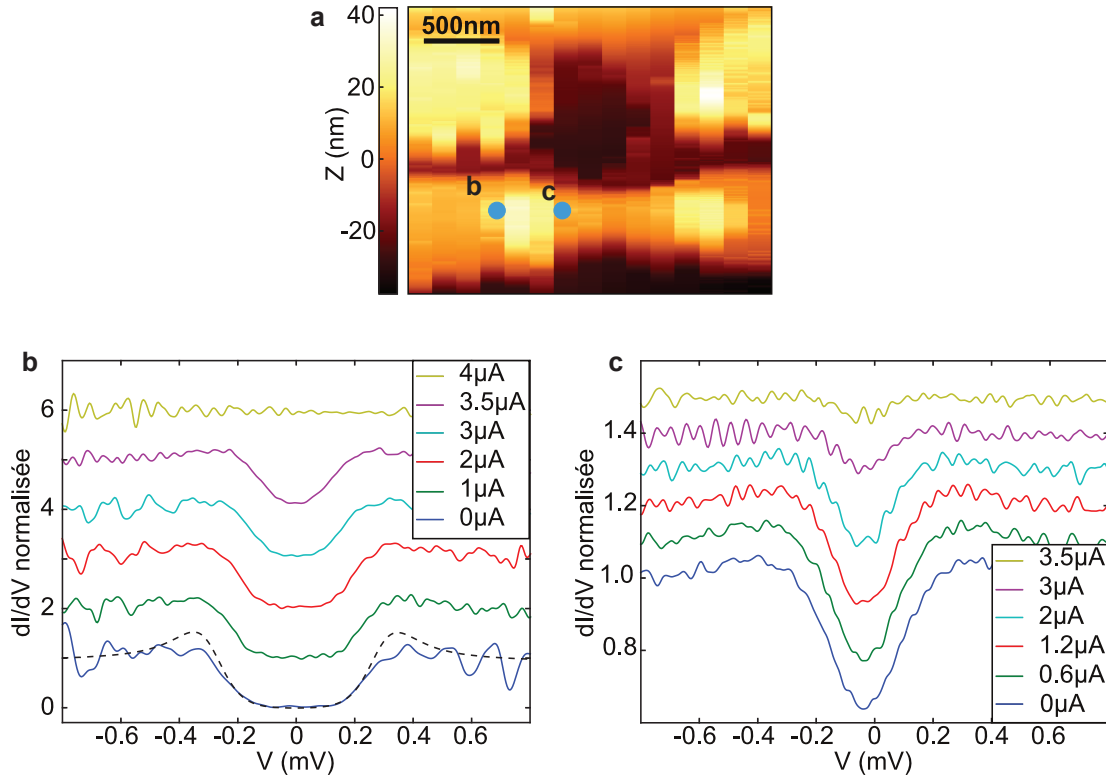


FIGURE 5.11 – (a) Image AFM de la jonction avec la position des 2 mesures suivantes. (b)-(c) Conductances différentielles sur l'aluminium (b) et sur le cuivre (c) en fonction du courant de polarisation de la jonction. La résistance tunnel est de $2\text{M}\Omega$. La courbe en pointillé sur (a) correspond à un ajustement par la théorie BCS avec $T_{elec}=500\text{mK}$ et $\Delta=290\mu\text{eV}$.

Les mesures de DOS sur le barreau de cuivre montre un gap induit qui diminue lorsque le courant de polarisation augmente et disparaît à $I_p > 3.5\mu\text{A}$. Les mesures ont été effectuées au niveau de la position de la troisième courbe de la figure 5.10.b. On retrouve la gap induit mesuré à l'équilibre pour $I_p=0\mu\text{A}$.

Ces deux séries de mesures constituent les premières mesures de DOS locales hors équilibre sur des jonctions supraconductrices hybrides.

Nous nous sommes assurés que la pointe au contact n'avait pas d'influence sur les mesures de transport de l'échantillon (Figure 5.12). Les courbes de transport sont identiques que la pointe soit retirée ou en régime tunnel.

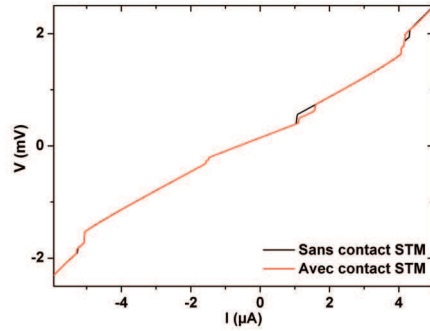


FIGURE 5.12 – Influence de la pointe sur les mesures de transport.

5.3.4 Spectroscopies sous champ magnétique

Cette fois-ci, nous nous plaçons à nouveau à l'équilibre et nous étudions la dépendance du gap en fonction du champ magnétique. La figure 5.13.a est une série de spectroscopie réalisée à une position proche de la figure 5.11.a (ayant été faite un jour plus tard il peut y avoir un léger décalage de $\approx 10\text{nm}$ même si l'on est à très basse température). La supraconductivité est affaiblie petit à petit pour disparaître à un champ critique de 146mT ce qui est 15 fois plus grand que le champ critique de l'aluminium massif ($H_c=10\text{mT}$). Quand l'aluminium est déposé en couche mince, son champ critique augmente en diminuant l'épaisseur du film [154], pour une couche mince usuelle de 35nm $H_c \approx 300\text{mT}$ et il évolue comme $H_c \propto d^{-3/2}$ où d est l'épaisseur de l'aluminium. La proximité du cuivre peut être à l'origine de cette différence de champ critique entre une pleine couche et notre jonction.

Nous avons réalisé un ajustement par la théorie BCS comme précédemment pour $B=0\text{T}$ avec $T_{elec}=400\text{mK}$ et $\Delta=300\mu\text{eV}$. La température électronique est plus faible que précédemment laissant penser que nous nous sommes éloigné du cuivre. L'effet de proximité inverse est donc moins important créant un élargissement plus faible.

Sur le barreau de cuivre, on remarque également que le gap induit diminue avec le champ magnétique et disparaît pour un champ critique plus faible que sur l'aluminium de 96mT . Cela montre que les paires d'Andreev perdent leur cohérence beaucoup plus rapidement que les paires de Cooper. Avec une longueur de $L=800\text{nm}$ et une largeur de $w=250\text{nm}$, la surface de la jonction vaut $S=0.16\mu\text{m}^2$. Le champ magnétique à partir duquel un vortex traverse la jonction vaut $B=\Phi_0/S=12.5\text{mT}$ où $\Phi_0=2 \cdot 10^{-15}\text{Wb}$ est le quantum de flux. Ce qui correspond au champ critique mesuré de la jonction au delà duquel le courant critique I_2 s'annule. Le champ critique mesuré sur le cuivre est 10 fois plus grand car la mesure a été faite proche de la zone de recouvrement avec l'aluminium

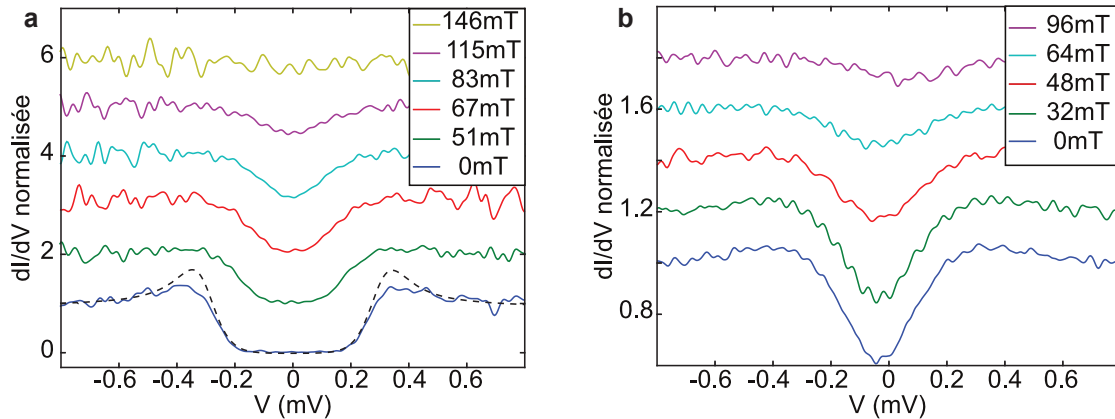


FIGURE 5.13 – Conductances différentielles sur l’aluminium (a) et sur le cuivre (b) à l’équilibre en fonction du champ magnétique. Les mesures ont été faites à la même position que sur la figure 5.11. La résistance tunnel est de $3M\Omega$. La courbe en pointillé sur (a) correspond à un ajustement par la théorie BCS avec $T_{elec}=400mK$ et $\Delta=300\mu eV$.

alors que la transition en transport se situe plutôt au milieu de l’échantillon.

5.4 Conclusions et Perspectives

Nous avons montré que nous pouvions localiser un échantillon à très basse température et le mesurer en combinant mesure de transport et mesure en champ proche.

Pour cela, nous avons mis au point un système de localisation d’une jonction unique sur un échantillon de taille millimétrique permettant de trouver la jonction en 3-4 itérations à température ambiante.

Nous avons également montré qu’il était possible de réaliser des mesures de DOS sur une jonction SNS unique. Ces mesures ont été réalisées à l’équilibre, hors équilibre et sous champ magnétique. Cependant, les résultats obtenus restent encore très approximatifs et méritent d’être approfondis par des mesures supplémentaires. Il faut notamment améliorer la pointe et la qualité des échantillons afin de faire des mesures reproductibles. En effet, suite à ces mesures, nous avons observé l’échantillon au MEB ainsi que la pointe. La pointe est cassée à son extrémité et l’échantillon est fortement endommagé. Chaque spectroscopie réalisée a été faite en plantant la pointe dans l’échantillon d’où les impacts triangulaires (Figure 5.14). L’échantillon étant resté à l’atmosphère durant une semaine avant l’expérience, une croûte d’oxyde s’est sans aucun doute formée à la surface de l’Al et du Cu. Ainsi, pour obtenir un contact tunnel, il faut planter la pointe dans la surface. L’oxyde formé à la surface du cuivre peut présenter des propriétés magnétiques affaiblissant grandement la supraconductivité. Thomas Quaglio est arrivé à la même conclusion dans un autre système mais avec le même type d’échantillon [155].

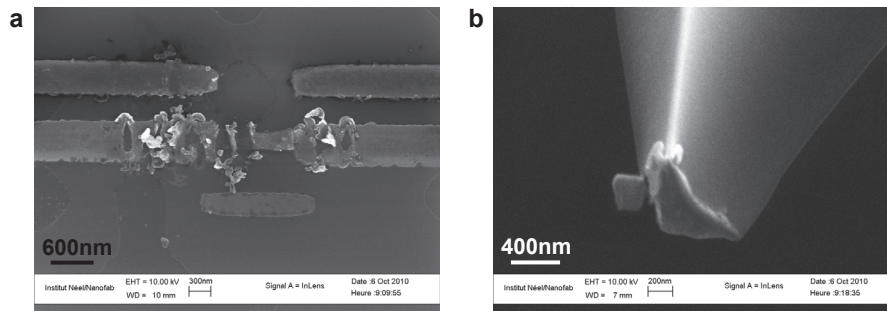


FIGURE 5.14 – (a) Image de la jonction SNS après la mesure, les impacts visibles sont dus au fait que la pointe se plante dans la surface pour obtenir un courant tunnel stable. (b) Image MEB de la pointe après les mesures.

Afin de vérifier cette hypothèse, nous avons mesuré, durant ces travaux, la DOS de 10nm de Cu sur 150nm d'aluminium et la DOS de 10nm d'argent sur 200nm d'aluminium. Le cuivre présente un gap induit très faible alors que l'argent possède un gap très prononcé (Figure 5.15). Le cuivre n'est finalement pas un matériau bien adapté à une étude STM où la surface du métal est cruciale.

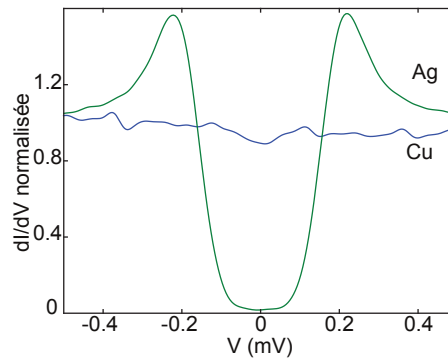


FIGURE 5.15 – Effet de proximité dans 10nm d'Ag sur 200nm d'Al (courbe verte) et dans 10nm de Cu sur 150nm d'Al (courbe bleue).

Des tests ont été réalisés par Thomas Quaglio pour fabriquer des jonctions Al-Ag-Al mais, il a rencontré des problèmes d'adhésions de l'Ag malgré le dépôt d'une couche d'accroche en Ti. Plus récemment, Sayanti Samaddar a réussi à fabriquer des jonctions SNS Nb-Au-Nb montrant des caractéristiques intéressantes en transport et n'ont pas encore été mesurées en champ proche.

Conclusion générale

Cette thèse a commencé avec une pièce vide dans laquelle tout était à faire. Elle a donné lieu à un travail multidisciplinaire mêlant nanofabrication, construction mécanique, cryogénie, mesures d'échantillons et analyse.

La première partie des ces travaux a été dédiée au développement du microscope à sonde locale (MSL) dans un environnement cryogénique ($T=130\text{mK}$). Nous avons optimisé le fonctionnement du cryostat pour que celui-ci fonctionne de manière fiable avec une température de base autour de 130mK et une pression d'injection autour de 1.1bar permettant de fonctionner sans compresseur. Le MSL a ensuite été construit puis optimisé pour obtenir de très bonnes performances à 130mK . Cela passe par une bonne thermalisation, un système stable mécaniquement ainsi que des lignes de mesures filtrées. Nous avons également installé une bobine de champ magnétique de 2T pouvant être encore améliorée pour atteindre 3T . Les spectroscopies réalisées sur des films de métaux supraconducteurs ont montré une résolution énergétique de 230mK . La stabilité mécanique permet également d'obtenir la résolution atomique à très basse température.

Un effort important a été porté sur le choix de la bonne sonde permettant de réaliser des mesures combinées d'AFM et de STM. Pour des raisons de géométrie principalement, nous avons choisi comme résonateur des Length Extension Resonator (LER) au lieu des diapasons utilisés par mes prédécesseurs [37, 29]. Ces résonateurs en quartz ont une faible dissipation et un grand facteur de qualité permettant de faire de l'AFM à très basse température avec une résolution spatiale suffisante pour localiser un unique nanotube de carbone. En STM, la grande rigidité de ces résonateurs permet de réaliser des spectroscopies tunnel avec une grande stabilité. Les pointes utilisées pour combiner AFM/STM sont des pointes commerciales EFM (pointe AFM standard recouverte d'une couche de PtIr) que l'on colle à l'extrémité du LER.

Les propriétés électroniques du graphène sur Ir(111) ont ensuite été étudiées de manière approfondie. La DOS a une forme en V légèrement asymétrique avec un dopage de type p (le point de Dirac se situe autour 0.35eV) ainsi qu'un creux autour de l'énergie de Fermi. Le dopage de type p est en accord avec des mesures ARPES [109] mais avec un

dopage plus fort, néanmoins les conditions sont différentes (UHV dans le cas des mesures ARPES). Nous avons également mis en évidence la présence de poches de charges avec une fluctuation de la position du point de Dirac indiquant une fluctuation de la densité de charges à la surface du graphène. Des résultats similaires ont été mesurés sur SiO₂ [6, 7]. Contrairement aux mesures sur SiO₂, nous avons observé une corrélation forte avec la topographie du graphène ce qui exclut le scénario des impuretés de charges dessus ou dessous le graphène comme il est souvent prédit dans les autres études. Nos résultats montrent que plus on est loin de la surface, plus le dopage est fort. La présence d'un métal sous le graphène génère un potentiel électrostatique qui est vraisemblablement à l'origine de cet effet [124].

En enlevant l'effet de fluctuations du point de Dirac à nos mesures, nous avons également observé des fluctuations de DOS. Ces fluctuations sont dues à des interférences de quasiparticules via un processus de diffusion intravallée. Ces régions de DOS ont une taille variant comme la longueur d'onde de Fermi. En mesurant la taille des régions en fonction de l'énergie, nous avons retrouvé la relation de dispersion du graphène avec une vitesse de Fermi $v_F=8.3\pm 0.8 \cdot 10^5$ m/s prouvant la nature de fermions de Dirac sans masse au sein de notre système.

Une deuxième étude en AFM/STM a été menée sur des jonctions SNS en cuivre et en aluminium. Les résultats restent préliminaires car les mesures manquaient de reproductibilité et de précisions. Néanmoins, avec mon prédécesseur Thomas Quaglio, nous avons réalisé des mesures qui n'avaient jamais été faites auparavant. Nous avons mesuré la DOS à l'équilibre le long de l'îlot de cuivre d'une jonction SNS montrant un gap induit qui diminue rapidement lorsque l'on s'éloigne des électrodes d'aluminium. De plus, nous avons également réalisé des mesures de DOS hors équilibre en polarisant la jonction avec un courant. Sur l'aluminium, le gap diminue pour disparaître à un courant de $4\mu\text{A}$, ce qui correspond à un des courants critiques observés en transport. Sur le cuivre, le gap induit diminue également en fonction du courant de polarisation. Une étude sous champ magnétique a montré que le champ critique des électrodes d'aluminium (146mT) est environ 15 fois supérieur à celui de l'aluminium massif (10mT). Le gap induit dans le cuivre s'annule également pour un champ élevé (97mT) alors que les mesures de transport ont montré que le plus petit courant critique disparaissait pour un champ de 10mT.

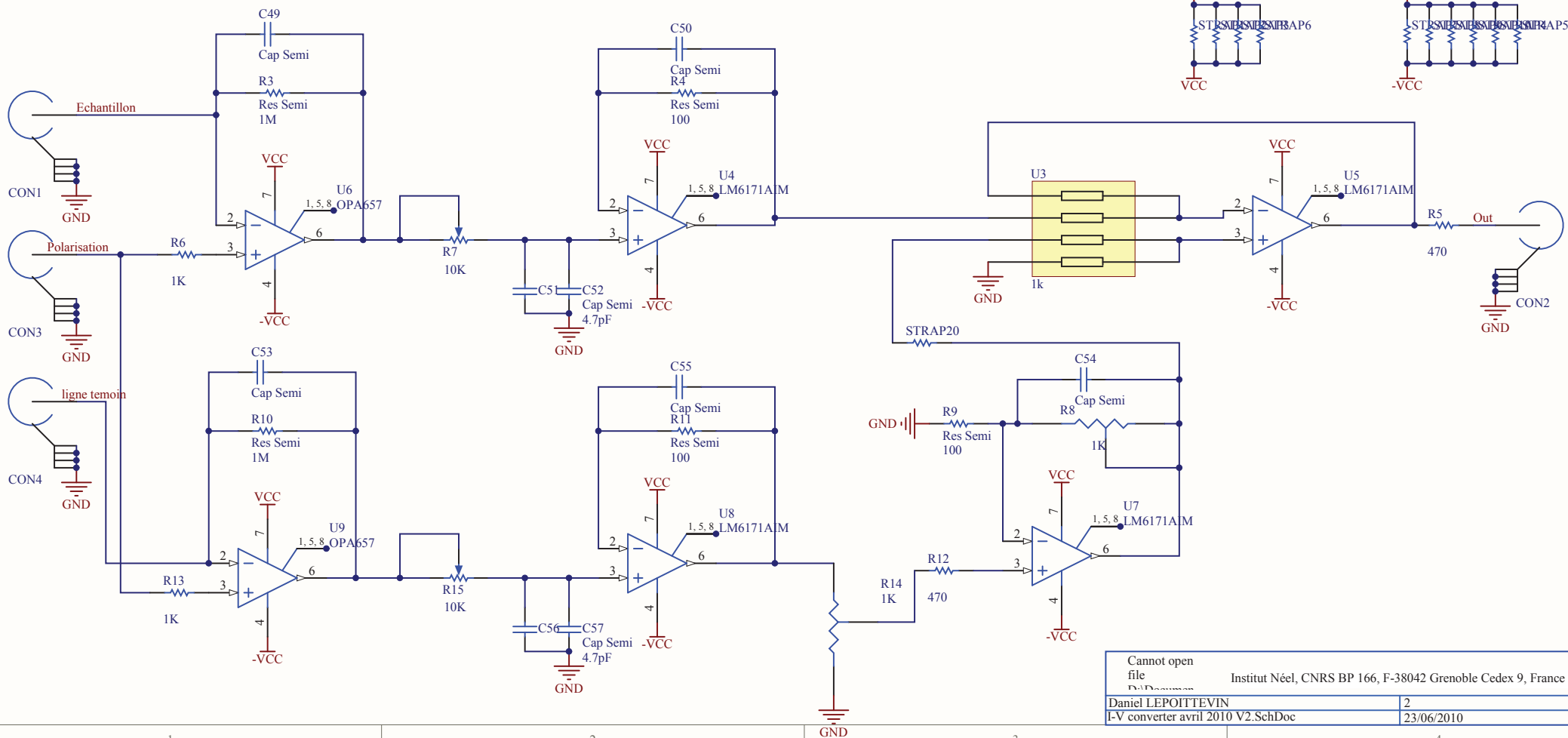
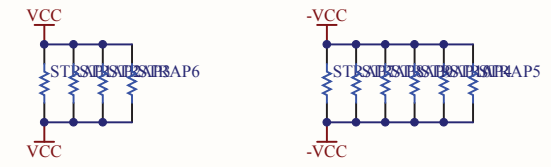
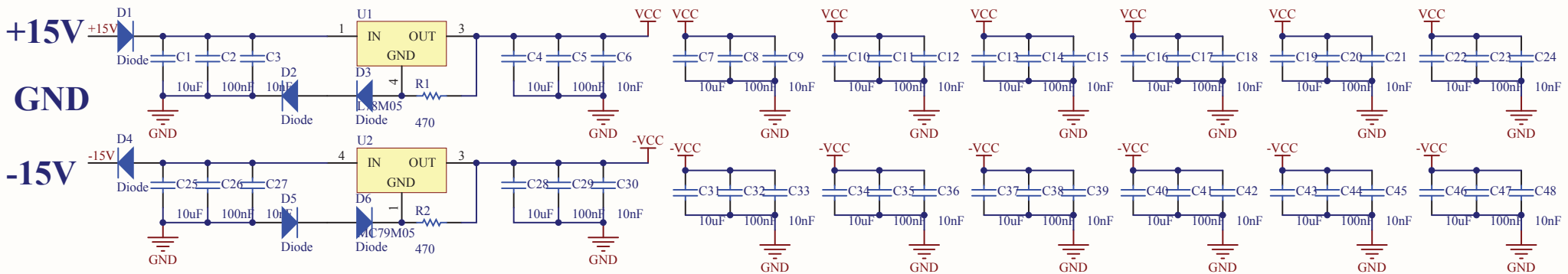
Ces mesures sont les premières mesures de DOS hors équilibre et sous champ magnétique sur des jonctions SNS. Elles ont mis en évidence la difficulté à réaliser des spectroscopies sur le cuivre qui s'oxyde à sa surface et dont l'oxyde possède des propriétés particulières (magnétique?) affectant l'effet de proximité. Afin d'améliorer la reproductibilité des mesures, nous travaillons à la fois sur la qualité échantillons et la qualité des pointes. Au lieu

du cuivre, l'argent est un bon candidat comme métal normal où l'effet de proximité n'est pas affecté par la couche d'oxyde à la surface. Récemment, des résultats prometteurs ont montré qu'il était possible de fabriquer des jonctions SNS à base de Nb et d'Au. De plus, des pointes taillées au FIB (Focused Ion Beam) à partir d'un fin fil de PtIr sont en train d'être développées permettant un contrôle du rayon de courbure et une conductivité massive de la pointe contrairement aux pointes EFM dont la conductivité est assurée par le dépôt métallique sur la pointe.

CONCLUSION

Annexe A

Schéma électrique de l'amplificateur AFM



| | |
|------------------------------------|--|
| Cannot open file | Institut Néel, CNRS BP 166, F-38042 Grenoble Cedex 9, France |
| D:\Documents | |
| Daniel LEPOITTEVIN | 2 |
| I-V converter avril 2010 V2.SchDoc | 23/06/2010 |

1

2

3

4

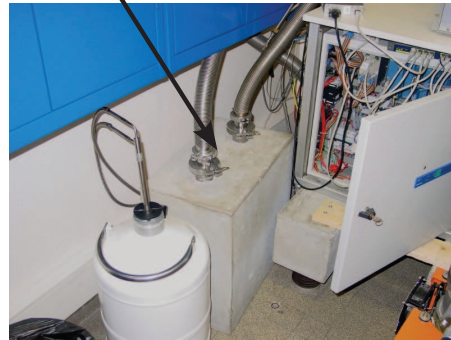
Annexe B

Photos de l'environnement expérimental

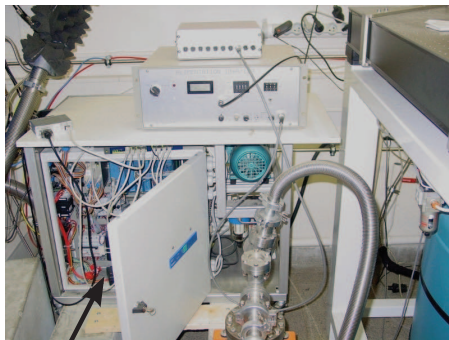
Réserve
d' $^3\text{He}/^4\text{He}$



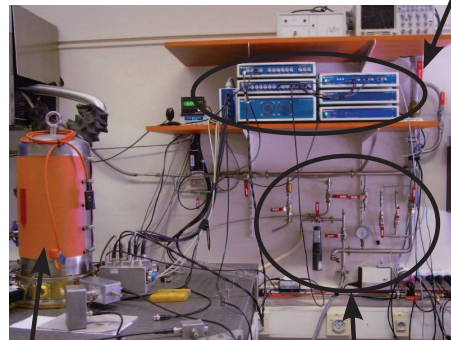
Bloc de
béton



Electronique Nanonis



Pompes
+
Electrovannes



Sionludi
+
Microscope

Tableau de vannes
circulation d' ^4He

Vase d' ^4He
découplé du sol

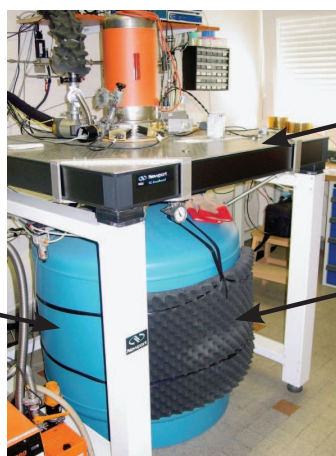


Table
antivibratoire

Mousse
acoustique

Bibliographie

- [1] R. Wiesendanger. *Scanning Probe Microscopy Methods and Application*. Cambridge University Press, 1994.
- [2] S. Guéron, H. Pothier, N. Birge, D. Esteve, and M. Devoret. Superconducting Proximity Effect Probed on a Mesoscopic Length Scale. *Physical review letters*, 77:3025, 1996.
- [3] S. Rajauria, P. S. Luo, T. Fournier, F. W. J. Hekking, H. Courtois, and B. Pannetier. Electron and phonon cooling in a superconductor-normal-metal-superconductor tunnel junction. *Phys. Rev. Lett.*, 99:047004, 2007.
- [4] J-D. Pillet, C. H. L. Quay, P. Morfin, C. Bena, A. L. Yeyati, and P. Joyez. Andreev bound states in supercurrent-carrying carbon nanotubes revealed. *Nature Physics*, 6:965, 2010.
- [5] H. le Sueur, P. Joyez, H. Pothier, C. Urbina, and D. Esteve. Phase controlled superconducting proximity effect probed by tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 100:197002, 2008.
- [6] Y. Zhang, V. W. Brar, C. Girit, A. Zettl, and M. F. Crommie. Origin of spatial charge inhomogeneity in graphene. *Nature Phys.*, 5:722, 2009.
- [7] A. Deshpande, W. Bao, F. Miao, C. Lau, and B. LeRoy. Spatially resolved spectroscopy of monolayer graphene on SiO₂. *Physical Review B*, 79:205411, 2009.
- [8] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and Weibel E. Surface studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 49:57, 1982.
- [9] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and Weibel E. Tunneling through a controllable vacuum gap. *Appl. Phys. Lett.*, 40:178, 1982.
- [10] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 56:930, 1986.
- [11] O. Fischer, M. Kugler, I. Maggio-Aprile, C. Berthod, and C. Renner. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. *Review of Modern Physics*, 79:353, 2007.

- [12] G. Binnig, H. Rohrer, Ch. Gerber, and Weibel E. 7x7 reconstruction on Si(111) resolved in real space. *Phys. Rev. Lett.*, 50:120, 1983.
- [13] M.F. Crommie, C.P. Lutz, and D.M. Eigler. Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface. *Science*, 262:218, 1993.
- [14] J.E. Jones. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. *Proc. R. Soc. Lond. A*, 106:463–477, 1924.
- [15] F. Dahlem, E. Ahlswede, Weis J., and K. v. Klitzing. Cryogenic scanning force microscopy of quantum Hall samples: Adiabatic transport originating in anisotropic depletion at contact interfaces. *Phys. Rev. B*, 82:121305, 2010.
- [16] M.A. Topinka, B.J. LeRoy, R.M. Westervelt, S.E.J. Shaw, R. Fleishmann, E.J. Heller, K.D. Maranowski, and A.C. Gossard. Coherent branched flow in a two-dimensional electron gas. *Nature*, 410:183, 2001.
- [17] J. Senzier. *Spectroscopie locale de nanostructures supraconductrices par microscopie combinée AFM-STM à très basse température*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2007.
- [18] S.H. Pan, E.W. Hudson, and J.C. Davis. *Review of Scientific Instruments*, page 1459.
- [19] A. L. Woodcraft, A. Gray, B. Young, B. Cabrera, and A. Miller. A low temperature thermal conductivity database. *Low Temperature Detectors LTD 13, Proceedings of the 13th International Workshop*, page 681, 2009.
- [20] Physik Instrumente (PI) GmbH. http://www.physikinstrumente.com/en/pdf/PT120_PT140_Datasheet.pdf.
- [21] GoodFellow. <http://http://www.goodfellow.com/>.
- [22] Frank Pobell. *Matter and Methods at Low Temperatures, Third Edition*. Springer.
- [23] INC. Epoxy Technology. Epotek H21D. <http://www.epotek.com/SSCDocs/datasheets/H21D.pdf>, 2010.
- [24] Communication privée avec Dimitri Roditchev.
- [25] D. V. Pelekhov, J. B. Becker, and G. Nunes. Atomic force microscope for operation in high magnetic fields at millikelvin temperatures. *Rev. Sci. Instrum.*, 70:114, 1999.
- [26] R. Euler, U. Memmert, and U. Hartmann. Fiber interferometer-based variable temperature scanning force microscope. *Rev. Sci. Instrum.*, 68:1776, 1997.
- [27] K. Karrai and R. D. Grober. Piezoelectric tip-sample distance control for near field optical microscopes. *Appl. Phys. Lett.*, 66:1842, 1995.

-
- [28] F. J. Giessibl, S. Hembacher, H. Bielefeldt, and J. Mannhart. Subatomic Features on the Silicon (111)-(7x7) Surface Observed by Atomic Force Microscopy. *Science*, 289:422, 2000.
- [29] 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.
- [30] S. Heike and T. Hashizume. Atomic resolution noncontact atomic force/scanning tunneling microscopy using a 1 MHz quartz resonator. *Appl. Phys. Lett.*, 83:3620, 2003.
- [31] T. An, T. Eguchi, K. Akiyama, and Y. Hasegawa. Atomically-resolved imaging by frequency-modulation atomic force microscopy using a quartz length-extension resonator. *Appl. Phys. Lett.*, 87:133114, 2005.
- [32] F. Giessibl, F. Pielmeier, T. Eguchi, T. An, and Y. Hasegawa. Comparison of force sensors for atomic force microscopy based on quartz tuning forks and length-extensional resonators. *Phys. Rev. B*, 84:125409, 2011.
- [33] K. Karrai and I. Tiemann. Interfacial shear force microscopy. *Phys. Rev. B*, 62:13174, 2000.
- [34] U. Grunewald, K. Bartzke, and T. Antrack. Application of the needle sensor for microstructure measurements and atomic force microscopy. *Thin Solid Films*, 264:169, 1995.
- [35] A. Michels, F. Meinen, E. Bechmann, T. Murdfield, W. Göhde, U. C. Fisher, and H. Fuchs. 1 MHz quartz length extension resonator as a probe for scanning near-field acoustic microscopy. *Thin Solid Films*, 264:172, 1995.
- [36] N. Moussy. *Supraconducteurs mésoscopiques étudiés par microscopie tunnel à très basse température*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2000.
- [37] T. Quaglio. *Spectroscopies locales sur des nanostructures hybrides hors équilibre*. PhD thesis, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2012.
- [38] M. Klein and G. Schwitzgebel. An improved lamellae drop-off technique for sharp tip preparation in scanning tunneling microscopy. *Rev. Sci. Instr.*, 68:3099, 1997.
- [39] M. Kulawik, M. Nowicki, G. Thielsch, L. Cramer, H.-P. Rust, H.-J. Freund, T. P. Pearl, 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. Instr.*, 74:1027, 2003.
- [40] Cryostat Sionludi développé par A. Benoît et M. Caussignac.

- [41] Service électronique de l'Institut Néel. <http://neel.cnrs.fr/spip.php?rubrique82>.
- [42] F. C. Wellstood, C. Urbina, and J. Clarke. Hot-electron effects in metals. *Physical Review B*, 49:5942, 1994.
- [43] A. B. Zorin. The thermcoax cable as the microwave frequency filter for single electron circuits. *Review of Scientific Instruments*, 66:4296, 1995.
- [44] D. C. Glattli, P. Jacques, A. Kumar, P. Pari, and L. Saminadayar. A noise detection scheme with 10 mK noise temperature resolution for semiconductor single electron tunneling devices. *Journal of Applied Physics*, 81:7350, 1997.
- [45] J.M. Martinis, M.H. Devoret, and J. Clarke. Experimental test for the quantum behaviour of a macroscopic degree of freedom: The phase difference across a Josephson junction. *Physical Review B*, 35:4682, 1987.
- [46] H. Courtois, O. Buisson, J. Chaussy, and B. Pannetier. Miniature low-temperature high-frequency filters for single electronics. *Review of Scientific Instruments*, 66:3465, 1995.
- [47] H. le Sueur and P. Joyez. Microfabricated electromagnetic filters for millikelvin experiments. *Review of Scientific Instruments*, 77:115102, 2006.
- [48] D. H. Slichter, O. Naaman, and I. Siddiqi. Millikelvin thermal and electrical performance of lossy transmission line filters. *Applied Physics Letters*, 94:192508, 2009.
- [49] Sylvain Martin. Near-Field spectroscopy of superconducting nanostructures. Master's thesis, Grenoble INP, 2009.
- [50] J. B. Peterson and P. L. Richards. A cryogenic blackbody for millimeter wavelengths. *International Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 5:1507, 1984.
- [51] Nyquist H. Thermal agitation of electric charges in conductors. *Physical Review*, 32:110, 1928.
- [52] Johnson J. B. Thermal agitation of electricity in conductors. *Physical Review*, 32:97, 1928.
- [53] Mini Systems Inc. / Thin film division. <http://www.mini-systemsinc.com/>.
- [54] H. le Sueur and P. Joyez. Room-temperature tunnel current amplifier and experimental setup for high resolution electronic spectroscopy in millikelvin scanning tunneling microscope experiments. *Rev. Sci. Inst.*, 77:123701, 2006.
- [55] 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. Sci. Inst.*, 71:2776, 2000.

-
- [56] C. Wittneven, R. Dombrowski, S. H. Pan, and R. Wiesendanger. A low-temperature ultrahigh-vacuum scanning tunneling microscope with rotatable magnetic field. *Review of Scientific Instruments*, 68:3806, 1997.
- [57] T. Mashoff, M. Pratzner, and M. Morgenstern. A low-temperature high resolution scanning tunneling microscope with a three-dimensional magnetic vector field operating in ultrahigh vacuum. *Review of scientific instruments*, 80:053702, 2009.
- [58] Y. J. Song, A. F. Otte, V. Shvarts, Z. Zhao, Y. Kuk, S. R. Blankenship, A. Band, F.M. Hess, and J.A. Stroscio. Invited review article: A 10 mK scanning probe microscopy facility. *Rev. Sci. Inst.*, 81:121101, 2010.
- [59] N. Moussy, H. Courtois, and B. Pannetier. A very low temperature scanning tunneling microscope for the local spectroscopy of mesoscopic structures. *Review of Scientific Instruments*, 72:128, 2001.
- [60] Interview de Georges Charpak. Interview donnée au journal télévisé de France2. *Archives INA*, 15/10/1992.
- [61] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov. Electric field effect in atomically thin carbon films. *Science*, page 666.
- [62] P. Blake, E. W. Hill, A.H. Castro Neto, K. S. Novoselov, D. Jiang, R. Yang, T. J. Booth, and A. K. Geim. Making graphene visible. *App. Phys. Lett.*, 91:063124, 2007.
- [63] Wallace P. R. The Band Theory of Graphite. *Physical Review*, 71:622, 1947.
- [64] A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. The electronic properties of graphene. *Reviews of Modern Physics*, 81:109, 2009.
- [65] G. Li, A. Luican, and E. Y. Andrei. Scanning Tunneling Spectroscopy of Graphene on Graphite. *Physical Review Letters*, 102:176804, 2009.
- [66] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A.A. Firsov. Two-dimensional gas of massless Dirac fermions in graphene. *Nature*, 438:197, 2005.
- [67] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim. Experimental observation of the quantum Hall effect and Berry's phase in graphene. *Nature*, 438:201, 2005.
- [68] M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, and A. K. Geim. Chiral tunnelling and the Klein paradox in graphene. *Nature Physics*, 2:620, 2006.
- [69] N. Stander, B. Huard, and D. Goldhaber-Gordon. Evidence for Klein Tunneling in Graphene p-n Junctions. *Physical Review Letters*, 102:026807, 2009.

- [70] A. F. Young and P. Kim. Quantum interference and Klein tunnelling in graphene heterojunctions. *Nature Physics*, 5:222, 2009.
- [71] Y.-W. Tan, Y. Zhang, K. Bolotin, Y. Zhao, S. Adam, E. H. Hwang, S. Das Sarma, H. L. Stormer, and P. Kim. Measurement of Scattering Rate and Minimum Conductivity in Graphene. *Physical Review Letters*, 99:246803, 2007.
- [72] S. Das Sarma, S. Adam, E. Hwang, and E. Rossi. Electronic transport in two-dimensional graphene. *Review of Modern Physics*, 83:407, 2011.
- [73] A.K. Geim and K. S. Novoselov. The rise of graphene. *Nature Materials*, 6:183, 2007.
- [74] K.I. Bolotin, K.J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, and H.L. Stormer. Ultrahigh electron mobility in suspended graphene. *Solid State Communications*, 146:351, 2008.
- [75] J.-H. Chen, C. Jang, S. Adam, M. S. Fuhrer, E. D. Williams, and M. Ishigami. Charged-impurity scattering in graphene. *Nature Physics*, 4:377, 2008.
- [76] J.-H. Chen, W. Cullen, C. Jang, M. Fuhrer, and E. Williams. Defect Scattering in Graphene. *Physical Review Letters*, 102:236805, 2009.
- [77] N. Peres. Colloquium: The transport properties of graphene: An introduction. *Reviews of Modern Physics*, page 2673.
- [78] S. Adam, E. H. Hwang, V. M. Galitski, and S. Das Sarma. A self-consistent theory for graphene transport. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 104:18392, 2007.
- [79] K. Nomura and A. H. MacDonald. Quantum Transport of Massless Dirac Fermions. *Physical Review Letters*, 98:076602, 2007.
- [80] J. Martin, N. Akerman, G. Ulbricht, T. Lohmann, J. H. Smet, K. von Klitzing, and A. Yacoby. Observation of electron-hole puddles in graphene using a scanning single-electron transistor. *Nature Physics*, 4:144, 2008.
- [81] M. J. Yoo, T. A. Fulton, H. F. Hess, R. L. Willet, L. N. Dunkleberger, R. J. Chichester, L.N. Pfeiffer, and K. W. West. Scanning Single-Electron Transistor Microscopy: Imaging Individual Charges. *Science*, 276:579, 1997.
- [82] Y. Zhang, V. W. Brar, F. Wang, C. Girit, Y. Yayon, M. Panlasigui, A. Zettl, and M. F. Crommie. Giant phonon-induced conductance in scanning tunnelling spectroscopy of gate-tunable graphene. *Nature Phys.*, 4:627, 2008.
- [83] I. Brihuega, P. Mallet, C. Bena, S. Bose, C. Michaelis, L. Vitali, F. Varchon, L. Magaud, K. Kern, and J.-Y. Veuillen. Quasiparticle Chirality in Epitaxial

- Graphene Probed at the Nanometer Scale. *Physical Review Letters*, 101:206802, 2008.
- [84] S. Cho and M. Fuhrer. Charge transport and inhomogeneity near the minimum conductivity point in graphene. *Physical Review B*, 77:081402, 2008.
- [85] M. Gibertini, A. Tomadin, F. Guinea, M. Katsnelson, and M. Polini. Electron-hole puddles in the absence of charged impurities. *Physical Review B*, 85:201405, 2012.
- [86] M. I. Katsnelson and A. K. Geim. Electron scattering on microscopic corrugations in graphene. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, page 195.
- [87] R. Decker, Y. Wang, V. W. Brar, W. Regan, H.-Z. Tsai, Q. Wu, W. Gannett, A. Zettl, and M. F. Crommie. Local electronic properties of graphene on a BN substrate via scanning tunneling microscopy. *Nano letters*, 11:2291, 2011.
- [88] L. A. Ponomarenko, R. Yang, T. M. Mohiuddin, M. I. Katsnelson, K. S. Novoselov, S. V. Morozov, A. A. Zhukov, F. Schedin, E. W. Hill, and A. K. Geim. Effect of a High- κ Environment on Charge Carrier Mobility in Graphene. *Physical Review Letters*, 102:206603, 2009.
- [89] N. Couto, B. Sacépé, and A. Morpurgo. Transport through Graphene on SrTiO₃. *Physical Review Letters*, 107:225501, 2011.
- [90] C. Berger, X. Song, Z. Li, X. Wu, N. Brown, C. Naud, D. Mayou, T. Li, J. Hass, A. N. Marchenkov, E. H. Conrad, P. N. First, and W. A. de Heer. Electronic confinement and coherence in patterned epitaxial graphene. *Science*, 312:1191, 2006.
- [91] G. M. Rutter, J. N. Crain, N. P. Guisinger, T. Li, P. N. First, and J. Stroscio. Scattering and interference in epitaxial graphene. *Science*, 317:219, 2007.
- [92] S. Y. Zhou, G.-H. Gweon, A.V. Fedorov, P. N. First, W. A. de Heer, D.-H. Lee, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and A. Lanzara. Substrate-induced bandgap opening in epitaxial graphene. *Nature materials*, 6:770, 2007.
- [93] W. Li, X. Cai, J. An, S. Kim, J. Nah, D. Yang, R. Piner, A. Velamakanni, I. Jung, E. Tutuc, S. K. Banerjee, L. Colombo, and R. S. Ruoff. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils. *Science*, 324:1312, 2009.
- [94] A. Reina, X. Jia, J. Ho, D. Nezich, H. Son, V. Bulovic, M. S. Dresselhaus, and J. Kong. Large area, few-layer graphene films on arbitrary substrates by chemical vapor deposition. *Nano letters*, 9:30, 2009.

- [95] H. Ueta, M. Saida, C. Nakai, Y. Yamada, M. Sasaki, and S. Yamamoto. Highly oriented monolayer graphite formation on Pt(111) by a supersonic methane beam. *Surface Science*, 560:183, 2004.
- [96] D.E. Starr, E.M. Pazhetnov, A.I. Stadnichenko, A.I. Boronin, and S.K. Shaikhutdinov. Carbon films grown on Pt(111) as supports for model gold catalysts. *Surface Science*, 600:2688, 2006.
- [97] Y. Murata, E. Starodub, B. B. Kappes, C. V. Ciobanu, N. C. Bartelt, K. F. McCarty, and S. Kodambaka. Orientation-dependent work function of graphene on Pd(111). *Applied Physics Letters*, 97:143114, 2010.
- [98] P. W. Sutter, J.-I. Flege, and E. Z. Sutter. Epitaxial graphene on ruthenium. *Nature materials*, 7:406, 2008.
- [99] E. N. Voloshina, Y. S. Dedkov, S. Torbrugge, A. Thissen, and M. Fonin. Graphene on Rh(111): Scanning tunneling and atomic force microscopies studies. *Applied Physics Letters*, 100:241606, 2012.
- [100] J. Coraux, A. T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely. Structural coherency of graphene on Ir(111). *Nano letters*, 8:565, 2008.
- [101] J. Wintterlin and M.-L. Bocquet. Graphene on metal surfaces. *Surface Science*, 603:1841, 2009.
- [102] A. Grüneis and D. Vyalikh. Tunable hybridization between electronic states of graphene and a metal surface. *Physical Review B*, 77:193401, 2008.
- [103] C. Enderlein, Y. S. Kim, A. Bostwick, E. Rotenberg, and K. Horn. The formation of an energy gap in graphene on ruthenium by controlling the interface. *New Journal of Physics*, 12:033014, 2010.
- [104] A. Vázquez de Parga, F. Calleja, B. Borca, M. Passeggi, J. Hinarejos, F. Guinea, and R. Miranda. Periodically Rippled Graphene: Growth and Spatially Resolved Electronic Structure. *Physical Review Letters*, 100:056807, 2008.
- [105] P. Sutter, J. T. Sadowski, and E. Sutter. Graphene on Pt(111): Growth and substrate interaction. *Physical Review B*, 80:245411, 2009.
- [106] A. T. N'Diaye, J. Coraux, T. N. Plasa, C. Busse, and T. Michely. Structure of epitaxial graphene on Ir(111). *New Journal of Physics*, 10:043033, 2008.
- [107] A.T. N'Diaye, M. Engler, C. Busse, D. Wall, N. Buckanie, F.-J. Meyer zu Heringdorf, R. van Gastel, B. Poelsema, and T. Michely. Growth of graphene on Ir(111). *New Journal of Physics*, 11:023006, 2009.

-
- [108] N. Blanc, J. Coraux, C. Vo-Van, A. T. N'Diaye, O. Geaymond, and G. Renaud. Local deformations and incommensurability of high-quality epitaxial graphene on a weakly interacting transition metal. *Physical Review B*, 86:235439, 2012.
- [109] I. Pletikosić, M. Kralj, P. Pervan, R. Brako, J. Coraux, A.T. N'Diaye, C. Busse, and T. Michely. Dirac Cones and Minigaps for Graphene on Ir(111). *Physical Review Letters*, 102:056808, 2009.
- [110] C. Busse, P. Lazić, R. Djemour, J. Coraux, T. Gerber, N. Atodiresi, V. Caciuc, R. Brako, A. N'Diaye, S. Blügel, J. Zegenhagen, and T. Michely. Graphene on Ir(111): Physisorption with Chemical Modulation. *Physical Review Letters*, 107:036101, 2011.
- [111] E. Starodub, A. Bostwick, L. Moreschini, S. Nie, F. Gabaly, K. McCarty, and E. Rotenberg. In-plane orientation effects on the electronic structure, stability, and Raman scattering of monolayer graphene on Ir(111). *Phys. Rev. B*, 83:125428, 2011.
- [112] C. Vo-Van, A. Kimouche, A. Reserbat-Plantey, O. Fruchart, P. Bayle-Guillemaud, N. Bendiab, and J. Coraux. Epitaxial graphene prepared by chemical vapor deposition on single crystal thin iridium films on sapphire. *Applied Physics Letters*, 98:181903, 2011.
- [113] A. C. Ferrari, J. C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K. S. Novoselov, S. Roth, and a. K. Geim. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers. *Physical Review Letters*, 97:187401, 2006.
- [114] M. Goerbig. Electronic properties of graphene in a strong magnetic field. *Reviews of Modern Physics*, 83:1193, 2011.
- [115] F. Guinea, M. I. Katsnelson, and a. K. Geim. Energy gaps and a zero-field quantum Hall effect in graphene by strain engineering. *Nature Physics*, 6:30, 2009.
- [116] N. Levy, S. A. Burke, K. L. Meaker, M. Panlasigui, A. Zettl, F. Guinea, A. H. Castro Neto, and M. F. Crommie. Strain-induced pseudo-magnetic fields greater than 300 tesla in graphene nanobubbles. *Science*, 329:544, 2010.
- [117] H. Yan, Y. Sun, L. He, J.-C. Nie, and M. H. W. Chan. Observation of Landau-level-like quantization at 77 K along a strained-induced graphene ridge. *Physical Review B*, 85:035422, 2012.
- [118] S. Jung, G. M. Rutter, N. N. Klimov, D. B. Newell, I. Calizo, A. R. Hight-Walker, N. B. Zhitenev, and J. A. Stroscio. Evolution of microscopic localization in graphene in a magnetic field from scattering resonances to quantum dots. *Nature Physics*, 7:245, 2011.

- [119] A. Luican, G. Li, and E. Andrei. Quantized Landau level spectrum and its density dependence in graphene. *Physical Review B*, 83:041405, 2011.
- [120] Z. Sun, S. Hämäläinen, J. Sainio, J. Lahtinen, D. Vanmaekelbergh, and P. Liljeroth. Topographic and electronic contrast of the graphene moiré on Ir(111) probed by scanning tunneling microscopy and noncontact atomic force microscopy. *Physical Review B*, 83:081415, 2011.
- [121] J. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, D. Bulmash, P. Jacquod, A. Deshpande, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, and B. J. LeRoy. Scanning tunnelling microscopy and spectroscopy of ultra-flat graphene on hexagonal boron nitride. *Nature Materials*, 10:282, 2011.
- [122] S. Adam, S. Jung, N. Klimov, N. Zhitenev, J.A. Stroscio, and M. Stiles. Mechanism for puddle formation in graphene. *Physical Review B*, 84:235421, 2011.
- [123] F. Hiebel, P. Mallet, L. Magaud, and J.-Y. Veuille. Atomic and electronic structure of monolayer graphene on $6h$ -SiC(000 $\bar{1}$)(3×3): A scanning tunneling microscopy study. *Physical Review B*, 80:235429, 2009.
- [124] G. Giovannetti, P. Khomyakov, G. Brocks, V. Karpan, J. van den Brink, and P. Kelly. Doping Graphene with Metal Contacts. *Physical Review Letters*, 101:026803, 2008.
- [125] J. L. F. Da Silva, C. Stampfl, and M. Scheffler. Adsorption of Xe Atoms on Metal Surfaces: New Insights from First-Principles Calculations. *Physical Review Letters*, 90:066104, 2003.
- [126] H. B. Michaelson. The work function of the elements and its periodicity. *Journal of Applied Physics*, 48:4729, 1977.
- [127] M.A.H. Vozmediano, M.I. Katsnelson, and F. Guinea. Gauge fields in graphene. *Physics Reports*, 496:109, 2010.
- [128] L. Petersen, Ph. Hofmann, E.W. Plummer, and F. Besenbacher. Fourier Transform-STM: determining the surface Fermi contour. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 109:97, 2000.
- [129] J. E. Hoffman, K. McElroy, D.-H. Lee, K. M. Lang, H. Eisaki, S. Uchida, and J. C. Davis. Imaging quasiparticle interference in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Science*, 297:1148, 2002.
- [130] I. M. Vishik, E. a. Nowadnick, W. S. Lee, Z. X. Shen, B. Moritz, T. P. Devereaux, K. Tanaka, T. Sasagawa, and T. Fujii. A momentum-dependent perspective on quasiparticle interference in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$. *Nature Physics*, 5:718, 2009.

-
- [131] J. Xue, J. Sanchez-Yamagishi, K. Watanabe, T. Taniguchi, P. Jarillo-Herrero, and B. LeRoy. Long-Wavelength Local Density of States Oscillations Near Graphene Step Edges. *Physical Review Letters*, 108:016801, 2012.
- [132] C. Hwang, D.A. Siegel, S.-K. Mo, W. Regan, A. Ismach, Y. Zhang, A. Zettl, and A. Lanzara. Fermi velocity engineering in graphene by substrate modification. *Scientific Reports*, 2:2, 2012.
- [133] C.-H. Park, L. Yang, Y.-W. Son, M. L. Cohen, and S. G. Louie. Anisotropic behaviours of massless Dirac fermions in graphene under periodic potentials. *Nature Physics*, 4:213, 2008.
- [134] P. Mallet, I. Brihuega, S. Bose, M. M. Ugeda, J. M. Gómez-Rodríguez, K. Kern, and J. Y. Veuillen. Role of pseudospin in quasiparticle interferences in epitaxial graphene probed by high-resolution scanning tunneling microscopy. *Physical Review B*, 86:045444, 2012.
- [135] V. I. Fal'ko, K. Kechedzhi, E. McCann, B.L. Altshuler, H. Suzuura, and T. Ando. Weak localization in graphene. *Solid State Communications*, 143:33, 2007.
- [136] C. Bena.
- [137] J. Bardeen, L. N. Cooper, and J. R. Schrieffer. Theory of superconductivity. *Phys. Rev.*, 108:1175, 1957.
- [138] B.D. Josephson. Possible new effects in superconductive tunnelling. *Physics Letters*, 1:251, 1962.
- [139] P. W. Anderson and A. H. Dayem. Radio-frequency effects in superconducting thin film bridges. *Physical Review Letters*, 13:195, 1964.
- [140] R. C. Jaklevic, J. Lambe, A. H. Silver, and J. E. Mercereau. Quantum interference effects in josephson tunneling. *Physical Review Letters*, 12:159, 1964.
- [141] B. Pannetier and H. Courtois. Andreev reflection and proximity effect. *Journal of Low Temperature Physics*, 118:599, 2000.
- [142] G. E. Blonder, M. Tinkham, and T. M. Klapwijk. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions: Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion. *Phys. Rev. B*, 25:4515, 1982.
- [143] P. G. De Gennes and D. Saint-James. Elementary excitations in the vicinity of normal metal-superconducting metal contact. *Physics Letters*, 4:151, 1963.
- [144] H. Courtois, P. Gandit, D. Mailly, and B. Pannetier. Long-range coherence in a mesoscopic metal near a superconducting interface. *Physical review letters*, 76:130, 1996.

- [145] D. J. Thouless. Maximum metallic resistance in thin wire. *Physical Review Letters*, 39:1167, 1977.
- [146] M. Vinet, C. Chapelier, and F. Lefloch. Spatially resolved spectroscopy on superconducting proximity nanostructures. *Physical Review B*, 63:165420, 2001.
- [147] N. Moussy, H. Courtois, and B. Pannetier. Local spectroscopy of a proximity superconductor at very low temperature. *Europhysics Letters*, 55:861, 2001.
- [148] F. Zhou, P. Charlat, B. Spivak, and B. Pannetier. Density of States in Superconductor-Normal Metal-Superconductor Junctions. *Journal of Low Temperature Physics*, 110:841, 1998.
- [149] K. D. Usadel. Generalized Diffusion Equation for Superconducting Alloys. *Physical Review Letters*, 25:507, 1970.
- [150] H. Le Sueur. *Cryogenic AFM-STM for mesoscopic physics*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris 6, 2007.
- [151] M. Brink. *Imaging single-electron charging in nanostructures by low-temperature scanning force microscopy*. PhD thesis, Cornell University, 2007.
- [152] L. Pascal. *Electronic refrigeration and thermal couplings in superconducting hybrid devices*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012.
- [153] G. J. Dolan. Offset masks for lift-off photoprocessing. *Applied Physics Letters*, 31:337, 1977.
- [154] R. Meservey. Properties of Very Thin Aluminum Films. *Journal of Applied Physics*, 42:51, 1971.
- [155] T. Quaglio, F. Dahlem, S. Martin, C. B. Winkelmann, and H. Courtois. A sub-Kelvin scanning probe microscope for the electronic spectroscopy of an individual nano-device. arXiv:1209.5502v1, 2012.

La physique mésoscopique est actuellement dominée par des mesures de transport permettant d'extraire les propriétés électroniques globales des systèmes étudiés. La spectroscopie tunnel permet d'avoir un accès direct à la densité d'états locale (LDOS). Nous pouvons donc sonder les évolutions spatiales des propriétés électroniques notamment à l'interface entre 2 matériaux possédant des propriétés différentes.

Au cours de cette thèse, nous avons développé un microscope à sonde locale qui combine microscopie à force atomique (AFM) et microscopie à effet tunnel (STM) et qui fonctionne à 100mK. L'AFM permet de localiser un nanocircuit unique sur un substrat isolant grâce à un Length Extension Resonator (LER). Nous pouvons ensuite mesurer la spectroscopie tunnel locale du nanocircuit conducteur. La résolution énergétique obtenue avec ce système est de $70\mu\text{eV}$. Nous avons montré la faisabilité expérimentale d'une telle étude en mesurant l'effet de proximité sur un îlot de cuivre (métal normal) connecté par deux électrodes supraconductrices en aluminium à l'équilibre, hors-équilibre et sous champ magnétique.

Nous avons également mesuré la LDOS du graphène sur Ir(111) qui présente des propriétés proches du graphène intrinsèque avec un dopage de type p de l'ordre de 0.34eV . Nous avons observé que ce dopage fluctue spatialement avec la présence de poches de charges avec une taille typique de l'ordre de 9nm. Ces observations sont similaires à des résultats déjà reportés sur des systèmes graphène sur SiO_2 . Cependant, le profil des poches que nous avons mesuré montre une forte corrélation avec la topographie due à une modulation du potentiel électrostatique induit par le métal sous le graphène. Une analyse plus fine a permis également de révéler la présence d'interférences de quasiparticules se traduisant par une inhomogénéité de la DOS. La taille typique des structures est de l'ordre de la longueur d'onde de Fermi avec une dépendance linéaire avec l'énergie selon $E=\hbar v_F k$ avec $v_F = 8.3\pm 0.7\times 10^5\text{m/s}$ proche de la vitesse de Fermi théorique de $1\times 10^6\text{m/s}$. Cela met évidence la présence de diffusion intravallée et prouve le caractère de fermions de Dirac sans masse des particules du graphène sur Ir(111).

Mesoscopic physic is currently dominated by transport measurements that extract overall electronic properties of the studied systems. Tunneling spectroscopy gives access to the local density of states (LDOS). Hence, we can probe the spatial evolution of the electronic properties especially at the interface between two materials with different properties.

During this thesis, we built-up a scanning probe microscope at 100mK that combine both atomic force microscopy (AFM) and scanning tunneling microscopy (STM). AFM helps to locate a single nanocircuit on insulating substrate thanks to a Length Extension Resonator (LER). We can then measure the tunneling spectroscopy on the conductive nanocircuit. The energy resolution of the system is of $70\mu\text{eV}$. We show the experimental proof of such a system by measuring the proximity effect in copper island (normal island) connected by two superconducting leads in aluminum at equilibrium, out of equilibrium and with a magnetic field.

We also measured the LDOS of graphene on Ir(111) that displays electronic properties close to the one of intrinsic graphene with p-doping of about 0.34eV . We observe spatial inhomogeneities of this doping forming charge puddles with a typical size of about 9nm. Those observations are close to previous results reported on graphene on SiO_2 . However, the profile of the measured puddles shows a strong correlation with the topography due to the modulation of the electrostatic potential induced by the metal below the graphene. A closer look to the DOS shows quasiparticles interferences forming DOS inhomogeneities. The typical size of the DOS structures is of the order of the Fermi wavelength with a linear dependence with energy as $E=\hbar v_F k$ with $v_F = 8.3\pm 0.7\times 10^5\text{m/s}$ which is close to the theoretical Fermi velocity of $1\times 10^6\text{m/s}$. This point out the presence intravalley scattering and demonstrate the fact that particles in graphene on Ir(111) are Dirac fermions without mass.