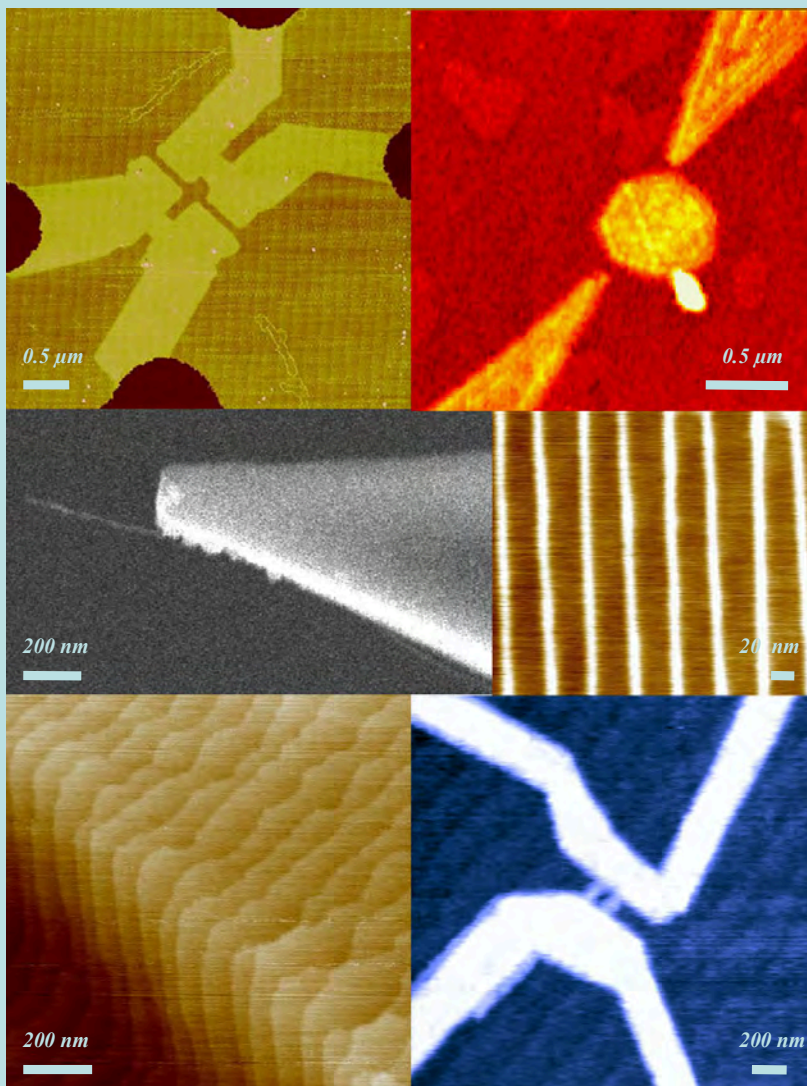


Nano-circuits métalliques quantiques élaborés par microscopie à force atomique

Marc FAUCHER



THESE

Pour obtenir le grade de
Docteur de l'Université Joseph Fourier

Grenoble I

Discipline: Physique

Présentée par:

Marc FAUCHER

Nano-circuits métalliques quantiques élaborés par microscopie à force atomique

Soutenue le 24 octobre 2003

Composition du jury:

D. Mailly (Rapporteur)

D. Estève (Rapporteur)

C. Van Haesendonck

J.C. Villégier

P. Dumas

J. Chevrier

V. Bouchiat (Co-directeur de thèse)

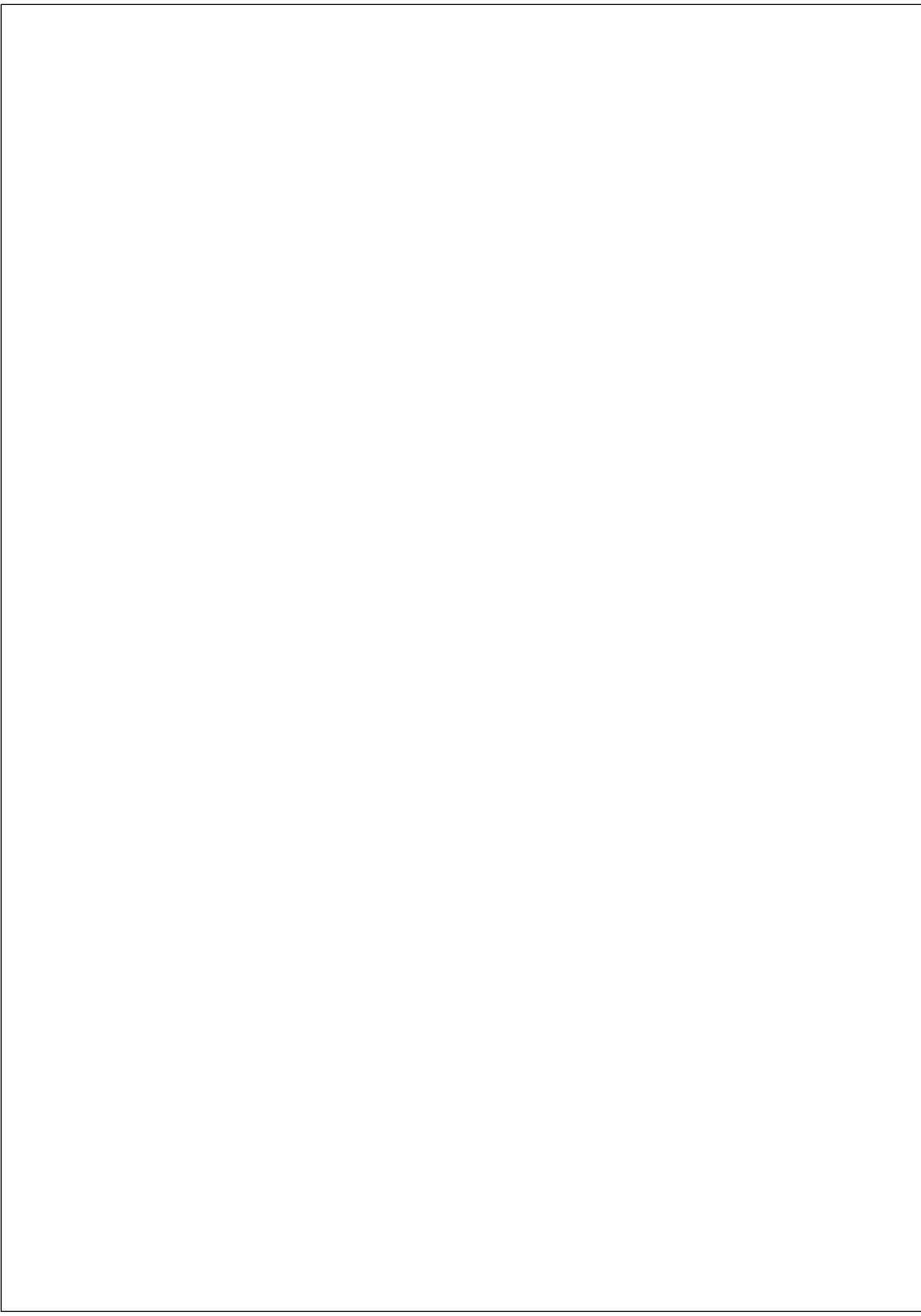
B. Pannetier (Directeur de thèse)

Thèse préparée :

- au Centre de Recherche sur les Très Basses Températures
CNRS-Grenoble
- au Groupe de physique des Etats Condensés
CNRS-Marseille, Université de la méditerranée.

Couverture (successivement de gauche à droite puis du haut vers le bas)

- *Image AFM : Circuit de type R-SET pour l'étude du blocage de Coulomb dans les nanoconstrictions résistives. La couleur la plus sombre marque le niveau du substrat (Saphir-R), Le niveau moyen correspond à la couche métallique de niobium de 2 nm, et le niveau le plus clair correspond à l'oxyde formé par lithographie AFM (chap. 1)*
- *Image AFM : nano-SQUID aligné avec une précision de quelques nanomètres par rapport à une particule de Fe pour détecter son renversement d'aimantation (multicouche magnétique élaborée par P.O. Jubert, LLN, chap. 3).*
- *Image MEB : Pointe AFM terminée par un nanotube de carbone mono-paroi unique (chap. 1).*
- *Image AFM : Traits de lithographie de résolution 12 nm, obtenus par anodisation AFM d'une surface de NbN (élaboration par J.C. Villegier, CEA-G).*
- *Image AFM : Substrat de saphir dans lequel une terrasse artificielle de 3nm de haut a été gravée, montrant la reconstruction des surfaces vicinales (chap. 2).*
- *Image AFM d'un transistor à un électron obtenu par anodisation locale AFM d'une couche de niobium d'épaisseur 2.5 nm (chap. 4).*



Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier Thierry Martin, du Centre de Physique Théorique de Marseille, qui m'a fait bénéficier de son point de vue original pour le choix de mon sujet de thèse et m'a aidé pour le démarrage de ce travail. La première année de cette thèse s'est déroulée principalement au Groupe de Physique des Etats Condensés (GPEC) à Marseille. J'y ai été accueilli par Frank Salvan et Slava Safarov, que je remercie pour leur aide efficace.

Merci à Vincent Bouchiat, mon co-directeur de thèse, pour m'avoir proposé un sujet ouvert et pluridisciplinaire et m'avoir encadré au quotidien. Dès le départ il a su me motiver et me former très rapidement tant sur les techniques AFM que sur les mesures de transport en passant par les techniques de microfabrication et m'a convaincu de maîtriser toutes les étapes de fabrication d'un nano-circuit, du substrat de départ jusqu'à sa mesure. Beaucoup d'idées proposées, une grande autonomie dans la manière de travailler, les encouragements répétés sont ce que je retiendrai de notre travail en commun.

Au cours de cette première année j'ai aussi côtoyé avec plaisir les chercheurs et doctorants du GPEC : Frank Thibaudau, Didier Tonneau, Hervé Dallaporta, Anne Charrier et Philippe Dumas, tous développeurs ou utilisateurs de techniques de champ proche ; merci à Nicolas Clément pour cette année de travail ensemble, le partage efficace de l'AFM et des travaux d'installation divers dans la salle de manip.

Dès la deuxième année ce travail de thèse s'est poursuivi à Grenoble, au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures (CRTBT), au Laboratoire de Propriétés électroniques des Solides (LEPES) et au laboratoire Louis Néel (LLN). Merci à Bernard Hebral, directeur du CRTBT, pour son accueil et la confiance administrative qu'il m'a accordée. Merci à Bernard Pannetier pour avoir accepté d'être mon directeur de thèse et m'avoir fait partager son savoir faire. Par ailleurs, les nombreuses discussions que nous avons eues sur la supraconductivité et l'effet Josephson ont permis de se fixer les idées sur des problèmes mal résolus. J'ai eu un grand plaisir à côtoyer toute l'équipe mésoscopie du CRTBT, en particulier Hervé Courtois, Klaus Hasselbach, Monique Giroud, Laurent Saminadayar ; merci à Franck Balestro pour la descente à 400 mK et à Olivier Buisson pour s'être intéressé de près à

mes problèmes de SQUIDS. Merci également à Emma Serret pour son accueil et la bonne humeur autour de nos manips de mesure respectives. Des recuits de saphir à la microsoudure, en passant par la cryogénie, la lithographie, la gravure, les portes-échantillons, la brasure, la soudure, le tour ou le taraudage, j'ai bénéficié d'une somme de savoirs-faire techniques très spécifiques au CRTBT. Merci aux techniciens et ingénieurs qui n'ont pas hésité à me former et me laisser accéder à leurs machines: Thierry Fournier, Thierry Crozes, Bruno Fernandez, Abdel Hadj-hazzem, Pierre Chantib, Marcel Blein, Maurice Grollier, Jean-Louis Bret, Anne Gerardin, Pierre Brosse-Marron, Henri Rodenas. Merci à Patricia Poirier, Martine Pascal et Nathalie Bourgeat-Lami pour leur soutien sur les tâches administratives qui m'ont concerné.

Merci à Wolfgang Wernsdorfer, du Laboratoire Louis Néel, pour toutes les mesures de nano-SQUIDS que nous avons faites ensemble; l'intérêt constant porté à mon travail a été pour moi une source de motivation importante. Merci également à Olivier Fruchart et Pierre-Olivier Jubert pour le travail sur les multicouches magnétiques, qui m'ont permis de mettre au point la manip du SQUID couplé. J'ai eu également beaucoup de plaisir à collaborer avec Jean-Claude Villegier, du CEA Grenoble, autour des couches minces de NbN qu'il m'a toujours généreusement fourni. Je tiens également à remercier Messieurs Godfroy et Duc-Maugé de la société le rubis-RSA.

Dès mon arrivée à Grenoble, Anne-Marie Bonnot m'a accueilli au LEPES et m'a facilité le travail non évident de ré-installer la manip de nanolithographie sur l'AFM Nanoscope IV récemment arrivé. Merci de m'avoir laissé un accès privilégié à cet équipement, et surtout pour l'interaction très rapide et constructive autour des pointes nanotubes, qui a permis d'aboutir à des résultats prometteurs. Merci à Magali Chaumont pour son aide technique, à Cécile Naud pour les séances MEB et de grandes discussions pas toujours scientifiques.

Je tiens à remercier la DGA pour le financement de ma bourse de thèse, et plus particulièrement Joaquin Nassar pour l'intérêt porté à mon travail.

Je remercie enfin Daniel Estève et Dominique Mailly d'avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse, ainsi que Philippe Dumas, Philippe Joyez, Joël Chevrier, et Jean-Claude Villegier d'avoir bien voulu faire partie de mon jury.

Table des Matières

Introduction au contenu de la thèse ----- 1

Questions abordées dans ce travail de thèse	4
Lithographie par microscope à force atomique	5
Apport de la technique aux nano-circuits supraconducteurs	7
Jonctions uniques et nano-circuits pour le blocage de Coulomb	10
Références de l'introduction	15

Chapitre 1 : Lithographie par microscope à force atomique.----- 16

1.1 Lithographie en champ lointain : exemples et évolutions	18
1.1.1 La lithographie optique	18
1.1.2 Lithographie par faisceaux d'électrons	21
1.1.3 Conclusion sur les limites inhérentes au champ lointain	23
1.2 Les microscopies à sonde locale.....	23
1.2.1 Microscope à effet tunnel (STM) et à force atomique (AFM)	23
1.2.2 Utilisation des outils de champ proche en lithographie	25
1.3 Techniques de lithographie en champ proche	26
1.3.1 Introduction	26
1.3.2 Indentation mécanique par AFM	26
1.3.3 Insolation de résines par STM, AFM, SNOM	28
1.3.4 Oxydation des surfaces de métaux	29
1.3.6 Décomposition chimique en phase vapeur (CVD)	33
1.3.7 Manipulation d'atomes ou de molécules	34
1.4 Oxydation AFM sur Nb et NbN en couches ultra-minces.....	36
1.4.1 Principe	36
1.4.2 Cinétique de l'oxydation en champ proche	37
1.4.3 Conditions expérimentales utilisées	38
1.4.4 Résolution et dosage	41
1.4.5 Spécificité des oxydes de niobium	46
1.5.1 Microscopes à force atomique : performances actuelles	51
1.5.2 L'AFM à leviers parallèles	52
1.6 Pointes AFM terminées par nanotubes de carbone	54
1.6.1 Propriétés des nanotubes de carbone	54
1.6.3 Croissance de nanotubes CVD sur pointes d'AFM	60
1.6.4 Caractérisation	62
1.6.5 Signatures des nanotubes dans les courbes d'approche retrait	64
1.6.6 Imagerie AFM haute résolution et perspectives	70
Conclusion du chapitre 1	71
Annexe du chapitre 1	73
A.1.1 Courbes d'approche retrait de pointes nanotubes	73
A.1.2 Données constructeur des AFM utilisés	75
A.1.3 Images	76
A.1.3 Exemple de code C++ écrit pour la nanolithographie AFM	77
Références du chapitre 1	79

Chapitre 2 : Croissance et préfabrication des couches métalliques ultra-minces----- 85

Introduction.....	86
--------------------------	-----------

2.1 Choix et optimisation du substrat.....	88
2.1.1 Rôle du substrat pour la croissance du niobium	88
2.1.2 Substrats de saphir	90
2.1.3 Rugosité du substrat.....	92
2.1.5 Obtention des surfaces vicinales : recuit	94
2.2 Niobium et nitrure de niobium épitaxiés en couches ultra-minces.....	97
2.2.1 Les régimes de croissance du niobium	97
2.2.2 Procédure de dépôt.....	98
2.2.3 Couches ultra-minces de nitrure de niobium	99
2.3 Caractérisation électrique des couches ultra-minces.....	100
2.3.1 Transition supraconductrice au dessus de 4.2 K	100
2.3.2 Longueur de cohérence supraconductrice	101
2.3.3 Estimation du libre parcours moyen	103
2.3.4 Baisse de la température critique avec l'épaisseur	104
2.3.5 Influence de procédés humides sur la supraconductivité	106
2.3.6 Couches plus minces.....	108
2.4.1 Introduction : la nécessité de préfabriquer la connectique	110
2.4.3 Procédé dérivé, basé sur un intermasque inorganique	115
2.4.4 Procédés basés sur la gravure du saphir	118
2.4.5 Caractérisation AFM du procédé précédent	122
Conclusion du chapitre 2.....	126
A.2 Annexe du chapitre 2 :.....	127
A.2.1 Contamination par des restes de résine.....	127
A.2.2 Surface après retrait du masque Al	127
Références du chapitre 2.....	128

Chapitre 3 : Apport de la technique aux nano-circuits supraconducteurs.----- 129

3.1 L'effet Josephson : présentation	131
3.1.1 Effet tunnel et effet Josephson	131
3.1.2 Interférences entre 2 jonctions : le SQUID DC	134
3.1.3 Influence de l'inductance de boucle sur le SQUID DC	136
3.1.4 Les liens faibles : introduction	139
3.1.5 Effet Josephson dans un lien faible court.....	140
3.1.6 Relation courant-phase : propriétés générales	141
3.2 Liens faibles et relations courant-phase	143
3.2.1 Le modèle LY [Likharev et Yakobson 1975]	143
3.2.2 L'inductance cinétique.....	145
3.2.3 Simulation numérique.....	147
3.2.4 Mesure directe de la relation courant-phase	149
3.2.5 Phase-slip au voisinage de I_c	151
3.3 SQUIDs AFM : géométrie	153
3.3.1 Nano-SQUIDs : fabrication par AFM.....	153
3.3.2 Observation directe de la profondeur des jonctions	155
3.4 Mesures à basses températures	158
3.4.1 Dépendance courant-flux.....	158
3.4.2 Influence de la géométrie des nano-ponts	161
3.4.3 Relation courant-phase et inductance cinétique.....	162
3.4.5 SQUIDs en nitrure de niobium	166
3.4.6 Courbes $I(V)$ et produit $R_n I_c$	168
3.4.7 Réduction de l'inductance cinétique d'un micro-SQUID	169
3.5 Chemins de phase dans un SQUID à ponts longs.....	174
3.5.1 Dissymétrie des modulations en flux	174
3.5.2 Chemins de phase	176

3.5.3 Comparaison avec les modulations mesurées	180
3.5.4 Remarques et conclusions	182
3.6 Application au nanomagnétisme.....	183
3.6.1 Le micro-SQUID	183
3.6.2 Méthodes de mesure : mode direct, rétroaction, mode froid	187
3.6.3 Bruit en flux des SQUIDS étudiés	187
3.6.4 Première application du SQUID AFM.....	191
Conclusion du chapitre 3.....	195
Annexe du chapitre 3	196
3.A.1 Cryogénie	196
3.A.2 Electronique de SQUIDS.....	197
3.A.3 Modèle de Stoner-Wohlfarth de retournement de l'aimantation d'une particule monodomaine	198
Références du chapitre 3.....	200

Chapitre 4 : jonctions uniques et nano-circuits pour le blocage de Coulomb. -----202

4.1 Présentation et rappels théoriques.....	212
4.1.1 Introduction	203
4.1.2 Environnement d'une jonction tunnel.....	206
4.1.3 Calcul des taux tunnel : cas d'une jonction unique.....	208
4.1.4 Cas d'une jonction double ou d'un transistor à un électron	209
4.2 Technologie des nanostructures pour le blocage de Coulomb	212
4.2.1 Introduction	212
4.2.2 Procédé par masque suspendu	212
4.2.3 Nanoparticules, nanocristaux, molécules uniques	215
4.3 Jonction uniques lithographiées par AFM	216
4.3.1 Tracé des jonctions par écriture directe	216
4.3.2 Etat de l'art des jonctions tunnel	220
4.3.3 Formation d'une jonction : mesure in situ de la conductance	222
4.3.4 Jonctions de petite section : transmission moyenne d'un canal.....	226
4.3.5 Dépendance en température de jonctions niobium-oxyde-niobium :	227
4.3.6 Jonctions sur nitrure de niobium.....	236
4.4 Réalisation de SETs planaires par microscope à force atomique	239
4.4.1 Etat de l'art et motivations	239
4.4.2 Fabrication	241
4.4.3 Résultats	244
4.4.4 Comparaison avec une estimation géométrique des capacités	246
4.5 Conductance de nano-constrictions en environnement résistif.....	251
4.5.1 Nouvelles directions pour le blocage de Coulomb	251
4.5.2 Echantillon A : blocage dans une résistance unique	252
4.5.3 Echantillon B : R-SET	255
4.5.4 Echantillon C : R-SET à basse température.....	257
Conclusion du chapitre 4.....	260
Annexe du chapitre 4	261
A.4.1 Montages expérimentaux.....	261
A.4.2 Images AFM.....	263
A.4.3 Simulation du SET 1	265
A.4.4 Calcul de la capacité en géométrie planaire.....	266
A.4.5 Rappels théoriques sur le transport activé en température et en champ électrique	268
Références du chapitre 4.....	270

Conclusion générale et perspectives	273
--	------------

Nanocircuits métalliques quantiques élaborés par microscopie à force atomique.

Introduction au contenu de la thèse

La physique mésoscopique, qui s'intéresse aux systèmes situés entre les domaines macroscopique et microscopique, a été le cadre pendant ces dernières décennies d'un grand nombre de succès expérimentaux. En particulier, nombre de concepts et d'expériences relevant de la mécanique quantique et traditionnellement réservés à l'optique où à la physique atomique se sont avérés féconds dans le domaine du transport électronique. Par exemple, dans des systèmes connectés de basse dimensionnalité tels que les points quantiques, il est possible de contrôler par des grilles électrostatiques le nombre d'électrons dans un îlot couplé à deux électrodes : en mesurant la dépendance du courant circulant dans l'îlot en fonction d'une tension de grille, on peut réaliser la spectroscopie des états du système et mettre en évidence des propriétés de remplissage électronique qui confèrent à cette structure un caractère d'atome artificiel [Tarucha 00]. La cohérence quantique apportée par la supraconductivité peut être mise à profit dans des nanocircuits où la mise en compétition entre blocage de Coulomb et effet Josephson implémente un système quantique à deux niveaux. L'état et la dynamique quantique de ces systèmes peut être contrôlé par des grilles électrostatiques ou un champ magnétique permettant la mesure du temps de cohérence dans une superposition d'états quantique [Vion 02]. L'expression de la mécanique quantique n'est pas limitée au transport électronique : le magnétisme des nanostructures et des agrégats moléculaires montre que le renversement de l'aimantation peut

s'effectuer par effet tunnel [Wernsdorfer 01] et offre aussi des perspectives pour l'information quantique.

Sur quelles bases reposent ces succès expérimentaux ? les mesures à faible niveau de bruit et les basses températures en sont un ingrédient, mais les techniques d'élaboration de nano-objets connectés jouent un rôle primordial. Parmi ces techniques, figurent majoritairement les technologies standard issues des recherches appliquées en microélectronique : lithographie électronique haute résolution, gravure, lift-off, dépôts de couches minces. On peut noter cependant que les grandes avancées expérimentales suivent aussi des ruptures technologiques : nombre de procédés inventés par des physiciens et non des technologues ont conduit à l'éclosion d'expériences novatrices, voire de domaines nouveaux [Fulton & Dolan 87, Tarucha 95, Ralls 89]. Un exemple-type est l'évaporation à travers un masque suspendu [Dolan 77]. Ce procédé s'est avéré très efficace pour fabriquer des jonctions tunnel métal-isolant-métal "MIM" de résistance contrôlée et a permis tous les développements depuis 20 ans sur les jonctions tunnel à l'échelle sub-micronique. On peut se poser la question du renouvellement de ces techniques : en effet, beaucoup de résultats de ces dernières années sont fondés sur un petit nombre d'entre elles, et malgré de nombreux raffinements elles laissent un certain nombre de questions ouvertes. Par exemple, comment fabriquer de façon reproductible des jonctions tunnel en série délimitant une île nanométrique avec une transparence contrôlée ?

Parmi les méthodes d'élaboration de nano-objets, on trouve deux approches complémentaires que l'on a tendance à opposer : les méthodes "top-down" partent du matériau massif pour aller vers la nanostructure (selon une approche adoptée par l'industrie microélectronique), alors que les techniques "bottom-up" structurent des objets à partir de l'entité atomique ou moléculaire par auto-assemblage, croissance dirigée, et manipulation. En fait de nombreuses percées récentes montrent que ces deux approches loin de s'opposer, se complètent.

Ainsi, dans le cas du transistor à atome unique [Park 02], qui sonde l'état d'un atome de cobalt d'une molécule organométallique, le gap nanométrique entre électrodes est obtenu par des techniques top-down alors que la molécule est élaborée et fixée entre les électrodes par des techniques bottom-up. Le mariage de ces deux approches sera sans doute la source d'expériences marquantes.

Il faut remarquer cependant que quelle que soit la stratégie adoptée pour fabriquer des objets nanométriques, les techniques de lithographie jouent un rôle particulier : elles sont en effet le passage obligé pour la réalisation de nanostructures calibrées et alignées à des endroits précis.

L'évolution des outils et techniques de lithographie ayant l'ambition d'atteindre l'échelle du nanomètre a été marquée ces 10 dernières années par l'entrée en scène des microscopes à champ proche. Alors que les lithographies optique ou électronique font face à chaque amélioration aux limites de diffraction inhérentes au rayonnement en *champ lointain*, le microscope à effet tunnel ou à force atomique opèrent en champ proche donc ne sont pas limités par ces critères : ils ont donc un fort potentiel pour les hautes résolutions puisque les limitations ne sont pas physiques mais essentiellement d'ordre technologique. Les microscopes à sonde locale forment une famille dont les éléments les plus connus sont le microscope à effet tunnel (STM) et le microscope à force atomique (AFM). Ils sont basés sur une interaction très locale (électrique, mécanique...) entre une pointe et un substrat donné. Le balayage de la pointe est réalisé par des céramiques piézoélectriques dont le mouvement est contrôlé à une fraction d'angström près. La mesure du signal donné par la pointe donne une image topographique de la surface, qui peut atteindre la résolution atomique. Les principes des techniques de nanolithographie issues de ces microscopes sont fondés sur un constat simple : puisque ces techniques permettent de réaliser une imagerie topographique d'une surface à l'échelle nanométrique voire atomique, pourquoi ne pas les utiliser pour modifier des surfaces à cette même échelle ?

Questions abordées dans ce travail de thèse

Ce travail de thèse se situe à l'interface entre la physique des surfaces, la technologie d'élaboration de nano-objets et la physique du transport mésoscopique. Nous avons cherché à mettre à profit des techniques de lithographie émergentes pour aborder des problèmes laissés ouverts par la nanofabrication conventionnelle. En optimisant à la fois des procédés d'élaboration de couches ultra-minces et des procédés de lithographie par oxydation électrochimique contrôlée sous la pointe d'un AFM, nous nous sommes attachés à fabriquer des objets électriquement connectés. Ceux-ci sont basés sur des constriction obturant partiellement ou totalement des pistes préfabriquées. Ce travail exploratoire permet de dégager les perspectives principales quand à l'utilisation de cette technologie pour la physique du transport dans des nanostructures métalliques.

Dans le chapitre 1, nous présentons un état de l'art des techniques de lithographie et montrons l'apport des techniques à sonde locale. Nous présentons plus précisément les techniques d'anodisation sur des couches métalliques ultra-minces et détaillons les perfectionnements techniques obtenus en instrumentation pour gagner en résolution. Le chapitre 2 met l'accent sur les développements technologiques qui ont été nécessaires pour transformer une technique d'analyse de surface en un procédé d'élaboration tridimensionnel d'objets électriquement connectés. Ainsi l'obtention de microstructures ultra-minces dont l'état de surface est atomiquement plat a requis le développement de procédés complexes pour permettre à la lithographie AFM de garder sa haute résolution. Le chapitre 3 concerne les circuits étudiés dans l'état supraconducteur : nous montrons comment l'anodisation AFM effectuée sur un matériau spécialement optimisé, permet d'étudier l'effet Josephson et les SQUIDs à des dimensions non atteintes jusqu'alors. Dans le chapitre 4, nous nous intéressons à la jonction tunnel dans l'état normal, puis nous abordons les possibilités

d'élaboration de transistors à un électron et la nature du blocage de Coulomb qui s'y rattache. Dans les paragraphes qui suivent, nous présentons les résultats principaux obtenus dans cette thèse.

Lithographie par microscope à force atomique

Un grand nombre de techniques de champ proche ont été proposées pour modifier les surfaces à l'échelle nanométrique : manipulation d'atomes ou de molécules, indentation, insolation de résines, oxydation locale. C'est cette dernière technique [Snow & Campbell 94] que nous avons reprise et améliorée pour fabriquer des circuits métalliques avec une résolution latérale de 20nm. (figure 1)

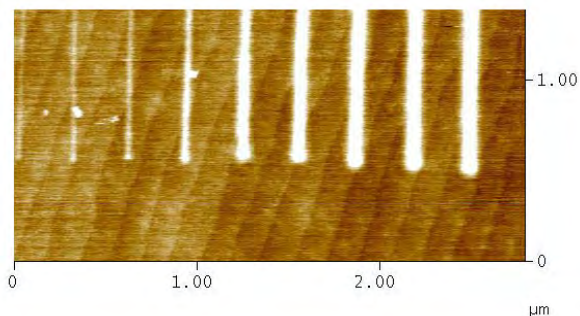


Figure 1 : Image AFM en topographie de traits d'oxyde formés sur un film de niobium de 2nm d'épaisseur. Les surfaces vicinales du saphir qui sont visibles sur la couche de métal, témoignent de la qualité du matériau et de sa préfabrication. Les traits sont obtenus avec des tensions variant de 3 à 4.5 Volts de gauche à droite. le rapport d'aspect (hauteur/largeur) des traits est compris entre 0.1 et 0.3 pour une largeur de trait variant entre 20 et 200nm.

Un constat s'impose : après un grand nombre de travaux sur ces méthodes et quelques démonstrations de faisabilité en terme de circuits élémentaires, l'ensemble des techniques de lithographie champ proche n'a pas encore eu un impact fort sur la physique des circuits connectés. A la lumière de ce travail,

nous expliquons cet état de fait de deux façons : d'une part, l'instrumentation des microscopes à sonde locale n'a atteint que très récemment une maturité suffisante avec l'apparition de céramiques piézoélectriques linéarisées par une boucle de contre-réaction XY, indispensables pour l'alignement et le respect du motif à lithographier. D'autre part, la connexion électrique des nanostructures nous semble, plus que l'oxydation AFM en elle-même, le point technologique le plus délicat à maîtriser. Face à ce problème, nous proposons plusieurs solutions basées sur la prise en compte globale de la fabrication, du substrat de départ au nanocircuit en passant par plusieurs étapes de préfabrication. Il est alors possible de s'adresser aux problématiques du transport électronique dans les circuits métalliques fabriqués par AFM à des échelles de l'ordre de 15 à 20 nm.

Pour améliorer la résolution de la technique, c'est-à-dire diminuer la largeur de trait en conservant un rapport d'aspect (hauteur/largeur) constant, plusieurs solutions ont été proposées : contrôle accru de la zone aqueuse à l'interface pointe-échantillon, forme des signaux électriques d'oxydation, dynamique de la pointe, et enfin amélioration des pointes elles mêmes. Nous avons exploré cette dernière voie en mettant au point et en caractérisant des pointes terminées par un nanotube de carbone (figure 2). Du fait des propriétés remarquables des nanotubes (rapport d'aspect inégalé, diamètre de l'ordre du nanomètre, forte résistance mécanique, caractère conducteur), la maîtrise des propriétés de ces pointes est un enjeu majeur pour tous les domaines du champ proche AFM, qu'ils soient fondamentaux ou déjà industriels.

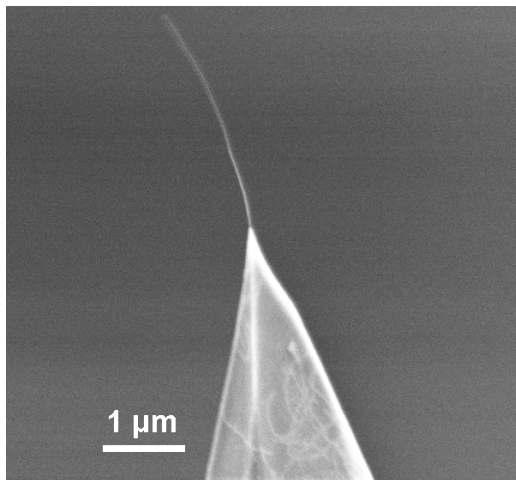


Figure 2 : Image au microscope électronique à balayage d'une pointe commerciale d'AFM sur laquelle on a fait croître un nanotube monoparoie unique par dépôt HF-CVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition).

Apport de la technique aux nano-circuits supraconducteurs

Quels sont les motivations pour développer et utiliser la technique de lithographie AFM pour les circuits supraconducteurs? Le premier apport est l'étude du transport supraconducteur dans les géométries que permet notre technique d'oxydation locale : en particulier, quelle est la nature du transport dans les joints faibles ou jonctions par la tranche de section aussi petite que 50 nm^2 ?

Le deuxième apport est un développement instrumental : dans le contexte de l'étude des nanoparticules magnétiques, ce travail nous permet de proposer une méthode nouvelle pour la magnétométrie à SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) : en effet, nous avons montré que cette technique permet d'aborder la fabrication d'un SQUID idéalement couplé à une particule nanométrique unique. Nous avons donc exploré les possibilités qu'offraient l'anodisation locale pour fabriquer par écriture directe négative des jonctions Josephson et des SQUIDs.

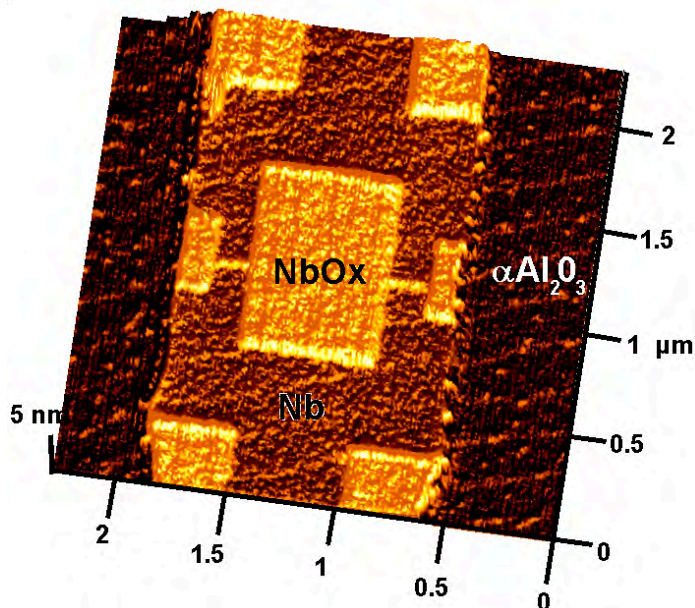


figure 3 : Image AFM d'un SQUID en niobium ultra mince à base de nanoponts obtenus par anodisation. Les couleurs correspondent aux altitudes relatives : on trouve successivement la surface du substrat de saphir puis la piste de niobium de largeur 1.3 μm. Sur celle-ci, les parties claires sont les zones d'oxydation AFM : le carré central délimite la boucle du SQUID et deux constrictions latérales en forment les jonctions à épaisseur variable.

Cette technique a été appliquée sur les couches ultra-minces (40 à 50 Angströms) de niobium et nitrure de niobium qui ont fait l'objet d'optimisations particulières; la possibilité d'oxyder "en trois dimensions" cette couche mince permet des constrictions de type lien faible, de deux géométries différentes : pont de Dayem ou pont à épaisseur variable. La figure 3 présente une structure type de SQUID entièrement réalisé par AFM et utilisant deux ponts à épaisseur variable. La dépendance en champ magnétique du courant critique a été mesurée en détail pour plusieurs géométries dans les deux matériaux. Nous avons mis en

évidence que la forme de modulation et le contraste du squid sont directement reliés à la géométrie des jonctions (figure 4).

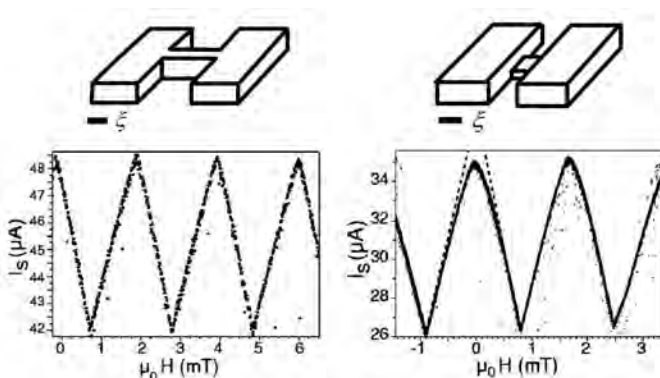


Figure 4 : haut : Schéma des deux géométries de nano-ponts utilisés dans les SQUIDs réalisés dans cette thèse. Les tailles caractéristiques sont celles de la figure 3. bas : modulation du courant critique avec le champ appliqué dans le cas du pont long inductif à gauche, et pont court à épaisseur variable à droite.

Les résultats ont été interprétés en prenant en compte l'inductance cinétique des nano-ponts et le modèle de Likharev-Yakobson. Deux limites sont mises en évidence : dans le pont long devant la longueur de cohérence supraconductrice, l'inductance cinétique est forte donc la relation courant phase est dominée par un terme linéaire. Dans le cas des ponts à épaisseur variable et à la meilleure résolution atteinte par la lithographie, un écart à la linéarité apparaît (figure 4 courbe de droite), ce qui montre une transition vers un régime courant-phase sinusoïdal.

Les résultats obtenus à présent montrent que la résolution de la lithographie doit encore être améliorée pour atteindre la limite tunnel de l'effet Josephson. Une solution pour atteindre des largeurs de traits inférieures à 10 nm est de développer les pointes AFM terminées par un nanotube de carbone (chapitre 1).

Concernant les SQUIDs mis au point, nous avons mis en évidence leur paramètres essentiels, et fait les premiers essais de mesure de l'aimantation de particules de fer.

Jonctions uniques et nano-circuits pour le blocage de Coulomb

Quinze ans après les premières expériences sur les effets de charge dans les nanostructures métalliques, on peut remarquer que l'électronique à un électron reste encore très cantonnée aux basses températures. En effet, les technologies permettant de fabriquer des électrodes de petites capacités bien connectées restent relativement limitées. Basées sur la fabrication par masque suspendu, les surfaces de jonction sont couramment de l'ordre de 100×100 nm carrés, ce qui limite leur énergie de charge à 1K et une température d'opération en dessous de 0.3 K. Pour atteindre des surfaces de jonction plus faibles, on peut continuer à améliorer le procédé par masque suspendu [Pashkin 00] ou tirer parti de la nano structuration initiale du matériau [Tan 03]. Cependant, une technique radicalement différente, proposée par le groupe japonais d'Electro-Technical Laboratory (Tsukuba), consiste à utiliser une ligne d'oxyde AFM comme barrière tunnel [Matsumoto 97]. Dans ce schéma de fabrication de jonctions "par la tranche", une dimension de la capacité tunnel est l'épaisseur de la couche de métal, l'autre dimension est donnée par la résolution du procédé. On peut alors atteindre des surfaces de jonction de 3×20 nm² et fabriquer des transistors à un électron atteignant des énergies de charge de 10000°K.

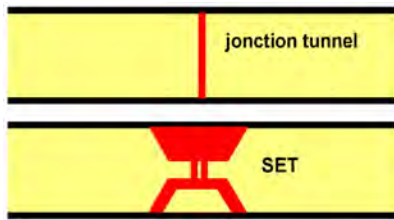


Figure 5 : Vues de dessus schématiques de la jonction tunnel par la tranche et du transistor à un électron (SET) réalisés par anodisation AFM d'une piste de métal. La partie rouge représente l'oxyde formé par AFM et le jaune désigne le métal de départ.

Quelques années après les expériences de cette équipe (1997), qui a produit plusieurs structures sur niobium, titane, a fabriqué un transistor et une mémoire à un électron opérant à 300 K, les jonctions par la tranche nanométriques demeurent des objets encore mal maîtrisés. On peut remarquer que la majorité des circuits fabriqués se situent dans des gammes de résistances très fortes, et que l'on manque encore de plusieurs informations : nature du blocage de Coulomb, relation entre la géométrie de la barrière, qui n'est connue que de façon imparfaite par la topographie AFM, et ses propriétés de transport.

Dans ce contexte, nous nous sommes intéressés à la compréhension des jonctions uniques, que nous réalisons sur Niobium et NbN épitaxiés. Une difficulté est de maîtriser l'oxydation pour en fixer la transparence. En particulier, il s'agit de comprendre la transition pont-jonction, et de savoir quelle partie de la géométrie de cette jonction par la tranche entre en jeu dans l'effet tunnel (figure 6). Les mesures de ces jonctions nécessitent des précautions particulières, puisque leur résistance peut varier entre 100 k Ω et 100 G Ω . Plusieurs techniques (détection synchrone, montage triaxial) nous ont permis d'accéder à leur dépendance en température entre 300K et 4K. Les résultats montrent deux régimes de conduction : à haute température, par émission thermo-ionique, à basse température, par émission de champ. Nous

mettons en évidence que le courant passe par une petite fraction de la surface de la jonction.

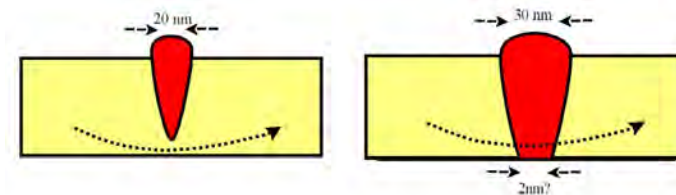


Figure 6 : Section d'une jonction par la tranche, et questions ouvertes sur la nature du transport dans les jonctions par la tranche : comment passe-t-on de la constriction à la jonction, et y a-t-il une relation simple entre la topographie de surface et la résistance tunnel ?

Nous nous sommes ensuite intéressés au blocage de Coulomb. Dans la géométrie que présente la figure 5, le transistor à un électron (SET) est constitué de deux jonctions par la tranche en série. L'espace entre les jonctions définit une île qui est couplée capacitivement à une grille latérale à travers un oxyde plus large. Cette structure de SET est prometteuse pour obtenir de fortes énergies de charge, puisque l'AFM permet de lithographier deux jonctions fines et très proches l'une de l'autre du fait de l'absence d'effet de proximité. Cependant, l'observation d'oscillations de Coulomb dans cette structure reste délicate. Nous n'avons pas observé d'effet de grille à température ambiante et dans la limite résistive déjà proposée [Matsumoto 97], pour laquelle nous mettons en évidence les contraintes qu'imposent des jonctions trop opaques au reste du circuit. Par contre, l'obtention de blocage de Coulomb à 4°K dans des régimes très peu résistifs ($R_{\text{drain-source}} = 150 \text{ k}\Omega$) est un résultat assez inattendu : une telle résistance semble en effet incompatible avec une l'opacité habituelle des jonctions par la tranche. Ceci nous amène à considérer la problématique du blocage de coulomb en l'absence de jonctions tunnel.

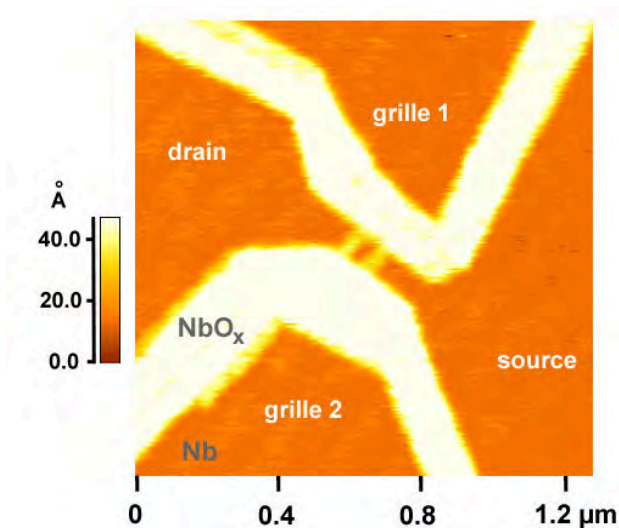


Figure 7 : Image AFM d'un transistor à un électron à base de jonctions tunnel par la tranche. Chaque côté de l'image (grilles, drain, source) correspond à une électrode indépendante des autres. Les parties claires (de hauteur 5 nm) représentent l'oxyde formé par lithographie AFM, les parties sombres correspondent au niobium de départ. Les deux jonctions, qui sont les deux traits fins d'oxyde situés au centre de l'image délimitent une île de dimensions 38nm•60nm.

En particulier, plusieurs de ces échantillons moins résistifs montrent à $V=0$ une singularité logarithmique de la conductance drain-source. Ces résultats semblent pointer vers le blocage de Coulomb dynamique, mais il faut répondre d'abord à des questions simples : Quelle est la part de la couche métallique de départ (ultra-mince, très désordonnée, de résistance par carré proche du quantum de résistance), quel rôle joue la géométrie de jonction dans ce phénomène? Pour mieux cerner les diverses contributions, nous avons commencé à apporter des réponses par l'étude en température de structures où les jonctions sont remplacées par des constriction (figure 10) à nombre de carrés fixé.

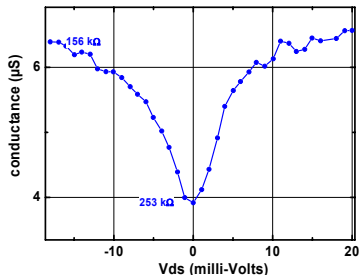


Figure 8 : Conductance différentielle drain-source montrant le blocage de Coulomb du transistor à un électron présenté en fig. 5. ($T=4.2K$). L'énergie de charge de l'île est de 75K.

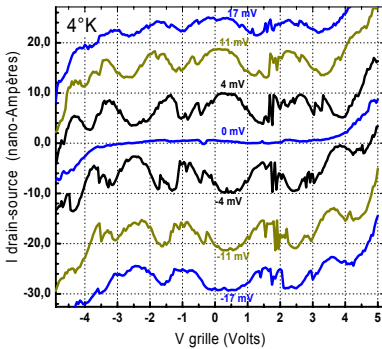


Figure 9 : Modulation du courant drain source à $T= 4K$ sous l'effet d'une tension de grille pour différentes tensions de polarisations V_{ds} du transistor à un électron présenté en figure 7. On notera la fuite de grille par effet de champ au delà de ± 4 Volts et le bruit en charge présent à 1.8V. Les courbes ont été translattées vers $I=0$ par souci de clarté.

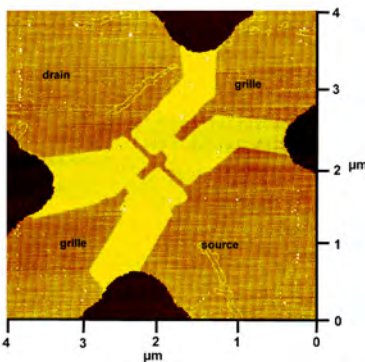


Figure 10 : Image AFM d'une structure pour étudier le blocage de Coulomb sans effet barrière tunnel sur une couche mince de niobium 2nm.

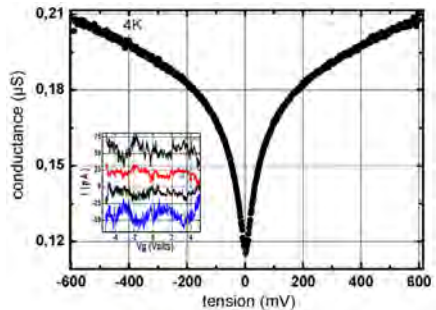


Figure 11 : Conductance différentielle montrant l'anomalie à tension nulle et effet de grille mesurés sur le circuit de géométrie présentée en figure 10.

Références de l'introduction

- [Führer 01] L.P. Führer, S. Lucher, T. Ihn, T. Heinzel, K. Ensslin, W. Wegscheider, M. Bichler, *Nature* **413**, 822 (2001).
- [Fulton & Dolan 87] T.A. Fulton and G.J. Dolan, *Phys. Rev. Lett.* **59**, 109 (1987).
- [Matsumoto 97] K. Matsumoto, Y. Gotoh, J.I. Shirakashi, T. Maeda, J. S. Harris, *IEEE IEDM 97-155*, 7.1.1 (1997).
- [Park 02] J. Park, A. N. Pasupathy, J.I. Goldsmith, C. Chang, Y. Yaish, J.R. Petta, R. Rinkoski, J.P. Sethna, H. D. Abrunas, P. McEuen, D. Ralph, *Nature* **417**, 722 (2002).
- [Pashkin 00] Y. A. Pashkin, Y. Nakamura, J.S. Tsai, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 2256 (2000).
- [Petta 01] J.R. Petta, D.C. Ralph, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 266801-1 (2001).
- [Ralls 89] K. S. Ralls & R. A. Buhrman, *Appl. Phys. Lett.* **55**, 2459 (1989).
- [Snow & Campbell 94] E.S. Snow and P.M. Campbell, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 1932 (1994).
- [Tan 03] Y.T. Tan, T. Kamiya, Z. Durani, H. Ahmed, *Jal Appl. Phys* **94**, 633 (2003).
- [Tarucha 95] S. Tarucha, D. G. Austing and T. Honda, *Superlattices and microstructures* **18**, 121 (1995).
- [Tarucha 00] S. Tarucha, D. G. Austing, Y. Tokura, W. G. van der Wiel, and L. P. Kouwenhoven, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 2485 (2000).
- [Vion 02] D. Vion, A. Aassime, A. Cottet, P. Joyez, H. Pothier, C. Urbina, D. Esteve, and M.H. Devoret, *Science* **296**, 286-280 (2002).
- [Wernsdorfer 01] W. Wernsdorfer, *Advances in Chemical Physics* **118**, 1 (2001).

Chapitre 1 : Lithographie par microscope à force atomique.

1.1 Lithographie en champ lointain : exemples et évolutions.....	18
1.1.1 La lithographie optique.....	18
1.1.2 Lithographie par faisceaux d'électrons	21
1.1.3 Conclusion sur les limites inhérentes au champ lointain	23
1.2 Les microscopies à sonde locale.....	23
1.2.1 Microscope à effet tunnel (STM) et à force atomique (AFM).....	23
1.2.2 Utilisation des outils de champ proche en lithographie	25
1.3 Techniques de lithographie en champ proche.....	26
1.3.1 Introduction	26
1.3.2 Indentation mécanique par AFM	26
1.3.3 Insolation de résines par STM, AFM, SNOM	28
1.3.4 Oxydation des surfaces de métaux	29
1.3.6 Décomposition chimique en phase vapeur (CVD).....	33
1.3.7 Manipulation d'atomes ou de molécules	34
1.4 Oxydation AFM sur Nb et NbN en couches ultra-minces	36
1.4.1 Principe.....	36
1.4.2 Cinétique de l'oxydation en champ proche.....	37
1.4.3 Conditions expérimentales utilisées	38
1.4.4 Résolution et dosage	41
1.4.5 Spécificité des oxydes de niobium	46
1.5.1 Microscopes à force atomique : performances actuelles	51
1.5.2 L'AFM à leviers parallèles.....	52
1.6 Pointes AFM terminées par nanotubes de carbone.....	54
1.6.1 Propriétés des nanotubes de carbone	54
1.6.3 Croissance de nanotubes CVD sur pointes d'AFM.....	60
1.6.4 Caractérisation	62
1.6.5 Signatures des nanotubes dans les courbes d'approche retrait	64
1.6.6 Imagerie AFM haute résolution et perspectives	70
Conclusion du chapitre 1	71
Annexe du chapitre 1	73
A.1.1 Courbes d'approche retrait de pointes nanotubes	73
A.1.2 Données constructeur des AFM utilisés	75
A.1.3 Images	76
A.1.3 Exemple de code C++ écrit pour la nanolithographie AFM	77
Références du chapitre 1	79

Introduction

La fabrication de nanocircuits dans le monde de la recherche et dans l'industrie suscite des développements et des approches différentes des outils et techniques de lithographies. Dans l'industrie microélectronique, la recherche d'une performance de traitement de l'information et d'une meilleure rentabilité conduit à miniaturiser et densifier les circuits intégrés en faisant appel à des générations nouvelles de lithographies optiques. Tout en améliorant leur résolution, ces outils restent basés sur des régimes de champ lointain : le rayonnement de photons ou d'électrons subit une propagation et la focalisation par une optique. En recherche fondamentale sur le transport électronique, on ne s'intéresse pas seulement à conserver des fonctionnalités basées sur la physique classique en diminuant la taille des dispositifs, mais aussi à l'exploration d'effets qui font intervenir la mécanique quantique et sont spécifiquement liés à la taille ou la géométrie des circuits. Ceux-ci sont pour la plupart fabriqués par des technologies commerciales, mais aussi en explorant et en développant de nouvelles techniques de lithographies qui n'ont pas les limitations physiques dues à la diffusion et la diffraction. Pour fournir un aperçu des enjeux et des limitations de chaque technique, nous présentons en partie 1.1 deux techniques courantes : les lithographies optique et électronique. Leurs avantages et leur limitations sont ensuite évoquées pour justifier l'apport des outils de champ proche. Après une présentation de ces outils en partie 2, la partie 3 présente plusieurs techniques de lithographie utilisant les microscopies à sonde locale. Cet état de l'art est présenté dans le but de donner une vision rapide des évolutions et des résultats acquis en terme de dispositifs nanoélectroniques, mais n'est pas un passage obligé pour le lecteur. En partie 1.4, nous développons de façon plus détaillée le principe de l'oxydation locale par AFM qui constitue la technique choisie pour réaliser les dispositifs métalliques en Nb et NbN dans cette thèse. Après un passage en revue de nos résultats en terme de lithographie,

un certains nombres d'enjeux sont soulignés (partie 1.5) : performances et évolutions des microscopes, contraintes liées aux pointes. Enfin, pour franchir un pas important en résolution, nous nous sommes particulièrement investis dans la fabrication de pointes terminées par un nanotube de carbone unique, ce qui fait l'objet de la partie 6.

1.1 Lithographie en champ lointain : exemples et évolutions

1.1.1 La lithographie optique

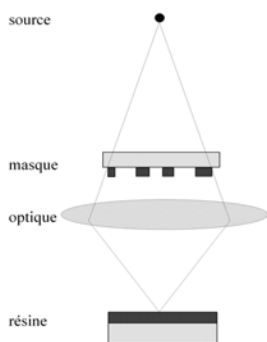


Figure 1 : Principe de la lithographie optique : une image du masque est formée sur le wafer entier recouvert de résine.

La lithographie optique par rayonnement UV est la technologie actuelle de production de masse des circuits intégrés dans l'industrie microélectronique. Cette méthode consiste à former l'image optique d'un masque (typiquement des motifs de chrome sur verre) sur un wafer recouvert de résine photosensible (figure ci-contre). Après exposition, la résine est recuite et développée, laissant des régions recouvertes et d'autres non recouvertes reproduisant le motif du masque. La qualité de l'image dépend du pouvoir de résolution de l'optique, de la précision de la mise au point et du procédé résine associé. Pour augmenter la

résolution et permettre une intégration croissante, la lithographie optique avance sur plusieurs fronts parmi lesquels on peut citer :

- *La diminution de la diffraction* : le critère de Rayleigh donné par la formule

$$R = k_1 \cdot \lambda / NA \quad (1)$$

Dans cette formule, qui fixe la limite physique pour la résolution R , k_1 dépend du procédé résine, et N.A. est l'ouverture numérique de l'optique. Pour repousser cette limite, on diminue la longueur d'onde de la source (voir tableau 1). Eu égard aux difficultés d'augmenter les ouvertures numériques pour des optiques à base de miroirs, les optiques actuelles sont réfractives (à base de lentilles). Elles ont donc l'inconvénient de l'aberration chromatique : pour cette raison, on prend une source à spectre étroit, par exemple en isolant une raie du mercure. On peut noter que les outils futurs verront le retour des optiques multicouches réfléchives, car les matériaux des optiques réfractives absorbent dans l'extrême UV.

- *Les résines et procédés* : la diminution des longueurs d'ondes d'exposition nécessite ensuite de modifier ou changer la résine, celle ci devant être sensible à la longueur d'onde donnée et conserver un bon contraste à l'exposition. Par ailleurs, on fait appel à une amplification chimique pour conserver des temps d'exposition courts. De plus, la cohérence de la source et les réflexions aux interfaces résine-wafer peuvent donner des ondes stationnaires qui se reproduisent dans le profil de résine, le rendant irrégulier. Il faut alors ajouter une couche antireflets pour éliminer ce phénomène.
- *Les masques* : pour surmonter la diffraction, il est possible d'utiliser des masques à décalage de phase. Leur principe est de juxtaposer au motif opaque du masque un matériau d'épaisseur et d'indice tel que la différence de phase entre deux faisceaux de lumière cohérente parcourant respectivement

l'une et l'autre des deux zones soit de 180°. Alors que dans un masque binaire la diffraction affaiblit le contraste aux bords des motifs, le masque à décalage de phase forme une interférence destructrice aux bords des motifs donc le saut de contraste y est plus fort. L'ensemble de plusieurs techniques d'ingénierie des fronts d'onde en lumière cohérente permet aux masques à décalage de phase de produire des motifs "sub- λ ". De tels développements ont été rendus possible grâce au développement de programmes de simulations puissants qui par résolution du "problème inverse" permettent de calculer la forme que doit avoir le masque pour reconstruire le front d'onde au niveau de la résine. Une fois ces problèmes soulevés et relativement résolus, on doit faire face à l'effet de proximité : un motif du masque n'est pas reproduit à forme identique dans la résine suivant qu'il est seul ou isolé. En effet, la diffusion et la diffraction exposent partiellement les bords de motifs. Le cumul de doses partielles dans ces zones aboutit à des motifs parasites, et cette manifestation de la diffraction rend délicate la fabrication des masques.

année	résolution	λ
1990	800nm	i/g-line 365/436nm
1993	500nm	i/g-line 365/436nm
1995	350nm	i-line - DUV 248nm
1997	250nm	DUV 248nm
1999	180nm	DUV 248nm
2001	130nm	DUV 248nm
2003	90nm	193nm
2005	65nm	193nm -> 157nm
2007	45nm	157nm -> EUV
2009	32nm	EUV

Tableau 1 : Evolution des longueurs d'onde et de la résolution de la lithographie optique. (d'après [Intel lithography roadmap 03])
Les zones grisées correspondent à des prédictions. Les gains en résolution nécessitent des sauts technologiques dans la nature des sources de photons et les optiques associées.

Les technologies de lithographie optiques tirent leur principal avantage de leur parallélisme : l'image du masque est reproduite sur un wafer complet en une seule étape. Les gains de résolution successifs permettent une intégration et donc une quantité de circuits accrue. Il est cependant difficile de se prononcer sur le futur de technologies qui nécessitent des développements et surtout des ruptures fortes concernant les sources et les optiques. Enfin, des facteurs qui ne dépendent pas de critères seulement physiques, par exemple le temps de conception, le coût de fabrication des masques et leur métrologie, la compatibilité des équipements, ont aussi un rôle important.

1.1.2 Lithographie par faisceaux d'électrons

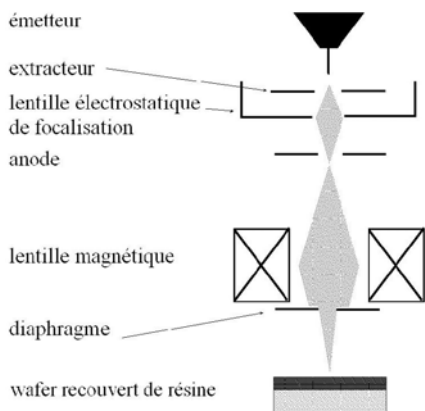


Figure 2 : Principe de la lithographie électronique. Une optique électronique focalise un faisceau d'électrons qui insole la résine en écriture directe.

Technique plus spécialisée, la lithographie électronique consiste à insoler une résine électro-sensible en écriture directe avec un faisceau d'électrons focalisé (figure 2). Industriellement, elle s'adresse à des applications telles que la fabrication des masques, les étapes critiques de composants avancés (écriture des grilles) ou en phase de recherche. Cette technique permet d'atteindre des

dimensions comprises entre 10 et 20 nm après transfert de masque. En recherche fondamentale et en particulier dans le domaine d'étude du transport quantique (méso- et nano-physique), cette lithographie est particulièrement appréciée pour sa haute résolution et sa souplesse d'utilisation. Les outils utilisés sont soit issus de l'imagerie (microscopes électronique à balayage équipés d'une électronique (DAC) externe), soit des masqueurs conçus spécifiquement pour la lithographie. Parmi les directions d'évolution des outils de lithographie électronique, on peut citer :

- *La source* : les qualités requises sont une forte brillance, une bonne stabilité de l'émission, et une bonne longévité. La taille de sonde est d'autant plus facile à rendre fine que la source est ponctuelle, car ceci réduit les contraintes sur les lentilles. Comme en optique, avoir une source à spectre fin en énergie évite les problèmes d'aberrations chromatiques. Parmi les outils actuels il faut mentionner l'importance des sources à émission de champ ou "à émission de champ thermique" (TFE); basées sur une pointe W, celles-ci permettent d'obtenir une brillance de un à deux ordres de grandeurs plus élevée que celle des sources plus classiques de type LaB6 (thermiques). Pour un faisceau électronique, La limite de diffraction est donnée par la formule (2) :

$$d = 0.6 \lambda / \alpha, \quad (2)$$

où α est le demi angle du faisceau vu du point image et $\lambda = 1.2 / \sqrt{V}$, V étant la tension d'accélération du faisceau.

- *Les lentilles* de focalisations électrostatiques et magnétiques évoluent vers une diminution des aberrations sphériques et chromatiques. Pour rendre le faisceau électronique moins sensible aux aberrations, on le diaphragme. En lithographie, il faut également corriger les non linéarités des lentilles de déflexion du faisceau qui permettent de balayer le champ fixé.

- *Les interactions électrons-matière* : les électrons arrivant sur la résine subissent une diffusion vers l'avant ("forward-scattering") et vers l'arrière ("back-scattering"). A cause de ces diffusions multiples, on passe d'une taille de faisceau fine sur la surface de focalisation à une "poire de diffusion " beaucoup plus élargie en profondeur. Du fait qu'ils insolent la résine loin du motif balayé par la sonde, les électrons rétrodiffusés sont la cause de l'effet de proximité en lithographie électronique : des traits ayants des voisins sont sur-insolés par rapport à un trait isolé. Pour réduire cet effet, on est amené à introduire des corrections de doses, par exemple à sur- imposer aux motifs isolés un dose équivalente à celle due à l'effet de proximité.

1.1.3 Conclusion sur les limites inhérentes au champ lointain

Comme on l'a vu dans les deux exemples précédents, les limitations physiques de diffraction et l'effet de proximité proviennent du caractère ondulatoire du rayonnement associé à une distance source-objet assez grande pour que l'on soit en régime de champ lointain. C'est dans ce contexte que les outils de la microscopie en champ proche ont été proposés comme une alternative à ces limitations. En effet, comme nous le rappelons ci-après, leur fonctionnement n'est pas basé sur régime physique propagatif.

1.2 Les microscopies à sonde locale

1.2.1 Microscope à effet tunnel (STM) et à force atomique (AFM)

Les microscopes à sonde locale permettent d'imager une surface par la mesure d'une grandeur qui ne subit pas de propagation : force attractive ou répulsive, courant tunnel, intensité lumineuse d'une onde évanescente. Pour ce faire, ils utilisent tous une pointe-sonde fixée à un tube piézoélectrique lui

permettant de se déplacer à une fraction d'angströms près en trois dimensions. L'imagerie de la surface est réalisée par le balayage de la pointe dans le plan de l'échantillon, en asservissant la hauteur pointe-surface par contre réaction sur la grandeur mesurée par la pointe (voir les figures 3 et 4).

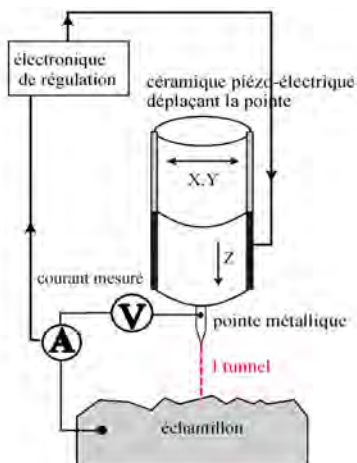


Figure 3 : Principe du microscope à effet tunnel (STM). Pendant le scan suivant X Y, la position Z de la pointe est asservie à courant tunnel à courant tunnel constant.

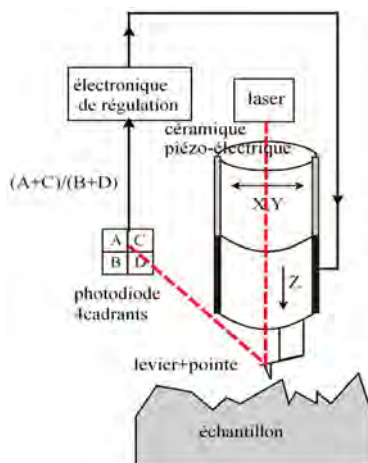


Figure 4 : Principe du microscope à force atomique (AFM) La position Z de la pointe est asservie à force constante. La grandeur est mesurée optiquement par la déflexion du levier.

Dans le cas du STM [Binnig & Rohrer 82] la grandeur mesurée est le courant tunnel qui s'établit entre la pointe métallique polarisée et la surface conductrice. La dépendance exponentielle de ce courant avec la distance pointe surface "sélectionne" le dernier atome de la pointe et permet au STM d'atteindre facilement la résolution atomique, mais il ne permet pas d'imager des surfaces isolantes. L'AFM [Binnig & Quate 86], est basé sur la mesure des forces entre la pointe et la surface. Ces forces suivent des lois de puissance qui sélectionnent en général une surface de pointe plus grande que dans le cas de STM. La

résolution de l'AFM est donc plus dépendante de l'état de la pointe qui conduit à une convolution des détails de la surface par son rayon de courbure. Cependant, on peut imager un échantillon indifféremment composé de zones métalliques, semiconductrices ou isolantes, ce que ne permet pas le STM. Comme nous allons le voir dans les paragraphes suivants, cela justifie en partie la place prédominante qu'a pris l'AFM dans les outils de champ proche pour la modification des surfaces.

1.2.2 Utilisation des outils de champ proche en lithographie

Ayant fait leurs preuves en imagerie haute résolution des surfaces, les microscopes en champ proche ont suscité un grand intérêt pour le développement de nouvelles techniques de lithographie : non soumis aux mêmes limites physiques que doivent repousser les autres techniques à chaque nouvelle amélioration de résolution, ils ont le potentiel pour produire des nanostructures allant de 100 nm à la résolution atomique. Comme nous allons le voir, une grande variété de processus ont été proposés pour modifier une surface avec un STM, AFM ou SNOM. Ces processus tirent parti d'un effet de pointe soit mécanique, soit électrique ou électro-chimique (figure 5).

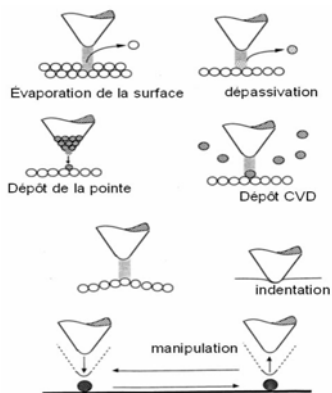


Figure 5 : Plusieurs processus de modification de surface peuvent tirer parti de l'effet de pointe : application d'une contrainte locale mécanique, ou focalisation du champ électrique.

1.3 Techniques de lithographie en champ proche

1.3.1 Introduction

Cette partie a pour but de donner une vision large des différentes techniques. Celles-ci, rappelons-le, sont pour la plupart à l'état exploratoire et de reproductibilité délicate. Afin d'éclairer le lecteur et sans vouloir porter un jugement sur les applications probables ou promises, nous avons choisi de faire un état de l'art en sélectionnant dans ces techniques à la fois certaines réalisations, et une collection de critères technologiques. La résolution en elle-même par exemple ne nous paraît avoir aucune valeur si elle n'est pas accompagnée d'un rapport d'aspect du motif ou d'un transfert de masque, très importants pour la fabrication de circuits connectés électriquement. Les paragraphes suivants présentent chacun un tableau résumé de réalisations pour chaque type de modifications mécanique, électrique et/ou chimique.

1.3.2 Indentation mécanique par AFM

La lithographie par indentation consiste à utiliser le plus souvent une pointe d'AFM avec une consigne en force élevée, de l'ordre du μN , pour former des sillons dans un matériau tel qu'une résine, un métal ou un semiconducteur. La dégradation de la pointe, inhérente au procédé, peut être limitée en utilisant un matériau mou (résine) mais non adhésif et une pointe résistante en nitrure de silicium ou à revêtement diamant. Par ailleurs, des contraintes de cisaillement s'accumulent dans le levier durant l'indentation : elles conduisent à une distorsion du motif et doivent faire l'objet de corrections. En dépit des défauts, cette technique a montré une maturité suffisante pour conduire à des circuits connectés.

L'indentation à l'échelle nanométrique de résine est un concept repris par la technique de "nano-imprint", qui reprend les avantages de l'absence de rayonnement dans la lithographie en champ proche, mais n'utilise pas un effet de

pointe et les fonctionnalités de la régulation de force des outils traditionnels de microscopie à sonde locale. Cette méthode consiste à fabriquer par lithographie électronique un tampon ou "moule" formé de nanostructures gravées en relief dans un matériau relativement dur (Silicium). En pressant ce moule sur un film de résine chauffé près de sa transition vitreuse, on crée un contraste de hauteur. Une étape de gravure plasma anisotrope retire la résine résiduelle dans les zones compressées, et le motif répliqué du moule peut alors servir de masque comme dans une étape traditionnelle en microélectronique. Dans son principe, cette technique permet de réutiliser le même moule plusieurs fois et fournit une solution bas coût pour produire des nanostructures de façon parallèle. Les travaux concernant son développement se portent sur les résines, les conditions de température et de pression associés, l'uniformité de l'impression sur des grandes surfaces et le rôle de la densité des motifs [Chou 86, Chou 96, Y.Chen 00, Y. Chen & Pépin 01, Carcenac 00, Lebib 99, Gourgon 03].

matériau	outil et milieu	principe et paramètres	transfert de masque?	vitesse	résol. latérale	rapp d'aspect	circuits connectés ?	thèmes abordés	Réf.
résines	AFM à l'air, contact	gravure mécanique de sillons dans une résine polymide peu visqueuse	masque suspendu	0,2 à 2μm/s	100 nm	NC	transistor à un électron	blocage de Coulomb	[Bouchiat 96]
Al	AFM à l'air, contact	gravure mécanique d'une couche mince d'aluminium 40μN. pointe carbone modifiée sous SEM.	non nécessaire	NC	100nm	0,16	Squid DC, constriction supras	effet Josephson	[Irmer 98]
AsGa	AFM à l'air, contact	gravure mécanique directe dans une hétérostructure Ga[Al]As. Force 50μN, pointe diamant	non nécessaire	100μm/s	100nm	0.1	contact ponctuel quantique	transport ballistique	[Regul 02]
SAMs/Au	AFM cellule liquide	déplacement moléculaire (seuil 5nN) et auto assemblage simultanés d'alcane thiol	non	NC	îlots 3*5nm 2	NC	aucun	Cinétique	[Mesthridge 01]

Tableau 1 : Références sur la technique d'indentation par sondes de champ proche. Le paramètre pertinent qui caractérise la lithographie champ proche est le rapport d'aspect du motif formé, c'est-à-dire le rapport entre la hauteur (ou profondeur) du motif sur la taille de trait.

1.3.3 Insolation de résines par STM, AFM, SNOM

L'insolation par électrons reprend le principe de la lithographie électronique, en utilisant la pointe de l'AFM ou du STM comme source d'électrons. Dans ces techniques de champ proche, les électrons émis sont de basse énergie (50 eV à 100 eV) qui permet d'éviter l'effet de proximité tout en atteignant des résolutions de l'ordre de 50 nm. L'AFM s'avère ici être un outil flexible car il permet de s'aligner par rapport à un motif par une simple imagerie topographique, sans insoler la résine involontairement. Les solutions actuellement abordées concernent le contrôle simultané de la distance pointe surface et du courant d'émission de champ au moyen de deux boucles de contre-réaction différentes, l'une régulant la force d'interaction pointe surface et l'autre régulant la tension pointe échantillon [Wilder 98]. L'insolation par un rayonnement de photons en champ proche (SNOM) a également fait l'objet d'une démonstration de faisabilité [Landraud 01]. Les techniques d'insolation en champ proche requièrent des épaisseurs de résines faibles, qui peuvent nécessiter un transfert de masque avant une étape de gravure. Plusieurs résines électrosensibles commerciales ont été testées (PMMA, SAL-601) ainsi que des monocouches auto-assemblées.

film insolé	outil et milieu	principe et paramètres	transfert de masque	Vitesse	résol	rapport d'aspect	circuits connectés	thèmes abordés	Réf.
Organosilane d'épaisseur 1nm	STM sous vide (10^{-7} Torr)	émission de champ entre -8 et -35 Volts.	Métallisation Ni par électro-déposit.	1 μ /s	20 nm après gravure	200	aucun	insolation, choix organosilane, transfert de masque	[Marrian 94]
résine SAL601 épaisseur 65nm	AFM à l'air, mode tapping	Régulation du courant d'émission de champ de la pointe. Régulation indépendante de la distance pointe surface. 84 V, 20nC/cm	gravure RIE de lignes de Si	10 μ /s	28 nm après gravure	10	fabrication de grille de FET, largeur 130nm	circuits silicium	[Wilder 98]
siloxène (spin-on-glass)	AFM à l'air, mode contact	émission de champ entre 70-100Volts (0,5 à 3nA)	aucun	100 μ /s à 1mm/s	40 nm	NC	aucun	dosage de l'insolation	[Park 95]
Résine RD2100N épaisseur 40nm	AFM en mode contact	Courant de 10-100pA, double régulation tension et force. 5nC/cm	RIE CF4 sur bi-couche inférieure	0.1mm/s	50 nm	7 après gravure	aucun	dosage de l'insolation. Planarisation	[Ishibashi 98]
Acide w-tricosénique (4 MC)	STM sous atmosphère d'azote sec	exposition par émission de champ à 20nA, -8 à -10Volts	gravure	NC	15nm après gravure	NC	fil d'or L=15nm	localisation faible 1D	[Stockman 93]
Film photochr. sol-gel	SNOM	régulation distance pointe échantillon < 10nm en mode "shear-force". Insolation à $\lambda=568$ nm, puissance 10W/cm ² .	aucun	Stat.	55nm	0.07	aucun	dosage, mécanisme de photoisomérisation	[Landraud 01]

Tableau 2 : *Références sur l'insolation par sondes de champ proche.*

1.3.4 Oxydation des surfaces de métaux

L'oxydation locale est basée sur l'utilisation d'une pointe conductrice polarisée négativement par rapport à la surface. Sous humidité relative supérieure à 25%, l'eau adsorbée est en quantité suffisante pour former un ménisque entre la surface et la pointe; la focalisation du champ sous la pointe permet de former des espèces oxydantes par dissociation de l'eau, puis de les accélérer en profondeur dans la couche. Cette méthode s'applique à tous les métaux non-nobles, comme le montrent les nombreux travaux cités. Bien que les premiers travaux aient utilisé des STM, l'essentiel de la production de nano-structures par cette technique est maintenant réalisée en AFM. Celui-ci permet à la fois d'imager une connectique préexistante sur substrat isolant, d'imager l'oxyde formé, et de ne pas oxyder la surface involontairement.

métal et épaisseur	outil et milieu	principe et paramètres	transfert de masque?	vitesse	résol.	rapp d'aspect	circuits connectés ?	thèmes abordés	Réf.
Al 8nm	AFM à l'air, mode contact, humidité 10-20%	Oxydation <i>complète</i> d'une piste à V=-12Volts. Mesure de la conductance pendant l'oxydation et rétroaction pour contrôle de la coupure.	non nécessaire	NC	canal atomique	NC	contact atomique	Transport balistique	[Snow 96]
oxydation Al+particules d'or	NC	oxydation d'une bicouche Ti 10nm /Au granulaire 0,5nm, mesures de conductance in situ.	non nécessaire	NC	200 nm	NC	jonctions tunnel contenant des îlots d'or nanométriques	Blocage de coulomb	[Vullers 00]
Ti 3nm Ti 5nm	STM, AFM à l'air, mode contact	Oxydation <i>complète</i> de la couche. tension appliquée continue ou pulsée.	non nécessaire	1µm/s	25 nm	0.1	Jonctions tunnel, SET, photoswitch	Effet tunnel, blocage de coulomb, optronique	Matsumoto 96]. [Itatani 96]
Ti 5nm	AFM atmosphère d'azote, humidité 50% mode tapping	Oxydation <i>complète</i> de la couche. tension appliquée continue	non nécessaire	NC	L= 15 nm à 70 nm	0.1	jonctions par la tranche	effet tunnel	[Thomas 95]
Al 8nm	AFM à l'air, mode contact, humidité 10-20%	Oxydation <i>complète</i> d'une piste à V=-12Volts. Mesure de conductance pendant l'oxydation et rétroaction	non nécessaire	NC	canal atomique	NC	contact atomique	transport balistique	[Snow 96]
oxydation Al+particules d'or	NC	oxydation d'une bicouche Ti 10nm /Au granulaire 0,5nm, mesures de conductance in situ.	non nécessaire	NC	200 nm	NC	jonctions tunnel	blocage de coulomb	[Vullers 00]
Ti 3nm Ti 5nm	STM, AFM à l'air, mode contact	Oxydation <i>complète</i> de la couche. tension appliquée continue ou pulsée.	non nécessaire	1µm/s	25 nm	0.1	Jonctions tunnel, SET, photoswitch	effet tunnel, blocage de coulomb, optronique	Matsumoto 96]. [Itatani 96]
Ti 5nm	AFM atmosphère d'azote, humidité 50% mode tapping	Oxydation <i>complète</i> de la couche. tension appliquée continue	non nécessaire	NC	L= 15 nm à 70 nm	0.1	jonctions par la tranche	effet tunnel	[Thomas 95]
Ti 5 à 10nm	AFM mode contact atmosphère d'azote, humidité 35%	Oxydation <i>complète</i> Ti 5 à 10nm. Polarisation de la pointe en courant	non nécessaire	100nm/s	canal 400*450nm	NC	fabrication de grilles au dessus d'un gaz 2D	contact ponctuel quantique Ga[Al]As	[Wang 95]
Ti 4nm	AFM tapping atmosphère d'azote, humidité 50%	formation d'un canal par oxydation <i>complète</i> de la couche, puis fermeture du canal par CILO (current induced local oxydation)	non nécessaire	NC	30 nm	NC	jonctions par la tranche	effets balistiques	[Avouris 97]

Tableau 3 : Références sur l'oxydation des métaux et la fabrication de nanocircuits métalliques par sondes de champ proche.

Métal	outil et milieu	principe et paramètres	transfert de masque?	Vitesse	Résol latérale (L)	rapp d'aspect	circuits connectés ?	thèmes abordés	réf
TiN 5nm	AFM contact	Oxydation à -8V	non	0,25 $\mu\text{m/s}$	Lignes L=40 nm	0.1	aucun	croissance analyse auger de l'oxyde	[Gwo 99]
Cr	AFM mode contact, atmosphère d'azote humide 1% -60%	oxydation : -4 à -10V	non	Stat.	traits L=20 nm	0,2	aucun	croissance de l'oxyde	[Takemura 00]
V 3nm	AFM Humidité 40% à 60%	Oxydation complète -2 à -4 Volts	non	0,1 $\mu\text{m/s}$	traits L= 50 nm	0.1	aucun	Croissance de l'oxyde	[Vaccaro 98]
Mo	AFM	Oxydation d'une couche de Mo déposée sur PMMA/Si	gravure plasma oxygène	NC	L=30 nm	NC	NC	fabrication de fils de Ti par lift-off du PMMA	[Rolandi 02]
Cr	AFM mode contact, atmosphère d'azote humide 1% -60%	oxydation : -4 à -10V	non	Stat.	traits L=20 nm	0,2	aucun	croissance de l'oxyde	[Takemura 00]
Nb, NbN 3 à 10 nm	AFM à l'air, humidité entre 30% et 50%	Oxydation <i>complète et/ou partielle</i> de couches Nb et NbN supraconductrices de hauteur 3 à 8 nm	non nécessaire	0,2 à 0,5 $\mu\text{m/s}$	traits L= 20 nm	0,1 à 0,25	Squids, nano-ponts supras, jctions tunnel transistor à un électron	mesures magnétiques effet Josephson, blocage de Coulomb	[Faucher 03 (Ce travail de thèse)]
YBaCuO 80nm	AFM contact à l'air, humidité 33%	modification de <i>surface</i>	non nécessaire	8 $\mu\text{m/s}$	traits L=90 à 630 nm	0,11 à 0,2	constrictions	effet Josephson	[Song 00]
Nb 2 à 5 nm	STM puis AFM mode contact à l'air	Oxydation complète. tension appliquée continue -2 à -5 Volts	non nécessaire	1 à 100 $\mu\text{m/s}$	traits L= 70 nm	0,05	Premières jonctions par la tranche, SET.	transport M-I-M, blocage de Coulomb hautes températures	[Shirakashii 96, 97, 98]
V 3nm	AFM Humidité 40% à 60%	Oxydation complète -2 à -4 Volts	non	0,1 $\mu\text{m/s}$	traits L= 50 nm	0.1	aucun	croissance de l'oxyde	[Vaccaro 98]

Tableau 3 (suite) : Références sur l'oxydation des métaux et la fabrication de nanocircuits métalliques par sondes de champ proche.

1.3.5 Oxydation des surfaces de semi-conducteurs

Dans l'espoir de produire des dispositifs fonctionnels, le silicium est le matériau sur lequel l'oxydation locale a été la plus étudiée; sa surface est très bien connue en terme de matériau et de préparation. Les principaux aspects de la croissance de l'oxyde, à savoir le rôle de l'eau, du champ électrique sous la pointe,

de la dynamique de la pointe ont été abordés de façon détaillée. Le tableau 4 ci-dessous résume à la fois ces contributions, ainsi que les travaux concernant la fabrication de circuits tels que des MOSFETS, FETs à grille latérale, et nanofils. Appliquée à la surface d'une hétérostructure GaAsAl, la formation d'une ligne d'oxyde par cette technique conduit à la déplétion du gaz 2D situé plus en profondeur.

matériau	outil et milieu	principe et paramètre	transfert de masque	Vitesse	Résolut. l. largeur	rapp aspect	circuits connectés	Points abordés	références
Si n	STM à l'air	Scan du STM en mode imagerie Tension continue jusqu'à 3-4V	Attaque sélective HNO3/HOAc/HF	NC	Carrés d'oxyde submicroscopiques	NC	aucun	Mise en évidence de l'oxydation locale	[Dagata 90]
Si p et Si n	AFM à l'air	Utilisation d'une pointe conductrice d'AFM, tension appliquée continue, 1.5-2.5 V Surface passivée hydrogène	Attaque sélective	1-10 µm/s	10-30 nm	NC	aucun	Hypothèse mécanisme anodique de l'oxydation	[Snow et Campbell 94]
Si n	AFM contact. Humidité 40%	modulation de la tension d'oxydation (pulses bipolaires carrés 500Hz) pour éliminer la charge d'espace pendant l'oxydation	non	statique	plots 100nm de large, 3nm de haut	0.03	aucun	croissance de l'oxyde	[Perez-Murano 99]
Si-p	AFM non-contact. Humidité 30-40%.	oxydation avec contrôle du ménisque d'eau par la distance pointe surface Tension continue	non	statique	Plots 1nm de haut 10nm de large	0,1	aucun	croissance de l'oxyde	[Garcia 99]
Si	mode contact, atmosphère oxydante	oxydation sous atmosphère contenant de l'oxygène atomique	non	0,5µm/s	traits	0,008	aucun	croissance de l'oxyde	[Marchi 98]
Silicium	AFM	oxydation partielle de la surface hydrogénée de Silicium -12V	l'oxyde sert de masque en attaque humide ou plasma	0,5µm/s	210nm de large	0,0015	fabrication de la grille de mosfets	Circuits silicium	[Minne 95]
SOI	AFM tapping	pulses de tension synchronisés sur l'oscillation de la pointe.	Attaque dans KOH	0.5 à 2µm/s	23nm	0.05	aucun	croissance de l'oxyde	[Legrand 99]
SOI	AFM contact et non-contact, humidité contrôlée	oxydation partielle de la surface hydrogénée de Silicium sur isolant	attaque humide TMAH	NC	80nm	0.8	nano-fils de silicium, transistors FET à grille latérale	transport électromigration	[Clement 03]

Tableau 4 : Références sur l'oxydation des semi-conducteurs par AFM et STM

matériau	outil et milieu	principe et paramètre	transfert de masque	Vitesse	Résolut. l. largeur	rapport d'aspect	circuits connectés	Points abordés	références
Hétérostr Ga[Al]As	AFM tapping, humidité 40% atmosphère d'azote	oxydation de la cap-layer GaAs à -25Volts	non nécessaire	1µm/s	8 à 10 nm de haut, 100nm de large	0,08 à 0,1	points et fils quantiques formé par déplétion de gaz 2D, transistor à 1 électron	blocage de coulomb, effets diffusifs	[Lüscher 99] [Held 99]
Hétérostr. Ga[Al]As	AFM tapping, humidité 40% à 50%	oxydation GaAs - 21V-36V	non nécessaire	0,05µ/s	100nm de large	0,1	constrictions 1D	conductance à basse Temp.	[Nemutudi 01]
Si3N4	AFM contact et tapping, à l'air	Oxydation sous 8V	tranchées par attaque Koh et HF	0.06 µm/s	200nm de large	0.1	aucun	Cinétique de croissance	[Chien01]
GaAs	AFM contact, humidité contrôlée	Oxydation partielle de la surface Tension continue et modulée	non	0µ/s	plots	0.1	aucun	Cinétique oxydation	[Okada 98]

Tableau 4 (suite) : Références sur l'oxydation des semi-conducteurs par AFM et STM

1.3.6 Décomposition chimique en phase vapeur (CVD)

Dans le cas de la décomposition chimique en phase vapeur, la pointe d'un STM sous vide est utilisée pour décomposer localement un gaz précurseur tel qu'un organométallique par exemple. L'espace compris entre la pointe et la surface constitue un nanoréacteur qui permet de former un dépôt métallique local. Pour conserver la régulation en hauteur de la pointe, les signaux électriques doivent faire l'objet d'une modulation temporelle. Il faut remarquer ici que des motifs de rapport d'aspect supérieur à toutes les autres techniques de lithographie en champ proche ont pu être obtenus.

matériau	outil et milieu	principe et paramètres	transfert de masque?	Vitesse	Résol.	rapp d'aspect	circuits alignés	points abordés	références
CVD Fe	STM sous vide	croissance d'un plot aligné sur un susceptomètre	non nécessaire	Stat.	Plot de 30nm	3	nano-aimants	magnétisme, spin macroscopique	[Kent 93] [Awschalom90]
CVD Si	STM UHV	décomposition de silane sous la pointe polarisée de -2 à -10V	non	NC	3nm	NC	aucun	Croissance	[Wong 95]
CVD Al	STM sous vide	décomposition de triméthylaluminium à -4V	aucun	1μ/s	lignes de 3-5nm de large	NC	aucun	étude du dépôt	[Laracuenta 95]
CVD Fe	STM sous vide	décomposition de Ferrocène 400pA, 10-5 Torr	aucun	NC	Lignes 3nm de large	10	aucun	ionisation de champ du précurseur	[Thibaudau 94]
CVD Ni, Cd	STM sous vide	décomposition de (NiCo) ₄ et diméthyl cadmium pulses 5V, 10ns, 10-3 Torr	aucun	NC	traits de Ni L= 18nm	NC	fils connectés	mesures de résistivité	[de lozanne, & Ehrichs 98] [Rubel 94] [Wang 97]
Emission d'atomes par STM	STM à l'air	dépôts d'or par ionisation puis émission de champ sous la pointe de STM. Pulses de de tension 3,6V 100ns	aucun	NC	plots 10-20nm de large, 2 à 3nm de haut	0,1	aucun	Croissance, émission atomique	[Houel 02]

Tableau 5 : Références sur la décomposition chimique en phase vapeur assistée par AFM et STM

1.3.7 Manipulation d'atomes ou de molécules

La possibilité de manipuler de façon individuelle des atomes puis de construire des édifices atomiques par STM a été démontrée dès les années 90. Malgré sa résolution ultime et des réalisations spectaculaires, les manipulations d'atomes se sont heurtées au problèmes de la connexion des structures fabriquées au monde extérieur. En effet, des étapes telles que l'alignement sont loin d'être triviales lorsqu'on ne dispose d'un champ d'imagerie de l'ordre de 200*200nm carrés. Il faut définir des motifs de connexion à des échelles nécessitant déjà une bonne maîtrise de la lithographie électronique, et disposer d'une instrumentation STM assez flexible pour un positionnement grossier de la pointe. Une autre contrainte du STM est le recours quasi obligé à un substrat conducteur ou semiconducteur. Si l'on définit de façon planaire des nanostructures parfaitement alignées et connectées à un fil présent sur ce substrat, ce dernier a de grandes chances de court-circuiter la nanostructure proprement dite, au moins à température

ambiante dans le cas d'un substrat semiconducteur. Les problèmes rencontrés ne sont pas forcément sans issue, mais montrent que la connexion ne peut être envisagée de manière indépendante des autres étapes de fabrication. Mentionnons enfin parmi les idées technologiques qui peuvent s'avérer utiles pour la préparation d'une connectique adaptée au STM, l'utilisation de substrats gravés avec des hauteurs de marche très faible, tels que nous le montrerons au chapitre 2.

Technique et matériau	outil et milieu	principe et paramètres	Transfert de masque	circuits connectés	Points abordés	références
Déplacement d'atomes Xe/Ni	STM UHV Température 4K	Contrôle de l'interaction pointe atome par le courant tunnel	non	non	Interaction atome pointe	[Eigler 90] [Eigler 91]
Déplacement d'atomes Fe/Cu (111)	STM UHV Température 4K	Contrôle de l'interaction pointe atome par le courant tunnel	non	non	Spectroscopie, Confinement quantique	[Crommie 93]
Retrait d'un atome de Ge/Ge	STM UHV Température ambiante	Extraction d'un atome par augmentation de la tension de pointe	non	non	Interaction atome pointe	[Becker 87]
Retrait d'un atome de Si/Si (7*7)	STM UHV Température ambiante	Extraction d'un atome par augmentation de la tension de pointe	non	non	Interaction atome pointe	[Hasunuma 97]
Déplacement de molécules	STM basse température	Déplacement latéral d'une molécule de Cu TBPP/ Cu (111)	non	non	Manipulation en mode "hauteur constante"	[Gimzewski 99] [Moresco 01]
Dépassivation de la surface hydrogénée de Si	STM UHV	Désorption d'hydrogène sous la pointe de STM	non	non	Influence de l'asservissement, dose, potentiel	[Strykh 99]
Dépassivation de la surface hydrogénée de Si	STM UHV	Désorption d'hydrogène sous la pointe de STM	oxydation sélective	non	Formation de lignes d'oxyde de 5nm	[Lyding94]
Dépassivation de la surface hydrogénée de Si	STM UHV	Désorption d'hydrogène sous la pointe de STM	dépôt de métaux	non	Formation de lignes métalliques par pyrolyse ou CVD Après dépassivation	[Sakurai 00] [Adams 96] [Mitsui 99]

Tableau 6 : Références sur la manipulation d'atomes et de molécules par STM.

1.4 Oxydation AFM sur Nb et NbN en couches ultra-minces

1.4.1 Principe

Le principe de la lithographie par oxydation locale reprend le mécanisme d'anodisation. D'un point de vue macroscopique, ce mécanisme est basé sur la formation d'espèces oxydantes en milieu aqueux : si l'on applique une tension entre deux électrodes de métal noble plongées dans l'eau, l'électrolyse produit un dégagement d'hydrogène sur l'électrode négative et un dégagement d'oxygène sur l'électrode positive (anode). Si l'anode n'est pas en métal noble, on réalise son oxydation électrochimique en phase aqueuse. Sans chercher particulièrement à reproduire ce phénomène, les premières expériences de modification de surfaces de silicium sous une pointe de STM polarisé à l'air ambiant ont mis en évidence une incorporation d'oxygène sous la surface [Dagata 90]. Il a été ensuite montré que l'humidité ambiante était un facteur limitant de ce mécanisme d'oxydation [Sugimura 93]. Le mécanisme de formation d'oxyde sous pointe d'AFM ou STM a donc été interprété comme étant un mécanisme d'anodisation, qui doit mettre en jeu les étapes suivantes :

- Formation d'un ménisque d'eau entre la pointe et l'échantillon, du fait de la présence d'eau adsorbée sur la surface sous humidité relative suffisante (30%).
- Formation d'espèces oxydantes (O-, OH-...) par électrolyse de l'eau du ménisque.
- Transport de ces espèces par le champ électrique le long de l'oxyde en formation sous le champ de la pointe, puis réaction à l'interface oxyde métal qui conduit à l'oxyde.

Du fait des faibles tailles latérales des motifs d'oxyde obtenus, il est difficile d'avoir une information locale sur la stoechiométrie de l'oxyde anodique formé; une analyse chimique a été tentée par la méthode de micro-Augere [Shirakashii 96]. D'autre part, la croissance de l'oxyde anodique assistée par champ proche fait intervenir des processus cinétiques spécifiques, qui sont évoqués au paragraphe suivant.

1.4.2 Cinétique de l'oxydation en champ proche

Depuis les premiers résultats montrant la faisabilité de la lithographie par oxydation locale, de nombreux travaux ont analysé le caractère non trivial de la cinétique d'oxydation sous la pointe. Les premières modélisations du mécanisme d'oxydation en champ proche sont parties de l'adaptation du modèle de Cabrera-Mott [Cabrera 48], qui décrit la migration des espèces ioniques sous champ électrique à température ambiante [Gordon 95]. Ce modèle se révélant insuffisant, plusieurs phénomènes ont été invoqués et plusieurs ingrédients ont été ajoutés aux équations de Cabrera-mott pour s'accorder aux données qui pour la plupart concernent les surfaces de silicium. Les phénomènes microscopiques invoqués comprennent notamment la limitation de la croissance par l'affaiblissement du champ [Stievenard 97] ou l'accumulation des contraintes mécaniques [Avouris 97]. Pour chacun des modèles proposés, les auteurs arrivent à ajuster leurs mesures de hauteur de traits d'oxyde par des lois où la hauteur $h(t)$ en fonction du temps est donnée par l'une des formules suivantes :

$$h(t) = C_0(V) \cdot \log(t) \quad (3)$$

$$h^{-1}(t) = C_1(V) - \log(t) \quad (4)$$

$$h(t) = C_2(V) \cdot (t)^\delta \quad (5)$$

Les C_i étant des constantes vis-à-vis du temps mais dépendantes de la tension d'oxydation. δ est un exposant dépendant du matériau, sa valeur a été estimée à 1/4 pour le silicium, et 1/5 pour le titane [Dubois 00]. Un consensus s'est dégagé sur l'importance d'un troisième phénomène, la formation d'une zone de charge d'espace [Dagata 98]. Cette zone est composée d'états non stoechiométriques formés à l'interface métal-oxyde où se situent des liaisons non saturées pendant la phase initiale de l'oxydation. La cinétique proposée aboutit alors à une dépendance en loi de puissance pour la hauteur $h(t)$ [Dubois 00]. L'utilisation de tensions d'oxydation pulsées a montré que le rapport d'aspect des motifs d'oxyde augmentait d'un facteur 1.5 au moins par rapport à une polarisation continue. Cela est associé à la neutralisation de cette charge d'espace par la partie positive du pulse. Le lecteur désirant des explications détaillées sur les mécanismes de croissance de l'oxyde et l'utilisation de tensions pulsées est invité à parcourir les références [Perez-Murano 99, Dubois 00, Perez-Murano 03, Legrand 02, 99, et Morimoto 03]. Remarquons qu'à la différence des surfaces de silicium hydrogéné, peu de travaux ont été effectués sur les métaux. Pour le cas de nos couches de niobium, nous avons affaire à l'oxydation du métal à travers une mince couche d'oxyde de silicium de protection (voir chapitre 2), ce qui ne nous place pas dans le cadre théorique standard des publications concernant la croissance.

1.4.3 Conditions expérimentales utilisées

Deux familles de paramètres conditionnent le fonctionnement de la lithographie : les paramètres dynamiques de la pointe, et les paramètres électriques. La majorité de nos circuits a été fabriquée en mode contact en gardant la régulation pendant la lithographie, ce qui permet de compenser l'application de la force électrostatique induite par la tension de polarisation et d'éviter la rupture du ménisque d'eau entre la pointe et la surface. En ce qui

concerne la tension appliquée, plusieurs formes d'ondes ont été utilisées. Lorsqu'on souhaite former de grandes zones d'oxyde où la résolution n'est pas critique, une tension continue élevée (-8V à -15V) est préférée par simplicité. Pour augmenter le rapport d'aspect et former des traits d'oxyde plus fins, on utilise des pulses de tension. Le montage électrique (figure 5) doit protéger la pointe et la tête de l'AFM d'un passage de courant brutal lors de l'application de la tension : une résistance de forte valeur est mise en série dans le montage. Nous la plaçons en aval de la pointe pour que son association aux capacités des câbles coaxiaux n'atténue pas en fréquence la tension délivrée par le générateur. La deuxième résistance de valeur plus faible permet, lors de l'ouverture du relais, de décharger la capacité formée par la pointe et le levier en regard de la surface. Ainsi, aucune tension résiduelle ne vient oxyder la surface à des endroits non désirés lorsque la pointe se déplace d'un motif à l'autre. La procédure de lithographie AFM se déroule comme suit : nous partons d'un échantillon de niobium sur saphir sur lequel nous avons préalablement fabriqué des pistes de connexions microniques suivant des procédés décrits en détail le chapitre 2. L'échantillon est collé sur un porte échantillon conducteur au PMMA, qui a l'avantage de sécher vite et de n'entraîner aucune dérive sous l'AFM. Les pistes métalliques ont une masse commune qui est microsoudée au porte-échantillon lui-même relié électriquement à l'AFM.

Du point de vue des appareils, nous avons utilisé en début de thèse un AFM Park Autoprobe M5 installé au GPEC-Marseille. Cet appareil comporte un logiciel de lithographie permettant de programmer le mouvement de la pointe sur un champ qui est l'image préalablement acquise. Par la suite nous avons disposé et installé au LEPES-Grenoble l'ensemble Digital Instruments 3100-Nanoscope IV puis la tête "XY closed-loop" . Cette instrumentation a été la première de ce type livrée en Europe et nous remercions à ce titre la société Veeco France. Nous avons également utilisé et participé au debug de versions prototypes du logiciel de lithographie nanoman® (Veeco US).

La figure ci-dessous montre le schéma électrique simplifié de l'ensemble, et en pratique l'extraction et l'injection de tensions se fait par le module SAM d'accès aux signaux sur l'AFM digital instruments. La lithographie est pilotée électriquement par le contrôle de l'ouverture et la fermeture d'un relais extérieur commandé par une tension bas niveau (sortie ana 2). Cette tension, ainsi que la dynamique de pointe, est programmables de deux façons : la première est l'exécution d'un fichier exécutable compilé *.dll écrit en C++ (voir annexe A.1.3), qui permet de rappeler une série de motifs facilement (annexe A.1.3). La seconde méthode, plus flexible, utilise un logiciel graphique (nanoman) de dessin sur une image AFM importée.

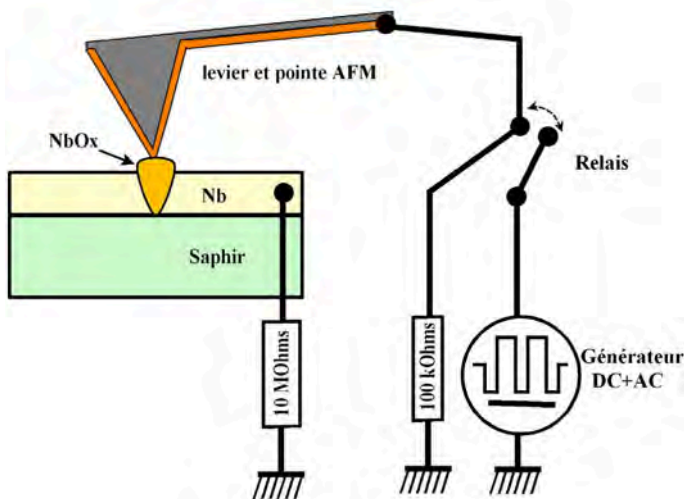


Figure 5 : Schéma électrique utilisé pour l'oxydation locale sous AFM. La pointe est protégée des décharge de courant éventuelles par une résistance de $1M\Omega$ entre la masse et l'échantillon. Un relais commandé par le logiciel de lithographie applique la tension d'oxydation sur la pointe, et la capacité levier-surface est déchargée via la résistance de $100\text{ k}\Omega$.

1.4.4 Résolution et dosage

Nous présentons ici successivement les performances que nous avons obtenu en terme de résolution et de rapport d'aspect, puis la procédure de dosage utilisée pour la fabrication des dispositifs. En terme de résolution, nous obtenons de façon standard des largeurs de traits de 30nm avec un rapport d'aspect de 0.1. En optimisant la fréquence et la forme d'onde de la tension pulsées, nous avons pu arriver à former sur une couche mince nitrure de niobium des traits de rapport d'aspect 0.3, montrés en figure 6. Les pointes utilisées sont des pointes contact nanosensors® vendues recouvertes d'un dépôt métallique Platine-Iridium, et nous conservons une humidité de 40% à l'intérieur de l'AFM (bulleur à azote).

Le dosage des paramètres de la lithographie est fait à chaque nouvel échantillon; en effet, comme nous le verrons au chapitre 2, nos échantillons comportent la couche ultra-mince de niobium et une couche de silicium de passivation (nomenclature Nb_xSi_y , où x est l'épaisseur en Å de la couche de Nb et y l'épaisseur en Å de la passivation de Si). Nous avons été amenés à faire varier les épaisseurs x et y, ce qui nécessite par la suite des paramètres de lithographie AFM différents. Sous humidité de 30%, Si l'on fixe la tension et que l'on change la vitesse de la pointe, la hauteur de traits suit une dépendance en vitesse relativement logarithmique qui s'accorde aux modèles évoqués en 1.4.2 (remarque : la dépendance est logarithmique suivant la vitesse à condition de rester dans le domaine linéaire situé après seuil et avant la saturation de hauteur. Dans la figure 7 cela correspond aux hauteurs d'oxydes situées entre 1et 2.5 nm).

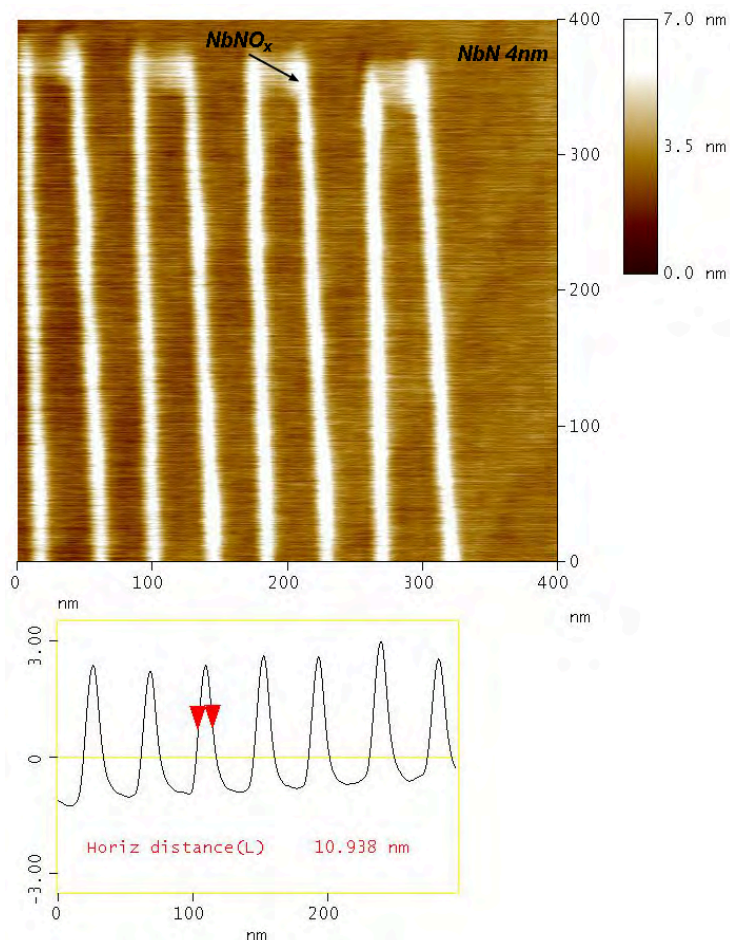


Figure 6 : Traits d'oxyde de largeur 11 nm et de rapport d'aspect 0.3 obtenus sur une surface de NbN épaisseur 4nm. Le trait de lithographie est le gonflement local produit par l'oxydation : sa hauteur est mesurée par rapport au niveau de la surface et sa largeur mesurée à mi hauteur sur la section du bas. Paramètres de l'oxydation : mode contact pointe Pt-Ir nanosensors, humidité 40%. Le fort rapport d'aspect est obtenu grâce à la neutralisation de la charge d'espace par une tension pulsée (signal carré de fréquence 1 kHz centrés sur 0V, la polarisation -3V pendant 1/4 de période).

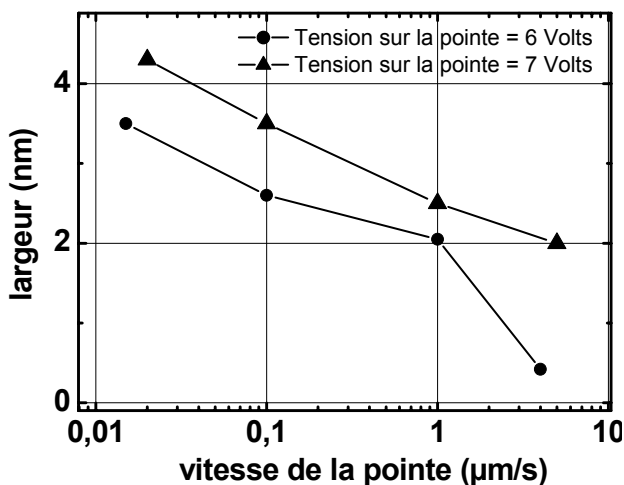


Figure 7 : Hauteur d'oxyde formé en mode contact et sous tension pulsée de valeur crête à crête constante, en fonction de la vitesse de la pointe. Un comportement logarithmique est mis en évidence (couche $Nb_{80}Si_{20}$).

Dans la pratique, nous trouvons que les conditions les plus reproductibles sont obtenues lorsqu'on travaille à des vitesses de pointe comprises entre 0.1 et 0.5 $\mu\text{m/s}$. En fixant la vitesse à 0.2 $\mu\text{m/s}$ et en écrivant plusieurs traits à différentes valeurs de l'amplitude crête à crête de la tension appliquée sur la pointe, nous obtenons une succession de traits montrés sur la figure 8 (a) ci-après, qui nous permet d'effectuer un dosage utile pour la fabrication de dispositifs nécessitant à la fois des zones totalement isolantes et des constriction tridimensionnelles.

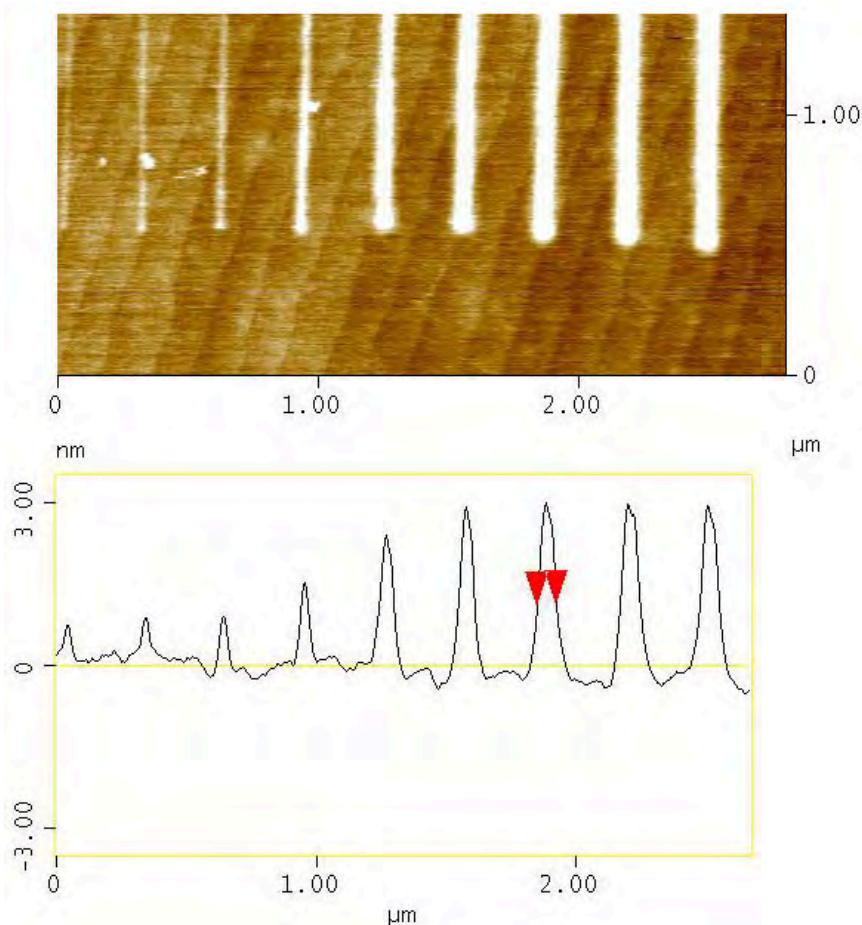


Figure 8 (a) : Calibration des paramètres de lithographie sur une couche ultra-mince $Nb_{40}Si_{12}$. On met en évidence clairement la saturation de la hauteur (pointe contact Pt-Ir nanosensors, humidité 30%, signal carré 1kHz centré sur 0 V, durée de l'alternance négative $\frac{1}{4}$ de période). de gauche à droite, les amplitudes crête à crête croissent de 3.2 à 4.8 Volts par pas de 0.2V.

Pour notre application de la lithographie par oxydation, deux cas sont recherchés : Le régime de croissance permettant d'oxyder la couche jusqu'au substrat pour définir une zone isolante sans fuite, qui est atteint lorsque la hauteur d'oxyde commence à saturer (régime 3 de la figure 8(b)). Pour former une nano-constriction dans la dimension Z, c'est-à-dire qui part de la surface de la couche et s'arrête avant le substrat, on recherche une oxydation incomplète qui correspond au régime 2 de la figure 8 (b). L'utilisation du niobium soulève d'autres difficultés spécifiques car ce métal ne donne pas lieu à une seule formule d'oxyde.

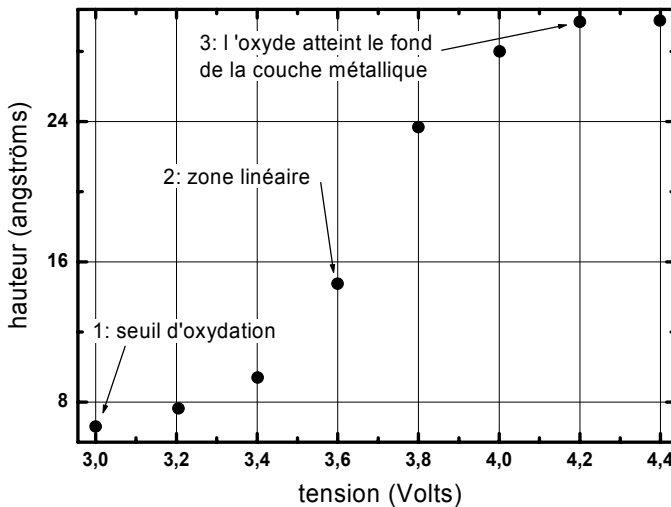


Figure 8 (b) : Hauteur du trait d'oxyde lithographié en fonction de la tension appliquée sur la pointe pour une vitesse de pointe de $0.2\mu\text{m/s}$, sur la couche $\text{Nb}_{40}\text{Si}_{12}$. On remarque le seuil d'oxydation d'environ 3V , suivi d'une zone linéaire puis d'une saturation lorsque l'oxyde atteint le substrat de saphir (conditions expérimentales de la figure 7). En utilisant les paramètres de lithographie de la zone linéaire, on réalise une constriction dans la dimension perpendiculaire au plan de la couche.

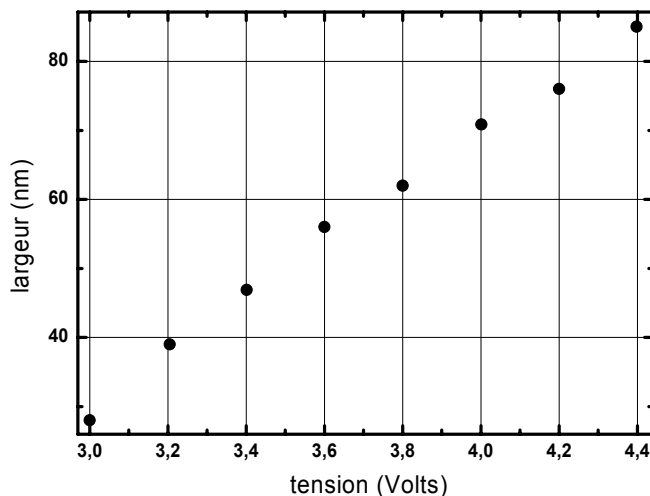


Figure 8 (c) : Largeur du trait d'oxyde lithographié en fonction de la tension crête à crête appliquée sur la pointe pour une vitesse de pointe de $0.2\mu\text{m/s}$ (conditions expérimentales de la figure 7). L'augmentation de tension se traduit par un élargissement du champ électrique : celui-ci dépasse aussi le champ seuil sur des zones de plus en plus éloignées de l'apex, ce qui élargit le trait d'oxydation.

1.4.5 Spécificité des oxydes de niobium

Lorsqu'on anodise une surface de niobium épitaxié par AFM, quel oxyde obtient on ? à la différence de métaux tels que l'aluminium qui ne donnent qu'un seul oxyde (Al_2O_3), le niobium peut donner plusieurs composés : NbO , NbO_2 , Nb_2O_5 . Leurs propriétés sont rappelées dans le tableau ci-contre :

Nature de l'oxyde	Densité (g/cm ³)	Masse molaire (g/mol)
NbO	7.3	108.91
NbO ₂	5.9	124.91
Nb ₂ O ₅	4.47	265.8

Tableau 5 : Densité et masse molaire des oxydes de niobium.

Le composé NbO a la particularité d'être métallique et supraconducteur à 1.3 K, et est connu pour dégrader la supraconductivité du niobium par effet de proximité. Lors des traitements de surface des cavités supraconductrices radiofréquences en niobium massif utilisées dans les accélérateurs de particules, on cherche notamment à éviter sa formation. Les études récentes sur les oxydes de niobium anodiques et thermiques que l'on trouve dans la littérature caractérisent en majorité des épaisseurs d'oxyde supérieures à 100 nm et nous citons ici un certain nombre de caractéristiques qui se dégagent quand à la présence simultanée de composés sous stoechiométriques par rapport au Nb₂O₅. Hellwig et coauteurs ont étudié l'oxydation sous atmosphère ambiante de couches Nb(110) par diffraction X et soulignent les différences de mécanisme provenant du caractère épitaxial de leurs films par rapport aux résultats admis sur le niobium polycristallin. A température ambiante, la surface se passive spontanément par une couche de 5 nm de Nb₂O₅; lorsque la température est augmentée, l'oxygène est dissous dans le réseau du niobium, reste mobile puis s'ordonne au fur et à mesure que sa concentration augmente. A partir d'une concentration critique, il y a formation de Nb₂O₅ amorphe [Hellwig 01]. Arfaoui et coauteurs ont montré dans le cas d'un monocristal massif recuit sous UHV qu'il se formait une zone de transition de composés comportant jusqu'à 10% d'oxygène sous l'oxyde de surface [Arfaoui 02]. Dans le cas d'une couche de 20 nm d'oxyde formé par anodisation macroscopique, il a été montré en profil SIMS que l'on passe graduellement du Nb₂O₅ au NbO₂ puis au NbO en profondeur de la couche [Gray 75]. Rappelons aussi que dans les modèles d'oxydation thermique du niobium, la cinétique fait toujours intervenir l'oxyde NbO avant la formation des composés plus oxygénés. Dans le cas d'une couche mince de niobium, oxydée dans toute sa profondeur et sur une surface suffisante, nous observons par AFM une protusion dont la hauteur est constante pour chaque échantillon. On peut écrire la conservation des espèces chimiques et écrire le rapport des volumes V(NbO_x)/V(Nb) sous la forme :

$$\frac{V(NbO_x)}{V(Nb)} = \frac{d(NbO_x)}{d(Nb)} = \frac{M_{NbO_x}}{M_{Nb}} \cdot \frac{\rho_{Nb}}{\rho_{NbO_x}} \quad (1)$$

où M est la masse molaire, ρ la densité, d(Nb) l'épaisseur de la couche de niobium et d(NbO_x) l'épaisseur de la même couche totalement oxydée. Le tableau 6 présente les valeurs du rapport d(NbO_x) /d(Nb) attendus suivant la nature de l'oxyde formé. Les épaisseurs d(NbO_x) sont mesurées par rapport au niveau du substrat. Pour 3 échantillons où la couche de passivation de silicium a été retirée, nous avons mesuré ce même rapport de hauteurs pour un régime d'oxydation que l'on atteint en vérifiant que la hauteur d'oxyde saturé à la fois en fonction de la vitesse de la pointe (de plus en plus lente) et la tension appliquée (de plus en plus forte).

Nature de l'oxyde	$\frac{d(NbO_x)}{d(Nb)}$ théorique
NbO	1.36
NbO ₂	1.94
Nb ₂ O ₅	2.73

Tableau 6 : Rapports de protusion théorique suivant les différents oxydes de niobium, Calculé à partir di tableau 5 en supposant une oxydation complète.

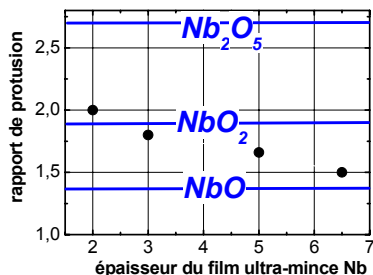


Figure 9 : Rapports de protusion mesurés par AFM sur quatre échantillons de niobium pour lesquels la passivation de silicium a été retirée.

Les rapports de hauteurs montrés dans la figure 9 laissent penser que nous formons un oxyde sous stoechiométrique par rapport au Nb_2O_5 . Cependant, les écarts observés entre les différents échantillons 1,2,3 incitent à être prudent sur les conclusions tirées de la formule 3 car les paramètres de densité correspondent à des mesures macroscopiques. Le caractère épitaxial du matériau doit également jouer un rôle sur la diffusion des espèces oxydantes. En effet, pour une couche amorphe déposée sur SiO_2 , Shirakashii trouve une valeur de 2.66 plus élevée que les valeurs du tableau 3. De plus, la hauteur $d(\text{Nb})$ mesurée sous-évalue le rapport réel, car elle inclut l'oxyde natif qui se forme immédiatement après le retrait de la passivation.

1.4.6 L'écriture en négatif par oxydation : application aux dispositifs quantiques métalliques

Oxyder de façon complète une couche ultra-mince de métal conduit à la possibilité de lithographier en négatif plusieurs dispositifs nanométriques. En particulier, cette technique fournit une approche originale pour les dispositifs mésoscopiques dont les géométries sont schématisées par la figure 10 : La possibilité de fabrication de contacts "ponctuels" par la technique AFM a été démontrée dans une couche d'aluminium dès 1995 [Snow 96], en mesurant la résistance de la piste et en asservissant l'oxydation sur cette mesure. Dans les métaux, atteindre le régime où la conductance est quantifiée nécessite une constriction dont la taille est de l'ordre de grandeur de la longueur d'onde de Fermi. De tels points quantiques sont difficiles à stabiliser puisqu'il faut contrôler l'oxydation à un atome près. La technique présente un grand intérêt dans une hétérostructure GaAs [Lucher 99, Wang 95] où la contrainte de taille est beaucoup moins forte. Mastsumoto a proposé d'utiliser l'oxydation locale pour réaliser une jonction tunnel *par la tranche* (voir figure 10 au chapitre 4) dans une couche ultra-mince de métal (2 à 3 nm).

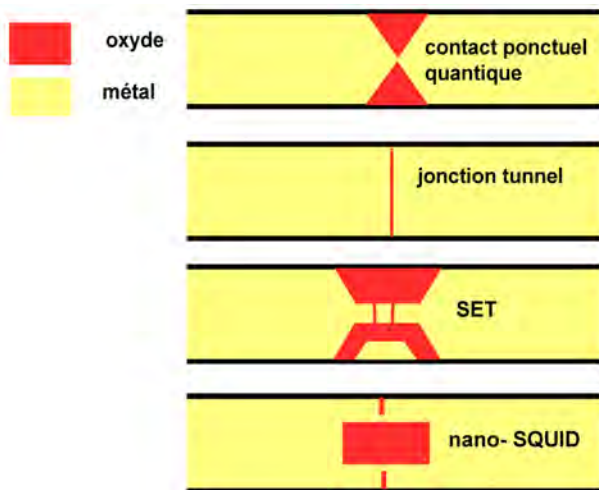


Figure 10 : Structures métal-oxyde-métal obtenues par lithographie AFM. L'oxyde est utilisé soit de façon isolante pour former des constriction ou des grilles électrostatiques, soit de façon active en tant que barrière tunnel.

L'oxyde, s'il est suffisamment mince, doit permettre un transport tunnel dans le plan de la couche. La haute résolution latérale associée à la faible épaisseur de la couche conduisent à des valeurs très petites de la surface de jonction qui atteignent des capacités de l'ordre de 10^{-19} Farads [Matsumoto 95]. La fabrication de transistors à un électron basés sur ces jonctions apparaît donc particulièrement intéressante pour obtenir du blocage de Coulomb avec des énergies de charge élevées [Matsumoto 96]. En plus de cette famille de circuits qui seront détaillés au chapitre 4, nous nous sommes intéressés dans cette thèse à explorer la fabrication de nano-circuits supraconducteurs (nano-SQUIDs). Comme nous le montrerons au chapitre 3, la technique d'écriture en négatif permet d'aborder la problématique fondamentale du transport supraconducteur dans des nano-jonctions et a aussi des applications instrumentales.

1.5 Aspects instrumentaux

1.5.1 Microscopes à force atomique : performances actuelles

D'une manière générale, peut-on dire que la lithographie en champ proche fournit des solutions compétitives en terme de rendement production de nanostructures? Comme pour la lithographie électronique actuelle, les motifs sont écrits en série, c'est-à-dire les uns à la suite des autres avec une vitesse d'écriture donnée. En ce qui concerne l'oxydation locale, les vitesses d'écriture utilisées sont comprises entre 0.02 $\mu\text{m/s}$ et 5 $\mu\text{m/s}$, et au delà la stabilité de la pointe et des interfaces aqueuses semble être limitative. Pour l'instant, aucune des techniques champ proche n'a encore montré une aussi bonne versatilité au niveau du dosage que celle de la lithographie électronique. Dans le cadre instrumental offert par les AFM standards, dédiés à la microscopie et conçus pour offrir aux chercheurs une grande flexibilité d'utilisation, un certain nombre de limitations rencontrées en lithographie sont spécifiques à l'outil et à ses consommables. Nous en énumérons quelques unes :

- Les céramiques piézoélectriques assurant les déplacement dans les dimensions X et Y n'ont pas un comportement linéaire aux forts déplacements et sont très sensibles aux décalages qui leurs sont imposés loin de leur position d'équilibre. Dans certains cas et notamment la lithographie par indentation, elles peuvent accumuler des contraintes qui perturbent la linéarité du déplacement vectoriel.
- Les pointes font l'objet d'une usure et leur rayon de courbure limite la focalisation du champ électrique pour leur emploi en mode électrique (insolation de résine, oxydation). D'une manière générale, la résolution est limitée environ à 20nm actuellement par le rayon de courbure de la pointe et son rapport d'aspect.

Toutes ces difficultés ne sont pourtant pas rédhibitoires; elles posent davantage le problème d'un retard d'instrumentation et de maturité auquel les fabricants d'AFM sont sensibles. Concernant les difficultés dues aux céramiques, il existe maintenant sur le marché des AFM pourvus de têtes dites "linéarisées en X et Y" : un capteur optique mesure la position des céramiques en X et Y et une rétroaction sur ces deux grandeurs corrige les céramiques piézoélectriques. Cela permet des déplacements de pointes avec une non-linéarité de l'ordre de 1%, au prix d'un bruit résiduel plus important (voir en annexe les données du constructeur).

1.5.2 L'AFM à leviers parallèles

La lithographie AFM telle qu'on la met en œuvre sur des outils dédiés à la recherche reste une technique de faible rendement : le mode d'écriture est sériel et la vitesse est limitée par les scanners ou le principe physique même de la modification de surface. Une voie développée par le groupe de C.F. Quate pour améliorer le rendement consiste à paralléliser le fonctionnement de l'AFM. Son principe est basé sur l'opération non plus d'une seule pointe mais d'un réseau de pointes obtenu par microfabrication [Minne 95]. A la différence des pointes standard d'AFM, ces pointes ont à la fois un actuateur (ZnO) et un capteur piézorésistif intégrés sur le levier. Par ailleurs, les actuateurs piézoélectriques intégrés ont une fréquence de résonance supérieure d'un ordre de grandeur aux tubes piézo-électriques, ce qui permet d'imager à des vitesses de 10 m/s.

Les stratégies de lithographies sont concernées par cette évolution. Actuellement, le motif tels qu'on l'écrit par AFM est vectoriel "vector scan" : la tension est appliquée sur la pointe et son mouvement suit le motif désiré. Avec des leviers parallèles on peut employer une stratégie "raster scan" où toutes les pointes scannent le champ entier de façon linéaire et en restant parallèles entre

elles à la façon d'une imagerie, le motif étant codé sur des chronogrammes différents pour la tension appliquée sur chaque pointe.

Le développement des leviers parallélisés, domaine situé au confluent de la microélectronique, des MEMS (Micro-Electro-Mechanical-Systems) et NEMS (Nano-Electro-Mechanical-Systems) est une problématique qui ne concerne pas seulement la lithographie, mais d'autres applications tels que le stockage de l'information ou la biologie (biopuces). Par exemple, les techniques champ proche de stockage de l'information (l'écriture thermomécanique ou thermoélectrique) ont atteint des densités de l'ordre du téraoctet par pouce carré mais nécessitent un réseau de leviers pour atteindre une vitesse de lecture et enregistrement compétitives par rapport à l'enregistrement magnétique [projet Millipède, IBM 99]. En biologie, la technique de lithographie "dip-pen", qui permet le dépôt en phase liquide de volumes nanocubiques de protéines, pourrait aussi être parallélisée [Hong 00].

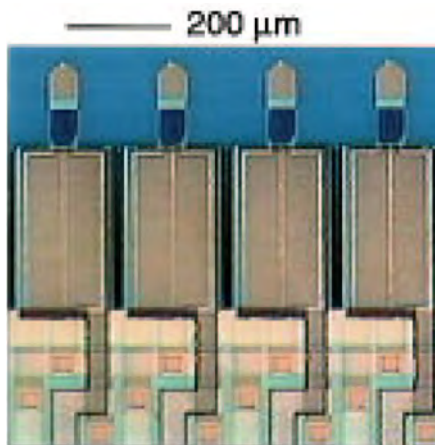


Figure 11 : Réseau de pointes AFM développé par C.Minne (Stanford). Il comporte 50 pointes, chacune possédant un actuateur en ZnO et un capteur piézo-résistif intégrés.

1.6 Pointes AFM terminées par nanotubes de carbone

1.6.1 Propriétés des nanotubes de carbone

Les nanotubes de carbone ont été mis en évidence pour la première fois parmi les fullerènes produits par vaporisation d'électrodes de graphite sous un arc électrique [Ijima 91]. Par la suite, de nombreux travaux ont permis de mettre au point d'autres méthodes de synthèse, notamment la décomposition chimique en phase vapeur (CVD).

Ces molécules de carbone, qui peuvent atteindre plusieurs dizaines de microns de longueur pour des diamètres de l'ordre du nanomètre, sont formés de cylindres dont la structure est décrite par l'enroulement de plans de graphite et dont les extrémités pouvant être fermées par un dôme, ou ouvertes. On parle de nanotubes monoparois, ou SWNT (single wall nanotubes) ou multiparois (MWNT) suivant le nombre de cylindres concentriques qui les composent. Les nanotubes cumulent plusieurs propriétés : du point de vue électrique, ils peuvent être métalliques ou semiconducteurs suivant leur diamètre et leur chiralité. Leur émission de champ s'obtient à des champs critiques très bas (de l'ordre de 1 à 3 Volts/ μm), et ils peuvent supporter de façon stable des densités de courant de $1\text{A}/\text{cm}^2$ [Rinzler 95], [Bonard 98], [Forró 1]. Du point de vue mécanique, les nanotubes de carbone ont le plus haut module d'Young connu : de 50GPa pour les nanotubes ayant des défauts (synthèse par CVD acétylène) à 1.3 TPa pour les nanotubes bien cristallisés [Krishnan 98]. Les nanotubes de carbone sont donc très rigides axialement. Au delà de leur contrainte critique, leur particularité est de un centre de pliage ("buckling") comme le montre les figures 12 (a) et 12 (b) par un mécanisme qui ne met pas en jeu de cassures de liaisons chimiques et est donc réversible [Yakobson 96].

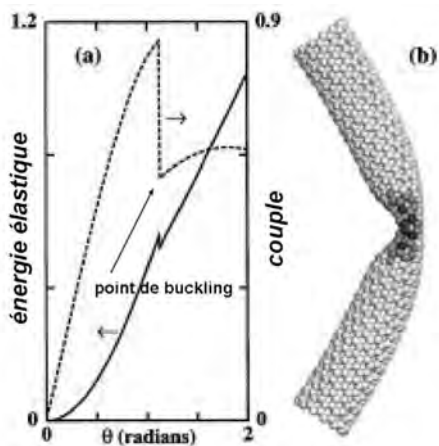


Figure 12 a : Simulation par dynamique moléculaire de courbure d'un nanotube soumis à un couple croissant. La force de torsion (en pointillés) baisse brusquement après le point de buckling, alors que l'énergie de contrainte (en trait continu) continue d'augmenter. Reproduit d'après [Yakobson 96].

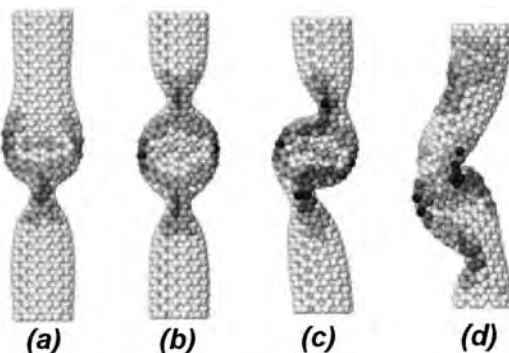


Figure 12 b : Simulation par dynamique moléculaire de la déformation au-delà du régime linéaire d'un nanotube soumis le long de son axe une compression ε croissante. De (a) à (d), la contrainte ε vaut successivement 0.05, 0.076, 0.09, 0.13. Reproduit d'après [Yakobson 96].

1.6.2 Applications des pointes nanotubes : imagerie, biologie, lithographie

Les pointes nanotubes sont des outils très intéressants du simple point de vue de l'imagerie haute AFM résolution : en utilisant un nanotube monoparoï de diamètre 1nm, on diminue d'un facteur 2 à 10 le rayon de courbure des pointes standard obtenues par attaque humide du silicium. Le gain de résolution a été mis en évidence sur plusieurs échantillons tels que des particules calibrées d'or ou des nanotubes déposés sur mica [Wong 98]. En mode non-contact et sous ultravide, une pointe nanotube a permis de résoudre la double hélice de l'ADN [Uchihashi 00]. D'une manière générale, la haute résolution est associée à une longévité supérieure aux pointes silicium. Le deuxième avantage de ces pointes est leur capacité à imager des profils de rapports d'aspects élevés. Pour une pointe standard, le demi-angle de la pyramide est compris entre 20 et 30° suivant que l'on regarde parallèlement ou perpendiculairement au levier. Comme le montre la figure 13, l'imagerie d'un relief présentant des flancs verticaux avec une pointe standard donne un profil très éloigné de la réalité. Dans le cas de tranchées à pentes verticales et forts rapport d'aspect (profondeur/largeur), une pointe standard est limitée par son demi-angle au sommet (b). Dans ce cas, la régulation de la pointe est mal assurée et celle-ci se dégrade rapidement.

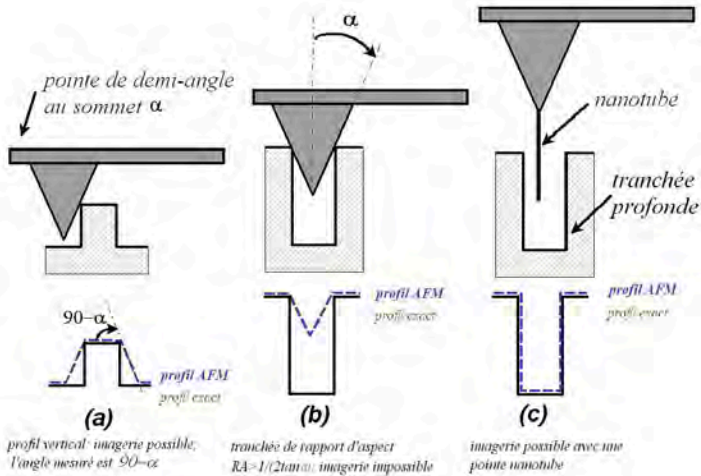


Figure 13 : Convolutions par la pointe lors d'imagerie AFM de profils verticaux : le demi angle au sommet de la pointe l'empêche de résoudre les flancs verticaux (a), et d'imager des tranchées de RA supérieur à $1/(2\tan\alpha)$ (b); une pointe nanotube rend possible la métrologie de tels profils (c). l'angle de 14° de la tête de l'AFM n'est pas pris en compte.

Une pointe ayant un nanotube de carbone de longueur suffisante peut permettre d'imager des tranchées de fort rapport d'aspect [Dai 96, Nguyen 02], et trouver une application immédiate dans l'industrie des semi-conducteurs (mesure de dimensions critiques) : métrologie et mesures de profils de résine, mesure des dimensions de tranchées profondes, métrologie des masques. Remarquons qu'un nanotube de diamètre d , longueur L , et module d'Young Y vibre naturellement à une amplitude

$$X = \sqrt{kT \cdot \frac{4L^3}{3\pi d^4 Y}} \quad (6)$$

à température T . Pour $Y=1$ Tpa, $d=2$ nm, $L=1$ µm, on voit que l'amplitude de vibration est déjà de 10 nm à 300 K. Lorsque un nanotube d'une pointe AFM image, l'interaction avec la surface lui fournit aussi une énergie (0.05-0.1 eV) qui dépasse l'ordre de grandeur de la contribution thermique. En particulier, nos tests sur plusieurs pointes nous montrent qu'un nanotube monoparoi de diamètre voisin de 2 nm n'est pas un bon candidat pour imager en mode tapping si sa longueur dépasse 0.5 µm. Les interactions de Van der Waals entre le bord d'une tranchée et le nanotube pourraient aussi s'avérer limitatives. Enfin, pour imager symétriquement suivant toutes les directions de scan, l'orientation du nanotube par rapport à la surface doit être de 90° exactement.

Dans l'utilisation des modes électriques de l'AFM telle que la microscopie de champ électrostatique ou à sonde de Kelvin, une pointe terminée par un nanotube conducteur permet d'accroître la sélectivité spatiale à la fois par une focalisation du champ accrue et une réduction la capacité pointe-surface [Arnason 99] [Takahashi 01].

Les perspectives pour la biologie s'avèrent très intéressantes, car le groupe de C. Lieber a montré la possibilité de fonctionnaliser de façon covalente l'extrémité d'un nanotube de carbone fixé sur une pointe d'AFM par une liaison COOH-NH₂-R, puis d'imager suivant une interaction moléculaire spécifique ou de mesurer une interaction protéine-ligand [Wong 99]. Cela ouvre la voie à la préparation de sondes moléculaires de résolution inégalée.

En lithographie AFM, les pointes nanotubes doivent répondre simultanément à deux problèmes : la limitation de résolution due à la forme et au rayon de courbure de la pointe, et la (relative) usure due au fort champs électriques et/ou contraintes mécaniques pendant l'écriture. Dans le cas de l'oxydation locale, on espère tirer parti de l'unidimensionnalité du nanotube pour focaliser le champ électrique sous la pointe de façon accrue et atteindre des largeurs de traits inférieures à 10 nm en conservant, voire augmentant leur

rapport d'aspect. Quelques tentatives ont abouti à des traits d'oxyde qui restent cependant proches des gammes citées en début de chapitre (tableau 2) : traits SiO_2/Si de largeur 10 nm et rapport d'aspect 0.2 [Dai & Franklin 98], plots TiO_2/Ti de largeur 8 nm et de rapport d'aspect 0.125 [Cooper 99]. Tous ces résultats préliminaires associés à des promesses nano-technologiques éblouissantes reposent évidemment sur la fabrication de pointes nanotubes. Deux techniques ont été successivement proposées : le greffage de nanotubes préalablement synthétisés par Arc, et la croissance CVD in-situ après dépôt de catalyseur sur les pointes. Nous discutons ci-dessous de ces deux méthodes pour lesquelles nous tirons quelques conclusions.

1.6.3 Pointes obtenue par greffage

Pour fixer un nanotube à l'extrémité de la pointe, on peut tout simplement approcher la pointe d'abord dans un adhésif puis dans un tapis de nanotubes [Dai 96], méthode que nous qualifierons de "greffage". Pour contrôler de façon plus ou moins fiable ce procédé, le greffage peut être effectué dans un microscope à balayage avec un appareillage de micromanipulation XYZ; les nanotubes peuvent aussi être déposés et orientés sur une lame de rasoir en appliquant un champ électrique, ou par électrophorèse dans un solvant [Nishijima 99]. Nous avons utilisé dans un premier temps la technique du greffage sur des pointes usagées, en faisant des approches régulées par AFM de la pointe conductrice dans un tapis de nanotubes monoparois fabriqués par décharge d'arc (synthèse par C. Journet, et P. Bernier, Université Montpellier II). La figure 14 dessous montre des essais de lithographie sur niobium effectués juste après le greffage : on obtient des traits d'oxyde de résolution latérale comprise entre 15 à 50 nm et des rapports d'aspect supérieurs à 0,1. Associés au fait que la pointe (usée) ne résolvait pas avant greffage les marches atomiques de la surface de niobium, ces résultats montrent qu'un nanotube ou

du moins l'extrémité d'un amas de nanotube gouverne l'interaction pointe surface.

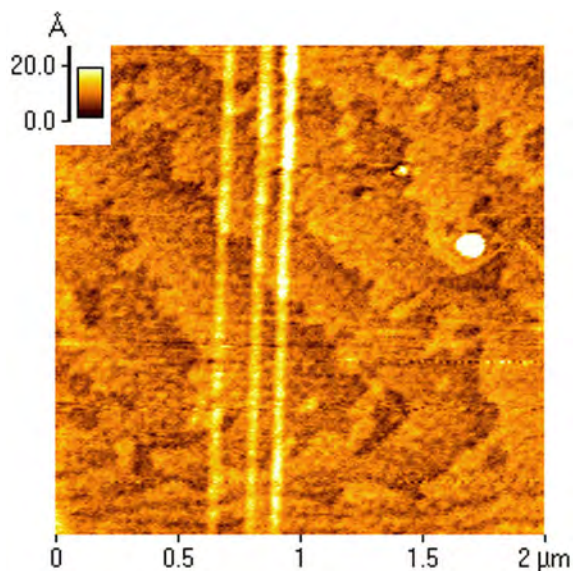


Figure 14 : Lithographie et imagerie non-contact obtenues avec une pointe nanotube greffée. La largeur de trait peut atteindre 15 nm.

Les conclusions que nous tirons des essais répétés de cette technique sont que sa productivité reste faible, et de plus les nanotubes ne sont pas toujours solidement fixés à la pointe. Nous nous sommes alors orientés en fin de ce travail de thèse vers la croissance chimique en phase vapeur de nanotubes mono-parois.

1.6.3 Croissance de nanotubes CVD sur pointes d'AFM

Contrairement au greffage qui requiert la manipulation des pointes en série, la croissance CVD permet de déposer simultanément des nanotubes sur plusieurs pointes (un wafer complet de pointes suivant la dimension du bâti).

On s'attend également à une grande solidité de l'interface nanotube-pointe et à une bonne conduction électrique. Une première méthode de croissance par CVD de nanotubes sur des pointes AFM a été proposée par le groupe de C. Lieber dès 1999 [Hafner 99]. Dans cette première approche, une pointe commerciale est volontairement usée pour offrir une surface plane qui est ensuite rendue poreuse par attaque acide. Un dépôt de catalyseur est effectué et les nanotubes croissent perpendiculairement à cette surface en partant du fond des pores. Une deuxième technique consiste à déposer le catalyseur et effectuer la CVD sur une pointe neuve. Les flancs de la pyramide "guident" alors certains des nanotubes vers l'extrémité de la pointe.

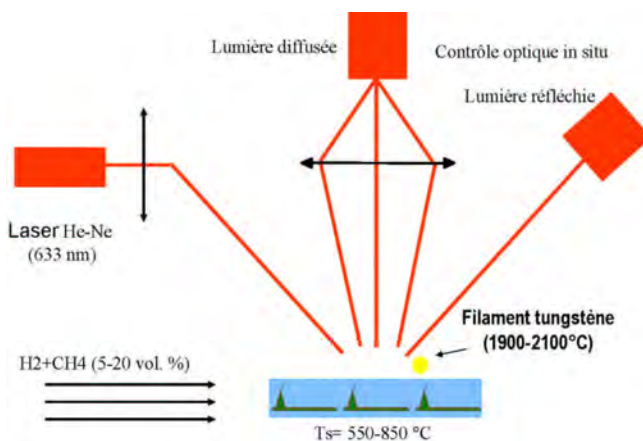


Figure 15 : Dispositif expérimental pour la croissance par HF-CVD de nanotubes de carbone [A.M. Bonnot, CNRS-LEPES].

nous avons débuté une collaboration avec Anne-Marie Bonnot au LEPES de Grenoble qui possède une grande expérience du dépôt de nanotubes par CVD à filament chaud (figure 15). Le travail a porté sur l'optimisation du catalyseur, des conditions de dépôt dans le cas particulier des pointes. Nous avons caractérisé les pointes après dépôt par plusieurs méthodes : le MEB à effet de champ et l'AFM.

1.6.4 Caractérisation

L'imagerie des pointes nanotubes a été effectuée avec un microscope électronique à haute résolution (figure 16). La profondeur de champ étant limitée, nous orientons les pointes de façon à ce que le plan du levier soit perpendiculaire au faisceau. Ces images montrent deux aspects prometteurs: d'une part la croissance de surface guide un nanotube unique à l'extrémité de la pointe et d'autre part les autres nanotubes restent majoritairement collés aux flancs de la pyramide.

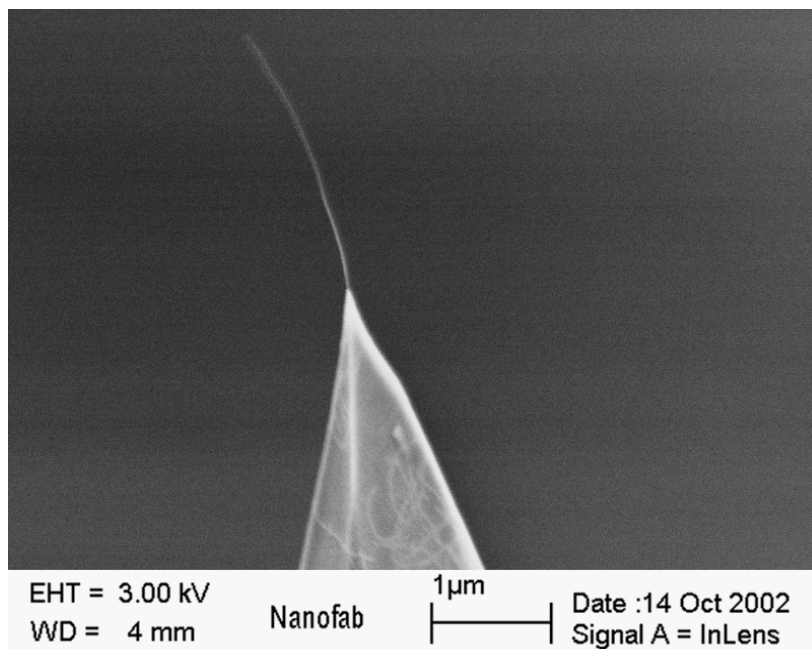
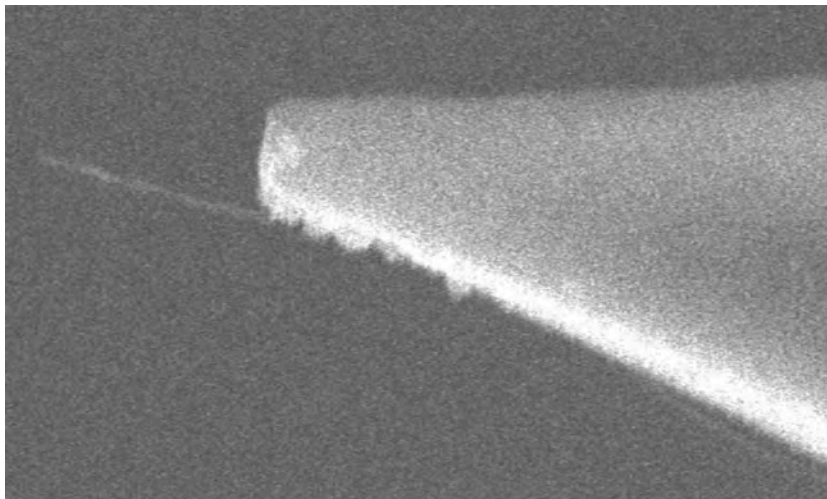


Figure 16 : Images MEB de pointes nanotubes obtenues par CVD, montrant la croissance des nanotubes le long des faces de la pyramide et protusion d'un nanotube unique. Long de 2.2μm, celui-ci vibre sous le faisceau électronique du MEB.



EHT = 5.00 kV
WD = 4 mm

Nanofab

200nm
|-----|

Date :17 Dec 2002
Signal A = InLens

*Figure 16 (suite) : Images MEB de pointes nanotubes obtenues par CVD.
Ce nanotube plus court (400nm) permet d'imager en mode tapping.*

1.6.5 Signatures des nanotubes dans les courbes d'approche retrait

Le principe de ces courbes est expliqué en figure 17 : il consiste à exciter le levier de la pointe à une fréquence proche de sa résonance; la boucle de contre réaction étant ouverte, on mesure via la tension de photodiode l'amplitude de vibration de la pointe au fur et à mesure que celle-ci est approchée puis retirée de la surface par la céramique piézo-électrique Z de l'AFM. Pour une pointe tapping n'ayant pas de nanotubes, que nous appelons "pointe standard", cette courbe est celle de la figure 17 : Les deux courbes d'approche retrait de la figure 17 permettent de calibrer les axes des ordonnées en supposant que l'on est dans le cas de l'approche sur une surface dure. Nous avons fait une moyenne sur trois pointes avec un réglage de laser identique, et ce réglage a été aussi reproduit pour les pointes nanotubes. Une fois le dépôt de nanotubes effectué sur plusieurs pointes simultanément, nous avons réalisé des courbes d'approche retrait toujours sur la même surface de saphir recuit et en mode tapping (figure 18) . Le comportement des pointes nanotubes pendant l'approche et le retrait est radicalement différent de celui d'une pointe standard. On remarque d'abord que l'amplitude croît et décroît plusieurs fois; la distance totale d'approche, définie par L dans les figures, est plus grande que pour une pointe standard. Les courbes de déflexion (présentées en annexe) montrent une augmentation significative seulement au point F, cela signifie que la variations d'amplitude de A à F reflètent l'interaction nanotube surface. Bien qu'étant écrasés à chaque approche, la résistance des nanotubes et de leur ancrage mécanique sur la pointe est excellente et les courbes (figures 18 et 19) ont été faites au moins 20 fois chacune sans variation notable de leur forme. Si le point F de la figure 18 correspond à l'écrasement du nanotube par pliage à l'extrémité de la pyramide de silicium de la pointe [Dai 98], on peut déduire que la longueur L mesurée entre A et F est la longueur du nanotube

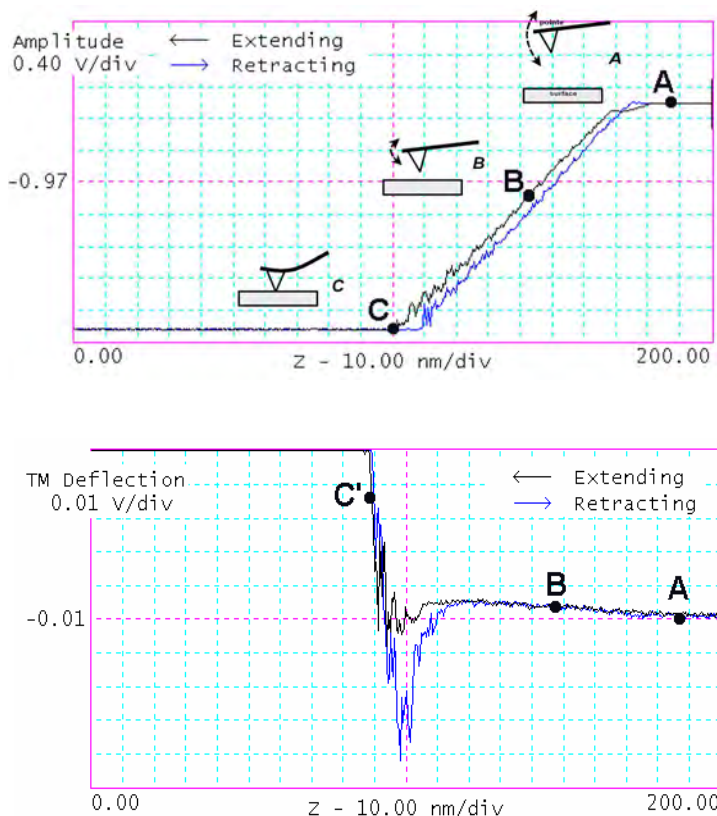


Figure 17 : Courbe d'approche retrait d'une pointe AFM tapping standard (sans nanotube) : la pointe oscille à une fréquence proche de sa résonance, pendant que le piézo Z la rapproche puis la retire de la surface. En haut, on mesure son amplitude à ω , et en bas la déflexion. La pointe est en Si standard et la surface d'approche du saphir recuit. Point A : Amplitude libre, loin de la surface. Point B : l'interaction pointe surface abaisse l'amplitude progressivement. Point C : contact de la pointe avec la surface, l'Amplitude vaut alors 0 et la déflexion montre une variation très rapide correspondant à une force attractive puis à la répulsion de la surface (point C').

Nous montrons pour deux pointes de longueurs différentes dans le tableau 8 qu'il y a bien une corrélation entre L et la longueur que mesurée au MEB, mais un écart d'au moins 50 nm subsiste.

n° de pointe	pointe A	pointe B
longueur du nanotube mesurée au MEB	450 nm	130 nm
longueur L déduite des courbes d'approche retrait	500 nm	75 nm

Tableau 8 : Comparaison entre l'extension de la courbe d'approche-retrait et la longueur du nanotube.

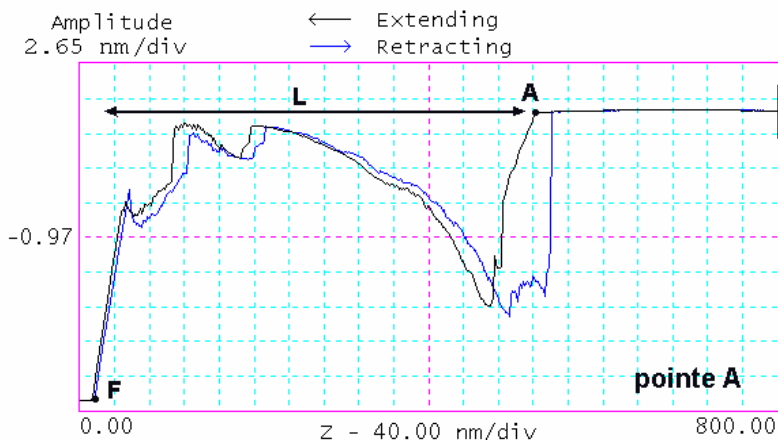


Figure 18 : Courbe d'approche-retrait de la pointe A à nanotube long ($L=500$ nm). Des variations croissantes et décroissantes de l'amplitude se produisent sur une distance d'approche de 500nm.

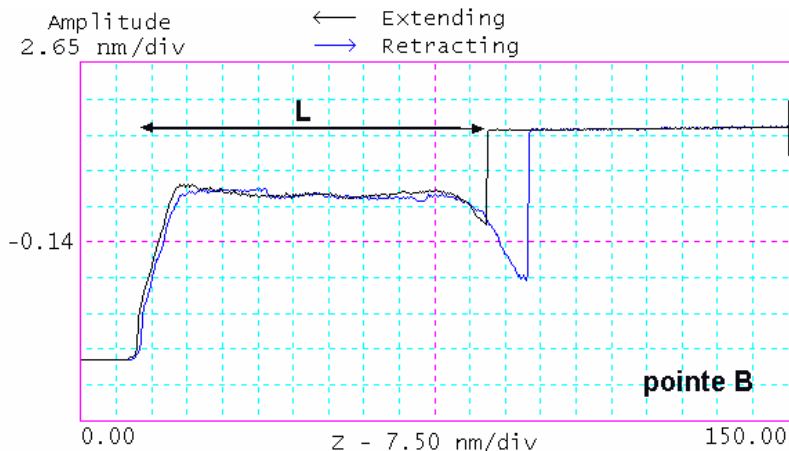


figure 19 : Courbe d'approche-retrait de la pointe B, à nanotube court ($L=75\text{nm}$). La distance d'approche est 75 nm et une seule remontée d'amplitude a lieu.

Les caractéristiques des courbes d'approche retrait montrent des formes différentes d'une pointe à l'autre mais on peut dégager plusieurs points communs dans le comportement de pointes ayant des nanotubes de longueurs identiques. L'explication suivante se base sur les figures 18 (pointe A à NT long), 19 (pointe B à NT court), 20 et 21 (pointe A). Nous attribuons la chute rapide de l'amplitude entre les points A et B à la fois à l'interaction nanotube surface et à la déformation élastique du nanotube. Pour la pointe A cette réduction se fait avec une pente de 0.15, puis une pente environ 10 fois plus grande. Pour la pointe B la réduction se fait avec une pente forte seulement; ceci conduit à penser que la pente proche de 1 montre un régime d'approche standard ou le nanotube court très peu élastique peut être considéré comme un prolongement rigide de la pyramide. Pour la pointe A, le nanotube subit d'abord une déformation puis se comporte de façon rigide (rupture de pente) jusqu'au point B,

Le point B et les remontées d'amplitude après contact en B sont associés au phénomène de "buckling" que nous appelons ici "pliage" [Dai 96, Hafner 99], Des formes différentes au voisinage du point B sont observées suivant les pointes (pointes A, B montrées en figures 18 et 19, et pointe C montrée en annexe A.1.1). Pour la pointe A, la force de pliage est estimée à 20 nN d'après la courbe de déflexion. Une fois le nanotube plié, La création du défaut topologique permet de relaxer en partie les contraintes et la force à fournir pour le déformer autour du point de pliage est beaucoup plus faible (voir figure 12 (a)), ce qui permet à l'amplitude de remonter de B à C.

Le point de pliage atteignant nécessairement la surface, le NT ne possède plus ce degré de liberté. Si il est court (pointe B), ou si le point de pliage est proche de l'extrémité de la pyramide, la longueur restante à approcher de la surface ne nucléé pas un deuxième pliage et l'amplitude chute à 0 en suivant le processus précédent. Si le NT est long (pointe A), il peut il y avoir un deuxième point de pliage, ce qui explique la reproduction de la forme ABC en CDE. Les longueur L_1 , L_2 et L_3 sont approximativement à la longueur de la portion de NT entre la surface et le point de pliage. On peut remarquer que l'on a $L_1 \approx 2 \cdot (L_2 + L_3)$ et $L_2 \approx 2 \cdot (L_3)$, ce qui conduit à penser que le point de pliage se produit dans ce cas environ à la distance moitié du NT non écrasé. Enfin, la forme du creux d'amplitude ABC est très similairement reproduite en CDE, et on retrouve ce comportement pour la pointe C. La symétrie de part et d'autre du minimum dépend de la pointe et doit trouver son origine dans l'angle entre le nanotube et la pointe.

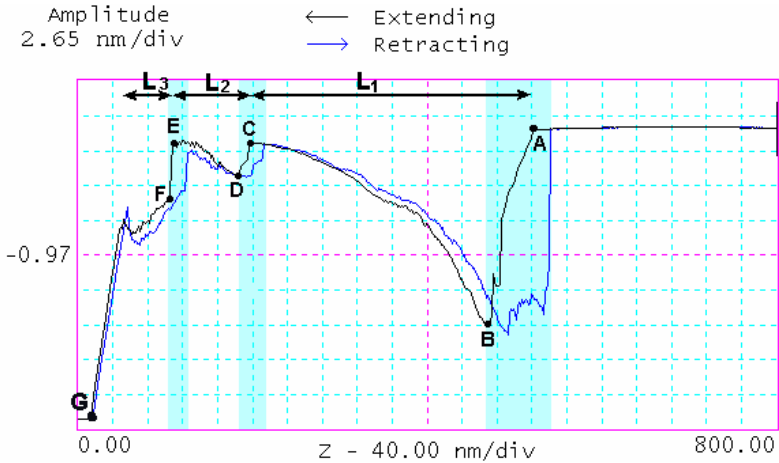


Figure 20 : Courbe d'approche retrait en mode tapping pour la pointe A à nanotube long. On observe notamment la reproduction de cycles (ABC) puis (CDE) montrant d'abord une zone où l'amplitude décroît rapidement (colorisées en bleu) suivie de remontées plus lentes de l'amplitude.

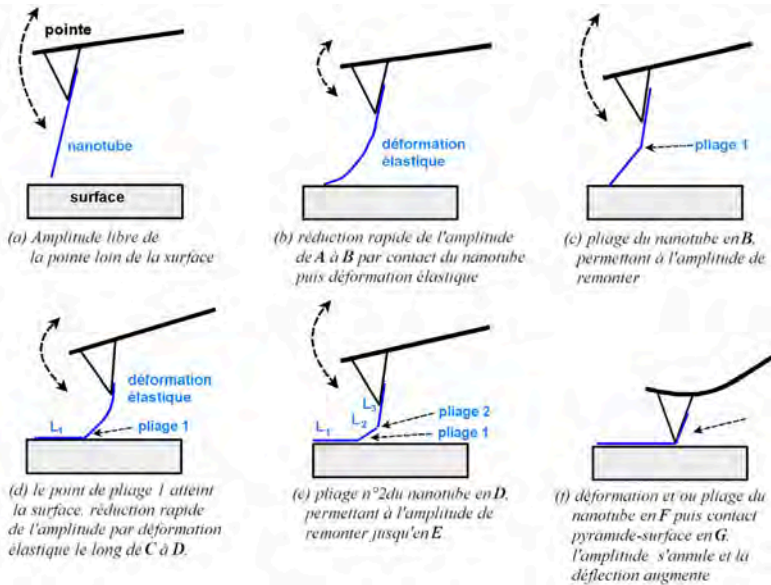


Figure 21 : Proposition de scénario d'interaction pointe-surface : lorsque le nanotube est long, la courbe d'approche retrait est expliquée par des cycles de déformation-pliage.

1.6.6 Imagerie AFM haute résolution et perspectives

Les pointes AFM nanotubes ont également fait l'objet de tests en imagerie sous mode tapping. De façon générale, nous constatons que lorsque la pointe possède un nanotube de longueur supérieure à 500 nm, l'imagerie est instable ou de résolution moins bonne qu'avec une pointe tapping silicium standard. En utilisant une pointe terminée par un nanotube dont la longueur a été mesurée au microscope électronique et vaut 250nm (voir pointe D en A.1.3), une surface comportant des nanotubes suspendus a été effectuée (figure 22). On note immédiatement le gain de résolution puisque la largeur à mi hauteur mesurée est de 3.4 nm, et le rapport d'aspect hauteur/ largeur du relief imagé associé à un de 1.7. On entre clairement dans des performances d'imagerie non atteintes par les pointes commerciales.

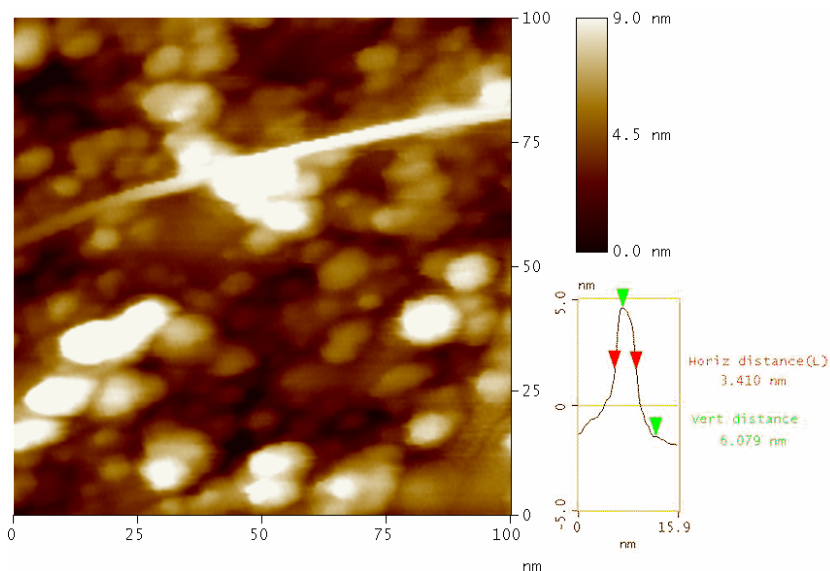


Figure 22 : Imagerie AFM en mode tapping avec une pointe nanotube (longueur du NT 400 nm). L'échantillon est une surface de silicium sur laquelle une croissance CVD de nanotubes a été effectuée. Suspendu sur une rugosité, le

nanotube imagé fournit un relief de fort rapport d'aspect qui met en évidence le gain en résolution du à la pointe-nanotube. La section montrée à gauche met en évidence un rapport d'aspect supérieur à 1 très rare à cette échelle en imagerie AFM.

En conclusion, notre démarche de travail sur les pointes nanotubes à commencé par les techniques de greffage. Celles-ci permettent d'obtenir des résultats avec des techniques élémentaires, mais s'avère peu reproductible (longueur de NT mal connue, stabilité du NT greffé) et nécessite de reproduire la procédure pointe par pointe. Par la suite, l'utilisation de la CVD directe de NT, procédé qui permet d'effectuer le dépôt simultanément sur plusieurs pointes tapping commerciales, à abouti à des résultats très encourageants : la stabilité et les qualités structurales des NT et de leur ancrage sur la pointe est acquise; les pointes montrent un gain notable en imagerie une interprétation des courbes d'approche retrait a également été dégagée. Parmi les enjeux proches, le contrôle de la nature conductrice de ces pointes doit permettre de disposer d'un outil exceptionnel pour les problématiques de lithographie haute résolution et de champ proche électrique.

Conclusion du chapitre 1

Nous avons présenté dans ce chapitre les concepts permettant de comprendre l'intérêt des méthodes de champ proche pour la nanolithographie. A travers des critères qui ne sont pas conventionnels dans la littérature, mais qui donneront des informations utiles au lecteur à la recherche de solutions technologiques, nous avons présenté plusieurs techniques basées sur les effets de pointes mécaniques ou électriques. Parmi la grande quantité de travaux émergeant dans ce domaine, certains se sont attachés seulement aux modifications de surface, d'autres à des démonstrations de dispositifs, mais peu

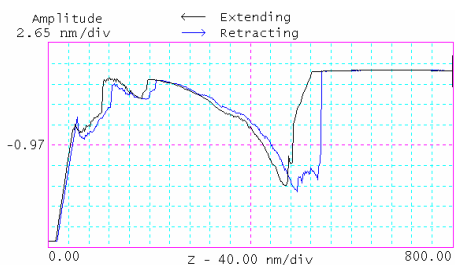
d'équipes utilisent de façon soutenue ces techniques pour explorer les propriétés physiques de nano-objets connectés.

Notre démarche de travail expérimental est ensuite expliquée : nous détaillons la technique d'oxydation locale sous pointe d'AFM que nous avons reprise au GPEC et au CRTBT puis appliquée à des couches ultra-minces de niobium et nitrure de niobium de bonne qualité cristalline. Le contrôle des paramètres de la lithographie et en particulier l'utilisation de tensions bipolaires permet d'obtenir une résolution finale élevée : 20 nm avec des rapport d'aspects de 0.1 pour le Nb, 12 nm avec une rapport d'aspect de 0.3 pour le NbN.

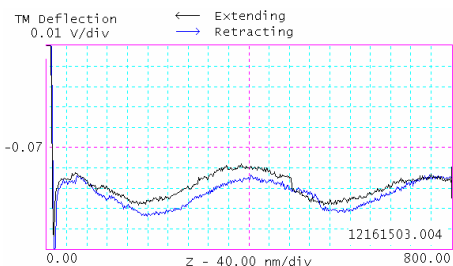
Nous avons par ailleurs évoqué deux aspects des limitations rencontrées par les techniques AFM : les microscopes, qui gagnent actuellement en linéarité, et les pointes, dont la forme et la rayon de courbure limite la résolution en imagerie mais aussi leur pouvoir de focaliser le champ électrique pour la lithographie. Un travail significatif en collaboration avec le LEPES a consisté à fabriquer et caractériser des pointes au bout desquelles un procédé CVD fait croître un nanotube de carbone unique. Les résultats obtenus notamment en fin de cette thèse offrent des perspectives formidables à la fois pour la lithographie à des résolutions de l'ordre de 5 nm mais aussi tous les autres modes de fonctionnement de la microscopie à force atomique.

Annexe du chapitre 1

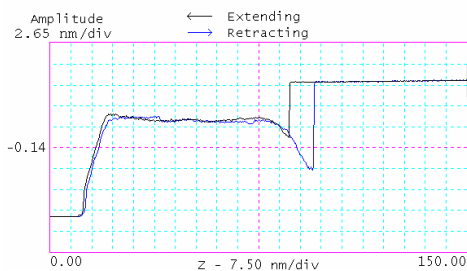
A.1.1 Courbes d'approche retrait de pointes nanotubes



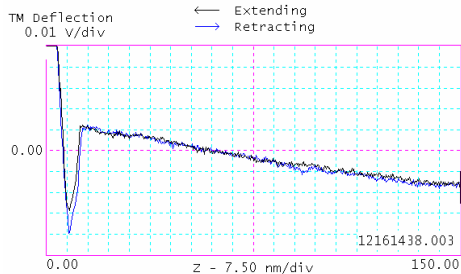
Pointe A, dont l'image MEB correspondante est la figure 16 bas (Amplitude).



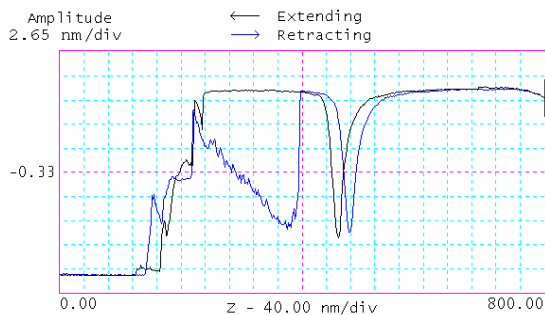
Pointe A (déflexion)
La constante de raideur k du levier est voisin de 40N/m.



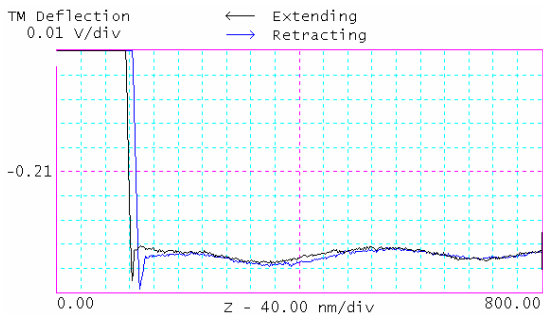
Pointe B (Amplitude).



Pointe B (déflexion). La constante de raideur
k du levier est voisin de 40N/m



Pointe C (Amplitude). On retrouve 3 remontées successives d'amplitude; toutes de forme pointue plus symétrique que pour la pointe A



Pointe C (déflexion).

A.1.2 Données constructeur des AFM utilisés

Nous avons utilisé principalement deux AFM au court de cette thèse : un autoprobe M5 avec une interface de lithographie par logiciel (PSI nanolithography), puis un dimension 3100 équipé d'une tête linéarisée "closed-loop XY" et un contrôleur nanoscope IV. La lithographie est dans ce cas réalisée soit par logiciel graphique (nanoman), soit par l'utilisation simultanée du logiciel puis de code C++ que nous avons écrit pour des motifs de lithographie particuliers; les tableaux ci-dessous rassemblent les données importantes pour les applications en nanolithographie des deux modèles d'AFM.

Parameter	Closed Loop XY Head
Scan Size	XY: 90 μ m \times 90 μ m; Z: >6 μ m
X, Y Integral Nonlinearity	<1%
XY Orthogonality	<1°
Z Voltage Noise	0.05nm RMS
Z Sensor Noise	n/a
XY Closed Loop Noise	2nm RMS, 6nm peak-peak
XY Flatness	60nm over 90 μ m

Tableau A.1 : Paramètres de la tête "closed-loop" installée au LEPES (Dimension 3100 N IV controller).

*

Metrology Scanner	
• Description	Probe scanning equipped with optical closed loop linearization (ScanMaster)
• Type	4 quadrant piezoelectric tube
• Scan range:	High Mode: 100 μm in x & y; $>6 \mu\text{m}$ in z Low Mode: 20 μm in x & y; $>2\mu\text{m}$ in z
• Control resolution:	High Mode: Lateral: 0.1nm; Vertical: 0.007nm. Low Mode: Lateral: 0.02nm; Vertical: 0.0025nm
• Maximum Scan Speed	Software controlled and adjustable, maximum 500 $\mu\text{m}/\text{sec}$.
• ScanMaster Resolution:	Lateral: 6 nm RMS; Vertical: 3 nm RMS.
• Linearization:	Better than 1%. Measurement typically limited by pixel resolution.
• Non-orthogonality:	Better than 1 deg. Measurement typically limited by pixel resolution.
• Positional Accuracy:	12nm Typically limited through drift and pixel resolution.
• Noise levels	$<0.05 \text{ nm RMS}$ (subject to environmental conditions and vibration isolation); 0.03 nm RMS possible under ideal conditions (see environmental specs).
• Repeatability	Drift limited in x & y,

Tableau A.2 : Paramètres de la tête linéarisée par le dispositif "ScanMaster" utilisé au GPEC (Autoprobe M5)

A.1.3 Images

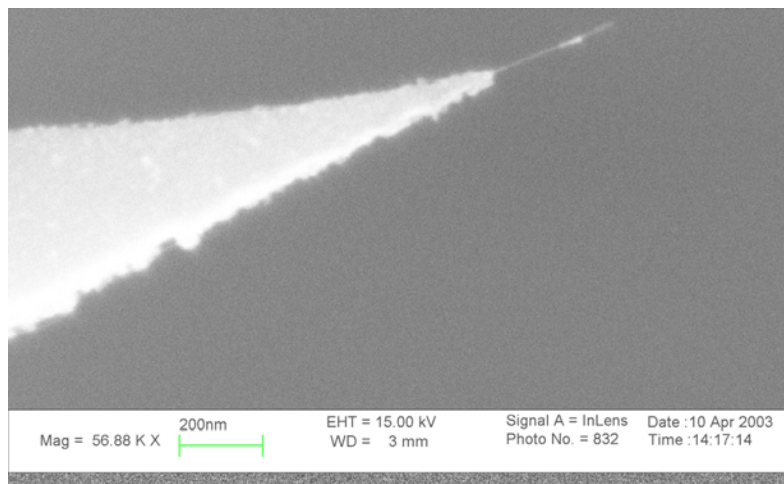


Figure A.3 : Image MEB de la pointe D utilisée au paragraphe 1.6.7

A.1.3 Exemple de code C++ écrit pour la nanolithographie AFM

Nous avons choisi de baser les programmes sur l'appel de fonctions. Ces fonctions codent l'écriture de motifs simples (Rectangle, Diagonale, île) et sont appelées par le corps du programme. Dans le cas suivant, on dessine successivement les grilles et l'île d'un transistor à un électron.

```

#include <stdio.h>
#include <litho.h>
void rectangle(double x1,double y1,double
pas_x,double v)
{
int i,N;

if (pas_x>0)
{
N = (int) (0.5*x1 / pas_x);
for(i=0;i<N;i++)
{
LithoTranslate(0,y1,v);
LithoTranslate(pas_x,0,v);
LithoTranslate(0,-y1,v);
LithoTranslate(pas_x,0,v);
}
}
else printf("pas_x debile\n");
}
//RECTANGLE DANS L AUTRE
SENS
void rectangle2(double x1,double y1,double
pas_x,double v)
{
int i,N;

if (pas_x>0)
{
N = (int) (0.5*y1 / pas_x);
for(i=0;i<N;i++)
{
LithoTranslate(x1,0,v);
LithoTranslate(0,pas_x,v);
LithoTranslate(-x1,0,v);
LithoTranslate(0,pas_x,v);
}
}
else printf("pas_x debile\n");
}
//DIAGONALE
void diagonale(double x1,double y1,double
pas_x,double pas_y,double v)
{
int i,N;

if (pas_x>0)
{
N = (int) (0.5*x1 / pas_x);
for(i=0;i<N;i++)
{
LithoTranslate(0,pas_y,v);
LithoTranslate(pas_x,pas_x*(y1/x1),v);
LithoTranslate(0,-pas_y,v);
LithoTranslate(pas_x,pas_x*(y1/x1),v);
}
}
else printf("pas_x debile\n");
}

```

```

}
//ILE
void ile(double x1,double y1,double v)
{
    LithoTranslate(0,y1,v);
    LithoTranslate(x1,0,v);
    LithoTranslate(0,-y1,v);
    LithoTranslate(-x1,0,v);
}

CORPS DU PROGRAMME SE DESSIN SET
extern "C"_declspec(dllexport) int macroMain()
{
    LITHO_BEGIN

        LithoSet(IsAna2,0);
        LithoDisplayStatusBox(); // display litho status
        box
        LithoScan(false);
        LithoFeedback(true);
        LithoCenterXY(); // bouge la pointe au centre de
        l'image

        double l_piste=1.3;
        double l_diagonale=0.7;
        double l_grille=1.0;
        double l_masse=2.4;
        double l_ile=0.09;
        double l_j=0.15;
        double l_x = 0.3 ;
        double epaiss_grille =0.5;
        double epaiss2_grille=0.2;
        double pas=0.02;
        double v=0.2;

        LithoTranslate(-
        ((0.5*l_piste)+epaiss_grille),-0.5*l_masse,v);
        //rectangle(x1, y1, pas_x, v)

        LithoSet(IsAna2, -6);
        rectangle(epaiss_grille,l_grille,pas,v);
        LithoTranslate(-epaiss_grille,l_grille-
        epaiss_grille,v);

        diagonale(0.5*l_piste-
        0.5*l_x+epaiss_grille,l_diagonale,pas,epaiss_grille
        ,v);
        //ajout pour faire une grille mieux couplee
        LithoTranslate(-pas,epaiss_grille-
        epaiss2_grille,v);

        rectangle(l_x,epaiss2_grille,pas,v);
        LithoTranslate(0,epaiss2_grille,v);
        LithoTranslate(-l_x,0,v);
        LithoTranslate(0,pas,v);
        LithoTranslate(l_x,0,v);
        LithoTranslate(-0.5*(l_x+l_ile),0,v);
        ile(l_ile,l_j,1*v);
        LithoTranslate((l_ile+0.5*(l_x-l_ile))-pas,-
        epaiss_grille,v);
        LithoPause(2);
        diagonale(0.5*l_piste-
        0.5*l_x+epaiss_grille,-
        (l_diagonale),pas,epaiss_grille,v);

        LithoTranslate(-epaiss_grille,-(l_grille-
        epaiss_grille),v);
        rectangle(epaiss_grille,l_grille,pas,v);
        LithoSet(IsAna2, 0);
        LithoPause(7);
        LithoTranslate(-
        (epaiss_grille+pas),l_grille+l_diagonale+l_j,2*v);
        LithoTranslate(-l_piste,0,v);
        LithoSet(IsAna2, -6);
        rectangle2(1.2*l_piste,1.2*epaiss_grille,pas,
        v);
        LithoSet(IsAna2, 0);
    
```

```

LithoPause(5);
//+++++FIN+++++
+++++
+++++
LithoScan(true);
LITHO_END
return 0; //...
}

```

Références du chapitre 1

- [Binning & Rohrer 86] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, E. Weibel, Phys. Rev. Lett. **49**, 57 (1982).
- [Adams 96] Adams, D.P., Mayer, T.M., and Swartzentruber, B.S. Appl. Phys. Lett. **68**, 2210 (1996).
- [Arfaoui 02] I. Arfaoui, C. Guillot, J. Cousty, C. Antoine, Jnal. Of Appl. Phys. **91**, 9319 (2002).
- [Arnason 99] S.B. Arnason, A.G. Rinzler, Q. Hudspeth, A.F. Hebrard, Appl. Phys. Lett. **75**, 2842 (1999).
- [Avouris97] P. Avouris, T. Hertel, R. Martel, Appl. Phys. Lett. **71**, 285 (1997).
- [Awschalom 90] D.D Awschalom, M. A. Mc Cord, G. Grinstein, Phys. Rev. Lett. **65**, 783 (1990).
- [Becker 87] Becker, R.S., Golovchenko, J.A., Swartzentruber, B.S. (1987). Nature **325**, 419 (1987).
- [Binning & Quate 86] G. Binning, C.F. Quate, C. Gerber, Phys. Rev. Lett. **50**, 930 (1986).
- [Bonard 98] J.M. Bonard, T. Stökli, F. Meier, W.A. de Heer, A. C, J.P. Salvetat, L. Forró, Phys. Rev. Lett., **81**, 1441, 1998;
- [Bonnot 03] the invention discovered by A.M. BONNOT and her team at the CNRS Laboratory Laboratoire d'etudes des propriétés électroniques des solides (UPR 11) in Grenoble (France), entitled " Procédé de croissance de nanotubes de carbonei " and protected by the patents which are issued from the priority patent application N° 0304830 filed on April 17th, 2003 in the name of CNRS and its extensions, as well as the know-how necessary for its implementation.
- [Bouchiat 01] M. Faucher, V. Bouchiat, Appl. Phys. Lett. **79**, 123 (2001).
- [Bouchiat 96] V.Bouchiat, D.Esteve, Appl. Phys. Lett. **69**, 3098-3100 (1996).

- [Cabrera 48] N. Cabrera & N.F. Mott, Rep.Prog. Phys **12**, 163,(1948).
- [Campbell 95] P.M Campbell, E.S Snow, P.J McMarr, Appl. Phys. Lett. **66**, 1388 (1995).
- [Carcenac 00] F. Carcenac, C. Vieu, A. Lebib, Y. Chen, L. Manin-Ferlazzo and H. Launois, Microelec. Engineer. **53**, 163 (2000).
- [Y. Chen & Pépin 01] Y. Chen and A. Pépin, Electrophoresis **22**, 187-207 (2001)
- [Y.Chen 00] Y. Chen, A. Lebib, S. Li, A. Pépin, D. Peyrade, M. Natali and E. Cambriil, Jnal. Appl. Phys **12**, 223-229 (2000).
- [Chen 99] J.Chen, M.A Reed, C.L.Asplund, A.M Cassell, M.L Myrick, P.G. Rawlett, Van Patten, Appl. Phys. Lett. **75**, 624-626 (1999).
- [Chien 01] F.S.S. Chien, Y.C. Chou, T.T. Chen, X. F. Hsieh, T.S. Chao; S.Gwo, Jnal. Of Appl. Phys. **89**, 2465 (2001).
- [Chou 86] S.Y. Chou, P. R. Krauss, P.J.Renstrom, Science **272**, 85 (1986).
- [Chou 96] S.Y. Chou, P. R. Krauss, P.J.Renstrom, Jnal. Of Vac. Sci. Technol.B **13**, 4129 (1996).
- [Clement 03] N. Clément, A. Francinelli, D. Tonneau, Ph. Scotto, F. Jandard, H. Dallaporta, V. Safarov, D. Fraboulet, J. Gautier, Appl. Phys. Lett. **82**, 1727 (2003).
- [Crommie 93] Crommie, M.F., Lutz, C.P., and Eigler, D.M. Science **262**, 218 (1993).
- [Dagata 90] J. A. Dagata, J. Schneir, H. H. Harary, C. J. Evans, M. T. Postek, J. Bennett, Appl. Phys. Lett. **56**, 2001 (1990).
- [Dagata 98] J. A. Dagata, T. Inoue, J. Itoh, and H. Yokoyama, Appl. Phys. Lett. **73**, 2 (1998).
- [Dai & Franklin 98] H. Dai, N. Franklin, J. Han, Appl. Phys. Lett. **73**, 1508 (1998).
- [Dai 96] H. Dai, J.H. Hafner, A.G. Rinzler, S.T. Colbert, R.E Smalley, Nature **384**, 147 (1996).
- [Decossas 01] S. Decossas, thèse de l'Université Joseph Fourier (2001).
- [Dubois00] E. Dubois, J.L. Bubendorff, Jnal of Appl. Phys. **87**, 8148 (2000).
- [Ehrichs 98] Ehrichs, E.E., Yoon, S., de Lozanne, A.L., Appl. Phys. Lett. **53**, 2287 (1998).
- [Eigler 90] Eigler, D.M. and Schweizer, E.K. Nature **344**, 524 (1996).
- [Eigler 91] Eigler, D.M., Lutz, C.P., and Rudge, W.E. Nature **352**, 600 (1991).
- [Faucher 02] M. Faucher, T. Fournier, B. Pannetier, C. Thirion, W. Wernsdorfer, J.C. Villegier, V. Bouchiat, Physica C **368**, 211 (2002).
- [Faucher 03] Ce travail de thèse
- [Forró 1] In "*Carbon nanotubes*", Topics in Applied Physics Vol. 80, eds Springer
- [Garcia 99] R.Garcia, M. Calleja, H. Rohrer, Jnal. Of Appl. Phys. **86**, 1898 (1999).

- [Gimzewski 99] Gimzewski, J.K. and Joachim, C. *Science* **283**, 1683 (1999).
- [Gordon 95] A. E. Gordon, R. T. Fayfield, D. D. Litfin, T. K. Higman, *Jnal. Vac. Sci. Technol. B* **13**, 2805 (1995).
- [Gorman 00] C.B.Gorman, R.L. Carroll, Y.He, F.Tian, *Langmuir* **16**, 6312 (2000).
- [Gourgon 01] C. Gourgon, C. Perret, G. Micouin, F. Lazzarino, J. H. Tortai, O. Joubert, J.-P. E. Grolier, *J. Vac. Sci. Technol. B* **21**, 98 (2003).
- [Gray 75] K.E. Gray, *Appl. Phys. Lett.* **27**, **462** (1975).
- [Gwo 99] S. Gwo, C.L. Yeh, P.F. Chen, Y.C. Chou, T.T. Chen, T.S. Chao, S.F. Hu, T.Y. Huang, *Appl. Phys. Lett.* **74**, 1090 (1999)
- [Hafner 99] J. Hafner, C.L. Cheung, C.M. Lieber, *Nature* **398**, 761 (1999).
- [Hasunuma 97]. Hasunuma, R., Komeda, T., Mukaida, H., Tokumoto, H. (1997). *J. Vac. Sci. Technol. A* **15**, 1482 (1997).
- [Held 97] R. Held, T. Heinzel, P. Studerus, K. Ensslin, M. Holland, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 2689 (1997).
- [Hellwig 01] O. Hellwig, H.W. Becker, H. Zabel, *Phys. Rev. B* **64**, 233404-1 (2001).
- [Hong 00] S. Hong, C. Mirkin, *Science* **288**, 1808 (2000).
- [Houel 02] Houel, D. Tonneau, N. Bonnail, H. Dallaporta, V. I. Safarov, *J. Vac. Sci. Technol. B* **20** n°6, 2337 (2002).
- [IBM 99] M. Despont, J. Brugger, U. Dreschler, U. Dürig, W. Häberle, M. Lutwyche, H. Rothuizen, R. Stutz, R. Widmer, H. Rohrer, G. Binnig, P. Vettinger, *IEEE* **564** (1999).
- [Intel lithography roadmap 03] http://www.intel.com/technology/itj/2002/volume06issue02/art06_lit_hographyroadmap/p01_abstract.htm
- [Ijima 91] S. Ijima, *Nature* **354**, 56 (1991).
- [Irmer 97] B. Irmer, M. Kehrle, H. Lorenz, and J. P. Kotthaus, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1733 (1997).
- [Irmer 98] B.Irmer, R.H. Blick, F. Simmel, W.Godel, H. Lorenz, J.P. Kotthaus, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2051 (1998).
- [Itatani 96] T.Itatani, K. Segawa, K. matsumoto, M. Ishii, T.Nakagawa, K. Ohta, Y. Sugiyama, *Jap. Jnal. of Appl. Phys.* **35**, 1387 (1996).
- [Ishibashi 98] M. Ishibashi, S. Heike, H. Kajiyama, Y.o Wada, T.Hashizume, *Jpn. Jnal. of Appl. Phys., Part I* **37**, 1565 (1998).
- [Kent 93] Kent, A.D. Shaw, T.M. von Molnar, *Science* **262**, 1249 (1993)
- [Krishnan 98] A. Krishnan, E. Dujardin, T. W. Ebbesen, P. N. Yianilos, and M. M. J. Treacy, *Phys. Rev. B* **58**, 14013 (1998)
- [Landraud 01] N.Landraud, J.Peretti, F.Chaput, G.Lampel, J.P.Boilot, K.Lahlil, V.I.Safarov, *Appl. Phys. Lett.* **79** , 4562 (2001).

- [Laracuenta 96] Laracuenta, A., Bronikowski, M.J., Gallagher, A. (1996). Appl. Surf. Sci. **107**, 11 (1996).
- [Lebib 99] A. Lebib, Y. Chen, J. Bourneix, F. Carcenac, E. Cambriil, L. Couraud, H. Launois, Microelectron. Eng. **46**, 319-322 (1999).
- [Legrand 02] B. Legrand, D. Deresmes, and D. Stiévenard J. Vac. Sci. Technol. B **20**, 862 (2002).
- [Legrand 99], B. Legrand, D. Stievenard, Appl. Phys. Lett. **74**, 1049 (1999).
- [Lüscher 99] S. Lüscher, A. Fuhrer, R. Held, T. Heinzel, K. Ensslin, W. Wegscheider, Appl. Phys. Lett. **75**, 2452 (1999)
- [Lyding 94] Lyding, J.W., Abeln, G.C., Shen, T.-C., Wang,C., and Tucker, J.R. (1994), J. Vac. Sci. Technol. B **12**, 3735 (1994).
- [Mamin 90] H. J. Mamin, P. H. Guethner, D. Rugar, Phys. Rev. Lett. **65**, 2418 (1990).
- [Marchi 00] Marchi, F., Tonneau, D., Dallaporta, H., Safarov,V. Bouchiat, V., Doppelt, P., Even, R., Beitone, L., J. Vac. Sci. Technol. B **18**, 1171 (2000).
- [Marchi 98] F.Marchi, V. Bouchiat, H. Dallaporta, V. Safarov, P. Doppelt, Jnal. Of Vac.Sci. Technol. B **16**, 1 (1998)
- [Marrian 94] C. R. K. Marrian, F. K. Perkins, S. L. Brandow, T. S. Koloski, E. A. Dobisz, J. M. Calvert, Phys. Lett. **64**, 390 (1994).
- [Matsumoto 00] K. Matsumoto, Y. Gotoh, T. Maeda, J. A. Dagata, J. S. Harris, Appl. Phys. Lett. **76**, 239 (2000).
- [Matsumoto 95] K. Matsumoto, S. Takahashi, M. Ishii, M. Hoshii, A. Kurokawa, S. Ichimura, A. Ando, Jap. Jnal. of Appl. Phys. **34**, 1387 (1995).
- [Matsumoto 96] K. Matsumoto, M. Ishii, K. Segawa, Y. Oka, B. J. Vartanian and J. S. Harris Appl. Phys. Lett. **68**, 34 (1996).
- [McCord 88] McCord, M.A., Kern, D.P., Chang, T.H.P., J. Vac. Sci. Technol. B **6**, 1877 (1988).
- [Mesthrige 01] K.Wadu-Mesthrige, N.A. Amro, J.C. Garno, S.Xu, G.-Y Liu, Biophysical Journal **80**, 1891-1899 (2001).
- [Minne 95] S.C. Minne, S.R. Manalis, C.F. Quate, Appl. Phys. Lett. **67**, 3918 (1995).
- [Mitsui 99] Mitsui, T., Curtis, R., and Ganz, E., J. Appl. Phys. **86**, 1676-1679 (1999).
- [Moresco01] Moresco, F., Meyer, G., Rieder, K.-H., Tang, H.,Gourdon, A., and Joachim, C. (2001). Appl. Phys. Lett. **78**, 306-308, Phys. Rev. Lett. **86**, 672-675 (2001).
- [Morimoto 03] K. Morimoto, F. Perez-Murano, J.A. Dagata, Applied Surface Science **158**, 205 (2000).
- [Nagy 98] G. Nagy, M. Levy, R. Scarmozzino, R.M. Osgood, H.Dai, R.E. Smalley, C.A. Michaels, G.W. Flynn, G.F. McLane, Appl. Phys. Lett. **73**, 529 (1998).
- [Nemutudi 01] Nemutudi, Curson, Appleyard, Ritchie,Jones, Microelectronic Engineering **57-58**, 967 (2001)

- [Nguyen 02] C.V. Nguyen, R.M.D. Stevens, J. Barber, J. Han, M.Meyyappan, M. Sanchez, C. Larson, W. D. Hinsberg, Appl. Phys. Lett. **81**, 901 (2002).
- [Nishijima 99] H. Nishijima, S. Kamo, S. Akita, Y. Nakayama, K.I. Hohmura, S.H. Yoshimura, K. Takeyasu, Appl. Phys. Lett. **74**, 4061 (1999).
- [Okada 98] Y. Okada, S. Amano, M.Kawabe, J. S. Harris, Jnal. Of. Appl. Phys. **83**, 7998 (1998).
- [Park 95] S.W Park, H.T Soh, C.F. Quate, S.-I.Park. Appl. Phys.Lett. **67**, 2415 (1995).
- [Perez-Murano03] F. PerezMurano, C. Martin, N. Barniol, H. Kuramochi, H. Yokoyama, J.A. Dagata, Appl. Phys. Lett. **82**, 3086 (2003).
- [Perez-Murano99] F. Pérez-Murano, K.Birkelund, K Morimoto, John A. Dagata, Appl. Phys. Lett. **75**, 199 (1999).
- [Perez-Murano99] F. Perez Murano, K. Birkelund, K. Morimoto, J.A. Dagata, Appl. Phys. Lett. **75**, 199 (1999).
- [Pyle 97] Pyle, J.L., Ruskell, T.G., Workman, R.K., Yao,X., and Sarid, D, Jnal. Of Vac.Sci. Technol. B **15**, 38-39 (1997)
- [Rauscher 97] Rauscher, H., Behrendt, F., and Behm, R.J, J. Vac. Sci. Technol. B **15**, 1373 (1997).
- [Regul 02] J.Regul, U.F. Keyser, M. Paesler, F. Hohls, U. Zeiter, R.J. Haug, A. Malavé, E. Oesterschulze, D. Reuter, A.D. Wieck, Appl. Phys. Lett **81**, 2023 (2002).
- [Rinzler 95] A. G. Rinzler, J. H. Hafner, P. Nikolaev, L. Lou, S. G. Kim, D. Tomanek, P. Nordlander, D. T. Colbert, R. E. Smalley, Science **269**, 1550 (1995).
- [Rolandi 02] Rolandi &al, Advanced materials **14**, 181 (2002).
- [Rubel 94] Rubel, S., Trochet, M., Ehrichs, E.E., Smith, W.F., de Lozanne, Phys. Rev. B **12**, 1894 (1994).
- [Sakurai 00] Sakurai, M., Thirstrup, C., and Aono, M.(2000). Phys. Rev. B **62**, 16167 (2000).
- [Shirakashi 96] J.I. Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura, M. Konagai, Jap. Jnal. of Appl. Phys. **35**, 1524 (1996).
- [Shirakashi 97] J.I. Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura, M. Konagai. Jap. Jnal. of Appl. Phys. **36**, 1120 (1997).
- [Shirakashii 98] J.I Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura, M. Konagai, Appl. Phys. Lett. **72**, 1895 (1998).
- [Snow 96] E. S. Snow, D. Park, and P. M. Campbell, Appl. Phys. Lett. **69**, 269 (1996).
- [Sugimura 93] H. Sugimura, T. Uchida, N Kitamura, H. Mashuara, Appl. Phys. Lett. **63**, 1266 (1993).
- [Song 00] I. Song, B. M. Kim, G. Park, Appl. Phys. Lett. **76**, 601 (2000).
- [Stockman 93] L. Stockman, G. Neuttiens, C. Van Haesendonck, and Y. Bruynseraede, Appl. Phys. Lett. **62**, 2935 (1993).

- [Sryrykh 99] C. Sryrykh, J.P. Nys, B. Legrand, D. Stievenard, *Jnal. Of. Appl. Phys* **85**, 3887 (1999).
- [Takahashi 01] S. Takahashi, T. Kishida, S. Akita, Y. Nakayama, *Jap. Jnal. of Appl. Phys.* **40**, 4315 (2001).
- [Takemura 00] Y. Takemura, J.I. Shirakashii, *Jap.J.Appl.Phys* vol **39**, 1292 (2000).
- [Thibaudau 94] Thibaudau, F., Roche, J.R., and Salvan, *Appl. Phys. Lett.* **64**, 523-525.(1994).
- [Thomas 95] T. Schmidt, R. Martel, R. L. Sandstrom, P.Avoiris, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2173 (1995).
- [Treacy 96] M.M.J. Treacy, T.W. Ebbesen, J.M. Gibson, *Nature* **381**, 678 (1996).
- [Uchihashi 00] T. Uchihashi, N. Choi, M. Tanigawa, M. Ashino, Y. Sugawara, H. Nishijima, S. Akita, Y. Nakayama, H. Tokumoto, K. Yokoyama, S. Morita, M. Ishikawa, *Jap. Jnal. of Appl. Phys.* **39**, L887 (2000).
- [Vaccaro 98] P.O. Vaccaro, S. Sakata, S. Yamaoka, I. Umezu, A. Sugimura, *Journal of material Science Letters*, **17**, 1941 (1998).
- [Vullers 00] R. J. M. Vullers, M. Ahlskog, M. Cannaeerts, and C. Van Haesendonck, *Appl. Phys. Lett.* **76**, 1947 (2000).
- [Wang 95] D. Wang, L. Tsau, and K. L. Wang, P. Chow, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 1295 (1995).
- [Wang 97] Wang, X.D., Rubel, S., Purbach, U., and de Lozanne, A.L. *Proceedings of SPIE* **3009**, 2 (1997).
- [Wilder 97] K. Wilder, H. T. Soh, S. C. Minne, S. R. Manalis, and C. F. Quate, *Naval Research Reviews*, vol. XLIX, no. **1**, 35-48 (1997).
- [Wilder 98] K.Wilder, C.F.Quate, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 2527 (1998).
- [Wong 95] T. M. H. Wong, S. J. O'Shea, A. W. McKinnon, M. E. Welland, *Appl. Phys. Lett.* **67**, 786 (1995)
- [Wong 98] S.S. Wong, E. Joselevitch, A.T. Wooley, C.L. Cheung, C. Lieber, *Nature* **394**, 52 (1998).
- [Yakobson 96] B.I. Yakobson, C.J. Brabec, J. Bernhole, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2511 (1996).

Chapitre 2 : Croissance et préfabrication des couches métalliques ultra-minces

Introduction -----	86
2.1 Choix et optimisation du substrat -----	88
2.1.1 Rôle du substrat pour la croissance du niobium	88
2.1.2 Substrats de saphir	90
2.1.3 Rugosité du substrat	92
2.1.4 Obtention des surfaces vicinales : polissage	93
2.1.5 Obtention des surfaces vicinales : recuit	94
2.2 Niobium et nitrure de niobium épitaxiés en couches ultra-minces -----	97
2.2.1 Les régimes de croissance du niobium	97
2.2.2 Procédure de dépôt	98
2.2.3 Couches ultra-minces de nitrure de niobium	99
2.3 Caractérisation électrique des couches ultra-minces ----	100
2.3.1 Transition supraconductrice au dessus de 4.2 K	100
2.3.2 Longueur de cohérence supraconductrice	101
2.3.3 Estimation du libre parcours moyen	103
2.3.4 Baisse de la température critique avec l'épaisseur	104
2.3.5 Influence de procédés humides sur la supraconductivité	106
2.3.6 Couches plus minces	108
2.4 Micro-fabrication des couches destinées à la lithographie AFM -----	110
2.4.1 Introduction : la nécessité de préfabriquer la connectique	110
2.4.2 Procédé par gravure directe d'un masque UV	112
2.4.3 Procédé dérivé, basé sur un intermasque inorganique	115
2.4.4 Procédés basés sur la gravure du saphir	118
2.4.5 Caractérisation AFM du procédé précédent	122
Conclusion du chapitre 2 -----	126
A.2 Annexe du chapitre 2 : -----	127
A.2.1 Contamination par des restes de résine	127
A.2.2 Surface après retrait du masque Al	127
Références du chapitre 2 -----	128

Introduction

La mise au point des techniques de nano-lithographie en champ proche, comme nous l'avons présenté au chapitre 1, offre des méthodes flexibles, peu coûteuses, et de haute résolution. Cependant, bien que leur essor date du début des années 90, force est de constater que ces procédés sont restés marginaux même dans les laboratoires en ce qui concerne la fabrication de nanostructures ayant des fonctionnalités particulières. En effet, la plupart des équipes se sont concentrées sur l'optimisation de la résolution, ou la compréhension des mécanismes des modifications de surface. Ceci est notamment vrai pour la nano-oxydation du silicium, dont la cinétique a été étudiée en grand détail. Dans le cas particulier des métaux, on retrouve également de nombreux travaux limités au champ proche et au matériau. Par ailleurs, les équipes pionnières de la lithographie en champ proche qui ont réalisé les premiers dispositifs connectés ont laissés beaucoup de problèmes en suspens. D'où vient, par exemple, le manque de reproductibilité souvent rencontré par ces lithographies ?

Nous avons montré, au chapitre 1, dans quelles mesures les outils et notamment la sonde peuvent introduire des limites. Nous allons voir dans ce chapitre que les blocages essentiels ne proviennent pas seulement de la technique champ proche, mais d'un manque d'investissement sur l'optimisation du matériau : il est notamment difficile de concilier un bon état de surface et une connectique fiable. Ainsi, une prise en compte globale des étapes amont précédant la lithographie est nécessaire pour conserver les qualités du métal tout en étant adaptée à la technique de champ proche utilisée. Si l'on veut appliquer l'anodisation AFM à l'écriture directe de nanocircuits (cf. section 1.4.6), on est conduit à utiliser des couches d'épaisseur inférieure à 10nm. Le métal de départ doit donc cumuler quatre qualités : pouvoir être déposé en couches ultra-minces sur substrat isolant, avoir une rugosité faible, posséder de bonnes propriétés de conduction électronique, et être compatible avec un procédé de microfabrication

en salle blanche. Pour remplir toutes ces conditions, on est naturellement amené à réaliser des couches épitaxiales. Pour les circuits métalliques supraconducteurs, le niobium (Nb) apparaît comme un bon candidat car il remplit bien ces conditions : il est le corps pur supraconducteur ayant la plus haute température critique (9.25 K) et croît avec un mouillage excellent sur des surfaces d'oxyde. Dans les années 80, l'obtention de jonctions Josephson Nb-AIO_x-Nb de haute qualité et reproductibles a suscité plusieurs travaux sur l'optimisation des dépôts et de la qualité structurale des matériaux [Greiner 80]. Cependant, du point de vue actuel de la physique des matériaux il n'existe aucune étude exhaustive combinant les espaces directs (AFM/STM) et réciproque (diffraction de rayons X ou d'électrons) qui permettrait une connaissance approfondie des mécanismes de croissance du niobium. Pour des applications de ce matériau aux nanocircuits fabriqués par AFM, le fait de disposer de couches aussi minces que 5 nm supraconductrices et stables n'était pas acquis à priori au début de ce travail. La fabrication de microstructures de connexion des nanocircuits soulevait des problèmes délicats du point de vue du matériau et des procédés. En effet, nous montrons dans ce chapitre les difficultés très techniques et spécifiques qui se produisent lorsqu'on utilise une technique de champ proche qui doit être alignée de façon précise sur des microstructures. Ce chapitre s'articule autour de ces problématiques : en partie 2.1, nous faisons d'abord le point sur les données de la littérature concernant l'épitanie du niobium et nous présentons notre travail sur l'optimisation des substrats puis du dépôt pour des gammes d'épaisseurs comprises entre 2 et 10 nm. Les parties 2.2 et 2.3 présentent les résultats de cette optimisation. Enfin, les parties 2.4 et 2.5 soulignent les difficultés et enjeux de la connexion des nanocircuits et exposent en détail les procédés de microfabrication que nous avons mis au point pour tirer pleinement parti des avantages des techniques d'anodisation AFM.

2.1 Choix et optimisation du substrat

Pour réaliser l'épitaxie d'une couche mince en croissance bidimensionnelle, deux conditions doivent être rassemblées : un désaccord de paramètre de maille faible et des contraintes interfaciales minimales. Dans les paragraphes suivants, nous faisons une revue des résultats acquis concernant la métallurgie et la croissance des couches minces de niobium.

2.1.1 Rôle du substrat pour la croissance du niobium

Le mode de croissance du Nb a été étudié sur plusieurs orientations et nature de substrats tels que le Saphir, l'oxyde de magnésium MgO et des substrats plus classiques de silicium oxydé SiO₂ [Oya 86, Igarashi 84, Yoshii 95]. C'est l'interprétation des diagrammes de diffraction d'électrons de haute énergie (RHEED) qui permet de savoir durant la croissance si le film est monocristallin ou polycristallin. Sur SiO₂ (0001), les films sont polycristallins, certains avec une structure texturée suivant les conditions de dépôt, et des analyses Auger mettent en évidence une forte diffusion du métal dans le substrat pour un dépôt à chaud (500°C). Sur MgO et saphir, il y a épitaxie lorsque le substrat est chauffé entre 500°C à 700°C. Les relations épitaxiales sont résumées dans le tableau 1, et les désaccords de paramètres de maille sont résumés dans le tableau 2.

Al₂O₃ (1-1 0 2) R-plan	Nb (100)
Al ₂ O ₃ (0 0 0 1) C-plan	Nb (110)
Al ₂ O ₃ (1 1 -2 0) A-plan	Nb (110)
MgO (1 0 0)	Nb (100) ou texturé, d'après [Iragashi 84]

Tableau 1 : Relations épitaxiales montrant les orientations du Nb obtenues en fonction de la nature et de l'orientation du substrat de croissance.

Al ₂ O ₃ -C	Al ₂ O ₃ -R	MgO (100)
1,7% selon [110]	1,7% selon [010]	1,8% selon [010]
15,2% selon [113]	8,8% selon [001]	

Tableau 2 : Désaccord du paramètre de maille suivant les directions du plan de Nb épitaxié en fonction de l'orientation du substrat. On remarque que le saphir R-plan est le mieux adapté à la formation de couches peu contraintes dans les deux directions [010] et [001].

Un autre paramètre est important pour une couche mince qui subit un cyclage thermique entre 300K et 4K : l'écart de dilatation thermique du substrat et celui de la couche. Le paramètre important est le coefficient d'expansion thermique α défini par

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

Plus l'écart entre les deux coefficients du métal et celui du substrat est grand, plus les cycles thermiques seront la source de formation de dislocations dans le film.

élément	Nb	Al ₂ O ₃ -C	Al ₂ O ₃ -R	MgO (100)
10 ⁶ . α (%. $^{\circ}$ C ⁻¹)	7.2	8.3	7.3	13.5

Tableau 3 : Coefficient de dilatation thermique du Nb et de divers substrats. Le plus faible désaccord est obtenu avec le saphir R-Plan.

Du point de l'accord du coefficient thermique entre le substrat et le film, on voit d'après le tableau 3 que l'utilisation de saphir d'orientation R est préférable puisqu'il a le coefficient de dilatation le plus proche de celui du niobium.

2.1.2 Substrats de saphir

Les substrats de saphir en diamètre 2 pouces sont disponibles commercialement sous plusieurs orientations cristallographiques possibles; les plus courantes sont les substrats C-plan, A-plan et R-plan qui sont montrées en figure 1. En dehors des études fondamentales, chaque orientation a ses applications propres : le saphir R-plan sert principalement à l'épitaxie du Silicium pour les circuits intégrés, notamment pour l'électronique durcie aux radiations de haute énergie, le saphir A-plan est utilisé pour la croissance des supraconducteurs à hautes températures critiques et d'autres applications du domaine de la microélectronique; le saphir C-plan est utilisé pour la croissance des semiconducteurs III-V et II-VI, notamment les diodes bleues à base de nitrures (GaN). Parmi le petit nombre de travaux relatif aux surfaces de saphir, l'orientation (0001) est celle dont la surface est la mieux connue actuellement. Pour fabriquer des couches ultra-plates, on a intérêt à partir d'un substrat atomiquement plat [Matsumoto 97, Gotoh 02]. En effet, la hauteur des lignes d'oxyde que l'on forme par oxydation locale sous la pointe de l'AFM est typiquement comprise entre 1 et 5 nanomètres. Si la couche métallique de départ a une rugosité de cet ordre de grandeur, il devient impossible de discriminer par imagerie topographique le motif écrit des rugosités de la surface.

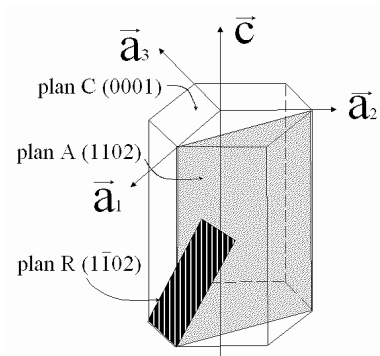


Figure 1 : Orientations des plans cristallographiques du saphir les plus communément utilisées comme substrats.

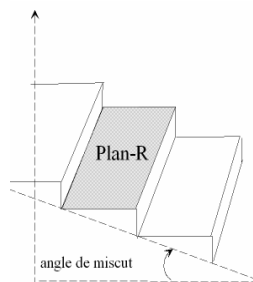


Figure 2 : Définition de l'écart de découpe ou "miscut", ou angle entre la direction effective de découpe et le plan recherché. La largeur de la surface vicinale (en grisé) est inversement proportionnelle à la tangente du miscut.

En ce qui concerne la lithographie AFM l'intérêt est de disposer de surfaces vicinales les plus larges possibles puisque l'on pourra alors fabriquer et imager des motifs dont la hauteur est inférieure au nanomètre et qui s'étendent sur un champ de dimensions microniques. A long terme, l'idée est de lithographier un circuit entier entre deux marches, sur une seule surface vicinale. Pour avoir des écarts entre marches les plus longs possibles, il faut donc une faible erreur de découpe autrement appelée "miscut", entre le plan cristallographique cherché et la surface effectivement obtenue (voir la figure 2 ci-dessus). Parmi plusieurs spécifications disponibles sur le marché, ce faible miscut et sa faible dispersion sur un lot de wafers a été un de éléments pour guider notre choix parmi l'offre commerciale. Pour révéler les surfaces vicinales, deux méthodes sont possibles : le recuit ou le polissage, qui sont discutées dans les paragraphes suivants.

2.1.3 Rugosité du substrat

Les fabricants de saphir produisent leurs wafers à partir des étapes suivantes : tirage massif, découpe en wafers, recuit, polissage mécano-chimique. Lorsqu'on image en AFM la surface qui en résulte, celle-ci peut s'avérer rugueuse avec un relief moyen compris entre 1 et 2 nm, sans aucune marche visible. Il se peut aussi que si elles sont visibles, les marches atomiques soient mal structurées, suivant la qualité du procédé utilisé. Nous montrons en figure 3 ci-dessous une image prise sur un saphir non recuit issu d'un lot Kyocera [Kyocera 98].

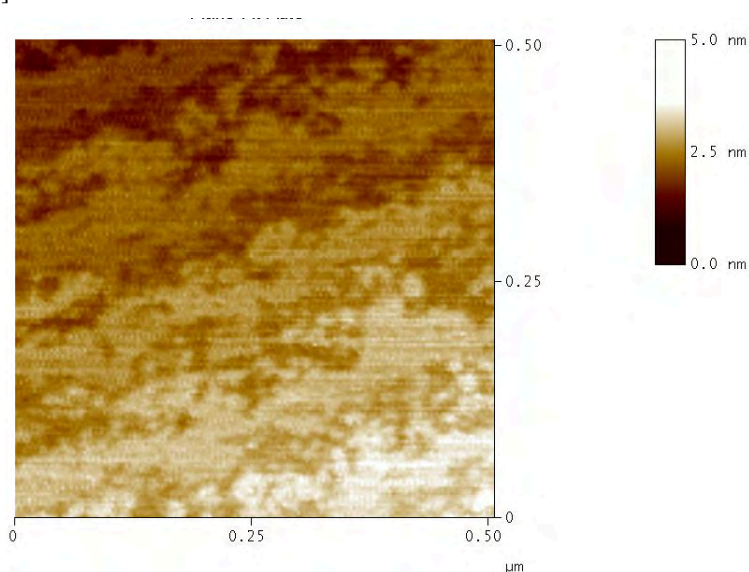


Figure 3 : Image AFM tapping de la surface d'un saphir-R non recuit : on observe des bandes correspondant à des plans atomiques de l'orientation R, mais les surfaces vicinales ne sont pas construites. Images réalisée sur un wafer issu de la firme Kyocera [Kyocera 98].

2.1.4 Obtention des surfaces vicinales : polissage

Barret et Quate [Barret 90], peu après l'invention de l'AFM, ont les premiers fait l'imagerie en force des surfaces de saphir, et ont montré qu'un polissage mécanique permet de révéler les marches sur des substrats orientés (0001) et (1-102). Nous avons imagé en mode tapping la surface d'un plan R pour laquelle un fabricant grenoblois de saphir, Société Le Rubis RSA, a appliqué une telle méthode (figure 4). La qualité de la découpe et du polissage donnent des surfaces vicinales bien révélées [RSA 03]. L'imagerie AFM met en évidence une hauteur de marche de 3.3 ± 0.2 Angströms, ce qui correspond bien à la valeur $d_{(1-102)}$ calculé à partir du paramètre de maille du saphir.

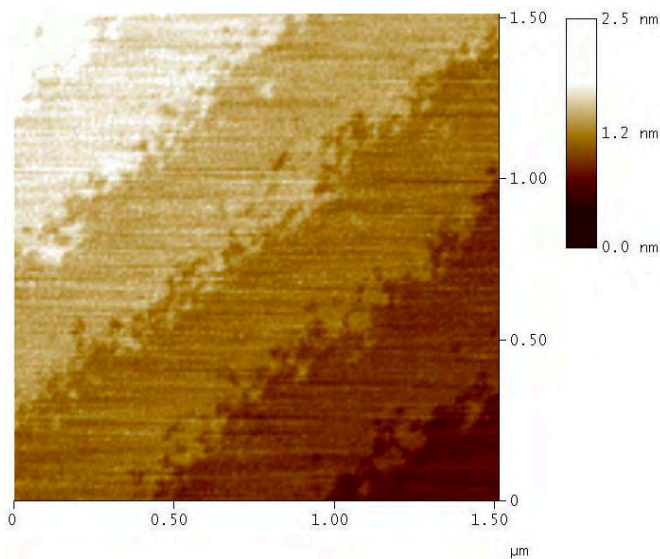


Figure 4 : Surfaces vicinales révélées par polissage mécano-chimique proche du plan R (fabrication et polissage société RSA le rubis, Jarrie 38). Il subsiste une zone de transition non organisée en bord de chaque plan.

On remarque que sur le bord des surfaces vicinales, Il reste une zone de transition où les marches ne sont pas complètement définies. Pour notre application, nous souhaitons réduire encore cette zone de transition, et nous allons voir qu'un recuit bien calibré permet d'obtenir un bord de marche absolument rectiligne.

2.1.5 Obtention des surfaces vicinales : recuit

Yoshimoto a proposé d'utiliser un recuit entre 1000 et 1400°C sous air pour réorganiser une surface de saphir rugueuse [Yoshimoto 95]. Il l'a appliquée aux orientations (0001), (10-12), (2-1-10), (10-14), et a montré qu'on peut réorganiser la surface en terrasses atomiquement planes (remarque : le point de fusion d' Al_2O_3 est 2050°C). A recuit identique (1000°C, 1h), un miscut faible (0.02°) donne lieu à une structure en îlots de hauteur a sur des terrasses atomiquement plates (figure 6) et un miscut fort donne lieu à des marches de hauteur a ou $n.a.$. Pour l'orientation (0001) l'évolution des marches au cours d'un recuit à l'air a été étudié en détail par une équipe du CEA-Saclay qui a suivi de façon systématique la formation des surfaces vicinales en fonction de la température et à miscut constant [PhamVan 98] : de 1000 à 1200°C, il y a formation de marches simples puis doubles. De 1300°C à 1500°C, des marches multiples se forment par coalescence de marches plus petites ou destruction d'autres marches multiples; le transport de matière se fait perpendiculairement aux marches et est activé thermiquement avec une énergie de diffusion de $2eV$. En ce qui concerne l'orientation (1-102) que nous utilisons pour épitaxier le Niobium, aucune étude exhaustive n'a été faite. Nous avons optimisé le recuit d'une part pour former des surfaces vicinales sans îlots et d'autre part pour éviter des marches multiples trop hautes. En effet, celles-ci risquent d'introduire des discontinuités dans le film sous-jacent lorsque son épaisseur est faible (2-6 nm).

Pour des miscuts faibles, une recuit de 1h à 1100°C laisse encore des îlots comme le montrent les images des figures 5 et 6 :

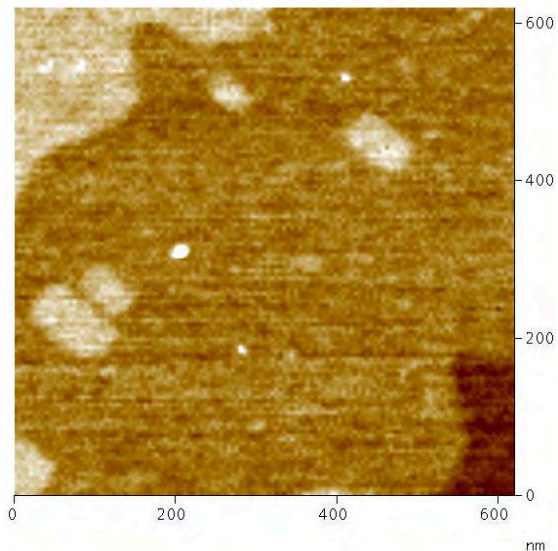


Figure 5 : Image AFM en mode tapping d'une surface de saphir montrant des îlots de géométrie parallélépipédiques qui sont perpendiculaires à la direction des marches, qui n'ont pas été résorbés au cours du recuit. (saphir de miscut 0.03° recuit à 1100°C, 1h)

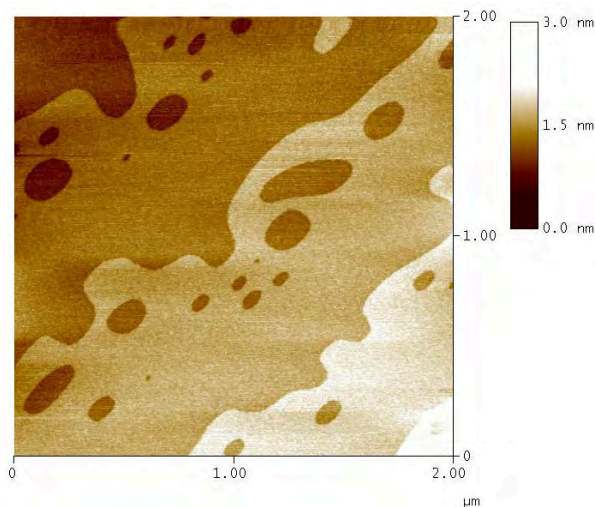


Figure 6 : Image AFM en mode tapping d'une surface de saphir montrant des trous obtenus probablement juste après la coalescence entre îlots et marches (saphir de miscut 0.02° recuit à 1100°C , 1h). On voit que le recuit est encore incomplet.

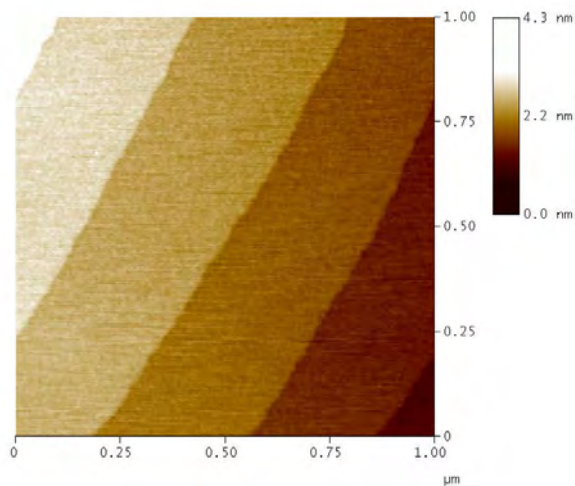


Figure 7 : Image AFM en mode tapping d'une surface de saphir montrant des marches parfaitement rectilignes (saphir R-Plan de miscut 0.064° recuit à 1100°C , 1h).

Une conclusion que nous tirons de l'ensemble des recuits effectués est que pour un miscut initial supérieur à 0.05° , un recuit de 1h à 1100°C s'avère suffisant, comme le montre l'image AFM de la figure 7. Une dernière incertitude subsiste cependant : on ne sait pas quelle est la composition chimique et la cristallinité du saphir recuit proche de la surface, et comment les paramètres de ce recuit peuvent modifier la stoechiométrie. En particulier, un appauvrissement en oxygène est possible.

2.2 Niobium et nitrure de niobium épitaxiés en couches ultra-minces

2.2.1 Les régimes de croissance du niobium

Pour obtenir une couche de niobium épitaxiée, un dépôt à chaud est indispensable. Cette chaleur permet aux atomes de la vapeur de niobium en provenance de la source d'évaporation de diffuser sur des distances suffisantes pour un mouillage parfait de la surface d'alumine pour la première monocouche puis de Nb pour les suivantes. La figure 8 ci-dessous [Oya 86] résume le processus et met en évidence deux zones dans l'espace vitesse-température. Dans la zone des basses vitesses et hautes températures, on obtient une couche monocristalline, au dessus le niobium forme des grains. Pour simplifier, on peut se donner pour limite la droite d'activation thermique dessinée, qui a pour équation :

$$V = A \bullet \exp[- E_s / kT] \quad (2)$$

où V est la vitesse du dépôt, E_s est énergie d'activation et T est la température du substrat. E_s vaut environ 0.25 eV pour Nb/ Al_2O_3 et 0.4 eV pour Nb/MgO. Le dépôt épitaxial s'obtient donc sur saphir à des températures plus basses que sur MgO.

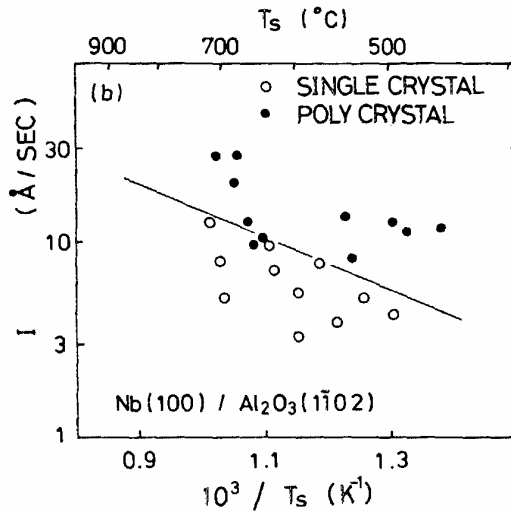


Figure 8 : Diagramme de phases vitesse-température pour le dépôt de niobium sur Al_2O_3 R-plan [Oya 86]. Ce graphe est déduit des conditions de croissance de plusieurs échantillons dont la cristallinité est mesurée en diffraction d'électrons. Un régime de croissance épitaxiale est mis en évidence sous la droite d'activation thermique.

2.2.2 Procédure de dépôt

Nous avons réalisé les dépôts de Niobium dans un bâti RIBER composé d'une enceinte ultra-vide et d'un sas. Une pression de base comprise entre 2.10^{-10} et 5.10^{-10} Torr est obtenue par une pompe ionique dans l'enceinte ultra-vide. Le sas atteint un vide secondaire de 5.10^{-8} Torrs grâce à une pompe turbomoléculaire couplée à une pompe à palette. L'échantillon est monté sur un porte substrat chauffant est introduit dans le sas. La surface du wafer est ensuite soumise à un nettoyage sous ions Argon (accélérés sous 100 Volts, source Ion Tech MPS-3000 FC) pendant 3 minutes, ce qui permet d'éliminer une éventuelle contamination de surface [Park 85]. Après transfert dans l'enceinte

ultra-vide, on étuve le porte substrat chauffant à 600°C pendant 12h. Pendant ce temps, on étuve les creusets du bâti et le bâti lui-même. Pendant que le bâti redescend en température, on étuve la cible de niobium au canon à électrons, sous un ampérage de 40 mA, et la durée d'étuve est augmentée si l'on s'aperçoit sur la jauge ionique qu'un dégazage se produit. Le dépôt de niobium est ensuite effectué à 0.5 Angströms/sec (sous 140 mA), ce qui nous situe bien en dessous de la droite d'activation thermique précédente. Une fois ce dépôt terminé, le chauffage du porte substrat est coupé et on attend qu'il soit redescendu en dessous de 200° C pour évaporer une mince couche de passivation de Silicium sans qu'il y ait d'inter-diffusion Nb/Si. Pour certains procédés de connectique effectués sur la couche, ce silicium est le dernier matériau évaporé sur le niobium; pour d'autres procédés, on évapore encore in situ une couche d'aluminium de 10 à 15 nm qui servira de masque de protection pendant une étape de gravure, expliquée en 2.4. La nomenclature des couches que nous utilisons est la suivante : Nb_xSi_y désigne un dépôt de x Angströms de niobium épitaxié suivi de y Angströms de silicium déposé à température inférieure à 200°C.

2.2.3 Couches ultra-minces de nitrure de niobium

Parallèlement au développement des couches ultra-minces de niobium au CRTBT, nous avons pu tester l'oxydation locale avec succès (voir chap.1 fig. 6) sur un autre supraconducteur, le nitrure de niobium (NbN). Ce matériau est déposé en pulvérisation RF sous atmosphère d'azote par Jean-Claude Villegier au CEA-Grenoble qui a également optimisé le dépôt aux faibles épaisseurs et nous a fourni tout au long de ce travail de thèse différentes couches minces. Pour résumer les propriétés de celles-ci [Villégier 99], rappelons que le plan 110 du NbN s'építaxie à 600°C sur un substrat R-Plan et également à des températures plus basses sur MgO (100). La morphologie de la surface vue par

AFM est similaire à celle du niobium : on retrouve une rugosité aussi faible que celle du substrat de départ c'est-à-dire la planéité des surfaces vicinales.

2.3 Caractérisation électrique des couches ultra-minces

2.3.1 Transition supraconductrice au dessus de 4.2 K

Pour des épaisseurs comprises entre 10 nm et 5 nm il nous a été possible d'obtenir des couches supraconductrices au dessus de 4.2K. En dessous de 5 nm, la température critique T_c décroît très vite avec l'épaisseur et la plupart des couches ne sont pas supraconductrices même à des températures de l'ordre de 0.1K. Les couches supraconductrices présentent la dépendance en température ci-dessous :

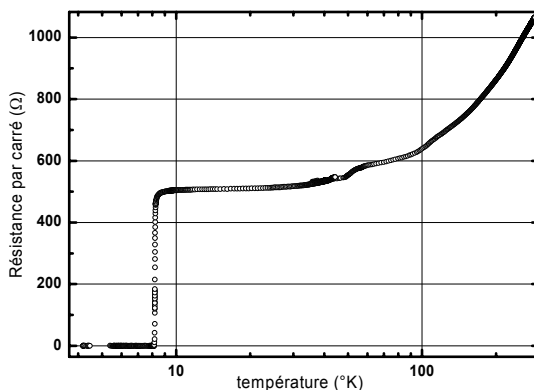


Figure 9 : Dépendance en température et transition supraconductrice d'une couche de niobium d'épaisseur 8.5 nm. La température critique est de 8.5 Kelvins.

A 4K la densité de courant critique que l'on calcule à partir des dimensions de pistes microfabriquées est de 5.10^7 A/cm², valeur proche de celles couramment obtenues pour le niobium massif. A la différence du niobium déposé à température ambiante, les couches de niobium épitaxié sont très stables : un échantillon issu de la couche Nb₅₀Si₁₅, déposée en septembre 2001, était toujours supraconductrice à la même température critique après deux ans passés à l'air.

2.3.2 Longueur de cohérence supraconductrice

La longueur de cohérence supraconductrice ξ fixe l'échelle des variations du paramètre d'ordre au sens de Ginzburg-Landau, équivalent à l'extension spatiale de la fonction d'onde associé à une paire de Cooper. Près de la température critique, la théorie de Ginzburg-Landau relie le champ critique H_{c2} à ξ par la formule :

$$H_{c2}(T) = \frac{\Phi_0}{2\pi \cdot \xi^2} = \frac{\Phi_0}{2\pi \cdot \xi_0^2} \cdot \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad (3)$$

ce qui permet de déduire ξ d'une mesure de $H_{c2}(T)$. Dans ce but, la résistance d'une piste de Nb d'épaisseur 5 nm a été mesurée en 4 points en fonction du champ magnétique et de la température. Lorsqu'on se place à champ nul (figure 10, courbe de droite), la transition se produit en 5mK en prenant pour critère la largeur de température correspondant à une variation de R comprise entre 5% et 90% de la résistance dans l'état normal R_n . La transition s'élargit ensuite quand le champ augmente.

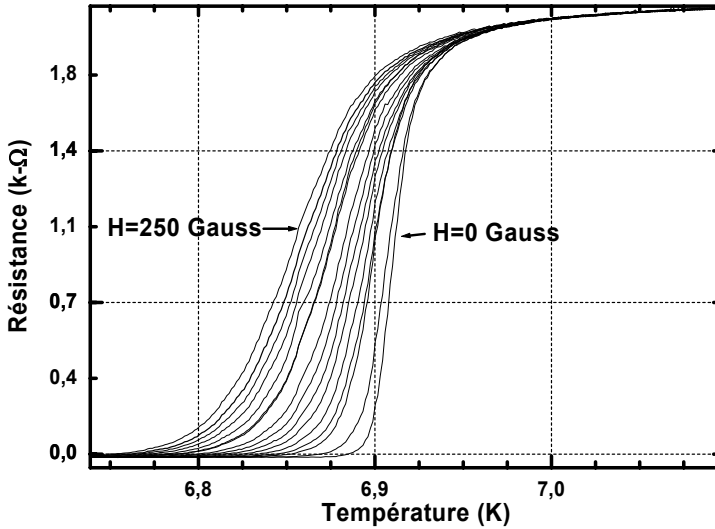


Figure 10 : Transition supraconductrice d'un film d'épaisseur 50 angströms ($Nb_{50}Si_{15}$) en fonction de la température pour différentes valeurs du champ magnétique. De droite à gauche les courbes sont prises à champ magnétique croissant de 0 à 0.025 Tesla.

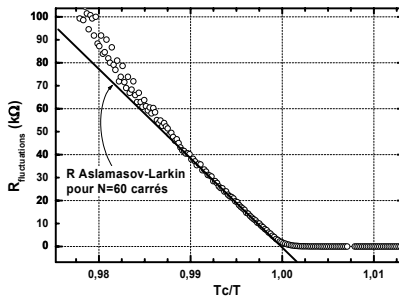


Figure 11 : Résistance de fluctuation définie par $R_n/(R^L - R_n^{-1})$ représentée en fonction de la température. La droite représente le fit à partir du modèle de fluctuation d'Aslamasov-Larkin [Tinkham96].

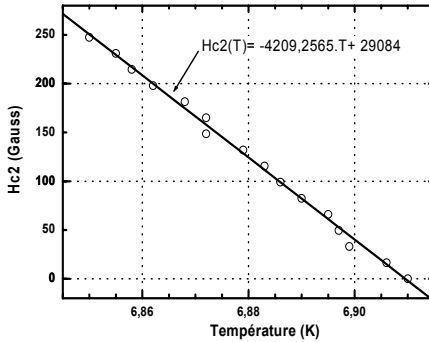


Figure 12 : Dépendance du champ critique H_{c2} en fonction de la température. La pente de la droite permet de déduire ξ_0 .

La valeur précise de T_c a été déterminée à champ nul en représentant la résistance $R_n/(R^{-1}-R_n^{-1})$ seule (figure 11). On voit apparaître un régime linéaire proche de T_c correspondant aux fluctuations thermiques. Cette droite est bien ajustée par le modèle de fluctuations déduites de la formule de Kubo pour le cas 2-D par Aslamasov-Larkin [Tinkham 96]

$$R_{Al} = N_{carrés} \cdot 16 \cdot \frac{\hbar}{e^2} \cdot \left(\frac{T - T_c}{T} \right) \quad (4)$$

Le seul paramètre ajustable correspond effectivement aux nombre de 60 carrés mesurés géométriquement. La déduction de T_c par le fit linéaire de la figure 12 donne $T_c = 6.991$ K. On en déduit la courbe $H_{c2}(T)$ qui suit en parcourant le réseau des courbes à R ($T=6.991$ K, H variable). La pente de la droite de fit est de 4209 Gauss/°K, ce qui donne une longueur de cohérence de 10.6nm.

2.3.3 Estimation du libre parcours moyen

Une estimation du libre parcours moyen élastique peut être obtenue à partir des relations :

$$\frac{\rho_{4K}}{\rho_{300K}} = \frac{\rho_{4K}}{15\mu\Omega \cdot cm} = \frac{R_{4K}}{R_{300K} - R_{4K}} \quad (5)$$

$$\text{et } \rho \cdot l = 3.75 \cdot 10^{-6} \mu\Omega \cdot \text{cm}^2 \text{ [Ashcroft \& Mermin]} \quad (6)$$

On trouve respectivement

$$\rho_{4K} = 10.7 \mu\Omega \cdot \text{cm} \text{ et } l_{4K} = 3.5 \text{ nm} \quad (7)$$

pour le Niobium la limite "sale" donne la relation entre le libre parcours et la longueur de cohérence :

$$\xi = 0.852 \cdot \sqrt{\xi_0 \cdot l} \text{ où } \xi_0 = 38 \text{ nm [Ashcroft \& Mermin]} \quad (8)$$

ce qui donne $\xi = 9.8 \text{ nm}$, valeur proche des 10.6 nm obtenus par les mesures de H_{c2} .

2.3.4 Baisse de la température critique avec l'épaisseur

Pour des couches préparées dans de relativement bonnes conditions (substrat, vide, vitesse de dépôt), la question se pose de savoir quels phénomènes peuvent abaisser la température critique lorsque l'épaisseur de la couche diminue. Au dessus de 1000 angströms les couches de niobium ont des propriétés très voisines du niobium massif et la température critique est peu sensible à la cristallinité du film. Pour les faibles épaisseurs la littérature n'est pas unanime sur les relations entre la température critique, épaisseur du film, sa résistivité et le rapport de résistivité. Nous présentons ci-dessous l'évolution de la température critique de films d'épaisseur comprises entre de 30 et 1000 angströms, pour des couches minces de niobium passivé au silicium et qui n'ont pas subi les étapes agressives des procédés de fabrication de contacts.

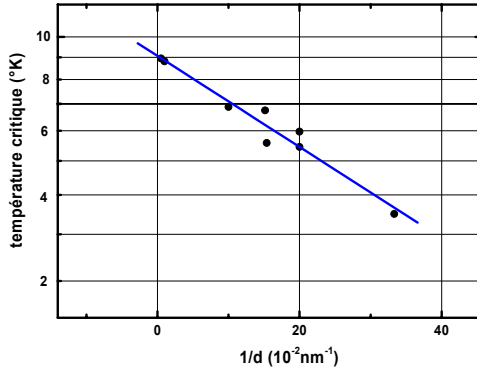


Figure 13 : Température critique en fonction de l'épaisseur des films de Nb. L'ensemble des points correspond à nos échantillons préparés au laboratoire sur le même substrat suivant la procédure détaillée en partie 1, et mesurés après évaporation.

Un processus évoqué [Wolf 86, Yoshii 95] pour expliquer cet affaiblissement de la supraconductivité avec l'épaisseur est l'effet de proximité du à la présence d'une interface avec un métal normal. Un modèle proposé par Mc-Millan, propose la relation suivante pour la dégradation de la température critique [Mc Millan 68] :

$$T_c = T_{c0} \left(\frac{2 \cdot 1.7881 \cdot \omega_c}{T_{c0} \cdot \pi} \right)^{-\alpha \frac{a}{d}} \quad \text{avec} \quad \alpha = \frac{N_{normal}(0)}{N_{sup\ ral}(0)} \quad (9)$$

a est l'épaisseur de métal normal, d est l'épaisseur de métal supraconducteur. ω_c et T_c sont respectivement la fréquence de Debye et la température critique du Niobium massif. Une très faible épaisseur d'un métal normal sur ou sous le métal supraconducteur conduit à une dégradation exponentielle de la T_c avec la température. Dans notre cas, un fit des données du graphe 6 nous donne la valeur

$$a = 0.364 \cdot \alpha \quad (nm) \quad (10)$$

Si l'on fait l'hypothèse que le rapport des densités d'états est proche de 1, on voit que l'épaisseur de métal normal est de l'ordre d'une monocouche. Pour expliquer la présence de ce métal normal, on peut invoquer plusieurs mécanismes : la

première monocouche déposée peut former sur le substrat l'oxyde NbO dont on sait par ailleurs qu'il est métallique jusqu'à 1.25° Kelvins puis supraconducteur en dessous. Si la dernière couche du saphir est appauvrie en oxygène par le recuit (et/ou la gravure Argon), l'aluminium en sur stoechiométrie et peu aussi jouer un rôle dans l'effet de proximité. La dernière monocouche de niobium peut également former un métal soit avec la sur-couche de passivation. Pour éviter la formation de siliciure, on laisse refroidir le porte substrat chauffé à 700°C lors du dépôt de niobium, mais aucun autre type d'analyse n'a été faite pour vérifier l'absence de composé métallique proche de la surface. Une dernière possibilité est l'adsorption et/ou dissolution d'impuretés tel que l'oxygène avant le dépôt de la couche de passivation. Le niobium est très connu pour son effet "getter" qui rend la qualité du dépôt très sensible au vide.

2.3.5 Influence de procédés humides sur la supraconductivité

Bien que l'on dispose d'une couche mince supraconductrice de bonne qualité à la sortie du bâti de dépôt, la fabrication de pistes de connectique micronique peut considérablement dégrader ses propriétés. Dans nos premiers procédés, évoqués en 2.4.2, la couche de niobium passivé au silicium était mise en contact successivement avec un promoteur d'adhérence, la résine photosensible, le développeur de la résine, un plasma oxygène ou une solution basique de retrait de résine. Parmi ces étapes, certaines peuvent dégrader la rugosité de la surface (résine) et d'autres, telles que les nettoyages, sont agressives du point de vue chimique mais indispensables au retrait des contaminants de surface. Pour réunir à la fois une bonne supraconductivité et une surface peu rugueuse, nous avons essayé plusieurs procédés décrit dans les paragraphes suivants et commencé par éliminer certains produits ou étapes trop agressives. La figure 14 montre par exemple l'effet d'un acide et d'une base sur la même couche Nb₆₀Si₂₀ :

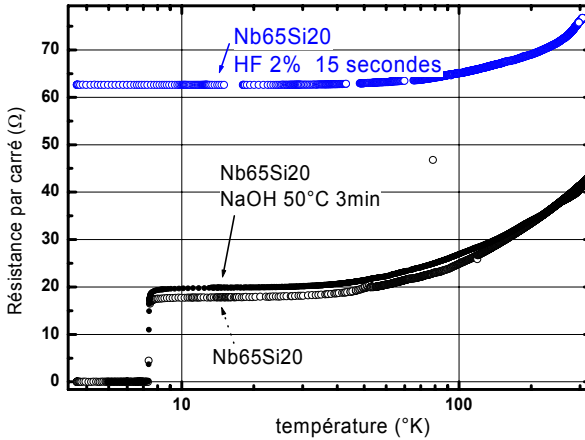


Figure 14 : Influence de deux nettoyages sur la transition supraconductrice. En bleu : La couche d'épaisseur 6.5 nm passivée par 2.0 nm de silicium nettoyée au HF dilué à 2% n'est plus supraconductrice. En noir traits plein : la même couche nettoyée en solution basique (sode 0.5 mol/l) reste supraconductrice. En noir (symbole creux) : même couche sans aucun nettoyage après la dernière étape du procédé de microfabrication; sa résistivité est $2.9 \cdot 10^{-7} \Omega.m$.

La couche $Nb_{60}Si_{20}$ a subi le procédé de microfabrication et est encore protégée elle correspond à la courbe noire la plus basse (ronds creux) sa résistivité est de $2.9 \cdot 10^{-7} \Omega.m$ soit environ 2 fois la résistivité du Nb massif qui est $1.4 \cdot 10^{-7} \Omega.m$. Un échantillon de la même couche mais non protégé est trempé dans la soude (0.5 mol/L, 50°C, 3min) : il reste supraconducteur à la même T_c avec un rapport de résistivité un peu plus faible. Dans la mise au point de procédés permettant de retrouver la planéité atomique de la couche, nous avons envisagé d'utiliser l'acide fluorhydrique pour enlever l'oxyde natif de la couche de silicium de protection. Ce procédé sacrificiel très usité en microélectronique silicium est désastreux dans notre cas : on voit qu'un nettoyage très bref au HF dilué dégrade énormément le rapport de résistivité et

la couche n'est plus supraconductrice, comme le montre la courbe supérieure de la figure 14.

2.3.6 Couches plus minces

Nous avons également effectué des dépôts de couches minces pour lesquelles toutes les épaisseurs ont été réduites pour opérer la lithographie AFM à des tensions plus basses. Dans ces couches qui sont la base de la plupart des dispositifs étudiés au chapitre 4, les épaisseurs de métal sont inférieures à 4nm et la couche de passivation de silicium a aussi abaissée en dessous de 1.5 nm. Pour ces couches ultra-minces, nous n'observons pas de transition supraconductrice à 4.2K après microfabrication, et leur comportement en température nous est beaucoup plus sensible à leur résistance par carré.. Les figures 15 et 16 ci-contre présentent les dépendances en température de deux couches $Nb_{20}Si_{12}$ et $Nb_{40}Si_{12}$ ayant subi le même procédé de microfabrication UV2 qui est détaillé en 2.4. Pour $Nb_{40}Si_{12}$, la résistivité est de $14.7 \cdot \rho_{Massif}$ et on observe un comportement métallique mais pas de transition supraconductrice, Pour $Nb_{20}Si_{12}$, résistivité est de $11 \cdot \rho_{Massif}$, on observe un comportement isolant dès la température ambiante.

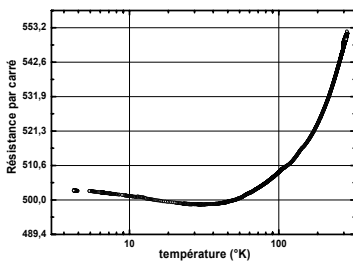


Figure 15 : Dépendance en température d'une couche mince de niobium d'épaisseur 4 nm ($Nb_{40}Si_{12}$) après procédé de microfabrication. $14.7 \cdot \rho_{Massif}$ à l'ambiante.

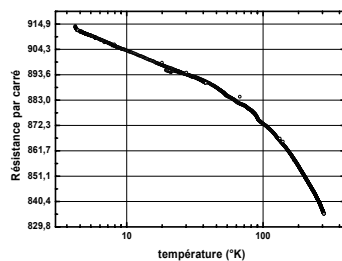


Figure 16 : Dépendance en température d'une couche mince de niobium d'épaisseur 2 nm $Nb_{20}Si_{12}$ après procédé de microfabrication. $11 \cdot \rho_{Massif}$ à l'ambiante.

Cette transition métal-isolant en fonction de l'épaisseur, voire supraconducteur isolant si l'on compare ces dépendances aux couches précédentes d'épaisseur 5-8 nm, se produit pour une résistance par carré comprise entre 500 et 800 Ω : nous nous trouvons donc à des valeurs beaucoup plus faibles que celles des expériences des années 90 qui se sont succédées pour répondre à la question de l'universalité du seuil $h/4e^2=6.45 \text{ k}\Omega$ pour cette transition. [Belitz 94, Haviland 89, Jaeger 86, Liu 86]. Bien qu'étant d'épaisseur très faible, nous n'observons pas d'évolution de leur rugosité ni de leur résistance par carré sur une échelle de temps de 3 à 5 jours. Nos mesures AFM ne permettent pas cependant de savoir si la couche contient des joints de grains.

Pour résumer les parties 2 et 3, rappelons que nous avons pu obtenir des couches supraconductrices dont la température critique est au dessus de 4 K pour des épaisseurs comprises entre 5 et 10 nm, et qui ne se dégradent pas ou très peu lors des procédés de microfabrication. Pour des épaisseurs situées en dessous de 5 nm, la température critique baisse très vite avec l'épaisseur et la plupart des couches ne sont pas supraconductrices même à des températures en dessous de 1° Kelvin. Lorsque l'épaisseur des couches se situe en dessous de 4 nm, les dépendances en température montrent que l'on passe successivement d'un comportement métallique à un comportement isolant de plus en plus marqué lorsque la résistance par carré augmente; le fait que la planéité reste atomique au niveau de la surface nous amène à penser que la remontée logarithmique de la conductance est liée à la localisation faible due à la présence d'impuretés (Oxygène).

2.4 Micro-fabrication des couches destinées à la lithographie AFM

2.4.1 Introduction : la nécessité de préfabriquer la connectique

En lithographie par AFM, la vitesse d'écriture mais aussi toute la fenêtre de paramètres dynamiques et électriques de l'AFM ne permettent pas d'écrire raisonnablement en négatif sur des champs supérieurs à $5\mu\text{m}\cdot 5\mu\text{m}$. En conséquence, réaliser un nano-circuit mesurable nécessite la fabrication d'une connectique par une lithographie plus conventionnelle, optique ou électronique. L'idée de départ consiste à graver des contacts dans la couche qui sert elle-même à l'oxydation AFM (figure 17) : on dispose alors de pistes de tailles allant de 2 à $5\mu\text{m}$ où l'AFM opère, ces pistes étant reliées à des plots de soudure de taille $100\mu\text{m}\cdot 150\mu\text{m}$.

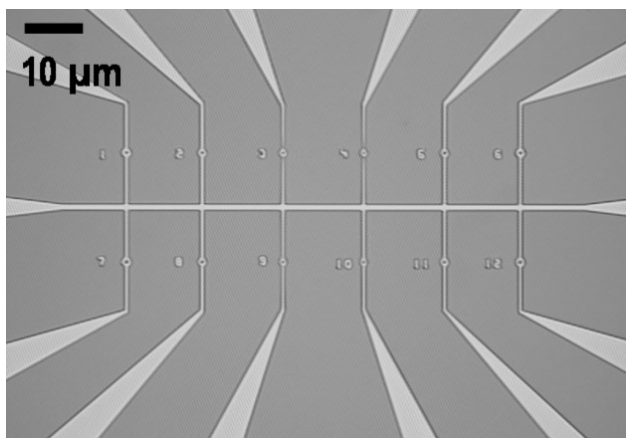


Figure 17 : Image optique du motif de connectique gravé dans la couche ultra-mince de niobium. on distingue sur les côtés les plots de dimensions $150\cdot 100\mu\text{m}^2$ destinés à la microsoudure. La partie centrale comporte des pistes de largeur $1.5\mu\text{m}$ reliées à une masse électrique commune.

La fabrication de cette connectique s'est avéré être un point expérimental délicat de cette thèse : il s'agit de mettre au point un procédé de microfabrication ne détériorant ni la qualité de surface du matériau ni ses propriétés de transport électronique. Ce procédé doit aussi être adapté à un alignement facile pour l'étape de lithographie AFM. Nous sommes d'abord partis d'un procédé résine standard qui s'est avéré insuffisant en terme de qualité de surface, puisque la rugosité observée à l'AFM n'était pas reproductible. Après avoir identifié la nature de la contamination de la surface, nous avons développé des procédés de complexité croissante qui nous ont permis de fabriquer les contacts en tenant compte de tous les aspects requis par le procédé de lithographie AFM.

2.4.2 Procédé par gravure directe d'un masque UV

Utilisé en début de thèse, ce procédé standard consiste à étaler la résine photosensible (PMMA ou UV3) directement sur la surface de la couche de niobium ultra-mince; nous le détaillons ci-dessous (figure 18).

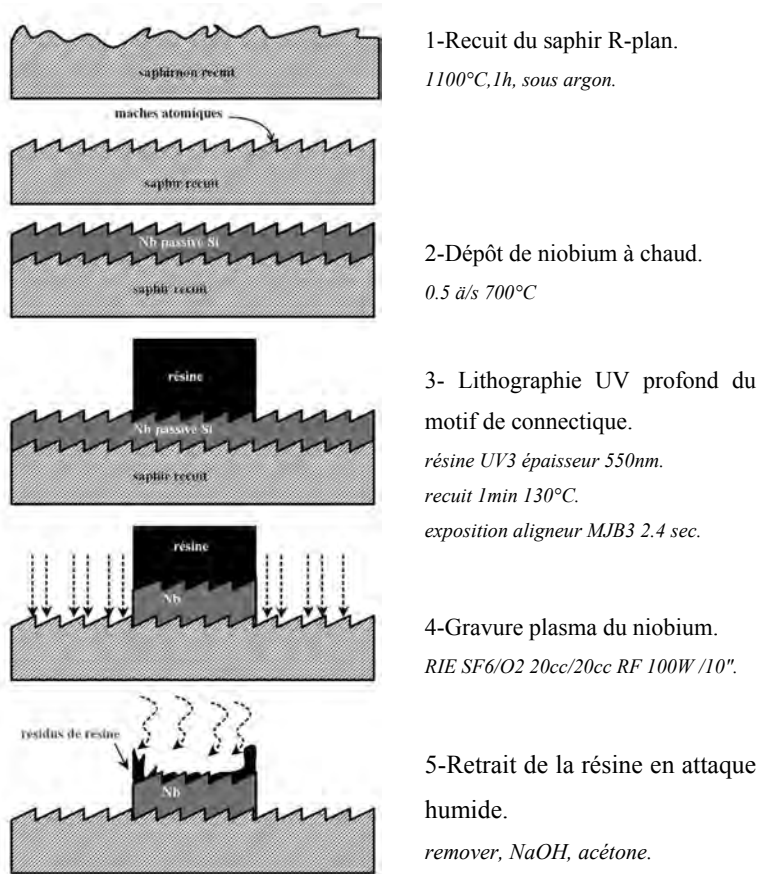


Figure 18 : Microfabrication des contacts par le procédé de lithographie optique UV1. Ce procédé simple ne convient pas à une technique de champ proche car la surface est toujours contaminée par des restes de résine de dimensions nano- ou sub-nanométrique.

La principale difficulté consiste à retrouver la surface exempte de toute contamination. A l'étape 5, le nettoyage de la résine est particulièrement délicat : celle-ci a subi le plasma de l'étape 4 et adhère fortement à la surface. L'image ci-dessous montre des restes de résine après nettoyage dans une solution basique (remove microposit l'à 30°C).

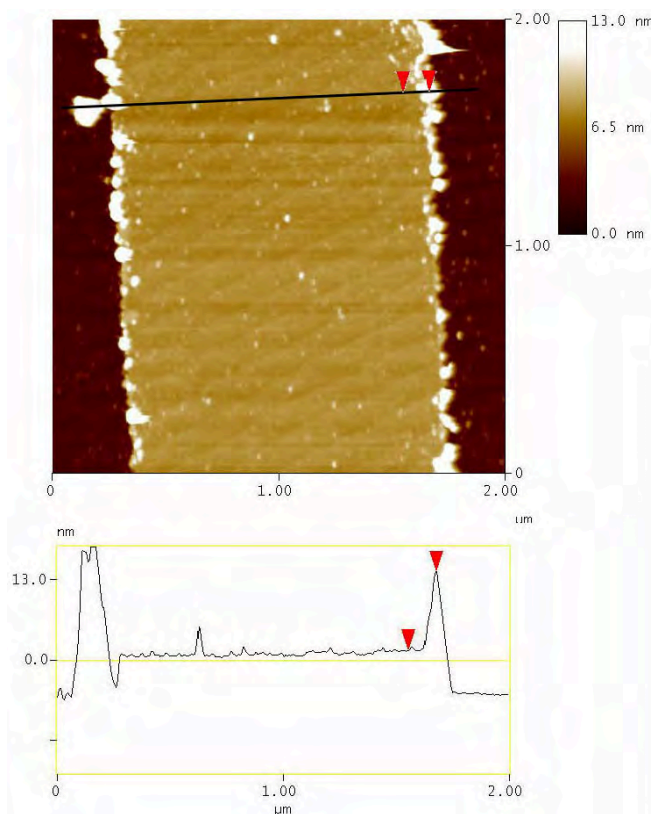


Figure 19 : Image AFM et section topographique montrant une piste de niobium en fin de procédé UVI : on distingue bien sur la piste les surfaces vicinales, mais sur les bords du motif des restes de résine de hauteur 10nm adhèrent fortement. Lors du passage de la pointe AFM, ceux-ci se répandent sur la surface et rendent l'oxydation locale non reproductible.

On voit que ce nettoyage chimique a enlevé la résine correctement au centre de la piste, mais pas sur les bords : des restes d'environ deux fois la hauteur de piste subsistent. La lithographie AFM par oxydation locale ne fonctionne pas sur une telle piste, pour plusieurs raisons :

- La résine restante sur les bords est dispersée pendant l'imagerie, ce qui pollue à la fois la surface et la pointe.
- Si l'on parvient à oxyder la surface, il y a confusion entre traits de lithographie et reste de résine lors de l'imagerie de contrôle.
- L'oxydation qui résulte d'une électrochimie sous la pointe est perturbée par la résine qui constitue une interface isolante entre la pointe et la surface.

Les restes nanométriques de résine et/ou de cendres de RIE constituent la principale difficulté rencontrée dans la fabrication de la connectique. Nous avons d'abord essayé les nettoyages suivants en fin de procédé :

- Gravure ionique réactive (RIE Plasma O₂) : enlève mal la résine sur les bords, et dégrade la supraconductivité du Nb qui est très sensible à l'oxygène.
- Acétone et ultrasons : peu d'effet. Remarquons que sur une résine n'ayant pas vu de plasma, l'acétone est efficace.
- Trichloréthylène et ultrasons : peu d'effet
- Acétone et/ou Trichloréthylène portés à l'ébullition : peu d'effet.
- Acide fluorhydrique dilué à 2% : le silicium oxydé de passivation de la couche de Nb est attaqué et soulève la résine en partant. Cependant, le HF dégrade la supraconductivité de la couche de Nb.
- Soude 0.5 à 1mol/litre, 40 à 50°C, avec ultrasons : c'est le nettoyage qui a donné les meilleurs résultats, bien qu'il ne s'avère pas toujours reproductible.

Le contrôle de la qualité de topographie de surface après chaque nettoyage ne peut se faire que par AFM. La topographie, si elle permet de voir le relief, ne donne pas la nature chimique des rugosités observées, et on peut être amené à douter sur leur origine : résine, oxydation de la couche inférieure. Une possibilité est d'utiliser le mode d'imagerie en friction de l'AFM. Ce mode donne la mesure locale des forces de cisaillement s'exerçant sur le levier, qui sont non négligeables lorsque la pointe indente une épaisseur sub-nanométrique de couche organique telle que la résine. Pour obtenir une bonne qualité de nettoyage après le procédé UV1 sans abîmer la couche, plusieurs images et nettoyages sont faits, mais cette procédure requiert un temps considérable d'imagerie et de mesures électriques pour caractériser la conductivité des pistes microniques. Le problème des restes de résine a été ensuite abordé par un procédé consistant à intercaler un masque inorganique, comme expliqué dans le paragraphe suivant.

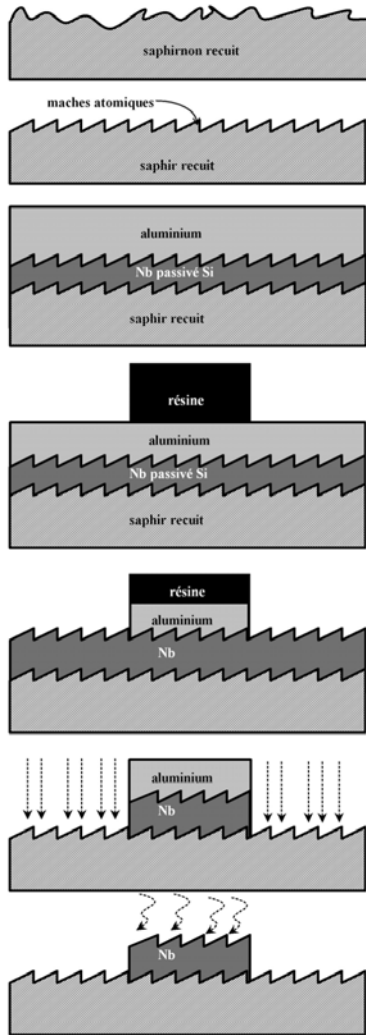
2.4.3 Procédé dérivé, basé sur un intermasque inorganique

Pour retirer une contamination particulière sur une surface, on peut reprendre le principe d'une couche sacrificielle, utilisé en microélectronique silicium : la résine est étalée sur une couche d'oxyde anodique ou thermique. Cette couche, attaquée dans une solution d'acide fluorhydrique dilué, décolle la contamination superficielle en partant. Dans notre cas l'attaque HF n'est pas applicable car elle dégrade le niobium, mais nous avons montré que les couches épitaxiées et passivées au silicium tolèrent bien les solutions basiques (2.4). Nous avons donc retenu le couple Aluminium/NaOH comme couche sacrificielle et solution d'attaque humide.

Dans ce procédé appelé UV2, la préparation du substrat et le dépôt de niobium passivé au silicium sont effectués comme expliqué en partie 2.2. Au lieu de sortir la couche du bâti, on évapore sur celle-ci entre 10 et 15 nm d'aluminium. On reprend ensuite les premières étapes du procédé UV1 comme montré en figure

20, mais la résine est étalée ici sur la couche d'aluminium. Après développement du motif insolé aux UV, nous laissons le développeur, solution basique, attaquer la couche d'aluminium. Cette attaque reproduit le motif de résine voulu. Avant la gravure, la majorité de la résine, qui ici n'a pas été recuite par le plasma, est enlevée dans l'acétone de façon plus aisée que dans l'étape finale du procédé UV1. Le masque d'aluminium sert de façon efficace de masque de gravure, puis est retiré dans une solution de soude en fin de procédé.

Comme le montre la figure 21, l'attaque de la couche sacrificielle d'aluminium donne de bons résultats puisqu'après attaque dans la soude, on ne trouve pas de résidus sur les bords, ni de particules déplacées par la pointe. Dans le cas de couches d'épaisseur 5nm au moins, l'attaque de l'aluminium dans la soude ne détruit pas les propriétés supraconductrices du niobium (paragraphe 2.4.5).



1-Recuit du saphir R-plan.

1100°C, 1h.

2-Dépôt de niobium à chaud; dépôt de silicium de protection à froid puis dépôt d'aluminium à froid.

Nb : 0.5 a/s 700°C.

Al : 2 a/s 100°C.

3- Lithographie UV profond suivant le motif 1 : croix d'alignement et zone de protection pendant gravure.

résine UV3 épaisseur 550nm

recuit 1min 130°C

exposition aligneur MJB3 2.4 sec

4-Attaque humide de formation du masque de gravure Al.

LDD 26W pur 30"

5-Retrait de la résine dans l'acétone puis gravure Nb.

acétone

RIE SF6 20cc/ RF 20W/ 15".

6-Attaque humide du masque Al.

NaOH 40°C/ 30".

Figure 20 : Microfabrication des contacts par le procédé de lithographie optique UV2. Ce procédé consiste à fabriquer un intermasque d'aluminium qui sert à la fois de masque de gravure et de couche sacrificielle. Son retrait dans la soude à l'étape finale dégrade peu la couche de niobium et re-donne une surface exempte de pollution organique.

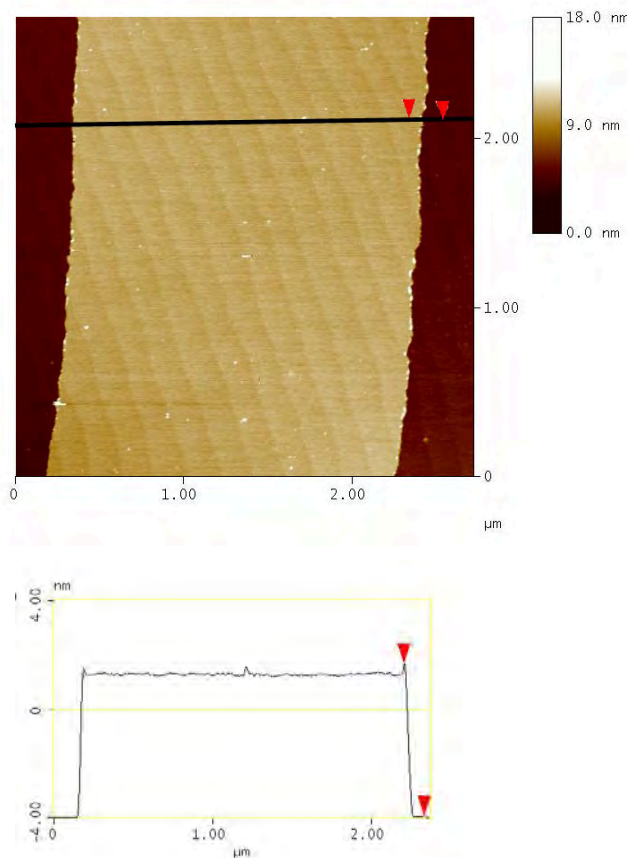


Figure 21 : Image AFM en mode tapping de l'état de surface à la fin du procédé UV 2.La qualité de la surface est améliorée par l'utilisation de la couche sacrificielle d'aluminium.

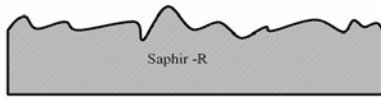
2.4.4 Procédés basés sur la gravure du saphir

Pour descendre à des épaisseurs de couches ultra-minces où l'ensemble métal + couche de passivation est inférieur à 3nm, nous avons exploré une voie qui permet d'éviter la moindre dégradation du métal par une quelconque étape de

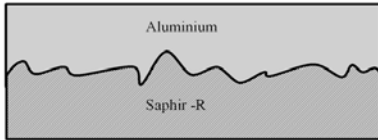
procédé salle blanche. Cette autre possibilité consiste à fabriquer les contacts microniques par lithographie optique et gravure *après* la lithographie AFM. Cela permet de disposer pour le processus électrochimique sous AFM d'une surface n'ayant subi aucun dépôt (résine, aluminium) donc aucun nettoyage. Partant de cette idée, des difficultés spécifiques à l'AFM et à l'alignement apparaissent. En effet, Il faut pouvoir réaliser plusieurs deux natures d'alignements :

- Alignement du champ de lithographie AFM par rapport aux motifs de connectique. Celui-ci s'effectue de façon topographique, donc nécessite des motifs gravés dans le substrat.
- Alignement optique du motif de connectique pour réaliser la gravure après lithographie AFM

Dans un premier procédé appelé saph 1, nous avons tout d'abord effectué le dépôt de niobium sur des terrasses gravées dans le saphir. Ces terrasses servaient à la fois de marque d'alignement topographique pour l'étape AFM mais aussi optiques pour l'étape UV, ce qui nécessitait des hauteurs de l'ordre de 80 à 100nm pour fournir un contraste optique suffisant lors de l'alignement final. DU fait de leur hauteur, les terrasses étaient source de dégradation de la pointe AFM et empêchent d'avoir une bonne dynamique de contraste topographique lorsqu'on image en bord de champ de lithographie AFM. Nous avons alors modifié le procédé pour aboutir à la version saph2 exposée ci-dessous. (figure 22). Ce procédé introduit un niveau supplémentaire de lithographie optique pour pouvoir disposer à la fois de marques d'alignement à contraste fort et de terrasses de hauteur 4 nm pour l'opération de l'étape AFM.

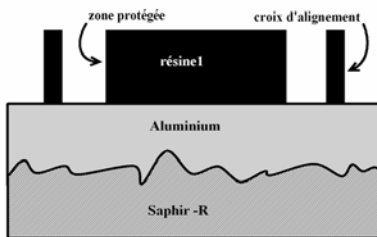


1- Point de départ : wafer 2 pouces de saphir. La surface n'est pas nécessairement cristalline.



2-Dépôt d'aluminium d'épaisseur 1000 Anströms pour former un masque de gravure épais.

Al UHV 100nm.

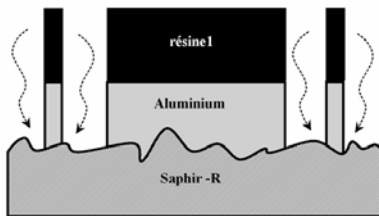


3-Lithographie DUV motif 1 : croix profondes d'alignement optique et zone de protection pendant gravure.

résine UV3 épaisseur 550nm.

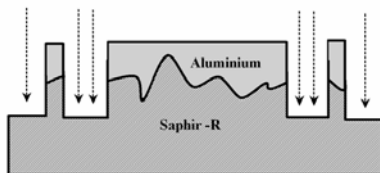
recuit 1min 130°C.

exposition aligneur MJB3 2.4 sec.



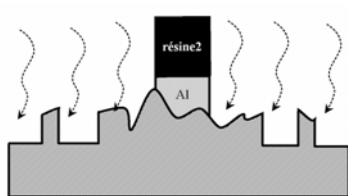
4-Après développement de la résine, attaque humide de l'aluminium.

LDD 26W pur 2min.



5-Nettoyage de la résine à l'acétone puis gravure profonde des marques d'alignement optique en saphir.

RIE SF6/O2 20cc/20cc 100W 5'30''.

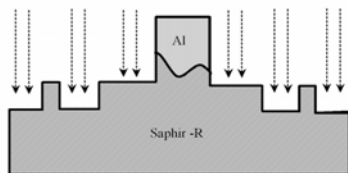


6- Alignement par le contraste optique des croix de saphir, exposition du motif 2 constitué de terrasses microniques pour lithographie AFM et de contacts.

résine UV3 épaisseur 550nm

recuit 1min 130°C

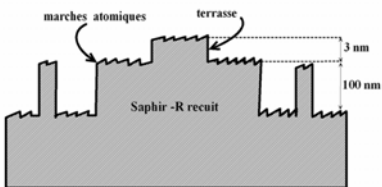
exposition aligneur MJB3 2.2 sec (sous-exposition volontaire)



7-Attaque humide Al gravure fine des terrasses de saphir. (profondeur de gravure 3nm)

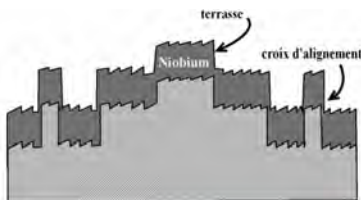
LDD 26W pur 30"

RIE SF6/O2 20cc/20cc RF 100W /10"



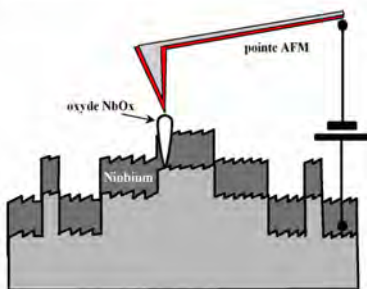
9-Attaque des restes d'Aluminium non gravé dans NaOH puis recuit du saphir à haute température.

recuit 1100°C 1h sous Ar

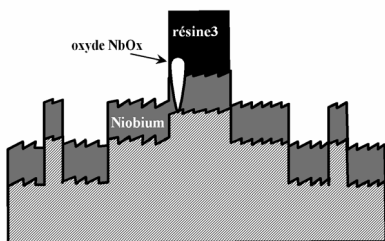


10-Dépôt épitaxial de Nb.

700°C, V=0.5 Å/s

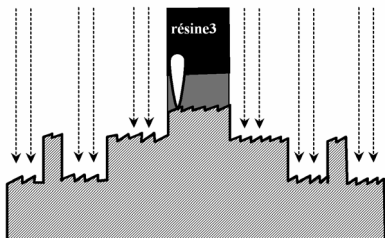


11-Alignement grossier de l'AFM sur les croix profondes, puis alignement du champ de lithographie sur les terrasses fines de 3nm, litho AFM par oxydation locale.



12- Alignement par le contraste optique des croix profondes de saphir, exposition du motif 2 : pistes pour litho AFM et contacts.

résine UV3 épaisseur 550nm; recuit 1min 130°C, exposition aligneur MJB3 2.4 sec (sur exposition



13- Attaque plasma Niobium. La structure d'oxydation locale est maintenant connectée.

RIE SF6 20cc/ RF 20W/ 15"

2.4.5 Caractérisation AFM du procédé précédent

A la fin de l'étape 8, nous disposons du substrat de saphir comportant les deux niveaux de marques d'alignement. En s'approchant de façon optique puis en s'alignant par la topographie, on image en mode tapping le relief artificiel de la gravure fine. Sur l'image de gauche on visualise la terrasse de hauteur 3nm gravée dans le saphir (figure 23 et zoom figure 24). La forme du motif est celui du masque de lithographie UV profond et la bande de relief imagée en figure 23 est la largeur de la piste de masse commune. Le recuit a permis de reconstruire les surfaces vicinales, et l'on voit sur l'image de droite que celles-ci franchissent ce relief artificiel de façon continue. L'intérêt de cette terrasse de hauteur faible

est que l'on peut imager et reconnaître le relief très vite (vitesse de la pointe de l'ordre de 5 à 10 $\mu\text{m/s}$) sans abîmer la pointe. La lithographie bénéficie également de ce gain de vitesse.

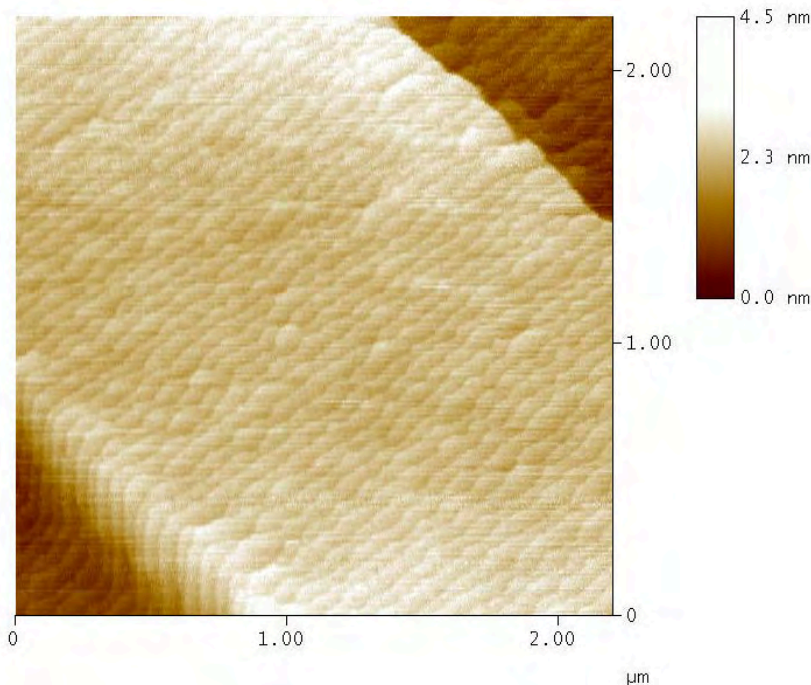


Figure 23: Image AFM des terrasses artificielles de saphir après l'étape 9 du procédé saph2. Le substrat est gravé sur une épaisseur de 3nm suivant le motif de connexion dont on voit ici la piste de masse commune (voir figure 17 page 26), cette topographie, qui sera répliquée par le dépôt de Nb, permettra d'aligner le champ de lithographie AFM et sa faible hauteur ne dégradera pas la pointe.

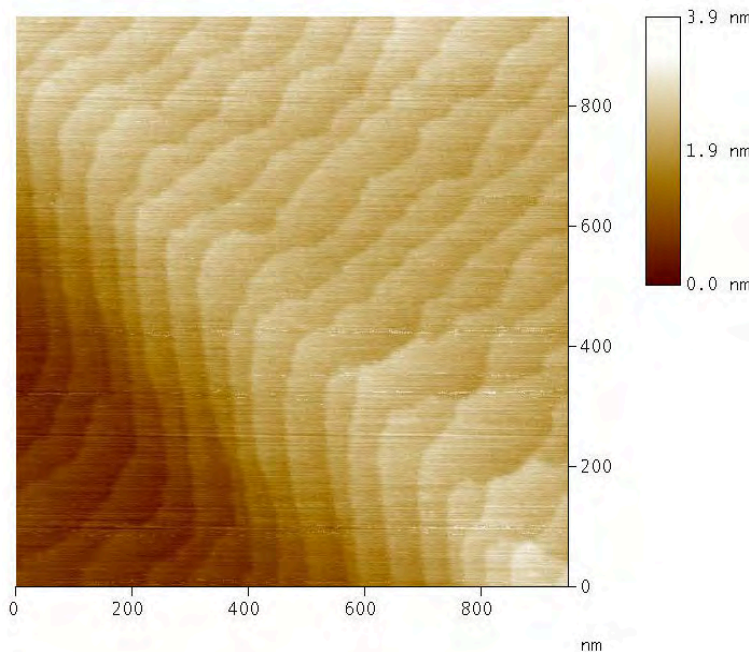


Figure 24 : *Détail du bord de la terrasse. La qualité du procédé de gravure associé au recuit haute température du saphir permet de reconstruire les surfaces vicinales le long du relief de 3 nm.*

La figure 25 montre la structure lithographiée par oxydation locale à l'étape 11; il s'agit d'un transistor à un électron composé de deux jonctions tunnel en série et deux grilles électrostatiques. En figure 26 on visualise sous microscope optique l'avant dernière étape du procédé : en fort contraste, la croix de résine, et dessous en faible contraste l'oxyde AFM. Pour compenser l'erreur d'alignement de la dernière étape de lithographie UV profond, l'oxyde AFM a été volontairement formé au delà des terrasses. Le procédé est alors terminé par la gravure du niobium non protégé par la résine, ce qui réalise la connexion électrique du nanocircuit lithographié par AFM.

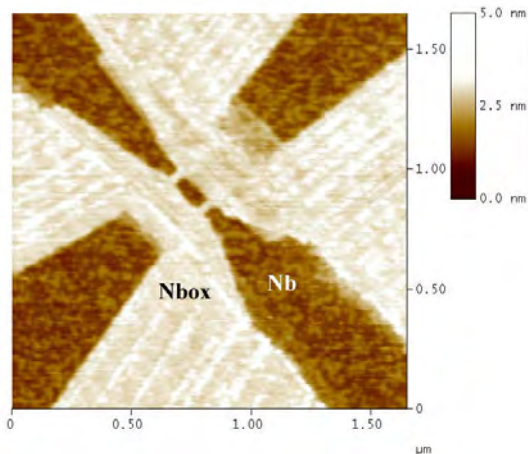


Figure 25 : Image AFM du motif lithographié par oxydation locale AFM après l'étape 11 du procédé saph2. Le dispositif est un transistor à un électron composé de deux jonctions tunnel (2 traits de largeur 20nm parallèles situés au centre de l'image) et de deux grilles électrostatiques. Les quatre zones correspondant au niobium non oxydé seront reliées chacune à une électrode indépendante après la gravure finale.

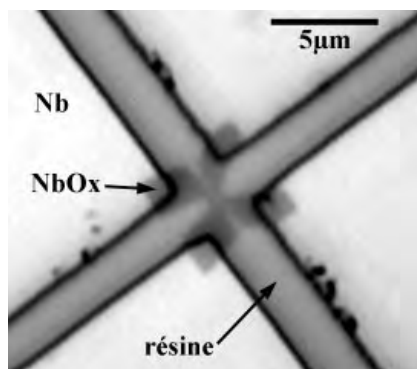


Figure 26 : Image sous microscope optique à l'étape 12 du procédé saph2. La lithographie AFM effectuée, on vient d'aligner le motif de connexion grâce aux marques profondes fabriquées à l'étape 5. Après développement, nous voyons que le profil de résine est bien aligné sur la zone de lithographie AFM dont on devine les parties les plus larges

Conclusion du chapitre 2

Ce chapitre a présenté la partie la plus technique de ce travail de thèse, qui est partie du constat qu'appliquer la lithographie AFM sur des couches métalliques de bonne qualité soulevaient des problèmes spécifiques d'état de surface et de connectique. Nous avons envisagé le matériau, sa préfabrication et la lithographie de manière globale. Après une étude sur l'optimisation des dépôts de niobium, nous avons montré ici plusieurs solutions dont la mise au point a nécessité le suivi de chaque étape de microfabrication en imagerie AFM. Parmi les solutions, nous proposons un procédé utilisant le principe d'une couche sacrificielle, et un procédé nouveau basé sur une double gravure du substrat. Ce dernier tient compte des spécificités de l'AFM : il permet de ne plus être limité par l'usure de la pointe, de s'aligner rapidement et de conserver une surface atomiquement plate. On peut noter que les procédés à base de substrats gravés que l'on peut dériver de ce travail fournissent des solutions utiles à d'autres technique de lithographies en champ proche. Après cet investissement technologique qui nous a permis de maîtriser ces aspects, nous avons pu aborder les problématiques de transport électronique sur des bases fiables.

A.2 Annexe du chapitre 2 :

A.2.1 Contamination par des restes de résine

Image en mode contact des signaux topographie/friction sur une surface issue du procédé UV1 :

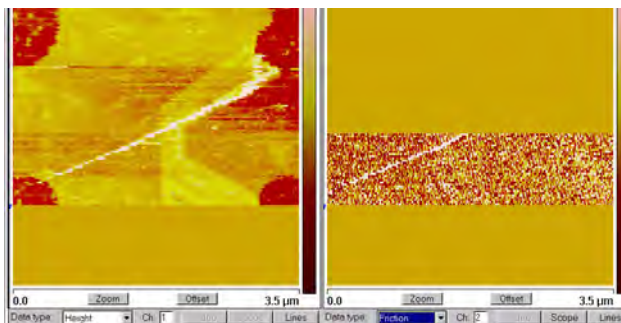


Figure 27 : À gauche, la topographie ne permet pas de différencier un trait d'oxyde d'un reste de résine. A droite, le signal de friction met en évidence l'interaction d'une particule nanométrique de restes de résines avec la pointe, pendant le balayage.

A.2.2 Surface après retrait du masque Al

Image topographie/friction sur une surface issue du procédé UV2

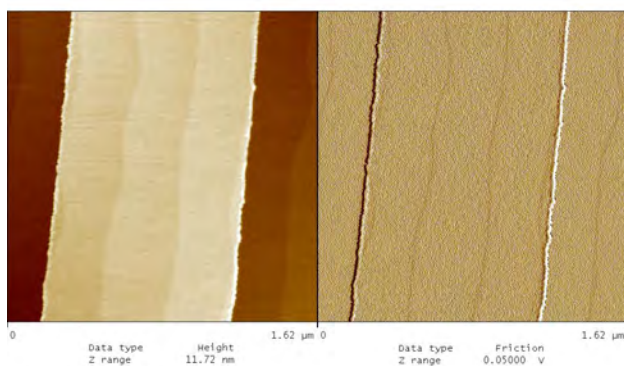


Figure 28 : À droite, le signal de friction ne met en évidence que le franchissement des bords de piste et des surfaces vicinales.

Références du chapitre 2

- [Ashcroft & Mermin] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, Solid State Physics, Saunders College Publishing.
- [Barret 90] R.C. Barret & C.F.Quate, JVST A **8**, 400 (1990)
- [Belitz 94] D. Belitz, T.R. Kirkpatrick, Rev. Mod. Phys. **66**, 261 (1994).
- [Gotoh 02] Y. Gotoh, K. Matsumoto, T. Maeda, Jap. Jnal. of Appl. Phys. **41**, 2578 (2002)
- [Greiner 80] J.H.Greiner, C.J.Kircher, S.P. Klepner, S.K. Lakiri, A.J. Warnecke, S. Basavaiah, E.T. Yen, J.M. Baker, P.R. Brosius, H.C. Huang, M.Murakami, I. Ames, IBM J. Res. Dev. **24**, 195 (1980)
- [Haviland 89] D.B. Haviland, Y. Liu, A.M. Goldman, Phys. Rev. Lett. **62**, 2180 (1989).
- [Igarashi 84] Y. Igarashi, M. Kanayama., Jnal. Of Appl. Phys. **57**, 850 (1984)
- [Jaeger 86] H.M. Jaeger, D.B. Haviland, A.M. Goldman, B.G. Orr, Phys. Rev.B **34**, 4920 (1986).
- [Kodama 83] J.I. Kodama, M. Ithoh, H. Hirai, Jnal. Of Appl. Phys. **54**, 4050 (1983)
- [Kyocera 98] Kyocera International
http : //www.kyocera.com/KICC/industrial/products/crystal.htm
- [Liu 86] Y. Liu, D.B. Haviland, B. Nease, A.M. Goldman, Phys. Rev.B **47**, 5931 (1986).
- [Matsumoto 97] K. Matsumoto, Y. Gotoh, J.I. Shirakashi, T. Maeda, J. Harris, IEEE-IEDM **97**-155 7.1.1
- [Mc Millan 68] W.L. Mc Millan, Phys. Rev. **175**, 587 (1968).
- [Oya 86] G.I. Oya, M.Koishi, Y.Sawada, Jnal. Of Appl. Phys. **60** (4) (1986)
- [Park 85] S.I. Park, T.H. Geballe, Physica B **135**, 108 (1985).
- [PhamVan 98] L.Pham Van, O.Kurnikov, J.Cousty, Surface Science **411**, 263; (1998)
- [Quateman 86] J.H. Quateman, Phys. Rev. B vol **34**, n°3 1978 (1986).
- [RSA 03] RSA le rubis, Jarrie, 38, France http : //www.rubisrsa.com/
- [Strongin 70] M.Strongin, R.S. Thompson, O.F.Kammerer, J.E. Crow, Phys. Rev. B **1**, n°3, 1078 (1970).
- [Thinkam 96] M. Tinkham, introduction to superconductivity, Mc Graw-Hill Companies, New York.
- [Villégier 99] J.C. Villégier, B. Delaet, V. Larrey, P. Febvre, J.W. Tao, G. Angénieux, H. Rogalla, Physica C **326** (1999).
- [Wolf 86] S.A. Wolf, S.B. Qadri, J.H. Claassen, T.L. Francavilla, B.J. Dalrymple, J. Vac. Sci. Technol. **A4**, 524 (1986).
- [Yoshii 95] K.Yoshii, H.Yamamoto, K.Saiki, A.Koma, Phys. Rev. B **52**, 18 (1995).
- [Yoshimoto 95] M.Yoshimoto, T.Maeda, T. Ohnishi, and H.Koinuma, Appl. Phys. Lett. **67**, 2615 (1995)

Chapitre 3 : Apport de la technique aux nano-circuits supraconducteurs.

3.1 l'effet Josephson : présentation	131
3.1.1 Effet tunnel et effet Josephson	131
3.1.2 Interférences entre 2 jonctions : le SQUID DC	134
3.1.3 Influence de l'inductance de boucle sur le SQUID DC	136
3.1.4 Les liens faibles : introduction	139
3.1.5 Effet Josephson dans un lien faible court.....	140
3.1.6 Relation courant-phase : propriétés générales	141
3.2 Liens faibles et relations courant-phase	143
3.2.1 Le modèle LY [Likharev et Yakobson 1975]	143
3.2.2 L'inductance cinétique	145
3.2.3 Simulation numérique.....	147
3.2.4 Mesure directe de la relation courant-phase	149
3.2.5 Phase-slip au voisinage de I_c	151
3.3 SQUIDs AFM : géométrie	153
3.3.1 Nano-SQUIDs : fabrication par AFM.....	153
3.3.2 Observation directe de la profondeur des jonctions	155
3.4 Mesures à basses températures	158
3.4.1 Dépendance courant-flux.....	158
3.4.2 Influence de la géométrie des nano-ponts	161
3.4.3 Relation courant-phase et inductance cinétique.....	162
3.4.4 SQUIDs en nitrure de niobium	166
3.4.6 Courbes $I(V)$ et produit $R_n I_c$	168
3.4.7 Réduction de l'inductance cinétique d'un micro-SQUID	169
3.5 Chemins de phase dans un SQUID à ponts longs	174
3.5.1 Dissymétrie des modulations en flux	174
3.5.2 Chemins de phase	176
3.5.3 Comparaison avec les modulations mesurées.....	180
3.5.4 Remarques et conclusions.....	182
3.6 Application au nanomagnétisme	183
3.6.1 Le micro-SQUID.....	183
3.6.2 Méthodes de mesure : mode direct, rétroaction, mode froid	187
3.6.3 Bruit en flux des SQUIDs étudiés	187
3.6.4 Première application du SQUID AFM.....	191
Conclusion du chapitre 3	195
Annexe du chapitre 3	196
3.A.1 Cryogénie.....	196
3.A.2 Electronique de SQUIDs.....	197
3.A.3 Modèle de Stoner-Wohlfarth de retournement de l'aimantation d'une particule monodomaine.....	198
Références du chapitre 3	200

Notations : Pour une jonction envisagée de façon indépendante, nous appelons courant critique I_c le maximum du courant supraconducteur qu'elle peut atteindre en fonction de la phase à ses bornes. Pour un SQUID DC, nous entendons par courant critique son courant supraconducteur maximum lorsqu'on le polarise par une rampe de courant et à flux fixé dans sa boucle. A flux non nul les jonctions n'atteignent donc pas forcément leur courant critique I_c lorsque le SQUID atteint son courant critique. Le courant mesuré expérimentalement (voir annexe 3.A.2 qui est appelé courant critique par abus de langage, est le courant de switching présente une distribution de largeur finie. Les notations μ -ponts et μ -SQUIDs font référence aux micro-SQUIDs fabriqués en lithographie électronique au LPN-Marcoussis par Dominique Mailly, et les SQUID AFM sont les SQUIDs que nous avons lithographié par microscope à force atomique. Pour ces deux "espèces" de SQUIDs, l désigne la longueur des ponts, W leur largeur; L désigne l'inductance géométrique de la boucle et $\xi(0)$ est la longueur de cohérence supraconductrice à $T=0$ de la couche mince; l_p le libre parcours moyen.

Introduction

Notre approche de la lithographie AFM sur les supraconducteurs arrive dans un contexte peu de travaux préliminaires peuvent déterminer les capacités des techniques de champ proche à fabriquer des nanostructures supraconductrices [Irmer 98, Song 00]. L'enjeu que nous nous sommes fixé concerne les SQUIDs (Superconducting Quantum Interference Devices). Ces dispositifs inégalés pour la mesure des petits flux (résolution $10^{-6} \Phi_0 / \sqrt{Hz}$) sont utilisés spécifiquement pour les mesures de retournement d'aimantation en magnétisme; peut-on, par lithographie AFM, proposer une méthode de

fabrication de SQUIDS permettant de mesurer le retournement d'aimantation de moins de $100 \mu_B$? En s'appuyant sur notre travail présenté au chapitre 2, nous montrons ici qu'il est possible de fabriquer par oxydation locale AFM avec une très bonne reproductibilité des SQUIDS DC où les jonctions sont des joints faibles qui résultent d'un affaiblissement local bi- ou tridimensionnel de la section du supraconducteur. Du point de vue plus fondamental, la question se pose de pouvoir caractériser le transport supraconducteur dans ces nanostructures métal-isolant-métal. En particulier, la spécificité qu'a l'oxydation locale par AFM de pouvoir injecter de l'oxyde de la surface de la couche vers l'intérieur de la couche supraconductrice permet de réaliser des jonctions par la tranche. Lorsque l'oxydation est partielle, celles-ci réalisent le "pont à épaisseur variable" à une échelle encore grande devant un contact atomique, mais à un niveau de miniaturisation encore jamais atteint pour des SQUIDS DC. Nous avons alors abordé la nature de l'effet Josephson dans de telles géométries. Nous présentons tout d'abord en parties 1 et 2 les bases théoriques de l'effet Josephson et des SQUIDS, puis du transport supraconducteur dans les liens faibles. Les parties 3 et 4 exposent en détail la fabrication AFM et montrent les dépendances des caractéristiques des SQUIDS en fonction des géométries lithographiées. En partie 5, nous proposons une interprétation permettant d'expliquer ces caractéristiques compte tenu de la spécificité des jonctions. La partie 6 montre enfin les premières expériences de mesures magnétiques effectuées par les SQUIDS AFM.

3.1 L'effet Josephson : présentation

3.1.1 Effet tunnel et effet Josephson

L'effet tunnel est une manifestation de la mécanique quantique très générale : il concerne la transmission de la fonction d'onde électronique à travers

une barrière de potentiel dont la hauteur arrêterait l'électron au sens de la mécanique classique. Dans le problème standard unidimensionnel où un électron de masse m arrive avec une énergie E sur une barrière de potentiel située entre deux coordonnées x_1 et x_2 , l'approximation WKB permet de calculer le coefficient de transmission de l'onde incidente ψ en fonction de la forme du potentiel $U(x)$:

$$T_{1 \rightarrow 2} = \alpha \cdot \exp \left\{ -\frac{2\sqrt{2m}}{\hbar} \cdot \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{U(x) - E} dx \right\} \quad (1)$$

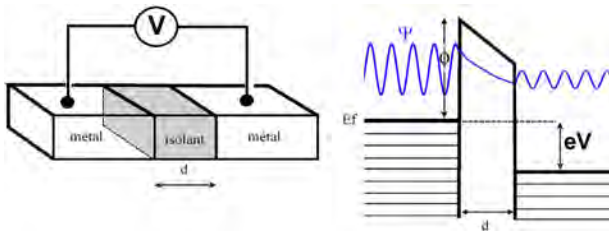


Figure 1 : Effet tunnel dans une structure Métal-Isolant-Métal. La hauteur de barrière aussi appelée travail de sortie métal-oxyde, est représentée par Φ .

Dans le cas de la structure M-I-M (métal-insolant-métal) schématisée par la figure 1, on s'intéresse au passage des électrons à travers l'isolant. Celui-ci, souvent formé par oxydation de l'une des électrodes métalliques, est modélisé en première approximation par une barrière de potentiel constante, d'épaisseur d et de hauteur Φ (travail de sortie). Le courant tunnel entre les deux métaux est donné de manière générale par l'expression

$$I = A \cdot T_{tunnel} \cdot \int N_1(E) \cdot N_2(E + eV) \cdot [f(E) - f(E + eV)] dE \quad (2)$$

Où T_{Tunnel} est le coefficient de transmission de la barrière. Pour des faibles valeurs de la tension de polarisation, on peut l'approximer par :

$$T_{Tunnel} \approx \alpha \cdot \exp\left\{-\frac{2 \cdot d}{\hbar} \cdot \sqrt{\Phi \cdot 2m}\right\}. \quad (3)$$

Dans le cas où l'un des métaux est supraconducteur, c'est l'effet tunnel d'électrons qui a d'abord été mis en évidence [Giaever 60] et interprété dans le cadre de la théorie BCS. Il a ouvert la voie à de nombreuses expériences de mesure directe de la densité d'états dans les supraconducteurs. Aujourd'hui, les mesures basées sur un effet tunnel à travers une jonction ou une sonde locale sont des moyens inégalés pour réaliser la spectroscopie de niveaux électroniques et de densité d'états locale [Anthore 03, Moussy 01].

La question s'est posée ensuite de savoir si non plus des électrons, mais des paires de Cooper pouvaient être transférées dans une jonction M-I-M. La formule (3) montre que la double masse et la double charge d'une paire conduisent à une probabilité négligeable comparée aux électrons. Cependant, le cadre dans lequel s'inscrit la formule (2) est réducteur : il suppose que les états électroniques cohérents sont formés de part et d'autre de façon indépendante. En traitant la possibilité de la formation de paires d'électrons provenant des deux différents métaux, Josephson a prédit qu'un courant de paires de Cooper pouvait s'écouler à tension nulle dans la barrière tunnel [Josephson 62]. L'expression de ce courant est donné par :

$$I = I_c \cdot \sin\left(\varphi_2 - \varphi_1 + \frac{2\pi}{\Phi_0} \int_1^2 \vec{A} \cdot d\vec{l}\right) \quad (4)$$

où I_c est le courant critique de la barrière. La différence de phase $\varphi_2 - \varphi_1$ aux bornes d'une jonction peut-être fixée lorsque la jonction est à l'intérieur d'une boucle supraconductrice contenant un flux : on a $\varphi_2 - \varphi_1 = 2\pi \cdot \Phi / \Phi_0$. Dans le cas

d'une jonction tunnel de résistance R , le courant critique en fonction de la température est donné par la formule d'Ambegaokar et Baratoff :

$$I_c = \frac{\pi \cdot \Delta}{2e \cdot R} \tanh \left[\frac{\Delta}{2kT} \right] \quad (5)$$

la dépendance exponentielle de ce courant en fonction de l'épaisseur de la barrière est contenue dans R .

3.1.2 Interférences entre 2 jonctions : le SQUID DC

La figure 2 montre le schéma de l'interféromètre quantique à deux jonctions, appelé SQUID DC (Superconducting Quantum Interference Device). Constitué de deux jonctions reliées en parallèle par une boucle supraconductrice [Jaklevic 64], ce circuit est polarisé en courant continu.

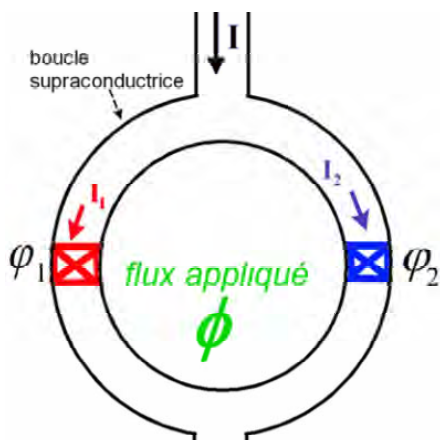


Figure 2 : Schéma d'un SQUID-DC. Les différences de phase du paramètre d'ordre valent respectivement φ_1 et φ_2 à la traversée des jonctions 1 et 2.

Pour une compréhension simple du fonctionnement du SQUID, on considère souvent le cas le plus simple où la boucle a une inductance négligeable. Dans ce cas, les phases aux bornes des jonctions et le flux extérieur sont reliés par la condition d'unicité du paramètre d'ordre supraconducteur :

$$\varphi_1 - \varphi_2 + 2\pi \frac{\Phi_e}{\Phi_0} = 2\pi \cdot n \quad (6)$$

Si les jonctions ont une relation courant-phase sinusoïdale (4), le courant total s'écrit :

$$I = I_{c1} \sin \varphi_1 + I_{c2} \sin \varphi_2, \quad (7)$$

et le courant critique s'obtient en maximisant le courant total par rapport à φ_1 et φ_2 , On obtient alors

$$I = \sqrt{I_{c1}^2 - I_{c2}^2 + 4I_{c1}I_{c2} \cos^2(\pi\Phi_e / \Phi_0)} \quad (8)$$

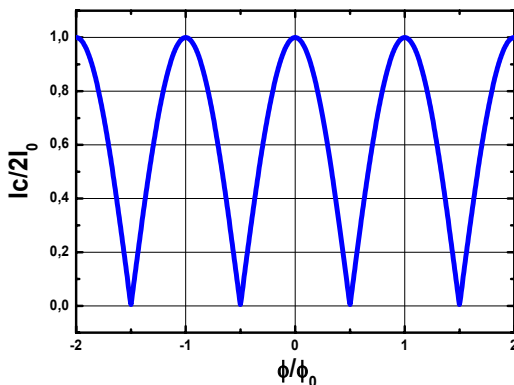


Figure 3 : Modulation du courant critique en fonction du flux extérieur pour le SQUID DC symétrique (cas $I_{c1}=I_{c2}$).

Cette modulation permet d'utiliser un SQUID comme magnétomètre de précision inégalée eu égard la périodicité en 2.10^{-15} Weber. En pratique, le

SQUID est isolé des perturbations extérieures et reçoit le signal à mesurer via un transformateur; un asservissement par champ magnétique permet d'opérer la mesure en restant sur une seule partie de la courbe (par exemple proche de $\Phi_0/4$). La limite de sensibilité théorique d'un SQUID DC est proche de h , et des valeurs entre 2 et $5h$ ont été obtenues expérimentalement [Koch 81, Koch 82]

3.1.3 Influence de l'inductance de boucle sur le SQUID DC

Dans le cas où les deux jonctions ont le même courant critique, on obtient une modulation co-sinusoidale du courant en fonction du champ extérieur appliqué (figure 3). En pratique, la modulation n'est pas aussi simple et dépend de plusieurs paramètres. Intéressons nous en particulier à la boucle : sous l'application d'un champ extérieur, celle-ci génère un courant d'écrantage qui dépend de sa géométrie. Son inductance qualifiée d'inductance géométrique ou inductance de boucle est le rapport Φ/I correspondant. Il est calculable par la formule de Biot et Savart [Grover 46, El Khatib 91]. Le circuit équivalent est donc modifié et l'on doit adjoindre à chaque bras du SQUID une inductance (L_1 pour le bras 1 et L_2 pour le bras 2, si les bras sont de formes différentes). Il s'ensuit que le flux à l'intérieur de la boucle n'est plus Φ_e , mais $\Phi_e - (L_1 I_1 - L_2 I_2)$. Si $L_1=L_2=L/2$, on a

$$\varphi_1 - \varphi_2 = 2\pi \frac{\Phi_e}{\Phi_0} + 2\pi \frac{L I_2}{\Phi_0} - 2\pi \frac{L I_1}{\Phi_0}. \quad (9)$$

Le flux total dans la boucle est la somme du flux extérieur et du flux créé par le courant supraconducteur circulant dans la boucle :

$$\Phi_{boucle} = \Phi_e + \Phi_{supra}, \quad (10)$$

$$\Phi_e = \Phi_{boucle} - L \frac{I}{2} (\sin \varphi_2 - \sin \varphi_1) \quad (11)$$

on peut se placer à $I \approx 0$. On a alors $\varphi_1 \approx -\varphi_2$, d'où

$$\Phi_e = \Phi_{boucle} + LI \cdot \sin\left(2\pi \frac{\Phi_{boucle}}{\Phi_0}\right) \quad (12)$$

il est commode de définir le paramètre d'écrantage β par

$$\beta = 2\pi \frac{LI_c}{\Phi_0} . \quad (13)$$

Ce coefficient sans dimension est la fraction de quanta de flux que la boucle génère lorsqu'un courant I_c la parcourt. La figure 4 ci-dessous représente le flux dans la boucle en fonction du flux appliqué. Pour une forte valeur du paramètre d'écrantage, on voit que le flux dans la boucle peut prendre plusieurs valeurs pour un flux donné.

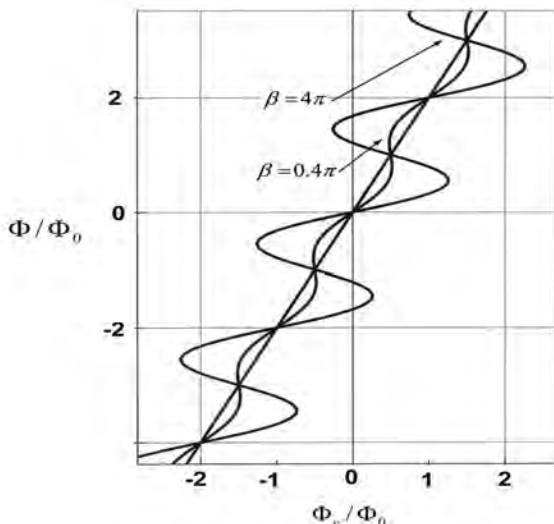


Figure 4 : Flux piégé dans la boucle en fonction du flux extérieur appliqué (I est voisin de 0). Lorsque le paramètre β augmente, une multivaluation du flux apparaît.

D'une manière plus générale, la relation entre les phases et le champ extérieur s'écrit :

$$\varphi_1 - \varphi_2 + 2\pi \frac{L_1 I_1}{\Phi_0} + 2\pi \frac{L_2 I_2}{\Phi_0} + 2\pi \frac{\Phi_e}{\Phi_0} = 2\pi \cdot n, \quad (14)$$

$$I = I_1 \sin \varphi_1 + I_2 \sin \varphi_2 \quad (15)$$

Dans le cas la recherche du courant critique du SQUID peut être obtenue soit de façon graphique [Fulton 72], soit de façon semi-analytique. Les résultats dans le cas de deux jonctions symétriques ($I_1=I_2$) et deux bras symétriques ($L_1=L_2$, $L=L_1+L_2$) sont montrés en figure 5. On retrouve le paramètre pertinent β qui permet de classer les régimes de fonctionnement. Il conduit à la fois à une réduction de l'amplitude de modulation du SQUID, à une multivaluation du courant critique. Cette multivaluation apparaît aux valeurs faibles du courant pour un écrantage faible, et s'étend à la période entière pour un écrantage fort.

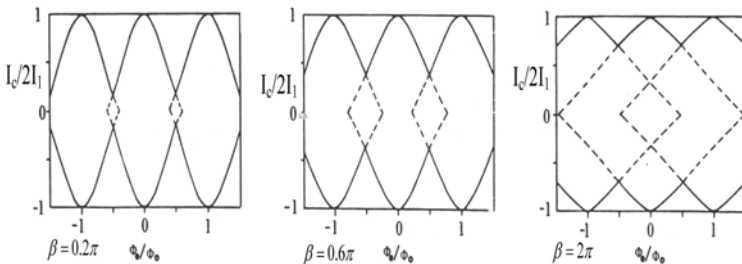


Figure 5 : Modulation courant flux d'un SQUID DC symétrique pour plusieurs valeurs du paramètre $\beta = 2\pi L I_1 / \Phi_0$. Reproduit de [Barone et Paterno].

3.1.4 Les liens faibles : introduction

L'effet Josephson, bien qu'il ait été prédit pour une jonction tunnel, est un phénomène plus général que l'effet tunnel : il découle simplement de la superposition des deux états quantiques macroscopiques de part et d'autre d'une zone non supraconductrice, et il peut donc

avoir lieu dans d'autres structures. Mis à part les jonctions S-N-S (supra-normal-supra),

S-S_c-S (supra-semiconducteur-supra), une catégorie importante est formée par les constriction appelés liens faibles, que nous montrons ci-dessous.

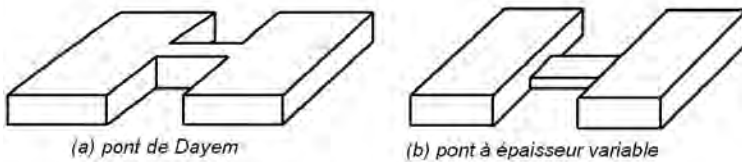


figure 6 : Jonctions par liens faibles entre 2 électrodes supraconductrices. le pont de Dayem (a) est une constriction bidimensionnelle latérale, le pont à épaisseur variable (b) est une constriction tridimensionnelle latérale et verticale.

Le pont de Dayem constitué d'une constriction latérale est direct à fabriquer : il est constitué du même matériau et nécessite un unique niveau de lithographie qui définit la taille de la constriction, puis une gravure plasma ou un lift-off. Pour ces raisons, il a été choisi dans plusieurs expériences basées sur la détection par μ -SQUID, comme nous le détaillerons en 3. 6. 1. La technique d'oxydation AFM se prête également très bien à la fabrication de ces ponts qui est terminée après l'étape d'écriture en négatif par AFM. Notre approche des jonctions nous a amené à nous intéresser particulièrement à ces deux géométries

dans une limite d'épaisseur allant de 2 à 6 nm et de longueur comprise entre 30 et 500 nm. Ils consistent en un canal entre deux électrodes considérées comme réservoirs de paires de Cooper (figure 6).

3.1.5 Effet Josephson dans un lien faible court

Dans un lien faible plusieurs régimes de transport sont possibles, suivant les valeurs respectives de trois paramètres : la longueur de la zone contrainte l , le libre parcours moyen l_p et la longueur de cohérence supraconductrice ξ .

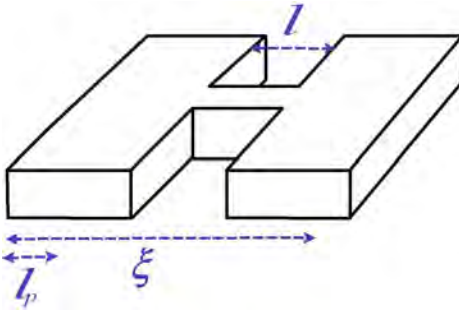


Figure 7 : Pont de Dayem situé dans la limite courte $l_p \ll l \ll \xi$.

Dans le cas d'un pont court et en limite sale (figure 7, conditions $l \ll L \ll \xi$), Aslamazov et Larkin ont résolu la première équation de Ginsburg-Landau [Likharev 79]

$$\xi^2 (\nabla - i \frac{2e}{\hbar} A)^2 \Delta + [1 - \frac{|\Delta|^2}{\Delta_0^2}] \cdot \Delta = 0, \quad (16)$$

pour laquelle les conditions $l \ll L \ll \xi$ permettent de négliger les termes non-linéaires. Dans ce cas, le paramètre d'ordre satisfait à l'équation de Laplace

$$\nabla^2 \Delta = 0 \quad (17)$$

et la solution générale pour le paramètre d'ordre dans le lien faible s'écrit sous la forme :

$$\Delta = \Delta_1 \exp(i\varphi_1) \cdot f + \Delta_2 \exp(i\varphi_2) \cdot (1 - f) \quad (18)$$

où f est une fonction réelle vérifiant aussi l'équation de Laplace, vaut 1 dans l'électrode 1 et 0 dans l'électrode 2. on met ainsi en évidence la superposition des paramètres d'ordre des deux électrodes. Le courant obtenu à partir de la 2^{ième} équation de G-L à pour expression

$$I = I_c \cdot \sin(\varphi_2 - \varphi_1) \text{ avec } I_c = \frac{\pi \cdot \Delta^2}{4e \cdot kT \cdot R_n} \quad (19)$$

Un lien faible dans la limite courte présente donc une dépendance sinusoïdale dans sa relation courant-phase. Rappelons que ce résultat s'appuie sur les conditions d'application des équations de Ginsburg-Landau, c'est à dire proche de la température critique du métal constituant les électrodes.

3.1.6 Relation courant-phase : propriétés générales

Lorsque la longueur caractéristique du pont n'est plus petite devant la longueur de cohérence supraconductrice, la question se pose de trouver la relation qui lie le courant de paires de Cooper à la différence de phase aux bornes du joint faible. Nous reprenons ici d'abord la démarche de Likharev [Likharev 86]. Trois propriétés générales, indépendantes du matériau et de la température peuvent être déduites des propriétés du paramètre d'ordre Δ :

- 1- la relation est 2π -périodique : $I(\varphi+2\pi)=I(\varphi)$
- 2- la branche de retour de la relation passe par les points $I(n, \pi)=0$
- 3- la relation courant-phase est impaire : $I(-\varphi) = -I(\varphi)$

La figure 8, extraite de [Likharev 86], résume ces trois propriétés. (a) montre le cas d'une jonction correspondant au modèle d'Aslamasov-Larkin donnant une relation est de forme sinusoïdale. (b) rappelle en particulier que rien n'interdit à la relation courant-phase de dépasser π avant d'atteindre son maximum, puis de rejoindre le point $(\pi,0)$ par une branche appelée "branche inverse instable". Si l'on polarise dans une géométrie SQUID où la phase est fixée une jonction du type (b) au point (I_c, φ_c) , le rebroussement de la relation courant-phase montre que la jonction est instable vis-à-vis d'une petite variation de la phase (par exemple, par un bruit en tension). Pour maximiser son courant à $\varphi_c+\Delta\varphi_c$, la jonction se retrouve sur la branche non instable de sa période suivante. Dans la littérature, cette notion d'instabilité est associée au processus de glissement de phase quantique ou "phase slip", qui conduit à une diminution simultanée du courant et de la phase. Lorsqu'on passe de la courbe (a) à la courbe (b), la pente de la courbe à l'origine diminue. Cela revient à dire que l'inductance cinétique L_K définie par

$$L_K = \frac{2\pi}{\Phi_0} \left[\left(\frac{\partial I}{\partial \varphi} \right)_0 \right]^{-1} \tag{20}$$

à augmenté.

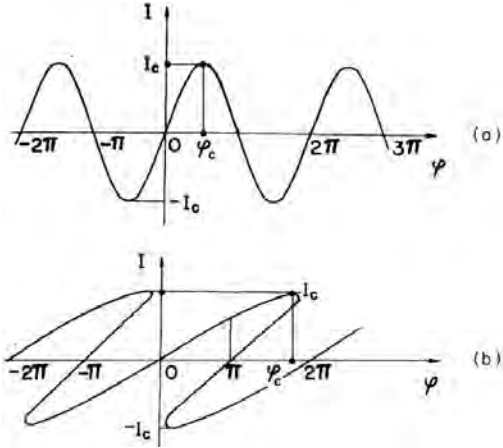


Figure 8 : Propriétés générales de la relation courant-phase, d'après [Likharev 86]. (a) : cas d'une jonction courte $l \ll \xi$. (b) : cas d'une jonction avec L voisin de ξ . Le paramètre d'ordre impose à la fonction $I(\varphi)$ d'être 2π périodique, impaire, et de s'annuler à $\varphi = \pi$.

3.2 Liens faibles et relations courant-phase

3.2.1 Le modèle LY [Likharev et Yakobson 1975]

Likharev et Yakobson ont proposé un cadre de travail pour trouver la relation courant-phase en prenant en compte la longueur finie du pont (modèle ODSEE, pour "One Dimensional Structure with Electrodes in Equilibrium"). Il repose sur deux hypothèses :

1-Le lien faible a une section constante sur sa longueur l .

2-les phénomènes non-linéaires sont limités à la longueur l du lien faible. Autrement dit, le paramètre d'ordre retrouve sa valeur d'équilibre à $x=0$ et $x=l$ de part et d'autre du lien faible.

Dans ce cadre de travail, la prise en compte des termes non-linéaires des équations de Ginzburg-Landau permet de proposer une relation courant-phase pour des valeurs croissantes de $l/\xi(T=0)$. Les résultats obtenus de façon analytique et numérique [Likharev 86] sont résumés ci-dessous (figure 9).

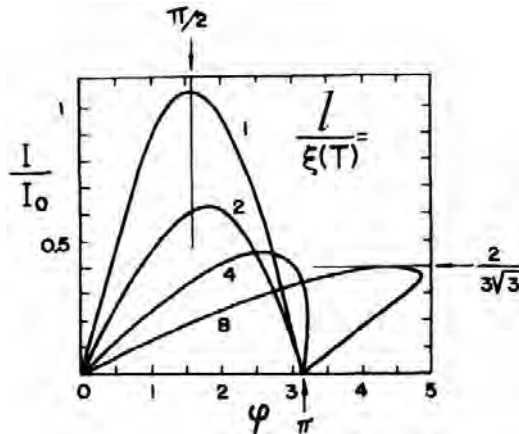


Figure 9 : Relation courant-phase déduite du modèle ODSEE, d'après [Likharev 86]. Lorsque l/ξ augmente la relation courant-phase se déforme continûment et son maximum, originellement à $\pi/2$, se décale vers la droite.

Lorsque le rapport l/ξ croit, le maximum de la relation courant-phase se produit pour des valeurs croissantes de phase. Pour $l \gg \xi$, les auteurs proposent la forme analytique

$$I = I_0 \left[\frac{\varphi}{l/\xi} - \left(\frac{\varphi}{l/\xi} \right)^3 \right], \tag{21}$$

que nous pouvons aussi écrire sous la forme

$$I = \frac{\Phi_0}{2\pi \cdot L_K} \left[\varphi - \frac{1}{(l/\xi)^2} \varphi^3 \right]. \quad (22)$$

On voit clairement avec la formulation (22) que le coefficient L_K a la dimension d'une inductance. Insistons sur le fait que le phénomène physique sous-jacent n'a rien à voir avec la relation géométrique entre un flux et le courant qui le crée, mais concerne la relation entre le mouvement des paires de Cooper dans un fil et la phase accumulée le long de ce fil. Pour cette raison L_K est appelée inductance cinétique. ("K" est l'abréviation de "Kinetic"). Remarquons aussi que la relation (22) ne donne pas l'expression de la branche de retour vers $\varphi = \pi$ de la courbe. Après un maximum situé à $\varphi = l/(\xi\sqrt{3})$, on ne dispose pas de forme analytique pour le point à tangente verticale puis la branche instable.

3.2.2 L'inductance cinétique

Le concept d'inductance cinétique peut être introduit à partir de l'expression de l'énergie associée à un courant électrique quelconque :

$$E = \iiint_{\text{espace}} \frac{1}{2} \mu H^2 dx dy dz + \iiint_{\text{conducteur}} \frac{1}{2} m v^2 n dx dy dz, \quad (23)$$

n désignant la densité de porteurs. Dans le cas d'un fil de longueur l et section S , l'expression précédente devient

$$E = \frac{1}{2} L I^2 + \frac{1}{2} \left[\frac{m}{n e^2} \cdot \frac{l}{S} \right] I^2, \quad (24)$$

le premier terme est l'énergie magnétique associée au champ créé par le courant et le deuxième terme est l'énergie cinétique des porteurs. On est amené de façon naturelle à définir l'inductance cinétique L_K par

$$L_K = \frac{m}{ne^2} \cdot \frac{l}{S} = \mu_0 \cdot \lambda^2 \cdot \frac{l}{S}. \quad (25)$$

Comme le rappellent Meservey et Tedrow [Meservey 69], l'idée de vérifier d'un point de vue expérimental que les courants électriques ont une inertie due à la masse des porteurs est connue depuis longtemps. Faraday a justement dégagé le concept d'inductance géométrique en montrant que l'inductance totale n'était pas simplement proportionnelle à la longueur comme on pouvait s'y attendre (formule 25) mais dépendait à longueur donnée très fortement de la géométrie. Ceci a donc relégué au second plan l'inductance cinétique pendant longtemps. On peut remarquer que la résistance d'un fil vaut justement $L_K \cdot (1/\tau)$, où τ est le temps de collision électronique. Pour un fil normal, la résistance en DC va donc dépasser l'inductance cinétique de plusieurs ordres de grandeurs. L'inductance cinétique redevient un concept pertinent à haute fréquence ou dans le cas des ponts supraconducteurs lithographiés sur couches minces : ceux-ci offrent simultanément une résistance nulle et un rapport l/S fort. Dans leur cas, la principale signature de l'inductance cinétique se voit dans la relation courant-phase du pont supraconducteur. Considérons en effet le courant de paires de Cooper s'écoulant dans un pont de section S et de longueur l . Il vaut :

$$I = 2e \cdot n_s \cdot S \cdot v \quad (26)$$

Or la vitesse des paires de Cooper est reliée au gradient de leur phase.

À une dimension, on a

$$m \cdot v = \hbar \frac{\partial \varphi}{\partial x} \quad (27)$$

En supposant la variation de phase linéaire :

$$I = \frac{2e \cdot n_s}{m} \cdot S \cdot v \cdot \hbar \frac{\Delta \varphi}{l} \quad (28)$$

On peut exprimer le courant sous la forme

$$I = \frac{\Phi_0}{2\pi} \cdot \frac{1}{L_K} \cdot \Delta\varphi \quad (29)$$

avec pour valeur de l'inductance cinétique

$$L_K = \frac{m}{(2e)^2 \cdot n_s} \cdot \frac{l}{S} \quad (30)$$

cette formulation rejoint la définition de Meservey :

$$L_K = \mu_0 \cdot \lambda^2 \cdot \frac{l}{S} \quad (31)$$

3.2.3 Simulation numérique

Une simulation numérique plus détaillée des équations de G-L sur la géométrie des micro-SQUIDS aluminium et niobium a été réalisée récemment [Hasselbach 01] et confrontée aux formes de modulations mesurées. La simulation est réalisée dans les deux dimensions du plan du SQUID avec des conditions aux limites données par la géométrie complète du SQUID lithographiée par D. Mailly au LPN (figure 10 a); une valeur du paramètre d'ordre est fixée identique en l'entrée et sortie du SQUID, et la simulation est effectuée en fixant la variation totale de la phase le long du SQUID à φ_s (figure 10 b).

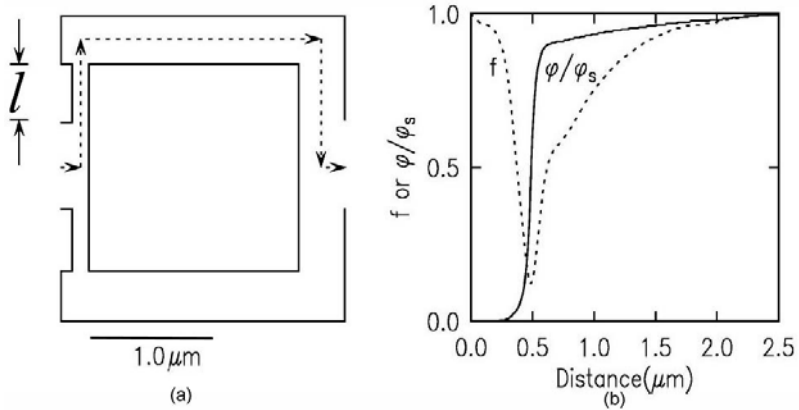


Figure 10 (a) : Géométrie pour la résolution numérique 2-D des équations de Ginzburg-Landau. **(b) :** profil de la phase et de l'amplitude f du paramètre d'ordre simulé : la dépression du paramètre d'ordre s'étend au delà des micro-ponts, et il existe un gradient de phase non nul sur tout le bras du SQUID. Reproduit d'après [Hasselbach 01].

La résolution numérique fournit en tout point du SQUID une valeur du module et de la phase du paramètre d'ordre (dont une coupe est représentée en figure 10 b), à partir desquels les relations courant-phase sont alors calculées. Cette résolution évalue les effets non linéaires bidimensionnels à la fois dans le pont de longueur L et dans les bras du SQUID. Les relations courant-phase des μ -ponts qui sont déduites de la simulation sont montrés en figure 11. Le comportement observé est qualitativement en accord avec le modèle LY en terme de la forme et du décalage du maximum de la fonction $I(\varphi)$, mais on peut noter que le courant maximum de la jonction est atteint à un point à tangente non horizontale, situé bien avant le maximum $\varphi = l/(\xi\sqrt{3})$ du modèle LY vu précédemment.

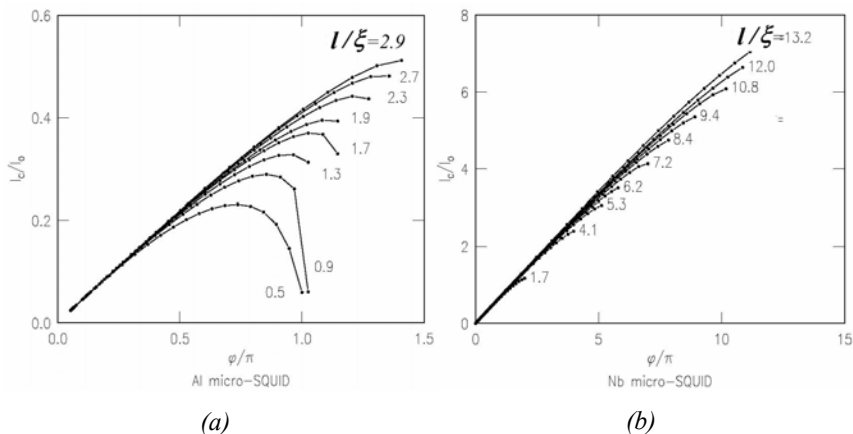


Figure 11 : Relation courant-phase calculée numériquement ($I_0 = d \cdot \hbar / 2\mu_0 \lambda^2$). (a) correspond aux paramètres ($I_0, I/I_0$) du μ -SQUID Al et (b) à ceux du μ -SQUID Nb. La simulation numérique ne déduit pas la branche instable pour des valeurs de I/I_0 supérieures à 1,7. Reproduit d'après [Hasselbach 01].

3.2.4 Mesure directe de la relation courant-phase

Les travaux expérimentaux des années 60-70 sur les jonctions de type lien faibles se sont majoritairement préoccupés de mettre en évidence le régime Josephson sinusoïdal de ces structures tel qu'il est décrit par Aslamasov et Larkin [Fulton & Dynes 70]. La relation courant-phase de liens faibles non situés dans la limite courte a cependant fait l'objet d'une mesure directe par Jackel, dont les résultats sont montrés en figure 12. La technique consiste à inclure le lien faible dans une boucle d'inductance géométrique L puis à appliquer un flux Φ_e extérieur et mesurer simultanément le flux Φ_i dans la boucle par un détecteur indépendant. On peut alors accéder à la fois au courant

donné par $(\Phi_i - \Phi_e)/L$ et à la phase aux bornes de la jonction donnée par $-2\pi \Phi_i/\Phi_0$ [Jackel 76].

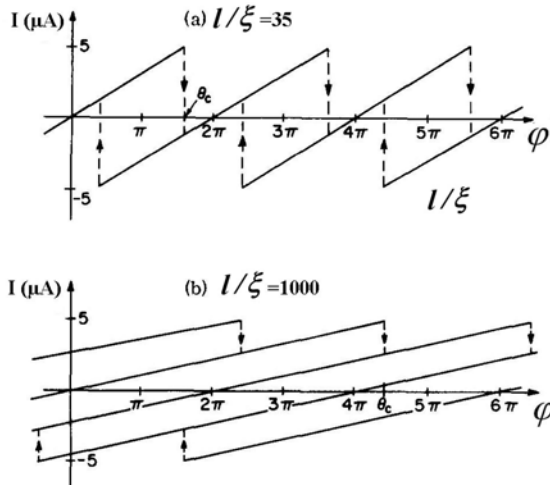


Figure 12 : Mesure directe de la relation courant-phase. Le lien faible est un pont de Dayem (longueurs $8\mu\text{m}$, largeur $1\mu\text{m}$) lithographié sur couche d'étain d'épaisseur 100 nm . Reproduit d'après [Jackel 76]. La non observation de courbure et les sauts inter branches à θ_c ($+2\pi \cdot n$) sont attribués aux phase-slips.

Les échantillons ont été réalisées avec des résolutions de lithographie de l'ordre de $1\mu\text{m}$ sur un matériau à grande longueur de cohérence de l'étain ($\xi(0)=0.23\mu\text{m}$). Les rapports Largeur/ ξ et Longueur/ ξ des pont de Dayem sont respectivement 4.3 et 34 , comparables à certaines de nos nanostructures sur niobium ou $\xi(0)$ est voisin de 10 nm , la largeur valant 50 nm et la longueur 300 nm . Les résultats obtenus à $T=0,9 T_c$ montrent que seule une partie linéaire de la relation courant-phase est explorée (figure 12), puis que le courant transite à une phase critique θ_c sur une autre branche, cette transition étant attribuée à des

événements de phase-slip, ou centres de glissement de phase. La phase critique augmente et la pente diminue lorsque le rapport l/ξ augmente.

3.2.5 Phase-slip au voisinage de I_c

Nous donnons ici quelques développements bibliographiques sur la notion de phase-slip évoquée dans les travaux sur les liens faibles [Likharev 79, Jackel 74]. On considère un fil supraconducteur ou lien faible connecté par deux électrodes plus massives du même matériau. Lorsqu'on atteint le point I_c du fil, on entre dans un régime où supraconductivité et dissipation peuvent coexister de façon unidimensionnelle. Pour un fil dont la section est petite devant λ^2 et $\xi(0)^2$, le paramètre d'ordre est constant dans la section du fil. Il s'écrit sous la forme

$$f = |f(x)| \cdot e^{iqx} \quad (33)$$

La différence de phase aux bornes du lien faible vaut $\varphi = ql$. Lorsqu'une tension est présente, la deuxième équation de Josephson montre que la phase doit augmenter :

$$\frac{d(ql)}{dt} = \frac{2e}{h} V \quad (34)$$

Associé à un paramètre d'ordre non nul, cela signifierai d'après la relation

$$\vec{j} = \frac{2e}{m} |f|^2 \left[\hbar \vec{\nabla}(ql) - \frac{2e}{c} \vec{A} \right] \quad (35)$$

que le courant augmenterait indéfiniment. Ce paradoxe a été résolu par l'introduction du mécanisme de glissement de phase ou "phase-slip" : à l'intérieur du fil, les fluctuations permettent au paramètre d'ordre de compenser son élévation de phase due à la tension par des sauts de phase inverses de 2π [Langer & Ambegaokar 67]. La dynamique du paramètre d'ordre à l'intérieur

d'un lien faible soumis à une polarisation en courant croissante a été obtenue par résolution numérique des équations de Ginzburg-Landau dépendant du temps [Rieger 72]. Pour un courant de polarisation inférieur à I_c , le courant supraconducteur s'établit uniformément sur toute la longueur et la tension devient nulle en régime permanent. Lorsque la polarisation dépasse I_c , le lien faible entre dans le régime de phase slip où le paramètre d'ordre tourne dans le plan complexe comme le montre la figure 13. Ce résultat est obtenu simultanément par calcul du paramètre d'ordre f (Equations de GL dépendant du temps) et recherche du minimum entre les valeurs de l'énergie libre $F\{f \cdot \exp(i\varphi)\}$ et $F\{f \cdot \exp(i(\varphi+2\pi))\}$ qui correspond au phase-slip. La branche inverse de la relation courant-phase du lien faible après la phase critique n'est pas obtenue et son instabilité est supposée en partie dépendre des conditions aux limites.

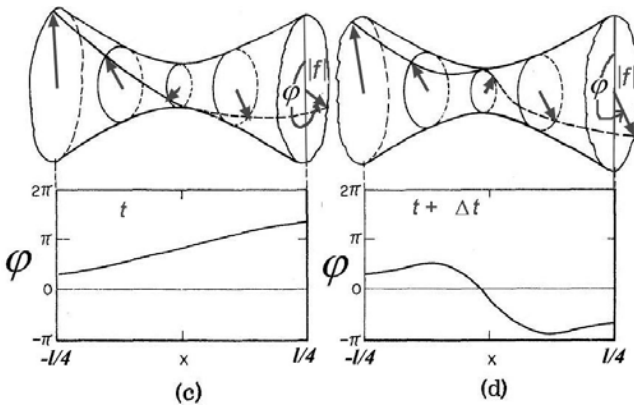


Figure 13 : Processus de phase-slip entre les instants t et $t+\Delta t$ au centre d'un lien faible de longueur l . le paramètre d'ordre calculé par résolution numérique des équations de Ginzburg-Landau dépendant du temps est représenté dans le plan complexe le long de la dimension x du lien faible. Reproduit d'après [Rieger 72].

3.3 SQUIDS AFM : géométrie

3.3.1 Nano-SQUIDS : fabrication par AFM

Nous détaillons ici la fabrication des SQUIDS par la lithographie AFM. Après une préfabrication des pistes microniques suivant les procédés expliqués en détail dans le chapitre 2, on s'assure par imagerie AFM que l'état de surface n'est pas contaminé ni rugueux (la rugosité moyenne ne doit pas dépasser 5 angströms). Le champ de lithographie est aligné sur la piste préfabriquée en deux étapes : la pointe est d'abord alignée sur la piste de façon optique, puis de façon topographique, en réglant les offsets d'imagerie. Plusieurs variantes ont été utilisées pour obtenir la boucle et les jonctions des SQUID DC. Pour former la boucle centrale, nous avons utilisé soit un rectangle central d'oxyde, soit des pistes préfabriquées par lithographie UV profond où la boucle est gravée. Dans le premier cas, la boucle est obtenue avec des paramètres d'oxydation forte (tension crête à crête V_{pp} supérieure à 8 Volts, vitesse de la pointe de 0,5 μ/s), car on souhaite oxyder rapidement une grande surface sur toute la profondeur sans se préoccuper d'avoir une résolution inférieure à 100 nm.

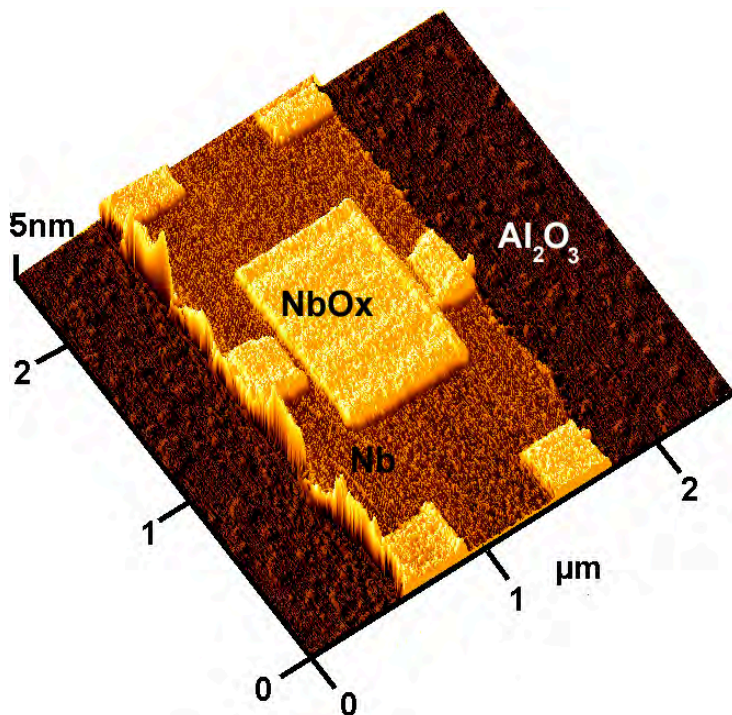


Figure 14 : SQUID à pont de Dayem lithographié par oxydation AFM d'une piste de niobium de 5 nm d'épaisseur. Les nano-ponts de dimensions ($l=400$ nm, $W=80$ nm) sont obtenus en oxydant latéralement les deux côtés de la boucle centrale à partir du bord de la piste.

Les jonctions sont ensuite formées par des constriction suivant deux types de géométries. Par oxydation sur toute l'épaisseur de la couche, on peut simplement former une constriction latérale conduisant à un pont de Dayem (figure 14). Comme on l'obtient par rapprochement de deux rectangles d'oxyde, la largeur de cette constriction est limitée par la résolution d'imagerie plus que par la taille du trait de lithographie, ce qui est un avantage général des

techniques de lithographie en négatif. Nous avons aussi formé des nanoponts à épaisseur variable par une constriction tridimensionnelle, obtenue en dessinant une mince barrière d'oxyde au milieu d'un pont de Dayem. Cette possibilité de pouvoir faire croître en trois dimensions est une spécificité de l'oxydation locale par AFM. Comme nous le verrons par la suite, le pont à épaisseur variable est une structure offrant des perspectives intéressantes.

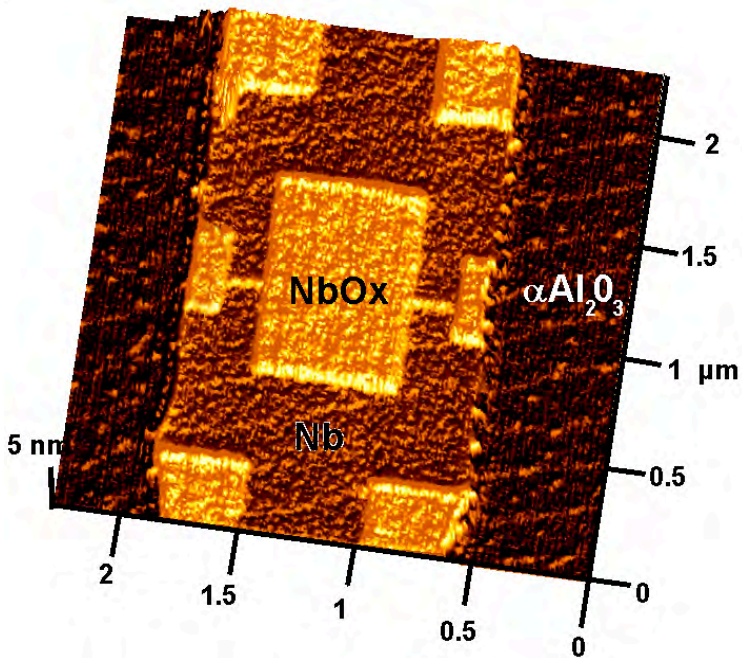


Figure 15 : SQUID AFM à base de ponts à épaisseur variable obtenus par une ligne d'oxyde qui réduit partiellement la couche de niobium; Les marches atomiques de 3.3 Å de haut sont visibles sur toute la structure, ce qui témoigne de la qualité de toutes les étapes du procédé.

3.3.2 Observation directe de la profondeur des jonctions

En lithographie AFM, une incertitude demeure toujours quand à l'amplitude de la modification induite sous la surface, puisque l'imagerie topographique ne donne accès qu'à la hauteur d'oxyde par rapport au niveau moyen de la surface. Au cours de nos travaux sur l'oxydation locale du nitrure de niobium NbN, nous avons observé qu'il est possible de réaliser une attaque sélective de l'oxyde par rapport au métal dans une solution de NaOH de concentration 0.5 à 1 mol/L. En imageant par AFM après cette attaque, on peut avoir accès à la profondeur d'oxydation lorsque celle-ci est partielle. La figure 16 ci-après montre la structure juste après la lithographie AFM (a), puis en (b) et (c) après attaque dans la soude molaire.

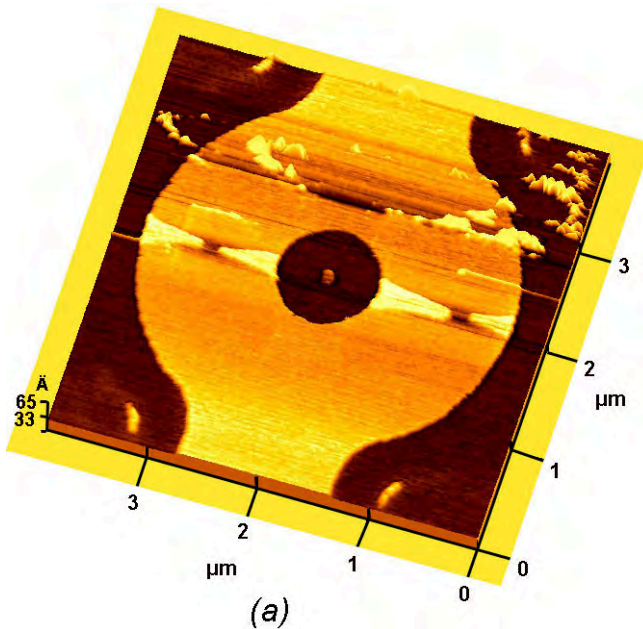


Figure 16 a : SQUID NbN dont les jonctions sont des ponts à épaisseur variable. L'image est faite juste après la lithographie AFM.

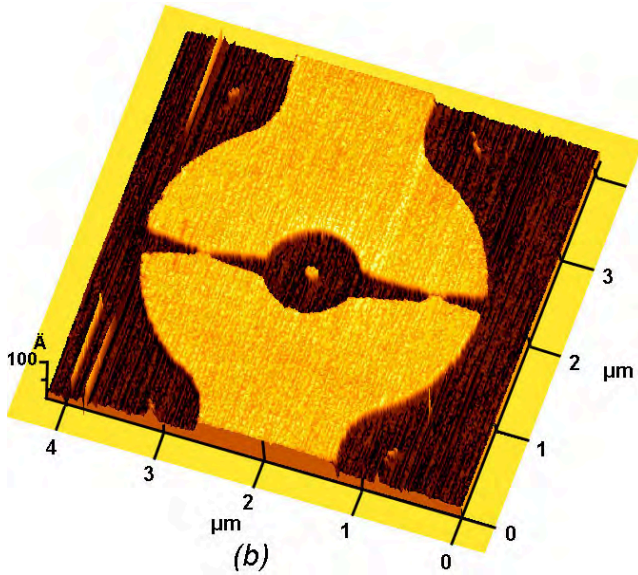


Figure 16 b :
*Image après
attaque humide
de l'oxyde AFM.
La structure des
nano-ponts est
alors bien
révélée.*

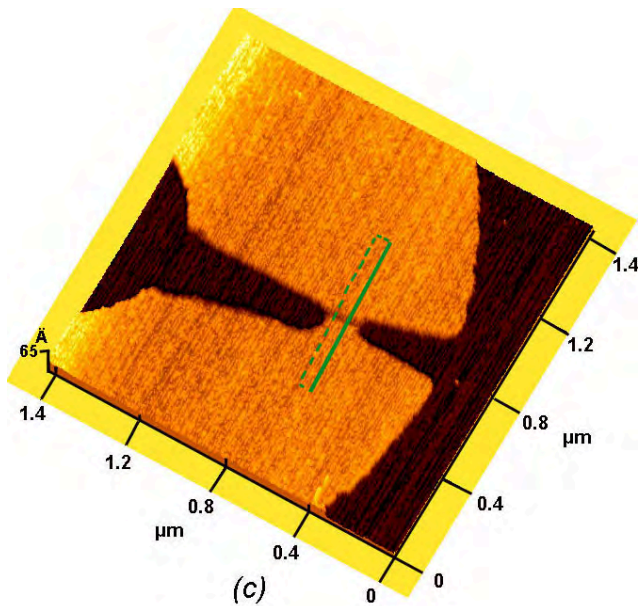


Figure 16 c :
*Détail du nano-
pont de droite,
qui permet
d'estimer la
profondeur de la
zone à épaisseur
variable.*

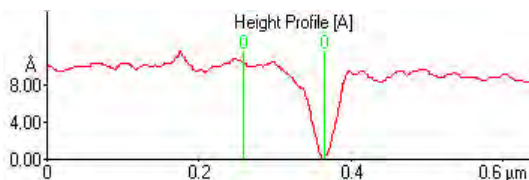


Figure 16 d : Détail du nano-pont de droite et profil topographique montrant la profondeur. On voit que 25% de l'épaisseur totale de la couche mince d'épaisseur 4nm a été oxydée.

On observe à la fois les zones d'oxydation totale qui une fois enlevées apparaissent au même niveau que le substrat et la zone d'oxydation partielle réalisée par une seule ligne d'oxyde. La profondeur d'oxydation est directement donnée par le profil et montre que l'on a atteint une réduction d'épaisseur de 1 nm pour une couche dont l'épaisseur de départ est 4 nm. Nos mesures comparatives de courants critiques sur des ponts de Dayem transformés en pont à épaisseur variable par une seule ligne d'oxyde laissent supposer que la profondeur d'oxydation peut atteindre 50% de la couche.

3.4 Mesures à basses températures

3.4.1 Dépendance courant-flux

Nous présentons tout d'abord les grandes lignes du comportement des SQUIDs. Nous avons mesuré la modulation de courant critique en champ magnétique dans des gammes de températures allant de 0,04 K à 8 K et des gammes de champ magnétique allant jusqu'à 0,1 Tesla. Les détails de la mesure, notamment le fonctionnement de l'électronique de mesure du courant critique du SQUID ont été expliqués en annexe. Concernant la dépendance du courant critique

des SQUIDS AFM en fonction du champ magnétique H_z appliqué perpendiculairement au plan du SQUID, on observe une modulation sur deux échelles : la première, qui se produit sur des échelles de champ de l'ordre de 15 à 30 Gauss est périodique et correspond au quantum de flux Φ_0 dans la boucle du SQUID. Le tableau 1 résume pour 4 SQUIDS du même échantillon la surface de la boucle mesurée, la période en champ correspondant à Φ_0 dans cette surface puis la période mesurée. On remarque que la période mesurée correspond à une surface supérieure de 10 à 30 % environ à la surface interne de la boucle.

n° du SQUID	11A	11B	11C	1C
Aire S de la boucle	0,72 μm^2	0,7 μm^2	0,7 μm^2	1 μm^2
période Φ_0 - S	28,6 Gauss	29 Gauss	29 Gauss	20,6 Gauss
période mesurée	18 Gauss	15 Gauss	20 Gauss	18 Gauss

Tableau 1 : Comparaison entre la période mesurée des modulations courant-flux et la période déduite de l'aire de la boucle du SQUID.

Si l'on attribue ce décalage à la pénétration du champ dans le plan du supraconducteur sur les bords de la boucle, la profondeur de pénétration déduite se situe entre 630Å et 1300Å suivant les SQUIDS du tableau précédent. Les plus fortes valeurs sont en bon accord avec la valeur de λ déduite de $\lambda = \lambda_L \cdot (1 + \xi_0/l_p)^{1/2}$ qui est de 1377 Å en prenant les paramètres connus pour le niobium et le libre parcours de 3,5 nm correspondant à cette couche mince. Notons que les variations de période d'un SQUID à l'autre sont relativement importantes, ce qui montre que la surface n'est pas le seul paramètre à prendre en compte.

La deuxième échelle de variation du courant critique en fonction du champ magnétique se produit sur des échelles de l'ordre de 150 à 1000 Gauss. La figure 17 montre la dépendance en champ magnétique du courant critique de SQUIDS à ponts de Dayem. La température est 40 mK et la différence essentielle entre les différents échantillons est la surface de la jonction que nous avons faite

varier, en conservant une surface de boucle de $1 \mu\text{m}^2$. Mis à part la forme en dent de scie de la modulation, sur laquelle nous reviendrons plus tard, on remarque que l'enveloppe des courbes s'atténue de façon symétrique par rapport à l'origine. La largeur de cette enveloppe, associée à des rebonds, traduit l'effet de diffraction ou de pénétration du champ dans les jonctions, qui fait chuter le courant critique d'autant plus vite que la jonction a une grande surface. La mise en évidence de ce phénomène est rendue délicate pour les faibles tailles de jonctions puisqu'il ne se manifeste alors qu'à fort champ.

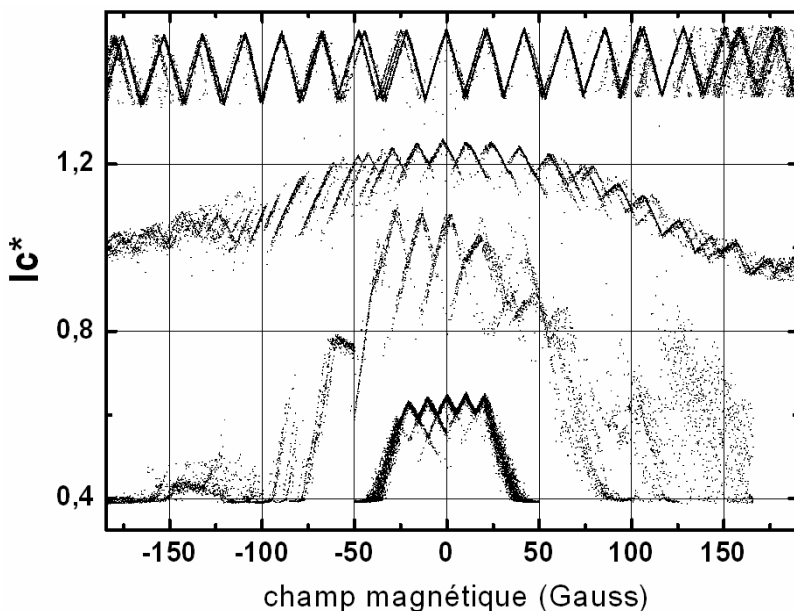


Figure 17 : Modulation en champ magnétique du courant critique renormalisé ($I_c^* = I_c/I_{c\max}$) de SQUIDs en niobium à pont de Dayem pour plusieurs surfaces S de jonctions. De haut en bas, S vaut 0,008, 0,06, 0,15, $0,4\mu\text{m}^2$. Les courbes sont volontairement décalées par souci de clarté.

3.4.2 Influence de la géométrie des nano-ponts

Nous avons mis en évidence que la forme de la modulation dépend de la géométrie des jonctions. Pour les SQUIDs à pont de Dayem (figure 18 a), une modulation en dents de scie parfaites est observée, avec un contraste de l'ordre de 5 à 7 %. La question qui se pose tout d'abord est de connaître l'origine de cette linéarité. On pourrait penser que ces SQUIDs sont dominés par leur inductance géométrique, comme expliqué en partie 3.1.3. La mesure de la pente de la modulation linéaire en dents de scie donne des valeurs comprises entre $2 \cdot 10^{-10}$ H et $2 \cdot 10^{-9}$ H. l'inductance géométrique des SQUIDs peut être calculée numériquement [El Khatib 91] les valeurs que nous trouvons se situent entre 1 et $3 \cdot 10^{-12}$ H, ce qui conduit à un facteur β compris entre 0.001π et 0.003π . Ces faibles valeurs des paramètres β associés à l'écart d'au moins deux ordres de grandeur les inductances de boucles et les pentes des modulations nous montrent que le comportement linéaire du SQUID n'est pas dû à l'inductance géométrique du SQUID, mais bien aux jonctions elles-mêmes. Concernant les SQUIDs dont les ponts sont à épaisseur variable (figure 18 b), la modulation montre une distorsion par rapport au régime linéaire de part et d'autre des maxima alors que le contraste augmente (15 à 20%). La pente du régime linéaire au voisinage des minima correspond à une inductance plus faible, de l'ordre de $0.5 \cdot 10^{-10}$ H, mais encore largement supérieure à l'inductance de boucle.

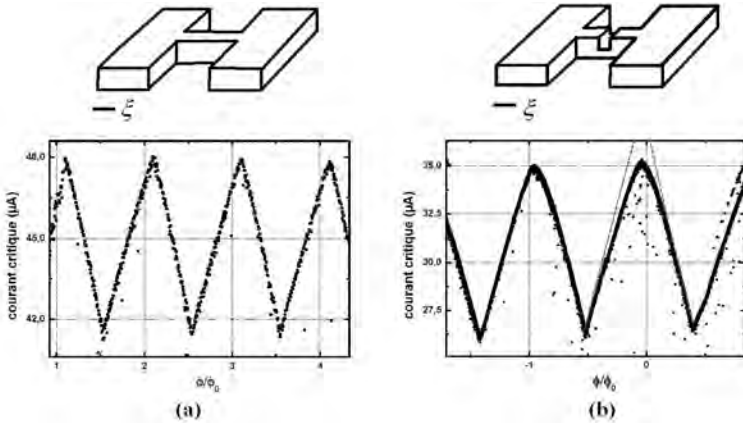


Figure 18 : Dépendances typiques du courant critique à 40 mK pour les deux géométries de SQUIDS fabriqués par AFM. (a) : SQUIDS à ponts de Dayem. (b) : SQUIDS à ponts à épaisseur variable.

3.4.3 Relation courant-phase et inductance cinétique

Nous allons voir que du point de vue d'un SQUID, le rôle de l'inductance cinétique se ramène sur le plan formel à celui d'une inductance géométrique. Reprenons à cet effet les relations entre flux et courants dans un SQUID quelconque. La phase à l'intérieur de la boucle obéit à la relation

$$2\pi \left(n - \frac{\Phi_{ext}}{\Phi_0} \right) = \phi_a - \phi_b + \frac{2\pi LI_1}{\Phi_0} - \frac{2\pi LI_2}{\Phi_0} \tag{36}$$

et on a aussi

$$I = I_1 + I_2 \tag{37}$$

où Φ_{ext} est le flux magnétique externe, n est le nombre de quanta de flux dans la boucle, I_1 et I_2 sont les courants passant dans chaque jonction du SQUID. On peut définir une fonction F par :

$$F(I) = \phi(I) + \frac{2\pi LI}{\Phi_0} \tag{38}$$

l'équation (32) devient

$$2\pi \left(n - \frac{\Phi_{ext}}{\Phi_0} \right) = F(I_a) - F(I_b) \quad (39)$$

L'ensemble des équations (38) et (39) donne la dépendance $I(\Phi_{ext})$ du SQUID. Nous cherchons à exprimer la fonction F pour deux cas : tout d'abord, on considère une jonction Josephson de relation courant-phase sinusoïdale en série avec une inductance géométrique forte, puis on s'intéresse à un lien faible de longueur grande devant la longueur de cohérence supraconductrice ξ . Dans le **cas 1**, la relation courant-phase est

$$I = I_c \sin \varphi \quad (40)$$

donc F devient

$$F(I) = \arcsin\left(\frac{I}{I_c}\right) + \beta \frac{I}{I_c} \quad (41)$$

où β est le paramètre d'écrantage $2\pi \cdot LI_c / \Phi_0$. Pour des inductances fortes, on a $\beta \gg 1$, par conséquent le deuxième terme domine sur le premier et F devient une fonction linéaire de I_c . Dans le **cas 2**, la relation courant-phase pour un lien faible long $\xi \gg l$ peut être dérivée des équations de Ginzburg-Landau. En suivant le modèle LY [Likharev 75], la relation courant-phase est donnée par

$$I = \frac{\Phi_0}{2\pi L_K} \left(\varphi - \frac{\xi^2}{l^2} \varphi^3 \right) \quad (42)$$

où L_K est l'inductance cinétique. Comme nous l'avons vu au paragraphe 3.3.2, L_K est reliée à la longueur l et à la section σ du nano-pont par l'expression :

$$L_K = \mu_0 \lambda^2 \frac{l}{S} \quad (43)$$

Par conséquent, si on introduit par analogie avec β le facteur $\beta_K = \frac{2\pi L_K I_c}{\Phi_0}$, on a

$$I = \frac{I_c}{\beta_K} \left(\varphi - \frac{\xi^2}{l^2} \varphi^3 \right) \quad (44)$$

Dans la limite $I \ll \xi(0)$ le courant est une fonction linéaire de la phase et la fonction F à pour expression

$$F(I) = \beta_k \frac{I}{I_c} \tag{45}$$

Ceci montre que l'on peut faire une analogie avec le cas 1 en échangeant β et β_k . Un SQUID à petite boucle (inductance géométrique faible) mais dont les jonctions ont une inductance cinétique forte a une dépendance en flux similaire à celle d'un SQUID à jonctions tunnel idéales et à boucle très inductive. Pour ces deux types de circuits, le courant total maximum a une dépendance courant flux linéaire avec une pente proportionnelle à I/β . cette pente est désignée par la suite comme étant la sensibilité du SQUID.

3.4.4 Dépendance en température

La figure 19 montre l'évolution typique en température de la sensibilité des SQUIDS AFM à ponts de Dayem. Les courbes pleines ont été obtenues en prenant pour la formule $L_k = \mu_0 \cdot \lambda^2 \cdot l/S$ pour modèle de l'inductance cinétique d'une jonction du SQUID. Si l'on prend pour la profondeur de pénétration dépendance du modèle à deux fluides $\lambda(T) = \lambda(0) / [1 - (T/T_c)^4]^{1/2}$, la pente P de la modulation courant-flux du SQUID est donnée par l'expression

$$P = \frac{1 - (T/T_c)^4}{\mu_0 \lambda^2(0) \cdot l/S} \tag{46}$$

où le paramètre ajustable est le dénominateur. Dans le cas du SQUID A, le rapport l/S est de $0,52 \text{ nm}^{-1}$, ce qui conduit à une valeur de 390 nm pour la profondeur de pénétration.

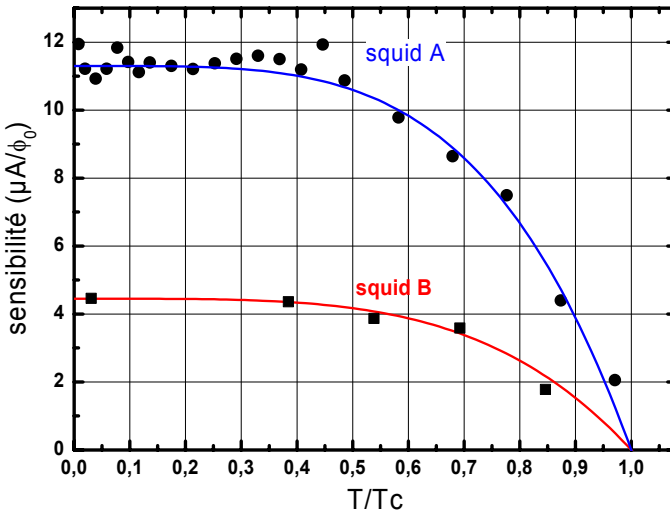


Figure 19 : Dépendance en température de la sensibilité de 2 SQUIDs AFM à ponts de Dayem de longueur et section différentes. SQUID A : $l=250$ nm, $lL/S=0.52$ nm⁻¹. SQUID B : $l=400$ nm, $l/S=1.6$ nm⁻¹. Les courbes pleines montrent un ajustement des données par la formule 46.

(remarque : la profondeur de pénétration est estimée à 140 nm d'après les paramètres de cette couche de Nb). On doit être prudent sur les valeurs de λ déduites de la formule (46) en prenant la longueur réelle du pont, car suivant le confinement du courant l'inductance cinétique qui entre en jeu dans le SQUID peut comprendre également un gradient de phase situé dans les électrodes au voisinage des jonctions quand celles-ci sont des ponts de Dayem [Hasselbach 01].

Dans le cas des ponts à épaisseur variable, nous avons représenté l'inverse de la sensibilité (c'est-à-dire L_k) en fonction du rapport d'aspect (figure 21) pour une série de mesures faites sous les mêmes conditions : SQUIDs issus de la même couche mince Nb₅₀Si₁₅, même refroidissement. On s'aperçoit que le

rapport l/S qui permet d'obtenir une droite passant par l'origine n'est pas la longueur de la zone à épaisseur variable mais celle de la constriction latérale de départ. Nous attribuons ceci à l'extension du gradient de phase sur la longueur de la constriction latérale, qui est moins marquée que pour un pont de Dayem mais n'est pas négligeable car l'épaisseur de la couche n'est diminuée que d'un facteur 2 au plus (3.3.2).

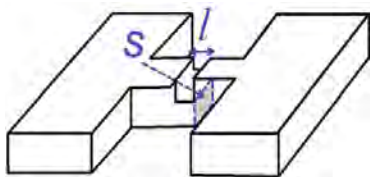


Figure 20 : Géométrie des ponts à épaisseur variable obtenus par AFM. La longueur effective l utilisée en figure 21 est la longueur de la constriction latérale

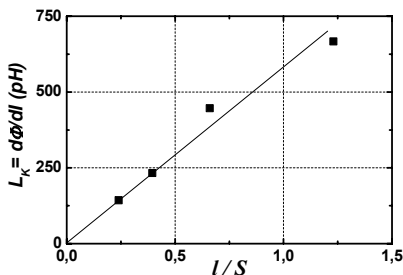


Figure 21 : Inductance cinétique en fonction du rapport d'aspect de la constriction.

3.4.5 SQUIDS en nitrure de niobium

Nous avons également lithographié des SQUIDS sur une couche mince de nitrure de niobium déposée sur saphir par J. C. Villégier. Nous présentons en figure 22 la modulation en flux pour le cas d'un SQUID dont les jonctions sont des ponts à épaisseur variable de rapport $L/S= 0,083 \text{ nm}^{-1}$. Le comportement observé est celui d'un SQUID multivalué caractéristique d'une inductance cinétique élevée (figure 17). On retrouve à nouveau la dépendance en température de la profondeur de pénétration, mais cette fois on remarque que la sensibilité est plus faible que dans un SQUID niobium alors que le rapport L/S

est plus avantageux. Cela est du à la valeur de $\lambda(0)$ plus élevée dans le NbN, qui est estimée d'après l'ajustement en figure 16 à 580 nm.

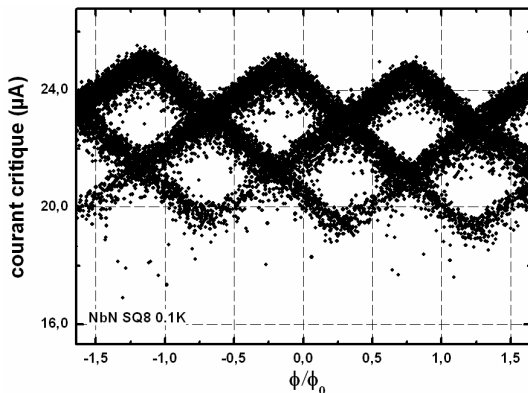


Figure 22 : Dépendance du courant critique à 100 mK pour un SQUID fabriqué par AFM sur couche de NbN d'épaisseur 4 nm.

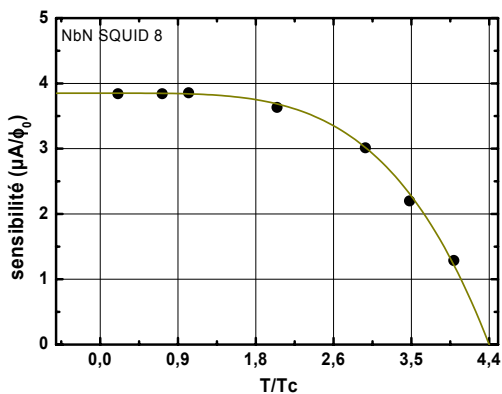


Figure 23 : SQUID AFM en nitrure de niobium : Dépendance en température de la sensibilité. Courbes pleines : ajustement à partir de la formule 7.

3.4.6 Courbes I (V) et produit $R_n I_c$

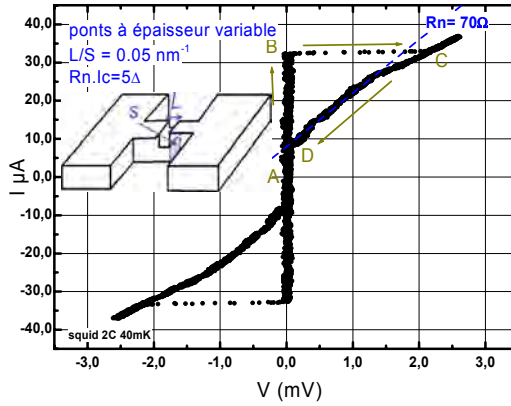


Figure 24 : Courbe $I(V)$ d'un SQUID Nb (ponts à épaisseur variable, $T = 40$ mK).

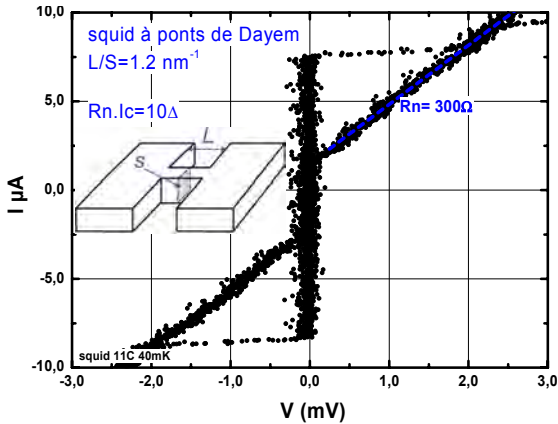


Figure 25 : Courbe $I(V)$ d'un SQUID Nb (ponts de Dayem, $T = 40$ mK).

Les mesures réalisées avec l'électronique de SQUIDs ne fournissent pas d'information directe sur la transition résistive aux bornes du SQUID. Pour

accéder à la résistance R_n des ponts nous avons fait l'acquisition des courbes $I(V)$: le SQUID est polarisé en courant et la tension est mesurée aux bornes des fils de connexion en tête de cryostat. Les courbes obtenues sont présentées en figures 24 et 25 après soustraction de la résistance 2 fils. Le parcours se fait de A à B; en B le SQUID transite jusqu'en C, et lorsque le courant est abaissé il faut parcourir la branche hystérétique CD pour que le refroidissement du SQUID lui permette de redevenir supraconducteur. L'apparition du courant critique en D s'effectue à une tension assez faible (100 à 250 μV). Si l'on suppose que la zone située juste avant D correspond à un état où tout sauf les jonctions est redevenu supraconducteur, la pente mesurée par la courbe bleue en pointillés donne la résistance des deux nano-ponts en parallèle. Dans le cas des ponts à épaisseur variable (figure 24) on déduit une résistance individuelle de l'ordre de 100 à 150 Ω et un produit $R_n \cdot I_c / \Delta$ de 5. Les ponts de Dayem de rapport $L/S = 1,2 \text{ nm}^{-1}$ ont une résistance (figure 25) de 600 Ω et un produit $R_n \cdot I_c / \Delta$ de 10. il faut être prudent sur la mesure de la section du pont, car celle-ci est limitée par la convolution pointe-objet dans les images AFM. Et repose sur une estimation de la profondeur d'oxydation partielle pour les ponts à épaisseur variables. Cependant, on peut conclure de ces mesures que les rapports $R_n \cdot I_c / \Delta$ confirment que les ponts les plus courts restent de l'ordre de plusieurs fois la longueur de cohérence ξ .

3.4.7 Réduction de l'inductance cinétique d'un micro-SQUID

La lithographie électronique avec masqueur permet de fabriquer en "grande série" des μ -SQUIDs de dimensions fixées : les ponts ont une largeur de 40 nm et une longueur d'environ 150 nm. Ces ponts sont bidimensionnels (ponts de Dayem). Les dimensions étant fixées, le courant critique du SQUID est donné simultanément par l'épaisseur et la qualité de la couche mince supraconductrice. D'autre part dans le cas du niobium le rapport des dimensions lithographiées L

sur la longueur de cohérence ξ conduisent à des jonctions d'inductances cinétiques grandes donc à des sensibilités faibles, voire à une absence totale de modulation. Si l'on veut améliorer la sensibilité du SQUID il peut être intéressant de diminuer le facteur $\beta=2\pi L_K I_c/\Phi_0$ en abaissant l'inductance cinétique L_K . Nous nous sommes intéressés à la possibilité d'utiliser l'oxydation par AFM pour couper partiellement les μ -ponts, les transformant en ponts à épaisseur variable. La figure 26 ci-dessous résume le procédé : on image en topographie le SQUID (a) pour s'aligner sur les microponts, puis l'oxydation AFM est accomplie en un seul passage de la pointe sur le μ -pont dans une direction perpendiculaire à celui-ci. Une image de contrôle (b) est réalisée juste après par un scan parallèle aux μ -ponts. Lorsqu'on choisit une vitesse de pointe élevée, c'est-à-dire de l'ordre de 1 à 3 $\mu\text{m/s}$, l'oxydation du μ -pont est localisée sur les bords (figure 27) L'un des intérêts de cette technique est la rapidité de l'étape AFM qui ne nécessite ici qu'un alignement et deux traits de lithographie pour amincir le μ -pont. On peut également mesurer la résistance aux bornes du SQUID pendant l'oxydation, ce que nous n'avons pas fait de manière systématique, la géométrie ne permettant qu'une mesure deux pointes.

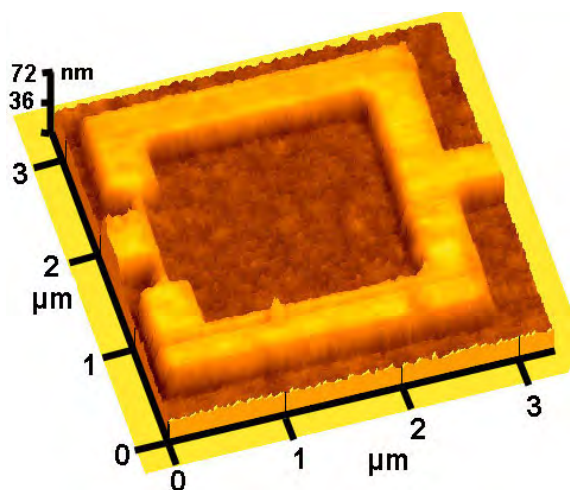


Figure 26 (a) : Image AFM du SQUID en entier obtenue après lithographie électronique puis RIE.

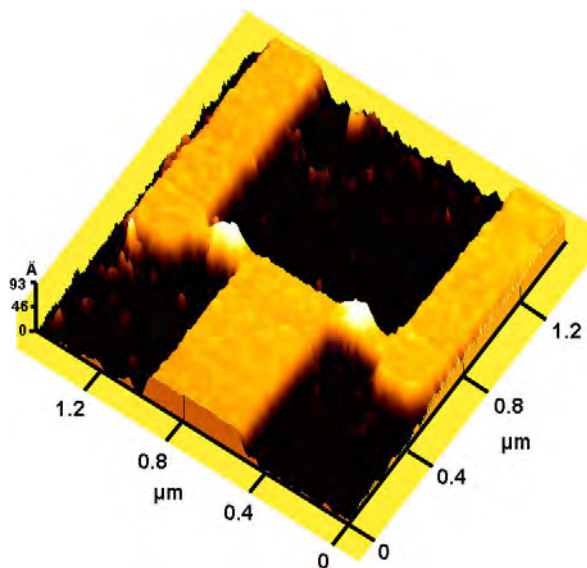


Figure 26 (b) : Transformation du SQUID précédent : les μ -ponts de Dayem ont subi une oxydation AFM qui les transforme en pont à épaisseur variable.

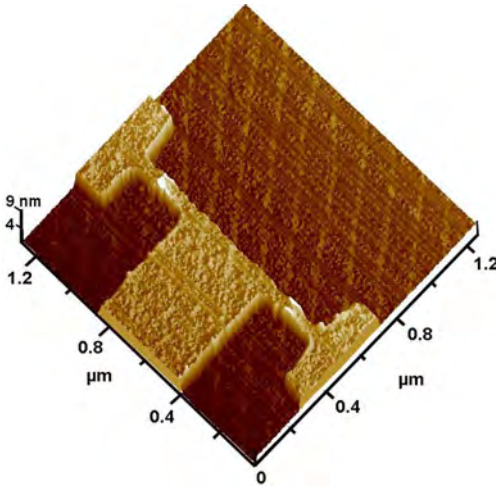


Figure 27 : Oxydation localisée sur les bords par lithographie rapide : les ponts de Dayem de ce SQUID niobium sont rétrécis jusqu'à des dimensions latérales de 10 nm.

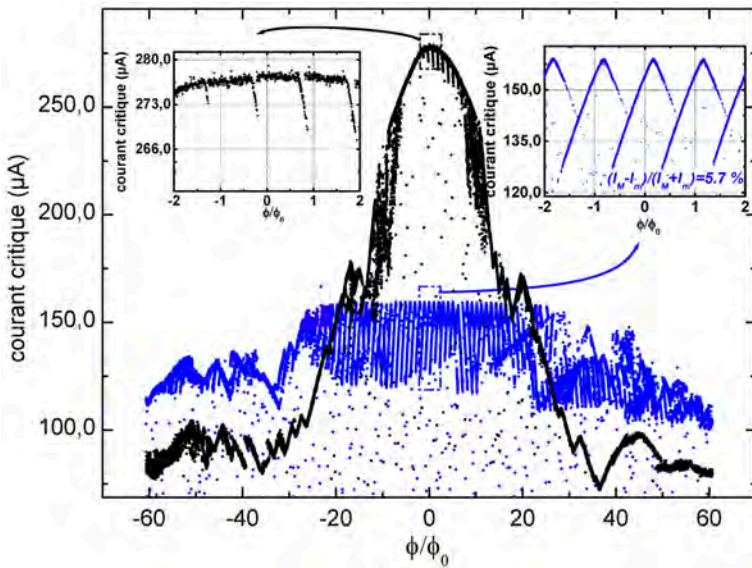


Figure 28 : Effet sur le courant critique de l'aminçissement par oxydation AFM d'un μ -SQUID en niobium. En noir (haut): μ -SQUID non aminci; son courant critique est fort et il ne présente pas de modulation bien définie. En bleu (bas) : μ -SQUID ayant subi l'oxydation AFM.

Nous avons mesuré à froid la modulation de tels SQUIDs oxydés par AFM. Les SQUIDs issus de la lithographie électroniques sont regroupés par 12, sur un motif indépendant qui est répété identiquement. Un premier refroidissement a montré qu'aucun des SQUIDs de tous les motifs ne présentaient une modulation Φ_0 périodique. Pour fournir une base de comparaison, on mesure au cours du second refroidissement le SQUID modifié (figure 28 courbe bleue) et un SQUID non modifié situé au même emplacement dans le motif suivant (figure 28 courbe noire). On voit d'une part que le courant critique a été abaissé d'un facteur 1,7 et que le SQUID modifié présente une modulation Φ_0 périodique. Deux phénomènes entrent simultanément en jeu : la réduction du facteur β via celle du courant des μ -ponts, et la diminution de l'inductance cinétique puisque le pont à épaisseur variable concentre le courant sur une distance plus petite.

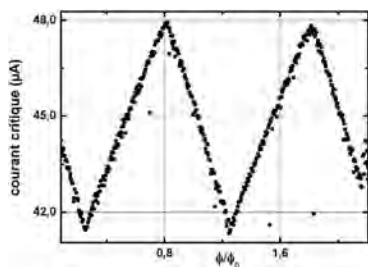
3.5 Chemins de phase dans un SQUID à ponts longs

3.5.1 Dissymétrie des modulations en flux

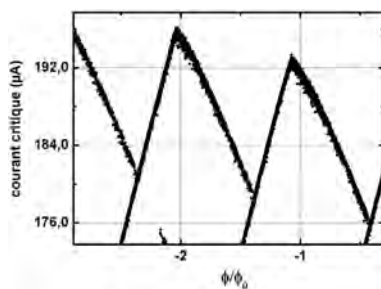
Si l'on s'intéresse aux modulations du courant critique des SQUIDS en fonction du flux sur l'ensemble des SQUIDS en niobium fabriqués par lithographie AFM ou lithographie électronique et AFM, on met en évidence sur presque tous les échantillons une dissymétrie de part et d'autre des maxima du flux. Cette dissymétrie se manifeste de plusieurs façons, comme le montre la figure 29 :

- différence de pentes pour les SQUIDS linéaires : la branche positive du SQUID (a) a une pente plus faible que sa branche décroissante.
- différence de la courbure de la modulation avant et après les maxima : pour le SQUID (b) la branche croissante est linéaire et la branche décroissante courbée. Pour (c) les deux branches sont courbées, mais de courbures différentes.
- prédominance d'une branche de pente positive ou négative : dans le SQUID (d) la branche linéaire croissante domine, et dans le SQUID (e) seule la branche croissante est visible. Pour (e) seule la branche croissante est visible.

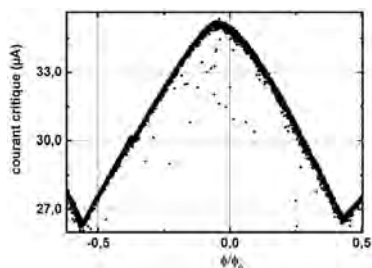
D'après les mesures topographiques à l'AFM, on sait que les ponts à épaisseur variable se situent dans une limite de longueur au moins de l'ordre de ζ (10 nm, cf chapitre 2), et les ponts de Dayem ont une longueur encore plus grande (100 à 400 nm). Pour apporter une explication compatible avec la physique de ces jonctions et qui permet l'interprétation de l'ensemble de ces comportements de SQUIDS, nous avons tenté de comprendre le fonctionnement des SQUIDS du point de vue des propriétés de la relation courant-phase.



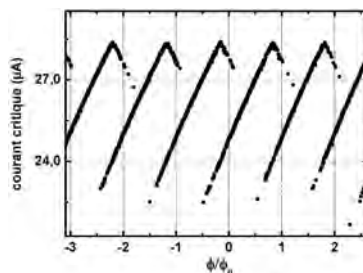
(a) Modulation linéaire à deux pentes différentes.



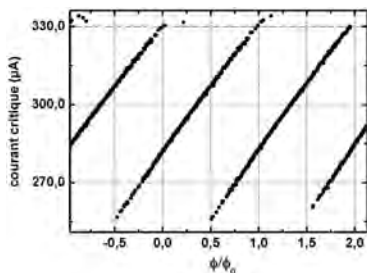
(b) Modulation à branche croissante linéaire et branche décroissante arrondie.



(c) Modulation présentant deux branches arrondies légèrement dissymétriques.



(d) Modulation linéaire où la branche croissante domine.



(e) Modulation dissymétrique linéaire où seule la branche croissante est présente.

Figure 29 : Dissymétrie de modulation en flux des SQUIDs niobium fabriqués par AFM. Les tailles de boucles sont de l'ordre de $1 \mu\text{m}^2$ et les jonctions sont soit des ponts de Dayem, soit des ponts à épaisseur variable. Le comportement dissymétrique des SQUIDs se manifeste par la différence de pente (a), de forme (b, c) de part et d'autre des maxima de courants. Une branche peut être également prédominante (d) voire unique (e).

3.5.2 Chemins de phase

Nous proposons un mécanisme simple de fonctionnement qui s'applique aux SQUIDs AFM en niobium et aux μ -SQUIDs dont l'inductance de boucle est faible, dans lequel les jonctions vérifient bien à priori les conditions précédentes.

Supposons que les jonctions 1 et 2 du SQUID aient les relations courant-phase représentées en figure 30 : elles sont issues du modèle L-Y, en supposant que la phase peut atteindre le maximum à tangente horizontale. Pour simplifier nous supposons ici que leurs maximums respectifs représentés par les points A_1 et A_2 correspondent à la même phase φ_{1C} ; les conséquences d'un décalage en phase des maxima seront évoquées par la suite. La question qui se pose est de savoir quels sont les chemins possibles pour les phases en fonction du flux magnétique présent dans ces SQUIDs particuliers. Comme nous l'avons montré, les SQUIDs lithographiés par AFM ont une boucle suffisamment petite pour que son inductance géométrique soit négligée. Pour la première période du SQUID ($n=0$) on a donc la relation :

$$\varphi_2 - \varphi_1 = 2\pi \frac{\Phi}{\Phi_0} \quad (47)$$

- $\Phi=0$, on a $\varphi_1 = \varphi_2$; le courant du SQUID est maximum pour $I = I_1^{\max} + I_2^{\max}$, les phases ont donc pour valeur $\varphi_1 = \varphi_2 = \varphi_c$

- $\Phi > 0$: il s'agit de trouver un couple de valeurs (φ_1, φ_2) décalées de $2\pi \Phi / \Phi_0$ qui maximise toujours le courant. A priori les phases peuvent évoluer de trois façon : φ_1 recule et φ_2 reste à φ_c , φ_2 avance et φ_1 reste à φ_c , où les deux phases évoluent simultanément.

Supposons que l'on conserve $I_1 = I_{1max}$ pour la jonction 1 en restant au point A_1 (figure 30). Lorsque le flux Φ augmente cela implique pour la phase φ_2 de passer par le point B_2 de tangente verticale, puis d'atteindre le point E_2 obtenu à $\varphi_{1c} + 2\pi\Phi/\Phi_0$. On voit d'une part que le courant total du SQUID subirait une discontinuité et d'autre part qu'au delà d'une valeur très faible du flux qui correspond au trajet A_2B_2 , le courant total est maximisé non plus en décalant φ_2 vers la droite, mais en fixant φ_2 à φ_{1c} et en décalant φ_1 vers la gauche (figure 31).

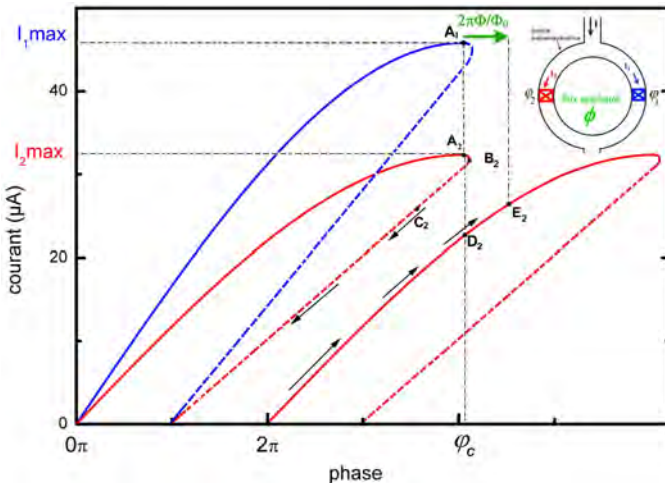


Figure 30 : Comment trouver le chemin de phase dans le cas où le flux dans le SQUID est positif ? Si la phase φ_1 était fixée à φ_{1c} , la jonction 2 atteindrait le point E_2 .

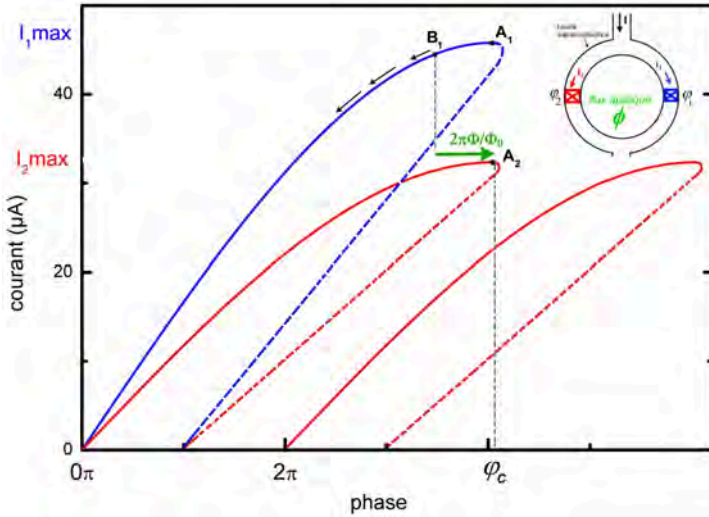


Figure 31 : Chemin de phase dans le cas où le flux dans le SQUID (vecteur représenté en vert) est positif. La phase φ_2 est fixée à φ_{1C} ; à flux croissant on se déplace sur la branche A_1B_1 de la jonction 1.

Le courant dans le SQUID vaut alors

$$I = I_2^{\max} + I_1(\varphi_c - 2\pi \cdot \Phi / \Phi_0) \quad (48)$$

- $\Phi < 0$: le raisonnement précédent conduit cette fois à fixer la phase de la jonction 1 et à faire reculer φ_2 . On parcourt la branche A_2B_2 correspondant à la jonction 2 (figure 32).

$$I = I_1^{\max} + I_2(\varphi_c + 2\pi \cdot \Phi / \Phi_0) \quad (49)$$

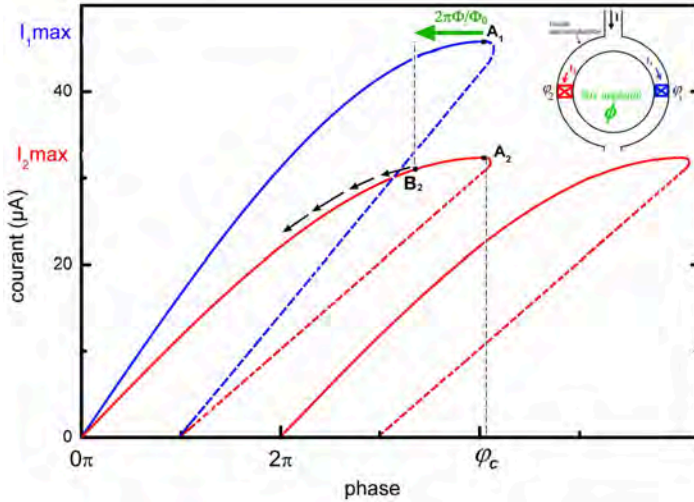


Figure 32 : Chemin de phase dans le cas où le flux dans le SQUID (vecteur représenté en vert) est négatif. La phase φ_1 est fixée à φ_{1C} ; à flux décroissant on se déplace sur la jonction 2.

Notons bien que les phase critiques φ_{1C} et φ_{2C} ne sont en toute généralité pas égales. La description précédente montre alors que le maximum du courant du SQUID ne se produit pas à flux nul, mais à un flux Φ_{\max} donné par :

$$\Phi_{\max} = \frac{\Phi_0}{2\pi} (\varphi_{2C} - \varphi_{1C}) \quad (50)$$

d'autre part la dépendance en flux du SQUID devient

- Pour la branche croissante :

$$I = I_2^{\max} + I_1(\varphi_{2C} - 2\pi \cdot \Phi / \Phi_0) \quad (51)$$

- Pour la branche décroissante :

$$I = I_1^{\max} + I_2(\varphi_{1C} + 2\pi \cdot \Phi / \Phi_0) \quad (52)$$

En résumé, nous pouvons dire que si l'on suppose pour les jonctions une relation courant-phase où le maximum s'atteint à $\varphi > \pi$ et est suivi aussitôt de la branche instable, le comportement du SQUID sera dominé par le verrouillage de la phase d'une de ses deux jonctions tandis que l'autre jonction parcourt sa relation courant-phase du maximum vers l'origine. On est également amené à se poser le problème de l'apparition de la tension aux bornes du SQUID dans ce cadre de travail. Peut-on dire qu'une des deux jonctions transite avant l'autre ? Le raisonnement précédent montre que une des deux jonctions atteint toujours son courant critique (point A), et est donc instable vis-à-vis d'une petite variation de sa phase C'est donc de cette jonction que se produit une nucléation de point chaud par le mécanisme de phase-slip, et la deuxième jonction transite alors immédiatement puisqu'elle ne peut pas supporter le passage de la somme du courant des deux jonctions.

3.5.3 Comparaison avec les modulations mesurées

Les considérations précédentes offrent un cadre d'interprétation qui englobe notamment les SQUIDs dissymétriques. La figure 33 montre un ajustement de chacune des branches du SQUID par deux relations courant-phase linéaires et d'inductances cinétiques différentes. Les paramètres ajustables sont la pente $\Phi_0/2\pi L_k$ et la phase de coupure φ_c .

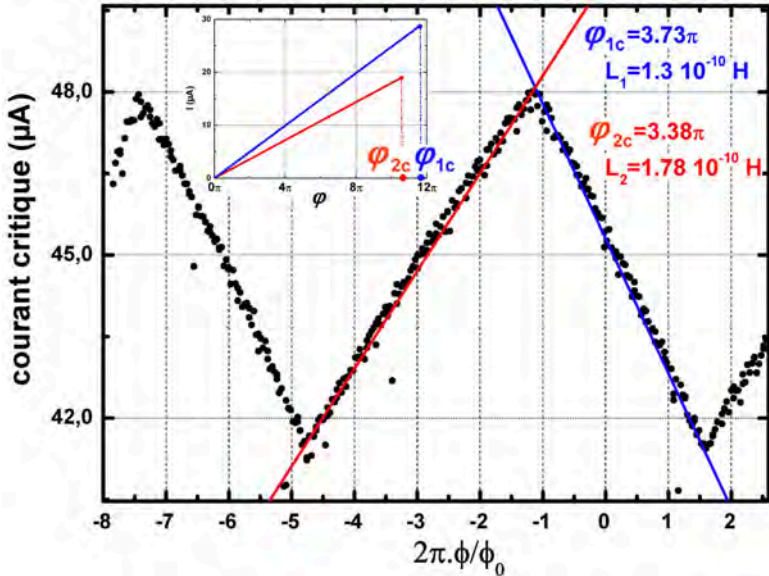


Figure 33 : SQUID linéaire dissymétrique ajusté par le modèle précédent, avec deux relations courant-phase (cf encart) de type "inductance cinétique pure".

La figure 34 montre un ajustement de chacune des branches d'un SQUID à pont à épaisseur variable : La zone à épaisseur variable est définie par une oxydation partielle de la couche mince de niobium, comme expliqué en 3.3.1, et conduit à une distorsion assez marquée. Pour prendre en compte deux courbures différentes de part et d'autre des maxima, on a modélisé ici les deux relations courant-phase par deux formules de Likharev-Yakobson avec deux longueurs de pont L_1 et L_2 différentes. Les formules (42) et (44) montrent qu'ajuster les paramètres $(I_0, L/\zeta(0), \varphi_c)$ revient à ajuster les paramètres $(\Phi_0/2\pi \cdot L_K, L/\zeta(0), \varphi_c)$.

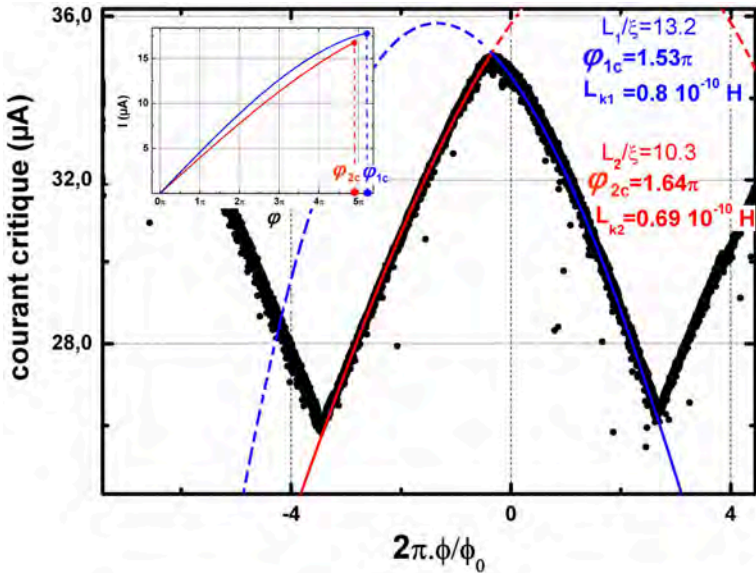


Figure 34 : SQUID à pont à épaisseur variable (présenté figure 29 c) ajusté par le modèle précédent. ; Les deux relations courant-phase sont de type Likharev-Yakobson.

3.5.4 Remarques et conclusions

Parmi les conclusions importantes tirées du modèle de fonctionnement de ces SQUIDS, rappelons que la dissymétrie observée est expliquée par le verrouillage de la phase d'une jonction, le flux extérieur conduisant au parcours de la relation courant-phase de l'autre jonction en sens inverse. Concernant les SQUIDS à pont de Dayem, nous concluons qu'ils sont dominés par une inductance cinétique linéaire forte. Cela est du soit à la longueur du pont lui-même (cas des SQUID AFM en particulier), soit à l'étalement sur des distances beaucoup plus grandes que la longueur de cohérence supraconductrice des variations spatiales de la phase avant et après le pont (cas des μ -SQUIDS). Concernant les SQUIDS à pont à épaisseur variable spécifiquement fabriqués par

lithographie AFM, le courant est davantage concentré au centre du pont. En conséquence, l'inductance cinétique L_k de ces SQUIDs est plus faible et le courant critique de la jonction est atteint à des valeurs de phase plus faibles. Nous déduisons de l'ajustement (figure 34) par le modèle du paragraphe 3.5.2 que la longueur effective du pont ($L=10\cdot\xi=100$ nm) est environ 2 fois la dimension du motif lithographié (50 nm). Ceci montre que la constriction dans l'épaisseur de la couche supraconductrice n'empêche pas totalement un étalement de la phase.

3.6 Application au nanomagnétisme

3.6.1 Le micro-SQUID

Les SQUIDS disponibles en instrumentation scientifique, basés sur des jonctions Josephson tunnel et un transformateur de flux, offrent des performances limitées lorsqu'on souhaite les utiliser pour effectuer des mesures locales. En effet, leur fonctionnement est basé sur un couplage indirect via un transformateur de flux à la fois de dimensions élevées (c'est à dire plusieurs microns carrés) et difficilement approchable de façon précise d'un échantillon de taille nanométrique. Pour fournir un détecteur de haute sensibilité adapté aux expériences de physique mésoscopique, le micro-SQUID (μ -SQUID) à base de ponts de Dayem a été développé dans les années 90 par Dominique Mailly (CNRS-LPN) et Alain Benoit (CNRS-CRTBT). Les critères retenus qui ont conduit à ce type de SQUID sont :

- La facilité de fabrication : une seule étape de lithographie électronique suffit à définir la géométrie du SQUID, des ponts de largeur 50 nm aux plots de contact de quelques centaines de microns carrés.
- La robustesse au champ magnétique : le procédé de fabrication se prête bien aux couches minces (20 nm et moins) qui permettent de conserver une

supraconductivité sans flux piégé pour des champs de l'ordre de 1 Tesla appliqués dans la plan de la couche.

- La facilité de couplage : par alignement lors de la lithographie, on peut coupler le SQUID de façon optimale avec un dispositif mésoscopique fabriqué sur le même substrat.

Du fait du caractère hystérétique du au chauffage des microponts lors de leur transition, les techniques de mesures standard des SQUIDs ou les mesures par lock-in ne sont pas adaptées; une électronique de mesure du courant critique a donc été développée spécialement (annexe 3. A. 2). Le μ -SQUID a été utilisé depuis les années 90 pour la mesure des courants permanents [Mailly 93], la magnétométrie en champ proche à basse température [Hasselbach 00], et la magnétométrie de nano-particules individuelles [Wernsdorfer 95]. Dans cette dernière application, le μ -SQUID, associé à des méthodes de mesures que nous rappelons au paragraphe 3.6.2, a permis d'étudier les propriétés de toute une gamme de systèmes qui sont rappelés en figures 36 a et b.

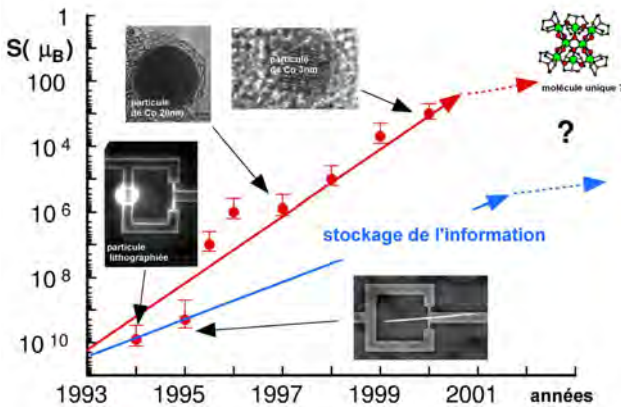


Figure 36 a : Evolution de la sensibilité de la technique μ -SQUID pour les mesures en nano-magnétisme. reproduit d'après [Wernsdorfer 01].

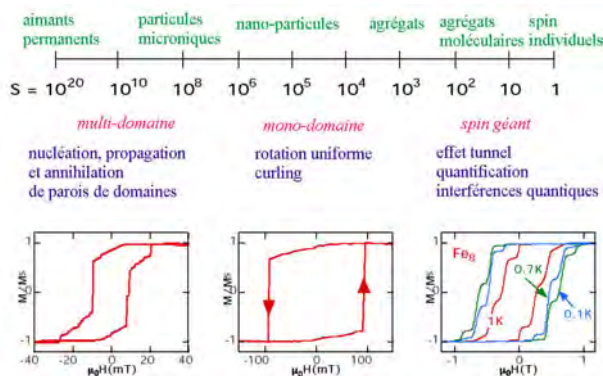


Figure 36 b : Taille des systèmes magnétiques étudiés par μ -SQUID et phénomènes physiques associés. Reproduit d'après [Wernsdorfer 01].

Ces systèmes vont des particules lithographiées contenant de 10^{10} moment magnétiques élémentaires à des particules de cobalt de dimension 3 nm contenant seulement $10^3 \mu_B$. Le succès de la technique de mesure repose avant tout sur le couplage magnétique à l'échantillon. Dans la dimension perpendiculaire au plan du SQUID, celui-ci a été obtenu soit en déposant directement la couche mince supraconductrice du SQUID sur les particules magnétiques (ou l'inverse, c'est à dire les particules magnétiques sur le SQUID), soit en co-évaporant le supraconducteur et les particules [Jamet 01]. Dans le plan du SQUID, le couplage à jusqu'à maintenant été réalisé de deux façons : pour les particules microniques lithographiées, l'alignement de niveaux de lithographie a permis de localiser la particule sur un bras du SQUID avec une précision approchant 10 nm. En ce qui concerne les nanoparticules, le couplage au μ -SQUID est statistique : une grande série de SQUIDS sont fabriqués sans alignement particulier sur la même couche supraconductrice contenant les particules, et seuls les SQUIDS contenant une particule "au bon endroit"

donnent un signal exploitable. En particulier, lorsque la taille de la particule est petite devant toutes les dimensions du SQUID, le meilleur couplage est obtenu lorsque la particule se trouve exactement dans une des jonctions de telle sorte que seulement la moitié de ses lignes de champ soient captées par la boucle du SQUID (figure 37).

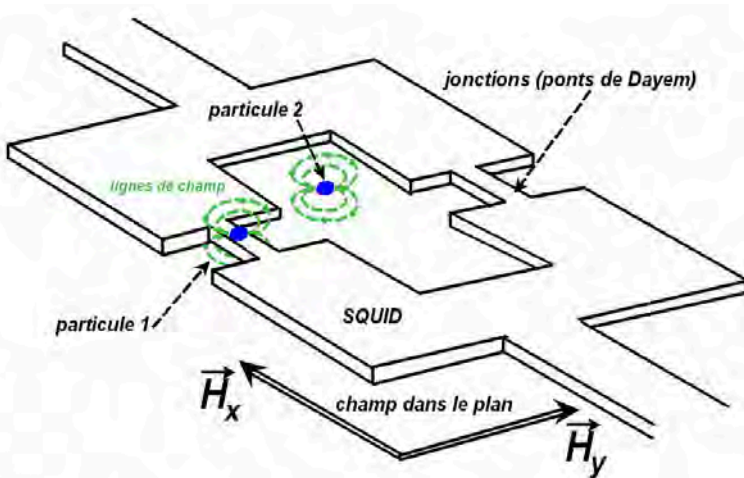


Figure 37 : Couplage d'une particule de dimensions petite devant les dimensions du SQUID lors d'une expérience de magnétométrie. Le champ dans le plan du squid (H_x , H_y) est balayé de façon à renverser l'aimantation des particules. La particule 2, située à l'intérieur de la boucle, n'est pas détectée, car toutes ses lignes de champ se referment dans la boucle du squid. La particule 1 est idéalement placée.

La technique de lithographie AFM par oxydation locale, que nous avons mise au point sur les couches ultra-minces de niobium supraconductrices, permet une solution originale pour coupler le SQUID de façon contrôlée à une particule magnétique donnée. En effet, lorsqu'on dispose d'une couche de niobium évaporée en même temps ou sur un dépôt de nano-particules, l'imagerie AFM permet de repérer les particules individuelles par leur topographie. On

peut alors lithographier un SQUID dont la boucle et les ponts sont parfaitement alignés comme dans le cas de la figure 37.

3.6.2 Méthodes de mesure : mode direct, rétroaction, mode froid

Les mesures d'aimantation par μ -SQUIDs peuvent être réalisées de plusieurs façons. Si la variation de flux est inférieure à $\Phi_0/2$, on peut se contenter d'une mesure directe du courant critique. Dans le cas contraire, on change de période sur la courbe $I(\Phi)$ du SQUID et la mesure du courant critique ne donnerait le flux qu'à un multiple entier non connu de Φ_0 . Une solution est fournie par le mode "rétroaction" ou "feedback". Dans ce cas, on utilise une bobine qui crée un champ externe perpendiculaire à la boucle du SQUID. Une rétroaction régule ce champ en permanence de façon à maintenir constant le courant critique du SQUID, et l'on peut aisément connaître les variations de flux en unités Φ/Φ_0 . Dans les deux méthodes précédentes, le SQUID transite dans l'état normal en permanence (à une fréquence de 10 kHz); la dissipation qui se produit alors peut chauffer la particule surtout si celle-ci se trouve au voisinage ou dans la jonction. Pour contourner ce problème, le "mode froid" a été développé : il consiste à polariser le SQUID à la fois en courant et en flux le SQUID est proche de son courant critique mais est maintenu dans l'état supraconducteur, donc ne dissipe pas d'énergie perturbant la particule. Lorsque le champ (H_x , H_y) dans le plan XY du SQUID est balayé, le renversement d'aimantation déclenche la transition du SQUID et l'apparition de la tension est le signal de détection qui fournit le champ critique [Wernsdorfer 97, Bonet 99].

3.6.3 Bruit en flux des SQUIDs étudiés

Une des limites théoriques qui s'applique au SQUID découle directement de son énergie magnétique et du principe d'incertitude d'Heisenberg. En effet, la relation :

$$E = \frac{1}{2} LI^2 = \frac{\Phi^2}{2L} \tag{53}$$

montre que la limite quantique $\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$ se traduira par un bruit en flux à 1Hz de :

$$S_{\Phi} = \sqrt{2L\hbar} / \sqrt{Hz} \tag{54}$$

Dans le cas des SQUIDS AFM, nous avons vu que l'inductance cinétique prédomine d'au moins un ordre de grandeur devant l'inductance de boucle. La question que nous nous posons est de savoir à quel niveau de bruit ces SQUIDS se situent par rapport à la limite que donne la formule (54) en y injectant l'inductance cinétique. Nous avons mesuré expérimentalement avec l'électronique de SQUIDS (voir annexe 3. A. 2) les histogrammes de courant critique de SQUIDS AFM et μ -SQUIDS en fonction de la température. Le comportement général est celui que nous montrons en figure 38 : on remarque que la largeur d'histogramme normalisé en fonction de la température, que nous appelons "bruit du SQUID" par abus de langage, décroît et sature vers 0. 5K, et la valeur de ce plateau dépend de chaque SQUID.

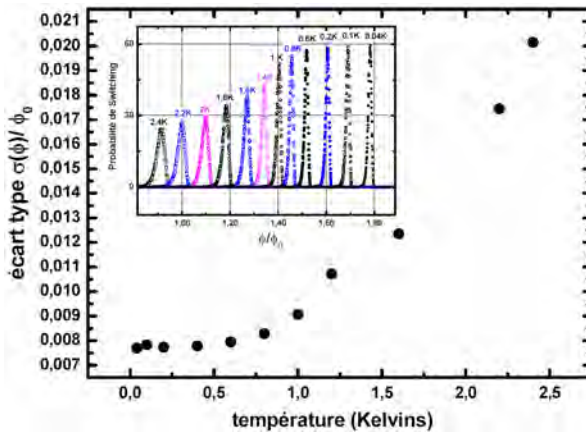


Figure 38 : Dépendance en température de l'écart-type des histogrammes en flux. (SQUID AFM à pont de Dayem sur $Nb_{80}Si_{20}$). En encart : histogrammes

normalisés en fonction de la température et décalés arbitrairement pour plus de lisibilité.

Le tableau 2 qui suit résume une comparaison entre la limite théorique quantique (formule 54) calculée avec l'inductance totale du SQUID (estimée d'après la courbe courant critique-flux) et la valeur mesurée $\sigma_{\Phi \text{ exp}}$ mesurée en dessous de 0,5K compte tenu de la fréquence de mesure qui est 10 kHz.

Nom du SQUID	μ -SQUID P31	SQUID AFM 2C	SQUID AFM 11C
<i>jonctions</i>	Pont de Dayem	Pont à ép. variable	Pont de Dayem
<i>Bruit mesuré</i> $\sigma_{\Phi \text{ exp}} (\Phi_0 / \sqrt{\text{Hz}})$	$7.8 \cdot 10^{-5}$	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$9.25 \cdot 10^{-5}$
<i>Inductance du SQUID</i>	$1.97 \cdot 10^{-10}$ H	$1.0 \cdot 10^{-10}$ H	$2.0 \cdot 10^{-9}$ H
<i>Bruit théorique</i> $\sqrt{2Lh} (\Phi_0 / \sqrt{\text{Hz}})$	$1.01 \cdot 10^{-7}$	$7.25 \cdot 10^{-8}$	$3.2 \cdot 10^{-7}$
$\sigma_{\Phi \text{ exp}} / \sigma_{\Phi \text{ quantique}}$	772	1379	285

Tableau 2 : Comparaison entre la limite quantique fixée par l'énergie du SQUID et le bruit en flux mesuré à 40mK. (la fréquence de mesure est de 10 kHz).

Ces résultats appellent plusieurs commentaires. D'une part, la température du plateau observé sur les SQUIDs AFM et les μ -SQUIDs est identique et relativement haute, d'autre part nous observons que le SQUID 2C, d'inductance faible, est 1,8 fois plus éloigné de sa limite quantique que le μ -SQUID P31, d'inductance deux fois plus forte. Autrement dit, il existe d'autres phénomènes qui produisent du bruit dans le SQUID mais ne sont pas intrinsèques aux jonctions. On peut invoquer plusieurs origines de bruit :

- Bruit dû à des vortex piégés à proximité des jonctions. Même si l'on refroidit l'échantillon à champ nul, il est possible qu'un balayage en champ H_z associé ou non à l'échauffement local lors de la transition du SQUID génère des vortex à proximité de la boucle. Pour éviter ce phénomène, des échantillons où tous les fils d'amenée de courant des SQUIDs sont en métal normal font actuellement l'objet de tests.
- Bruit extérieur : il n'est pas exclu que du bruit électromagnétique soit injecté par l'électronique de mesure. Une campagne de mesures du même SQUID dans des cryostats câblés en lignes atténuatrices (thermocoax) et par des montages différents sera nécessaire pour se prononcer.

3.6.4 Première application du SQUID AFM

Une fois la technique de lithographie des SQUIDS par AFM étant bien maîtrisée sur le niobium seul, nous l'avons implémentée sur des multicouches contenant des îlots de fer épitaxiés sur molybdène. Ces îlots de fer de petite taille (figure 39 a) ont été déposés par Pierre -Olivier Jubert et Olivier Fruchart au laboratoire Louis Néel en dépôt sous ultra-vide par laser pulsé. Les structures, morphologies et régimes de croissance suivant les conditions de température ont été étudiés en détail par RHEED, STM, AFM et couplés à des mesures magnétiques [Jubert 01]. Ces îlots ont une configuration magnétique à petit nombre de domaines dont la configuration peut être mesurée en MFM; la modélisation des mécanismes de nucléation et d'annihilation de parois de domaines en fonction du champ extérieur appliqué a été réalisée par simulation numérique des équations micromagnétiques.

La mesure du retournement de l'aimantation par SQUID a requis une optimisation spéciale des multicouches : il a fallu notamment intercaler une barrière $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}$ entre le niobium et le Fer car la supraconductivité de la couche mince de niobium est très vite dégradée par effet de proximité (chapitre 2). Ces multicouches nous ayant été fournies avec des gammes d'épaisseur en Nb de l'ordre de 5 nm, nous avons préfabriqué une connectique micronique (chapitre 2) puis procédé à la lithographie AFM de SQUIDS alignés par rapport aux particules. Le principe consiste d'abord à s'aligner par rapport à la connectique micronique, puis à dessiner le SQUID de façon à le rendre sélectif vis-à-vis des lignes de champ issues d'une particule choisie. La figure 39 (a) est l'image AFM de repérage et d'alignement du champ de lithographie. On remarque au centre une particule de rapport d'aspect supérieur aux autres (longueur $L=350$ nm, largeur $W=90$ nm). La figure 39 (b) montre le SQUID après réalisation : nous avons fait en sorte que moitié de la longueur de la particule soit située dans la boucle de SQUID. Sur cette première expérience de lithographie de SQUIDS

alignés par rapport aux particules, nous n'avons pas inclus les particules dans le micropont pour éviter des les oxyder, ce qui risquait de modifier leur état magnétique.

Les premières mesures magnétiques avec ce type de SQUID AFM sont présentés en figure 41. Le champ dans le plan a été balayé angulairement sur 360° . A angle fixe, un cycle d'hystérésis est effectué en utilisant le mode de contre-réaction. Sur l'ensemble des cycles obtenus entre 0 et 360° , un programme de dépouillement sélectionne les sauts de flux, ce qui conduit à la carte des champs de saut montrée en figure 41. Sur l'ensemble des sauts répertoriés par le programme, une partie concerne les vortex piégés dans la couche supraconductrice de niobium, et peuvent être discriminés des signaux magnétiques par le fait qu'un vortex est sensible à un petit champ perpendiculaire au SQUID. Sur les sauts restants, nous remarquons en particulier plusieurs branches en forme d'astroïdes (voir annexe 3.A.3) que nous avons mises en couleur. On sait par d'autres mesures (MFM, μ -SQUIDs) effectuées lors de la thèse de Pierre Olivier JUBERT que ces particules de Fer ont plusieurs domaines magnétiques; et que le renversement de l'aimantation s'effectue par nucléation et annihilation de parois de domaines; les cartographies de champ de retournement montrent alors un régime différent des formes observées en figure 41. En fait, il est possible qu'une partie des sauts détectés correspondent au retournement d'aimantation d'îlots bidimensionnels de Fer (bien visibles sur l'image 40) issus des premiers stades de la croissance épitaxiale, où l'accumulation des contraintes n'est pas encore suffisante pour donner les îlots tridimensionnels. En particulier, le signal monodomaine peut être dû à un îlot 2D proche du pont de Dayem supérieur (figure 40).

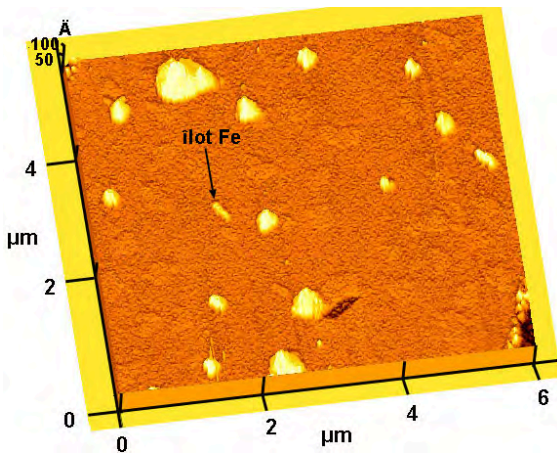


Figure 39 (a) :
Alignement de l'AFM par rapport à un îlot de fer choisi.

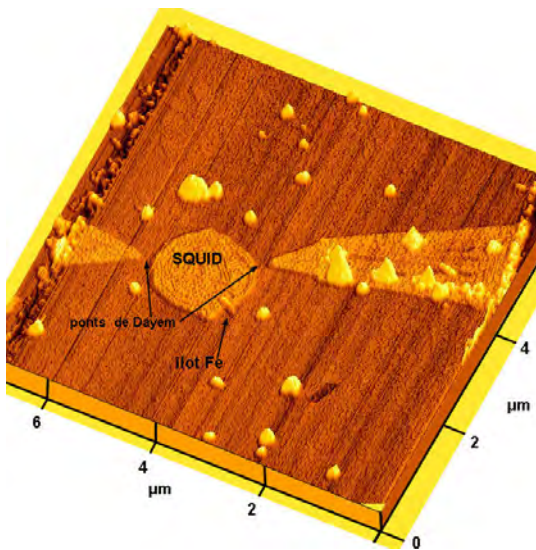


Figure 39 (b) : *SQUID AFM lithographié autour de l'îlot de Fer repéré sur l'image 37 (a). La boucle du SQUID a été volontairement dessinée de façon à englober la moitié de la longueur de l'îlot.*

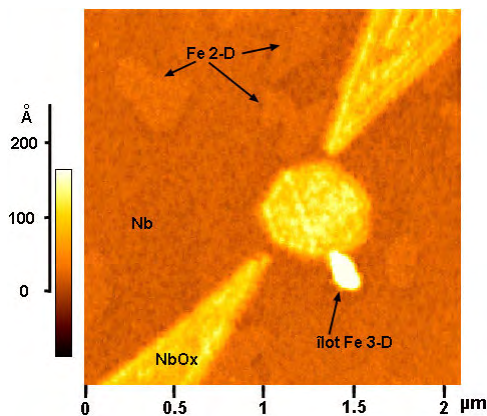


Figure 40 : Image AFM mettant en évidence le Fer formant des îlots 2D étendus à proximité du nano-pont supérieur du SQUID. L'image correspond aux mesures de la figure 41.

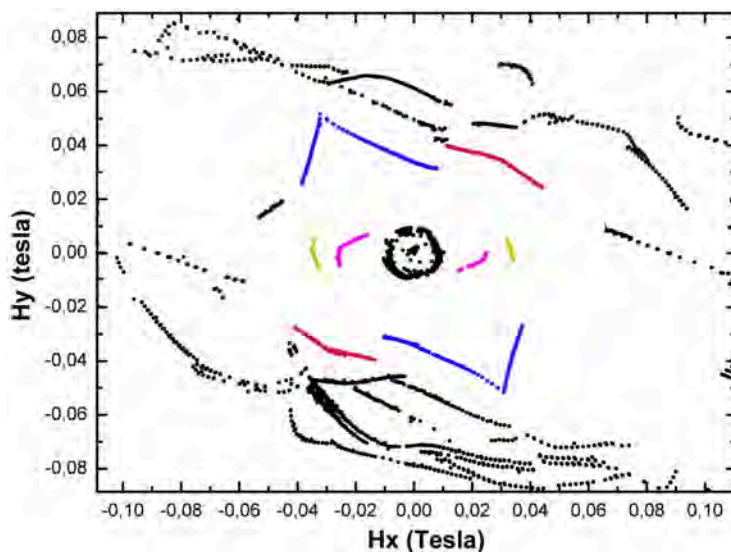


Figure 41 : Cartographie du champ de retournement de l'aimantation mesurée par le SQUID AFM. Les lignes colorées mettent en évidence plusieurs portions d'astroïdes correspondant au retournement de mono-domaines magnétiques (voir modèle page 168).

Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons montré notre travail concernant la fabrication de nanostructures supraconductrices par lithographie AFM. En nous appuyant sur des matériaux technologiques (Nb; NbN), des choix particuliers d'étapes de préfabrication (chapitre 2) et des géométries de jonctions reproductibles telles que le pont à épaisseur variable ou le pont de Dayem, nous avons démontré que la lithographie AFM permet de fabriquer des SQUID à un niveau de miniaturisation sans précédent. La physique de ces SQUIDs est très différente de celle des SQUIDs à jonction Josephson tunnel. En effet, compte tenu du rapport entre les dimensions caractéristiques des ponts et la longueur de cohérence supraconductrice, la forme de la relation courant-phase des nano-ponts conduit dans le SQUID à fixer successivement la phase d'une jonction pendant que la phase de l'autre jonction évolue. Les performances des SQUIDs AFM sont très similaires aux μ -SQUIDs couramment utilisés dans les expériences mésoscopiques au CNRS-GRENOBLE, ce qui nous permet de proposer pour la première fois une expérience de magnétométrie locale : le SQUID AFM a été réalisé avec un alignement choisi par rapport à une particule de Fer obtenue par croissance et située sous la couche de supraconducteur. Les perspectives ouvertes par ce travail sont très variées : du point de vue des circuits supraconducteurs, on doit pouvoir rapidement tirer parti d'une résolution accrue de la lithographie AFM que nous avons mise à notre portée grâce aux pointes à nanotubes de carbone. En particulier, une motivation importante est de savoir si l'on peut former une jonction Josephson tunnel en formant non plus une constriction à épaisseur variable mais une barrière d'oxyde coupant la couche ultra-mince sur toute son épaisseur. Du point de vue instrumental, la technique AFM est maintenant assez mature pour être appliquée à la magnétométrie de systèmes nanométriques où le petit nombre de moments élémentaires, inférieur à $100 \mu B$ conduit à un comportement spécifiquement quantique.

Annexe du chapitre 3

3.A.1 Cryogénie

Les mesures nécessitant de températures allant de 40mK à 8K ont été effectuées dans un cryostat à dilution. Son principe est basé sur les propriétés d'un mélange He^3/He^4 : en dessous de 0,87 K, ce mélange se sépare en deux phases. Le cryostat est conçu de façon à réaliser la séparation de phase dans une boîte à mélange où la phase riche en He^3 flotte sur la phase diluée en He^3 , plus lourde. Le deuxième interface de la phase diluée en He^3 est réalisée dans le bouilleur au dessus duquel un tuyau de gros diamètre permet d'effectuer un pompage : on force alors l'évaporation de l' He^3 de la phase concentrée vers la phase diluée, ce qui produit un refroidissement pouvant atteindre jusqu'à 2mK au niveau de l'interface dans la boîte à mélange.

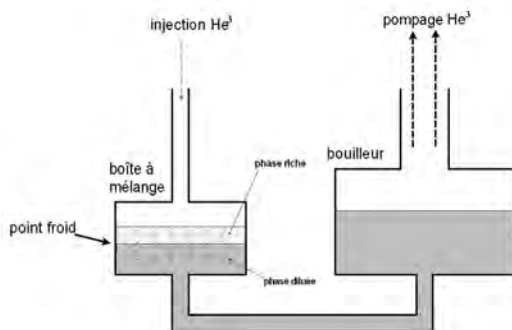


Figure A. 1 : Principe du cryostat à dilution.

Nous avons utilisé deux types de cryostats à dilution développés au CRTBT : un modèle de conception traditionnelle de type "diluette" où le point de refroidissement à 4K et la partie froide sont situés en bas d'une canne plongée dans un vase d'hélium liquide. Les mesures concernant les SQUIDS ont été effectuées au laboratoire Louis Néel avec Wolfgang Wernsdorfer. Le cryostat est de type "sionludi", conçu pour réduire le temps de refroidissement et fournir

une bonne accessibilité à la partie froide : celle-ci est au sommet et l'hélium liquide nécessaire pour le point à 4K est acheminé de bas en haut.

3.A.2 Electronique de SQUIDs

L'électronique de polarisation et mesure des SQUIDs a été développée au CRTBT pour les micro-SQUIDs : elle permet de s'affranchir de l'hystérésis thermique du SQUID et d'atteindre jusqu'à 10 kHz de fréquence de répétition. La polarisation et la mesure sont faites en tête de cryostat en "deux pointes" et leur principe est le suivant : une rampe de courant de polarisation est déclenchée en même temps qu'un compteur de fréquence d'horloge 40Mhz. On parcourt donc le SQUID suivant le chemin AB. En B, le SQUID transite; et la tension qui apparaît à ses bornes, dérivée et amplifiée, produit une impulsion qui est détectée par un comparateur. Le signal du comparateur déclenche alors le mode passant d'un FET qui court-circuite le courant de polarisation, et la mesure du courant critique est donnée par la valeur du compteur. Pour optimiser le temps de mesure, on peut faire débiter la rampe de courant à une valeur non nulle inférieure au courant critique du SQUID.

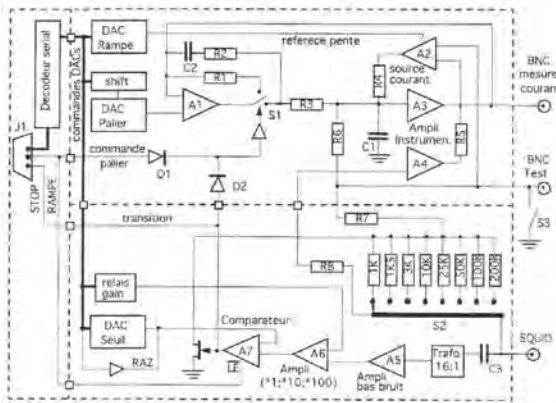


Figure A. 2 : Schéma de l'électronique de SQUID (A. Benoit, J. L. Bret , G. Simiand, CRTBT).

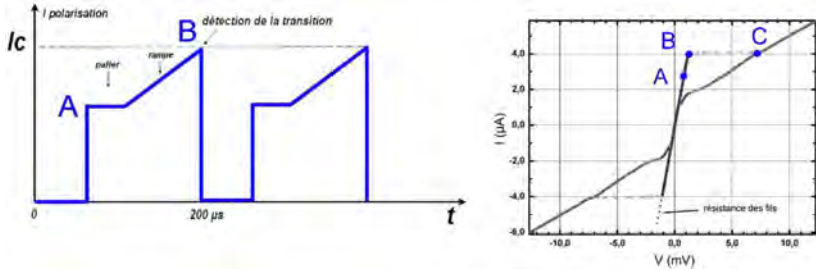


Figure A. 3 : Oscillogramme de la polarisation en courant et parcours correspondant sur la courbe I de V du SQUID.

3.A.3 Modèle de Stoner-Wohlfarth de retournement de l'aimantation d'une particule monodomaine

Pour une particule magnétique de faible taille, c'est-à-dire de dimensions petites devant la largeur de paroi de domaine δ ou devant la longueur d'échange λ , la formation de parois de domaines magnétiques n'est pas favorable du point de vue énergétique. Par conséquent, l'aimantation \vec{M} reste dans un état monodomaine. Lorsque il n'y a pas de variation spatiale de l'amplitude de l'aimantation, on parle d'aimantation uniforme.

Le modèle de Stoner-Wohlfarth est le modèle classique le plus simple qui décrit le retournement d'aimantation d'une particule monodomaine [Bonet 99]. Il suppose seulement une anisotropie suivant un seul axe, ce qui conduit à l'expression de l'énergie :

$$E = KV \sin^2 \phi - \mu_0 M_s V H \cos(\Phi - \theta) \quad (\text{A. 3. 1})$$

où KV est l'énergie d'anisotropie, M_s est l'aimantation spontanée, H le champ magnétique appliqué, Φ l'angle que fait l'aimantation avec l'axe facile, θ l'angle entre le champ appliqué et l'axe facile. E a donc deux minima séparés par une barrière d'énergie. Les minima de l'énergie en fonction de Φ sont donnés par

$$\frac{\partial E}{\partial \Phi} = 0 \tag{A. 3. 2}$$

et on trouve le champ de renversement en recherchant la valeur minimale à laquelle la barrière entre le minima s'annule, c'est-à-dire :

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \Phi^2} = 0 \tag{A. 3. 3}$$

Le champ de saut H_S déduit de ces conditions montre la dépendance suivante en fonction de l'angle θ :

$$H_S = \frac{2K / \mu_0 M_S}{(\sin^{2/3} \theta + \cos^{2/3} \theta)^{3/2}} \tag{A. 3. 4}$$

La figure A. 4 montre la dépendance de $H_S / (2K\mu_0 M_S)$ dans le plan.

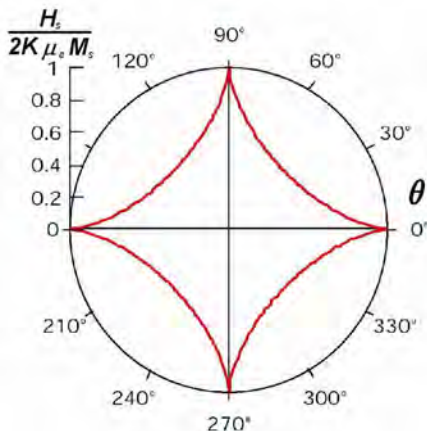


Figure A. 4 : Astroïde de Stoner-Wohlfarth .

Références du chapitre 3

- [Anthore 03] A. Anthore, H. Pothier, D. Esteve, Phys. Rev. Lett. **90**, 127001 (2003). A. Anthore, F. Pierre, H. Pothier, D. Esteve, Phys. Rev. Lett. **90**, 076806 (2003).
- [Barone & Paterno] A. Barone and G. Paterno, *Physics and applications of the Josephson Effect*, Ed. J. Wiley & Sons.
- [Bonet 99] *Retournement de l'aimantation des nano-aimants*, Thèse de l'université Joseph-Fourier, (1999);
- [Bonet 99] E. Bonet, W. Wernsdorfer, B. Barbara, A. Benoit, A. Thiaville, Phys. Rev. Lett. **83**, 4188, (1999).
- [Burstein & Lundqvist 69] *Tunneling phenomena in solids*. Plenum Press, (1969).
- [Cernicchiaro 97] *Développement d'un système de mesure d'interférences mésoscopiques*, Thèse de l'université Joseph Fourier, (1997).
- [El Kathib 91] Thèse de l'université Joseph-Fourier, (1991).
- [Fulton & Dynes 70] T. A. Fulton and R. C. Dynes, Phys. Rev. Lett. **25**, 794, (1970).
- [Fulton 72] T. A. Fulton, L. N. Dunjleberger, R. C. Dynes, Phys. Rev. B **6**, 855, (1972).
- [Giaever 60] I. Giaever, Phys. Rev. Lett. **5**, 147, 464, (1960).
- [Grover 46] *Inductance calculations, working formulas and tables*, F. W. Grover ed. Dover, New York.
- [Hasselbach 00] K. Hasselbach, C. Veauvy, D. Mailly, Physica C **332**, 140, (2000).
- [Irmer 98] B. Irmer, R. H. Blick, F. Simmel, W. Gödel, H. Lorenz, J. P. Kotthaus, Appl. Phys. Lett. **73**, 2051, (1998).
- [Jackel 74] L. D. Jackel, R. A. Buhrman, W. W. Webb, Phys. Rev. B **10**, 2782, (1974).
- [Jackel 76] L. D. Jackel, J. M. Warlaumont, T. D. Clark, J. C. Brown, R. A. Bruhrman, M. T. Levinsen, Appl. Phys. Lett. **28**, 353, (1976).
- [Jaklevic 64] R. C. Jaklevic, J. Lambe, A. H. Silver, J. E. Mercereau Phys. Rev. Lett. **12**, 159, (1964).
- [Jamet 01] M. Jamet, W. Wernsdorfer, C. Thirion, D. Mailly, V. Dupuis, P. Mélinon, A. Pérez, Phys. Rev. Lett. **86**, 1, (2001).
- [Josephson 62] B. D. Josephson, Phys. Rev. Lett. **1**, 251, (1962).
- [Jubert 01] *Croissance et propriétés de nanostructures épitaxiées auto-assemblées : le système Fe/Mo (110)*, Thèse de l'université Joseph-Fourier, (2001).
- [Koch 81] R.H. Koch, D.J. Van Harlingen, J. Clarke, Appl. Phys. Lett. **38**, 380, (1981).
- [Koch 82] R.H. Koch, D.J. Van Harlingen, J. Clarke, Appl. Phys. Lett. **41**, 197, (1982).

- [Kulik & Omelyanchuk 77] I. O. Kulik and A. N. Omelyanchuk, JETP Lett. **21**, 96, (1975).
Sov. JLTP 3, 459, (1978).
- [Langer & Ambegaokar 67] J. S. Langer and V. Ambegaokar, Phys. Rev. **164**, 498, (1967).
- [Likharev 79] Superconducting weak links. Rev. Mod. Phys **51**, n°1, (1979).
- [Likharev Yakobson 75] K. K. Likharev and L. A. Yakobson, Sov. Phys. Tech. Phys. **20**, 950 (1976) (Zh. Tekh. Fiz. 45, 1503-1509 (1975)).
- [Mailly 93] D. Mailly, C. Chapelier, A. Benoit, Phys. Rev. Lett. **70**, 2020, (1993).
- [Meservey&Tedrow 69] R. Meservey and P. M. Tedrow, JAP **40**, 2028, (1969).
- [Moussy 01] N. Moussy, H. Courtois, B. Pannetier, Rev. Sci. Instrum. **72**, 128 (2001).
- [Rieger 72] T. J. Rieger, D. J. Scalapino, J. E. Mercereau, Phys. Rev. B **6**, 1734, (1972).
- [Shapiro62] S. Shapiro &al, IBM J. Res. Dev, **6**, 34, (1962).
- [Song 00] I. Song, B. M. Kim, G. Park, Appl. Phys. Lett. **76**, 601, (2000).
- [W. W. 01] *Classical and quantum magnetization reversal studied in nanometer-sized particles and clusters.* W. Wernsdorfer, Adv. Chem. Phys. **118**, (2001).
- [Wernsdorfer 95] W. Wernsdorfer, K. Hasselbach, D. Mailly, B. Barbara, A. Benoit, L. Thomas, G. Suran, J. Magn. Mat. **145**, 33, (1995).
- [Wernsdorfer 97] W. Wernsdorfer, E. Bonet, K. Hasselbach, A. Benoit, D. Mailly, O. Kubo, H. Nakano, B. Barbara, Phys. Rev. Lett. **79**, 4014, (1997).

Chapitre 4 : jonctions uniques et nano-circuits pour le blocage de Coulomb.

4.1 Présentation et rappels théoriques : blocage de Coulomb et électronique à un électron	203
4.1.1 Introduction	203
4.1.2 Environnement d'une jonction tunnel.....	206
4.1.3 Calcul des taux tunnel : cas d'une jonction unique.....	208
4.1.4 Cas d'une jonction double ou d'un transistor à un électron	209
4.2 Technologie des nanostructures pour le blocage de Coulomb	212
4.2.1 Introduction	212
4.2.2 Procédé par masque suspendu	212
4.2.3 Nanoparticules, nanocristaux, molécules uniques.....	215
4.3 Jonction uniques lithographiées par AFM	216
4.3.1 Tracé des jonctions par écriture directe.....	216
4.3.2 Etat de l'art des jonctions tunnel	220
4.3.3 Formation d'une jonction : mesure in situ de la conductance	222
4.3.4 Jonctions de petite section : transmission moyenne d'un canal	226
4.3.5 Dépendance en température de jonctions niobium-oxyde-niobium	227
4.3.6 Jonctions sur nitrure de niobium.....	236
4.4 Réalisation d'un SET planaire par microscope à force atomique ...	239
4.4.1 Etat de l'art et motivations	239
4.4.2 Fabrication	241
4.4.3 Résultats	244
4.4.4 Comparaison avec une estimation géométrique des capacités.....	246
4.4.5 Expérience de recuit.....	248
4.5 Conductance de nano-constrictions en environnement résistif	251
4.5.1 Nouvelles directions pour le blocage de Coulomb.....	251
4.5.2 Echantillon A : blocage dans une résistance unique	252
4.5.3 Echantillon B : R-SET.....	255
4.5.4 Echantillon C : R-SET à basse température.....	257
Conclusion du chapitre 4	260
Annexe du chapitre 4	261
A.4.1 Montages expérimentaux	261
A.4.2 Images AFM.....	263
A.4.3 Simulation du SET 1	265
A.4.4 Calcul de la capacité en géométrie planaire.....	266
A.4.5 Rappels théoriques sur le transport activé en température et en champ électrique	268
Références du chapitre 4	270
Conclusion générale et perspectives	273

4.1 Présentation et rappels théoriques : blocage de Coulomb et électronique à un électron

4.1.1 Introduction

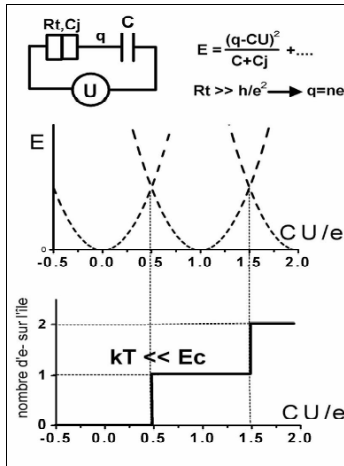
Le blocage de Coulomb dans les circuits présentant de petites électrodes est un phénomène générique, souvent présenté comme régime où la charge électrique est quantifiée sur une île, dans un état résistant à la fois aux fluctuations thermiques et quantiques. Ces deux conditions résultent de la présence simultanée de deux conditions :

- Une île conductrice de petite capacité électrostatique C : lorsque l'énergie électrostatique e^2/C d'un électron sur cette île vérifie la condition $e^2/C \gg kT$, les fluctuations thermiques ne modifient pas l'état de charge de celle-ci.
- Une barrière tunnel de résistance assez grande, $R_T \gg R_K = h/e^2 = 25.8 \text{ k}\Omega$, de telle sorte que les fluctuations quantiques ne puissent pas non plus modifier la charge de l'île.

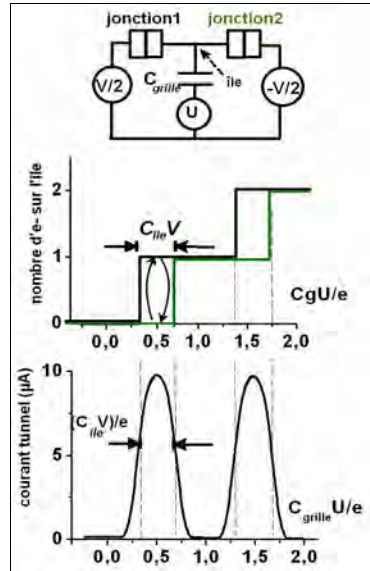
L'électronique à un électron, basée sur le blocage de Coulomb et opérée dans un circuit électrique, a débuté en 1987 par l'expérience de Fulton et Dolan montrant le premier transistor à un électron [Fulton et Dolan 87]. Depuis cette première réalisation, les effets à un électron ou une paire de Cooper ont été intensivement étudiés du point de vue fondamental [Devoret 00] ou applicatifs [Averin 02]. Pour comprendre simplement le principe du transistor à un électron, nous présentons ici une approche à partir de la boîte à un électron. Ce circuit est composé d'une seule jonction qui est couplée capacitivement à une source de tension. Lorsque les conditions $e^2/(C+C_j) \gg kT$ et $R_T \gg R_K$ sont vérifiées, l'île formée par la partie du circuit située entre la jonction et la capacité contient un

nombre entier n d'électrons. Dans le diagramme donnant l'énergie du circuit en fonction de la charge polarisée sur la capacité de grille CU/e (figure 1a), ces différents états de charge conduisent à un succession de paraboles décalées de e , et le nombre d'électrons sur l'île qui minimisent E définit un escalier en fonction de la tension U (escalier de Coulomb). Le transistor à un électron (ou SET, "Single Electron Transistor") est formé de deux jonctions en série et d'une grille électrostatique qui permet d'appliquer une tension U sur l'électrode intermédiaire. Il est polarisé en drain-source par une tension V , décomposée dans la figure 1b en $V/2$ et $-V/2$. On peut envisager son fonctionnement comme celui de deux boîtes à un électron dont les escaliers de Coulomb sont décalés de V . En supposant que l'effet tunnel est séquentiel, on peut traiter la conduction du SET comme celle à travers une conaison symétrique de deux boîtes à un électron. La tension V fixe le décalage entre les escaliers de Coulomb de ces deux boîtes, ce qui permet de charger l'île par une jonction et de la décharger par l'autre. On a alors un état passant ou le courant drain source est non nul dans le SET. Lorsque les états de charge des deux escaliers coïncident, le SET est bloqué sur cet état et est donc dans l'état isolant. La périodicité ΔV entre deux états passants à $V=0$ correspond exactement à une polarisation de un électron sur la grille ($\Delta U/e=1$) Bien que nombre d'expériences aient été basées sur des circuits composés essentiellement de barrières ou jonctions tunnel bien caractérisées et d'îles de petite capacité, de nombreux travaux récents étudient des structures où le blocage de Coulomb s'affranchit soit de la présence d'une île, soit de la présence des jonctions. Par exemple, Krupenin a montré l'opération d'un R-SET où les jonctions tunnel sont remplacées par des pistes résistives de Chrome [Krupenin 01]. Un deuxième exemple est fourni par la conduction dans un petit nombre de canaux d'un contact atomique, qui peuvent subir un blocage de coulomb dynamique lorsqu'on les place dans un environnement électromagnétique contrôlé [Cron 01]. La notion d'environnement électromagnétique, essentielle au blocage de Coulomb et souvent absente des

discussions sur l'avenir technologique des dispositifs à blocage de Coulomb, va être précisée dans le paragraphe suivant.



(a) Boîte à électrons



(b) Transistor à un électron

Figure 1 a : Principe de la boîte à un électron. La dépendance de l'énergie électrostatique et l'escalier de Coulomb montrent que dans les conditions $e^2/(C+C_j) \gg kT$ et $R_T \gg R_K$, la charge induite sur C conduit à charger l'île par multiples de e . En bas figure l'escalier de Coulomb tracé à $T=0$.

Figure 1 b : Principe du transistor à un électron (SET) : son fonctionnement peut être analysé comme celui de deux boîtes à un électron dont la charge est décalée par la tension drain source. Il existe un domaine où deux états de charge sont possibles : l'île peut donc se charger puis se décharger de manière séquentielle. Suivant la coïncidence ou non des deux états de charge (escaliers vert et noir), Le SET est passant ou bloqué; le courant drain source est donc modulé avec la tension de grille suivant une périodicité e/C_g .

4.1.2 Environnement d'une jonction tunnel

La description de l'environnement électromagnétique d'une jonction tunnel doit prendre en compte les parties du circuit proches de la jonction; celles-ci peuvent être les fils d'amenée de courant, une résistance microfabriquée à proximité, ou bien une autre jonction également très proche, ce qui est le cas du transistor à un électron. L'environnement comprend aussi les fils du dispositif de mesure et le circuit de polarisation. Leur comportement en basse fréquence est pris en compte par V_1 , R_1 et C_1 (figure 3 a). La capacité C_1 , qui modélise les fils en basse fréquence, est de l'ordre du pico-Farad. Elle est donc très grande devant la capacité de la jonction (de l'ordre du femto- à atto-Farad); on peut alors passer du schéma (a) au schéma (b) en remplaçant (V_1, R_1, C_1) par une source dont la tension est une fonction du courant moyen passant dans la jonction.

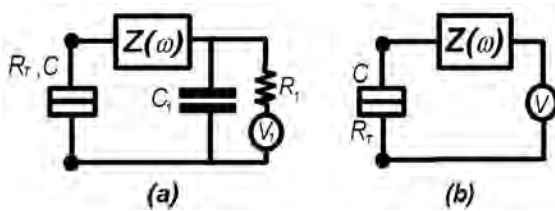


Figure 3 (a) : Environnement d'une jonction tunnel unique. la réponse en haute fréquence est modélisée par $Z(\omega)$; la partie basse fréquence et la polarisation par (R_1, C_1, V_1) . **(b) :** Simplification de la partie basse fréquence et de la polarisation.

Une fois cette simplification effectuée, on peut voir la jonction tunnel comme la mise parallèle d'un élément tunnel pur et de la capacité de la jonction comme le montre la figure 4 b. En utilisant les théorèmes de Thévenin et Norton, on aboutit alors au circuit équivalent de la figure 4 c.

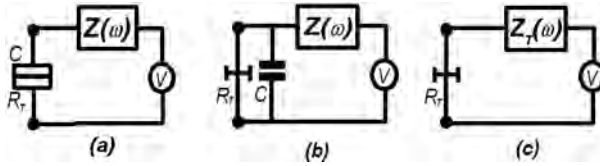


Figure 4 : Environnement d'une jonction tunnel unique

L'élément tunnel voit donc en série une source de tension et un environnement modélisé par une impédance :

$$Z_T(\omega) = \frac{1}{jC\omega + 1/Z(\omega)}. \quad (1)$$

Lorsqu'il n'y a pas de capacité en série avec la jonction, l'effet tunnel n'a pas de raison d'être bloqué par la charge d'une île, et le blocage ne peut être dû qu'à la dynamique de l'environnement. On parle alors d'environnement "passe-bas". Un autre exemple est le cas d'une double jonction. Lors d'un événement tunnel, l'élément tunnel de la jonction 1 voit un environnement constitué par Z en série avec la capacité de l'autre jonction.

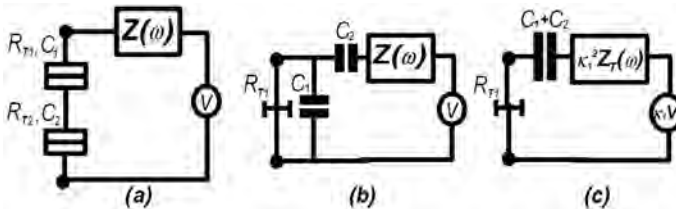


Figure 5 : Circuit effectif pour l'environnement d'une double jonction; Le paramètre $\kappa_1 = C_2/C_1$ traduit le découplage de l'élément tunnel du reste de l'environnement.

Les transformations Thévenin-Norton sont effectuées en figure 5. Le circuit effectif est composé d'une impédance :

$$Z_T(\omega) = \frac{1}{j(C_1 + C_2)\omega + 1/Z(\omega)}, \quad (2)$$

qui est réduite du facteur $\kappa_l=(C_\Sigma)/C_l$. Celui-ci toujours inférieur à 1, traduit le découplage de l'environnement d'une jonction par la capacité de l'autre jonction.

4.1.3 Calcul des taux tunnel : cas d'une jonction unique

Nous allons exposer ici de façon résumée le traitement quantique du circuit global suivant l'approche d'Ingold et Nazarov [Textbook SCT]. On se place tout d'abord dans le cas d'une jonction tunnel unique. Pour la décrire, ainsi que le circuit qui la contient, on part de l'Hamiltonien suivant :

$$H = H_{qp} + H_{env} + H_{tunnel} \tag{3}$$

H_{qp} décrit les quasiparticules de part et d'autre de la jonction, H_{env} décrit l'environnement et les degrés de liberté de charge. H_{tunnel} est traité en temps que perturbation des deux hamiltoniens précédents dans une base produit des états de charge et de quasiparticules. Le taux tunnel est alors calculé par la règle d'or de Fermi qui donne le taux de transitions entre les états initiaux et finaux :

$$\Gamma_{i \rightarrow f} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | H_t | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f) \tag{4}$$

le taux tunnel est alors

$$\bar{\Gamma}(V) = \frac{1}{e^2 R_T} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} f(E)(1 - f(E + eV)) P(E - E') dE dE', \tag{4'}$$

où l'environnement entre en jeu par la fonction P(E) définie comme la transformée de Fourier de $J(t)$:

$$P(E) = \frac{1}{2\pi\hbar} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(J(t) + \frac{i}{\hbar} E \cdot t) dt \tag{5}$$

$$J(t) = 2 \int_0^{+\infty} \frac{d\omega}{\omega} \cdot \frac{\text{Re}[Z_i(\omega)]}{R_K} \cdot \left[\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \cdot \cos(\omega t - 1) - i \sin(\omega t) \right] \tag{6}$$

$$\text{avec } R_K = \frac{h}{e^2} \approx 25.8 \text{ k}\Omega.$$

Les courbes courant tension sont données par

$$I(V) = e(\bar{\Gamma}(V) - \bar{\Gamma}(V)) \quad (7)$$

$\bar{\Gamma}(V)$ désignant le taux tunnel des électrons franchissant la jonction de gauche à droite et $\bar{\Gamma}(V)$ celui des électrons franchissant la jonction de droite à gauche. On peut interpréter de façon simple l'influence de l'environnement dans deux limites : Dans le cas d'un environnement basse impédance, ou $|Z(\omega)| \ll R_K$, la fonction $P(E)$ devient voisine de $\delta(E)$ et la formule (3) se réduit au taux tunnel d'une jonction considérée indépendamment du reste du circuit. Le courbe courant tension est linéaire car les modes de l'environnement sont absents. Dans le cas d'un environnement haute impédance, correspondant à $|Z(\omega)| \gg R_K$, la fonction $P(E)$ est alors voisine de $\delta(E - E_c)$. Pour pouvoir "tunneler", un électron doit exciter l'environnement avec une énergie E_c . Il y a donc un blocage lorsque $kT \ll E_c$.

4.1.4 Cas d'une jonction double ou d'un transistor à un électron

Avant de calculer le taux tunnel dans un système à deux jonctions, nous examinons les états de charge du SET de façon purement électrostatique. On suppose alors que l'île, de capacité totale de l'île désignée par $C_\Sigma = C_1 + C_2 + C_g$, est chargée par exactement n électrons. Les relations de mailles dans le circuit permettent d'exprimer alors les différences de potentiels aux bornes de chaque jonction 1 puis 2 :

$$V_1 = \frac{(C_2 + C_g)V - C_g V_g + ne}{C_\Sigma} \quad (8)$$

$$V_2 = \frac{C_1 V + C_g V_g - ne}{C_\Sigma} \quad (9)$$

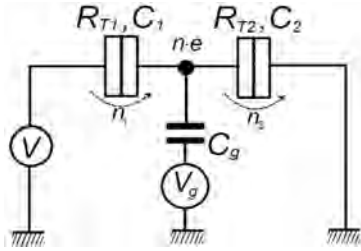


Figure 6 : Schéma électrique décrivant le transistor à un électron. V est la tension de polarisation de la double jonction, aussi appelée tension drain source. La grille électrostatique est modélisée par une capacité pure C_g .

cela permet d'exprimer l'énergie de charge de l'île en fonction du nombre d'électrons n

$$E_c = \frac{1}{2}C_1V_1^2 + \frac{1}{2}C_2V_2^2 \quad (10)$$

l'énergie libre $F = E_c - W_{source}$ du circuit total est fonction de n_1 et n_2 :

$$, \quad (11)$$

$$F(n_1, n_2) = \frac{1}{2}C_1V_1^2 + \frac{1}{2}C_2V_2^2 - n_1 \cdot eV \frac{C_2}{C_\Sigma} - n_2 \cdot eV \frac{C_1}{C_\Sigma} \quad (11 \text{ bis})$$

un processus tunnel sera probable à travers la jonction 1 ou 2 si

$$\Delta F_1 = F(n_1 + 1, n_2) - F(n_1, n_2) \leq 0 \quad (12)$$

$$\Delta F_2 = F(n_1, n_2 + 1) - F(n_1, n_2) \leq 0 \quad (13)$$

en remplaçant dans les conditions (4) et (4') les expression (3), (2), (1), on en déduit

$$\Delta F_1 = \frac{e}{C_\Sigma} \left[\frac{e}{2} + (C_2 + C_g)V - C_gV_g + ne \right] \quad (14)$$

$$\Delta F_2 = \frac{e}{C_\Sigma} \left[\frac{e}{2} + C_1V + C_gV_g - ne \right]. \quad (15)$$

Ces conditions déterminent dans le plan (V, V_g) les zones de stabilité du SET. Ces zones sont délimitées par les droites $\Delta F_1 = 0$ et $\Delta F_2 = 0$ de pentes respectives C_g/C_1 et $C_g/(C_2 + C_g)$.

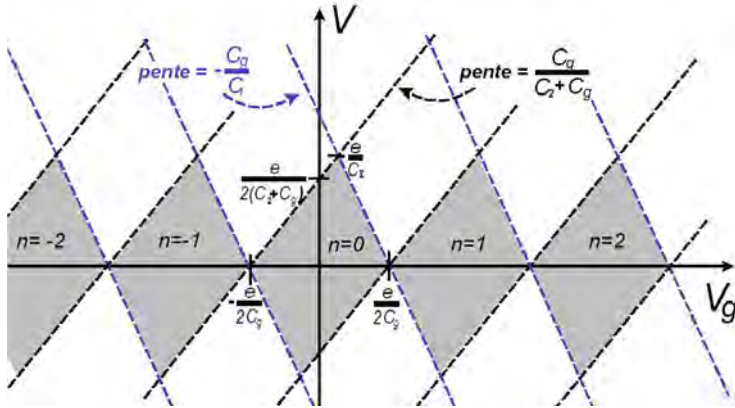


Figure 7 : diagramme de stabilité du SET mettant en évidence les zones appelées diamants de Coulomb. A l'intérieur des zones sombres du plan (V, V_g) , le SET ne conduit pas et il existe une charge $n.e$ fixée en excès sur l'île

Dans le cas d'une double jonction ou d'un transistor à un électron, les expressions de la fonction $P(E)$ et $\bar{\Gamma}(V)$ tiennent compte du couplage réduit avec l'environnement (figure 5). On a :

$$P(E, \kappa_i) = \frac{1}{2\pi\hbar} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(\kappa_i^2 J(t) + \frac{i}{\hbar} E \cdot t) dt . \quad (16)$$

Dans le cas d'un environnement basse impédance, $P(\kappa_i, E) \approx \delta(E)$ et le taux tunnel se réduit à

$$\Gamma(\Delta F) = \frac{-\Delta F}{e^2 R_T (1 - \exp(\Delta F / kT))} , \quad (17)$$

où ΔF est donné par les expressions (5) et (5'). A température nulle, on a

$$\Gamma(\Delta F) = 0 \text{ si } \Delta F \geq 0 \quad (18)$$

$$\Gamma(\Delta F) = \frac{-\Delta F}{e^2 R_T} \text{ si } \Delta F < 0. \quad (19)$$

Ces deux conditions donnent le diagramme de stabilité appelé diamant de Coulomb (figure 7) A la différence d'une jonction unique, un gap de Coulomb est donc présent à basse température même si l'environnement est basse impédance.

4.2 Technologie des nanostructures pour le blocage de Coulomb

4.2.1 Introduction

Après les premières démonstrations de fonctionnement du transistor à un électron (SET), les efforts des expérimentateurs se sont portés vers l'augmentation de la température du fonctionnement de ces dispositifs. Parmi les procédés utilisés pour la fabrication de SETs, nous décrivons sommairement le principe du masque suspendu, qui est la technologie de référence pour le cas des circuits métalliques. D'autres procédés plus exotiques sont également évoqués, tels que l'utilisation de membranes minérales ou des nanotubes de carbone.

4.2.2 Procédé par masque suspendu

La technique la plus employée pour fabriquer des nanocircuits à base de jonctions tunnel et d'îles métalliques est l'évaporation à travers un masque suspendu [Dolan 77]. Nous décrivons sa version la plus simple dans la figure 8 ci-après :

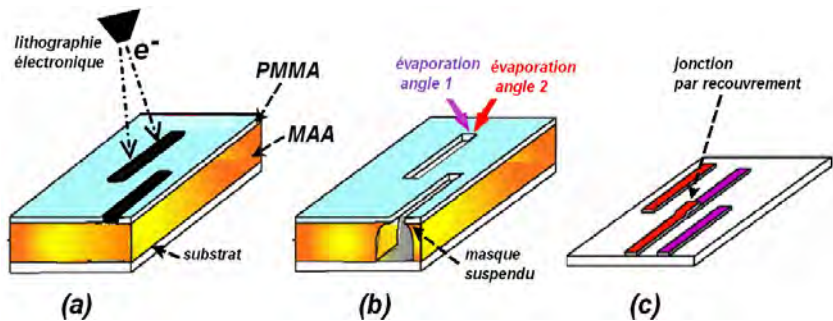


Figure 8 : Principe de la fabrication de jonctions tunnel par masque suspendu. (a) : une bicouche de résine PMMA-MAA déposée directement sur le substrat est insolée par faisceau électronique. Après développement, une gravure plasma isotrope permet d'aboutir au masque suspendu (b) une première évaporation de métal sous l'angle 1 est suivie d'une oxydation (barrière tunnel), puis de la deuxième évaporation (c) sous l'angle 2.

on dépose sur un substrat un bicouche de résine : la couche supérieure, d'environ 50 nm de PMMA, repose sur une couche de PMMA/MAA d'environ 450 nm. Le PMMA (couche supérieure) est insolé suivant un motif de rectangles décalés et le développement réalise la suspension des fenêtres de PMMA. L'échantillon est alors mis dans un bâti d'évaporation muni d'un porte substrat rotatif. Une première évaporation de métal sous l'angle 1 définit une des électrodes de la jonction. On forme ensuite l'oxyde tunnel en exposant cette électrode à une pression partielle d'oxygène fixée. Une deuxième évaporation sous l'angle 2, qui va recouvrir de métal la partie oxydée seulement sur une surface faible, forme la deuxième électrode de la jonction. En retirant le masque suspendu dans un solvant du PMMA/MAA, on effectue en même temps un lift-off qui donne la structure (c). Ce procédé possède plusieurs avantages : L'alignement des deux électrodes de la jonction tunnel est réalisé par un réglage d'angle sur le deuxième

dépôt, plus aisé qu'un deuxième niveau de lithographie. Les surfaces de jonctions peuvent être ajustées par le taux de recouvrement des électrodes, et l'épaisseur de barrière d'oxyde est également bien maîtrisé par le temps et la pression d'oxydation. On peut facilement aligner le motif haute résolution sur des contacts déjà présents sur le substrat et intégrer le masque suspendu dans un procédé multicouches [Visser 95, Bouchiat 97]. Parmi les inconvénients des masques suspendus, on peut citer la difficulté de déposer des matériaux sensibles à la qualité du vide, comme le niobium, car le masque organique dégaze pendant le dépôt. La qualité de la surface avant le dépôt peut être dégradée par les résidus issus de la gravure isotrope de la couche PMMA/MAA. Dans le cas de métaux réfractaires, la chaleur générée pendant l'évaporation fait fondre le masque et requiert la mise au point de procédés employant des résines ou des intermasques plus stables [Van der Zant 90, Harada 94, Dubos 00, Dolata 02]. La plupart des circuits fabriqués par masques suspendus utilisent l'aluminium, qui reste supraconducteur même lorsqu'il est granulaire et déposé sous vide secondaire. Les transistors à un électron en aluminium sont très bien maîtrisés depuis les années 90 à des surfaces de jonctions de l'ordre de $100 \times 100 \text{ nm}^2$ correspondant à des capacités de 1 fF et des énergies de charge de 1K. Plus récemment, des SET opérant à 100K puis 300K (capacité d'une jonction de 0.5 aF) ont été obtenus par la même technique en jouant sur l'ordre des évaporations donnant un rétrécissement des fenêtres après lithographie [Nakamura 96, Pashkin 00]. Il est à noter que la réduction de la taille s'accompagne souvent d'une chute drastique de la sensibilité en grille. Parmi d'autres architectures, les tourelles verticales à grille cylindriques, qui restaurent un fort couplage, ont déjà fait preuve de développements [Austing 96].

4.2.3 Nanoparticules, nanocristaux, molécules uniques

Dans les procédés par masque suspendu, la diminution de la capacité C_2 du SET repose sur la réduction de la surface des jonctions tunnel elles-mêmes; une autre approche consiste à diminuer les capacités des jonctions via la taille de l'île en utilisant pour cette dernière des techniques de fabrication qui jouent sur la combinaison d'une étape de lithographie haute résolution et de croissance cristalline tridimensionnelle. Par exemple, on peut tirer parti des effet de mouillage lors de la croissance à travers une membrane [Ralls 89] : celle-ci sert à la fois de site de nucléation de croissance et de support de connexion électrique pour une des deux électrodes drain-source du SET. Dans ces procédés, une membrane minérale de nitrure de silicium est gravée par un plasma anisotrope qui permet, en partant d'un motif de trou de 100 nm dans une résine, d'atteindre dans le fond de la membrane des dimensions comprises entre 5 et 10 nm. Lors de l'évaporation, la tension de surface conduit à une croissance du métal en grains de moins de 10nm de diamètre et dans 20% des cas environ une particule unique croît à sur l'orifice de la membrane. Ce procédé permet aussi d'implémenter des grilles et a conduit [Petta 00] à des SET d'énergie de charge 500 K. Le même type de membrane a été utilisé pour technique d'évaporation sous angle qui a permis de fabriquer des doubles jonctions par empilement Al/AIO_x/Al [Aassime 98].

Une molécule unique peut aussi jouer le rôle d'une île de SET. Par exemple, un SET modulant à température ambiante a été réalisé à partir d'un nanotube de carbone connecté à deux électrodes, puis contraint mécaniquement par AFM en deux points séparés de 25 nm [Postma 01]. Une autre approche est le transistor à un atome [Park 02] : par voie chimique, une molécule contenant un atome de cobalt unique entouré de barrières organiques est synthétisée puis insérée entre deux électrodes métalliques séparées par un interstice nanométrique. Lorsque les

barrières découplent suffisamment l'atome des électrodes, un régime de SET est mis en évidence avec une énergie de charge de 1200 K.

Plusieurs approches tirant parti de méthodes d'auto organisation font l'objet de travaux pour le blocage de Coulomb à température ambiante dans une technologie Silicium. Par un procédé d'oxydation contrôlé par les contraintes mécaniques, appelé PADOX [Ono 00], NTT a montré la faisabilité d'une pompe à électrons basée sur une architecture SET-MOSFET qui fonctionne à 25 K. Le groupe d'Ahmed à Cambridge utilise des films minces contenant des nanocristaux de silicium déposés par CVD, de diamètre 4 nm. En définissant une géométrie de type contact ponctuel ainsi que des grilles planaires puis une oxydation, un SET de capacité $C_{\Sigma}=0.3$ aF a été obtenu.

4.3 Jonction uniques lithographiées par AFM

4.3.1 Tracé des jonctions par écriture directe

L'idée de tirer parti des spécificités de l'anodisation par AFM pour fabriquer une jonction tunnel à été proposée par le groupe de Matsumoto à Electro-Technical Labs (Tsukuba, Japon) dès 1995. Le procédé, montré en figure 10, consiste simplement à partir d'une piste métallique ultra-mince et à la couper par un trait d'oxyde AFM qui réalise à la fois une oxydation complète de la couche et reste suffisamment mince pour obtenir un effet tunnel [Matsumoto 95].

Les paramètres géométriques d'une jonction par la tranche sont :

- Sa largeur L : dans la figure 10 la largeur de jonction est la largeur totale de la piste microfabriquée, mais on peut rétrécir préalablement cette piste par une oxydation complète des bords de cette piste, comme le montre la figure 11.

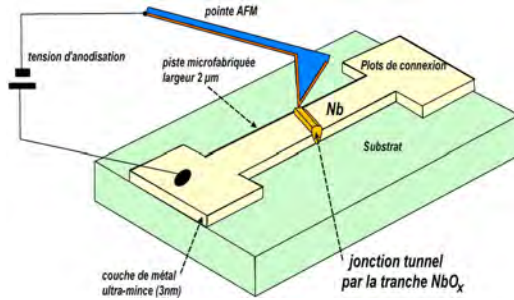


Figure 10 : Principe de la jonction par la tranche lithographiée par AFM. En partant d'une piste microfabriquée sur une couche de métal ultra-mince, on forme par anodisation un seul trait d'oxyde qui définit une barrière tunnel.

- Son épaisseur d : il s'agit du paramètre caractérisant l'épaisseur d'oxyde vue par les électrons qui se déplacent dans le plan de la couche de métal. Une fois la jonction lithographiée, on accède par les images AFM à la protusion de surface de l'oxyde. Sa largeur à mi hauteur est la largeur du trait de lithographie définie au chapitre 1, et c'est cette valeur à laquelle nous référons maintenant par d .

La question non évidente de l'uniformité de d dans la profondeur de la couche sera abordée dans les paragraphes suivants. Pour fixer les définitions dans un cas concret, la figure 11 montre une jonction par la tranche que nous avons réalisée sur niobium d'épaisseur 3.5 nm. Nous avons procédé tout d'abord à un rétrécissement de la piste de métal en formant deux rectangles d'oxyde, qui définissent un canal de largeur L et de longueur l . Ces carrés sont obtenus avec des "dosages élevés" (vitesse=0.1 μ /s, tension V_{pp} =8 V, voir 1.4.4) pour assurer une oxydation complète. La jonction est ensuite obtenue par un seul trait d'oxyde tracé lors d'un mouvement de pointe allant de droite à gauche, avec des

paramètres de lithographie qui optimisent la résolution latérale pour diminuer d (fin de la zone linéaire sur la figure 7, 1.4.4).

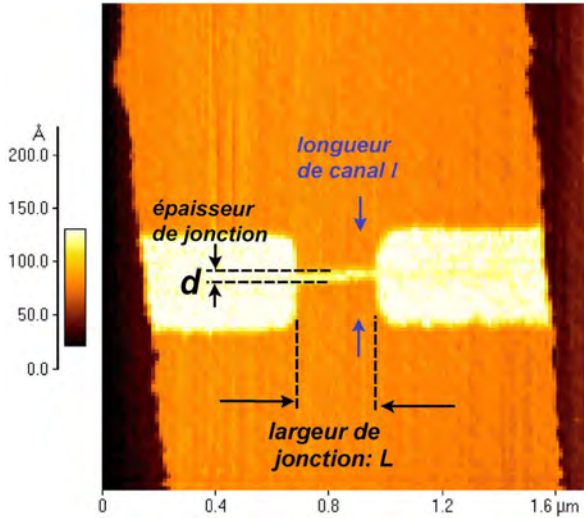
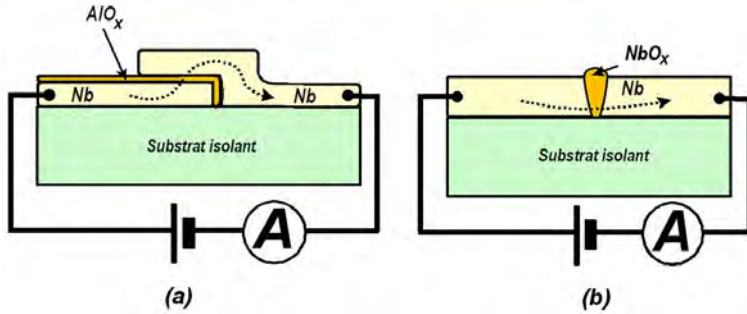


Figure 11 : jonction par la tranche lithographiée par AFM sur couche $Nb_{35}Si_{15}$. Des couleurs sombres vers les couleurs claires, on visualise successivement le substrat de saphir, la couche métallique puis l'oxyde lithographié par AFM. En partant d'une piste métallique de largeur $1.4\ \mu\text{m}$, on forme d'abord deux rectangles latéraux qui définissent une largeur L et une longueur de canal l ; Un unique trait d'oxyde définit ensuite une jonction d'épaisseur d .

Pour comprendre le parti que l'on peut tirer de cette technologie pour les dispositifs à blocage de Coulomb, nous présentons dans la figure 12 une comparaison entre les jonctions M-I-M plus traditionnelles obtenues par recouvrement et la jonction AFM par la tranche.



Type de jonction tunnel	surface courante	capacité courante/ ultime	résistance	fabrication	avantages	défauts
jonction par recouvrement	10 000 nm ²	100 fF / 0.8aF	100 Ω à 100 kΩ.	masque suspendu (a)	changement de matériau possible pour l'oxyde ou les électrodes. Bon contrôle de la barrière d'oxyde.	pollution du matériau pendant le dépôt à travers le masque suspendu.
jonction par la tranche	100 nm ²	0.5 aF/ 0.1aF	100 kΩ à 100 GΩ.	anodisation locale (b)	bonne qualité du métal de départ. Intégrable dans des dispositifs (pas d'effet de proximité). Haute énergie de charge	contrôle de l'épaisseur d'oxyde. Un seul matériau possible

Figure 12 : Comparaison entre 2 structures de jonction tunnel M-I-M.(a) : jonction par recouvrement, (b) : jonction par la tranche. Le tableau résume les ordres de grandeurs de capacité et de résistance des deux types de jonctions

Dans le cas (a), la surface de la jonction dépend du recouvrement entre les deux électrodes, et sa diminution repose à la fois sur la résolution du procédé de lithographie et le contrôle de l'angle de dépôt lors des évaporations successives. Pour une jonction par la tranche (b), on voit qu'une des dimensions de la jonction est donnée directement par l'épaisseur de la couche de matériau métallique. En conséquence, il est facile de réduire une des dimensions de jonction simplement en partant de couches ultra-minces. C'est la raison pour laquelle nous sommes descendus jusqu'à des épaisseurs de dépôt de 2 nm seulement. Notons que les limites qui apparaissent alors sont l'élévation de la résistance par carré du film et la stabilité du matériau.

4.3.2 Etat de l'art des jonctions tunnel

Les jonctions par la tranche ont fait l'objet de plusieurs travaux dès 1995. Le groupe de Matsumoto à ETL-labs, Japon, à réalisé les premières mesures électriques sur une jonction obtenue par anodisation STM du titane. Leurs travaux utilisent un dépôt de Ti/SiO₂ de 4 nm obtenu sous 10⁻⁷ Torr, la jonction est de largeur 2 μm, avec une épaisseur de 80 nm [Matsumoto 95]. A 300 K la résistance obtenue est de 250 MΩ. L'étude en température met en évidence entre 160K et 300K un régime de type thermoionique avec une hauteur de barrière 0.25 eV. A 77 K, la courbe I(V) montre un gap d'environ 5 Volts attribué à l'effet Fowler-Nordheim. Dans le même groupe, Shirakashi a étudié par la suite des jonctions par la tranche sur des dépôts de 3nm Nb/SiO₂. Pour des épaisseurs de jonctions comprises entre 54 et 234 nm, il observe de façon systématique à 300K une non-linéarité dans les courbes I(V) et une diminution du courant lorsque l'épaisseur *d* mesurée par AFM augmente; il ne montre pas une dépendance exponentielle de la résistance avec l'épaisseur *d*. Comme dans le cas du titane, l'étude en température met en évidence entre 160K et 300K un régime de type thermoionique avec une hauteur de barrière plus faible, de 0.133 eV. Par

ailleurs, Shirakashii montre un abaissement de la hauteur de barrière en fonction du champ électrique (force image) et en déduit une constante diélectrique de 64 pour l'oxyde formé par AFM.

Irmer est également l'auteur de travaux sur les jonctions AFM par la tranche [Irmer 98]. Par oxydation d'une couche de 5 nm de Ti (dépôt sur SiO₂ à 10⁻⁸ Torr), il montre une série de 4 jonctions de largeur 30 nm et de résistances comprises entre 10 GΩ et 5 TΩ. En montrant que le courant à polarisation de 100 mV dépend exponentiellement de d , il conclue que le mécanisme de conduction est tunnel et en déduit une hauteur de barrière de 0.178 eV, plus faible que la valeur trouvée par Matsumoto [Irmer 98]. Une dissymétrie est présente dans les courbes courant-tension, ce qui montre à la fois que cet effet tunnel est un processus dépendant du champ électrique et que la barrière n'est pas symétrique.

Snow a travaillé sur l'oxydation contrôlée in situ [Snow 95] : une mesure de la résistance de la piste métallique est effectuée pendant le processus d'oxydation AFM, et une rétroaction permet de couper la tension d'oxydation lorsque la résistance atteint une consigne donnée. Sur une couche Ti/SiO₂ de 7 nm, il commence à réduire fortement la piste en gardant un canal de largeur 15 à 30nm et longueur 500 nm. La jonction est alors formée comme expliqué en 4.3.1. Il remarque alors que la résistance de la jonction varie brutalement et qu'il est beaucoup plus difficile de la lui donner une valeur prédéterminée par rétroaction. Pour une jonction dont la courbe montrant un comportement ohmique de résistance 100 kΩ (faible) à 300 K, il observe à 4.2 K un gap de 50mV qu'il attribue à un processus tunnel à travers l'oxyde. Des non linéarités symétriques beaucoup plus faibles sont aussi mises en évidence sur des canaux étroits (10 nm à 3 nm de large, longueur 200 nm) ne contenant pas de jonction [Snow 95].

4.3.3 Formation d'une jonction : mesure in situ de la conductance

La formation des constriction ou des jonctions tunnel par la tranche peut être contrôlée ou du moins "écoutée" en temps réel par une mesure in situ de la conductance à ses bornes. En effet, dans le cas où l'on opère l'étape de lithographie AFM sur des pistes préfabriquées, celles-ci fournissent naturellement la connectique de mesure. Lorsqu'on oxyde la piste sous la pointe AFM avec des paramètres de lithographie qui forment l'oxyde sur toute l'épaisseur de la couche, on réalise une expérience de coupure dans laquelle la conduction aux derniers instants s'effectue dans un contact atomique, ou tout du moins révèle la fermeture de zones de dimensions atomiques. Les contacts atomiques sont du point de vue du transport électronique des systèmes quantiquement cohérents, c'est-à-dire qu'il relie deux réservoirs de charges sur une longueur petite devant L_ϕ . Ils sont décrits par le formalisme de Landauer, qui détermine les propriétés de transport à partir de la matrice de transmission dont les valeurs propres sont appelés les canaux de conduction. En particulier, leur conductance est donnée par la formule de Landauer :

$$G = G_0 \cdot \sum_{i=1}^n \tau_i \quad (1)$$

où $G_0 = 2e^2/h$ est le quantum de conductance et les τ_i sont les probabilités individuelles de transmission de chacun des canaux. Pour étudier le transport à travers un atome unique dans une configuration réversible et stable, deux expériences basées sur un contrôle mécanique du rapprochement de deux électrodes ont été réalisées. Dans la technique du STM [Rubio 96], une pointe en or est appuyée sur une surface métallique pour former un contact large or sur or. Lors du retrait, des plateaux de conductance sont observés, et le premier plateau correspond exactement à G_0 . Dans la technique des jonctions à cassures [Ruitenbeek 96], un fil métallique est collé ou nanofabriqués sur un substrat flexible. En déformant élastiquement ce dernier, le fil peut être cassé et les deux

électrodes qui en résultent sont rapprochées de façon à former un contact monoatomique. L'expérience peut être réalisée à très basses températures ou le vide cryogénique préserve le contact des contaminants. Par ailleurs, le nombre de canaux de conduction et leur transmission peut-être obtenu à partir des mesures dans l'état supraconducteur des électrodes, qui met en jeu des non-linéarités sous le gap liées aux réflexions d'Andréev multiples [Scheer 97, Cron 01].

En utilisant l'oxydation AFM, Snow et Campbell ont montré en 1996 que le régime de contact atomique pouvait être atteint en diminuant petit à petit la taille d'un canal dont l'obstruction est écrite en négatif sur une couche mince d'aluminium. Les plateaux de conductance qu'ils observent sont montrés ci-dessous :

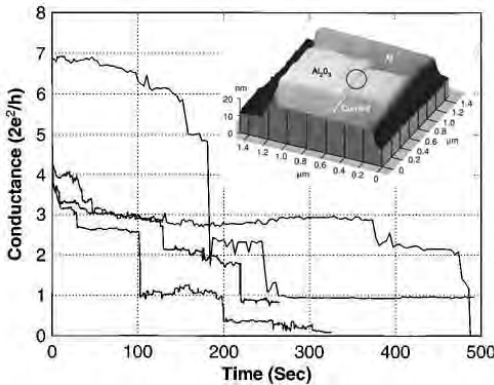
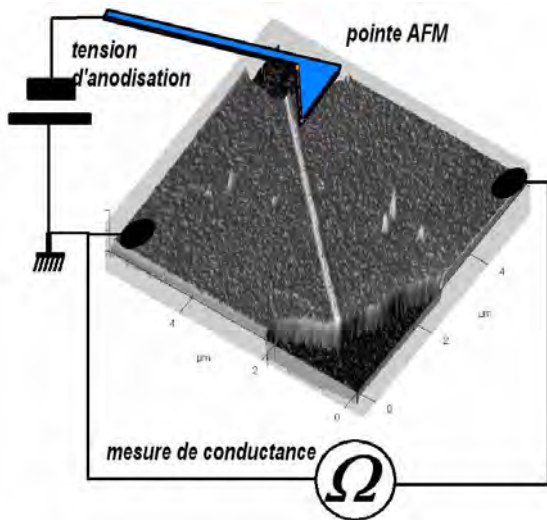


Figure 14 : Plusieurs expériences de formation d'un contact atomique en aluminium par anodisation AFM. Le dernier plateau observé est à G_0 . Reproduit d'après [Snow 96].

Nous avons effectué cette expérience de coupure sur une piste de niobium d'épaisseur 5 nm. Les conditions choisies sont de mesurer la conductance en deux fils pendant que la piste est coupée par un seul trait d'oxyde dessiné perpendiculairement à son bord (figure 15). Expérimentalement, on polarise par une petite tension la piste et on mesure le courant avec un pico-ampèremètre HP 4155 qui possède un changement automatique de calibre. La figure 15 montre les variations de la conductance. La valeur du dernier plateau est directement

liée à la valence chimique de l'atome considéré. Dans les métaux de transition à électrons s et d, plusieurs canaux de conduction partiellement ouverts contribuent au dernier plateau, et la structure de celui-ci dépend donc de l'arrangement et des contraintes locales proches du canal. Pour le cas du niobium Ludoph a obtenu par des histogrammes sur une jonction à cassure une valeur de l'ordre de $2.6 G_0$ [Ludoph 00]. Le dernier plateau que nous observons sur la figure 1c est proche de $5 G_0$. Nous remarquons que cette technique de coupure ne permet pas de fabriquer des contacts ponctuels quantiques stables : en effet, la mesure in situ montre dans le cas du niobium que l'oxydation se poursuit après que l'on ait arrêté la tension d'oxydation; on est donc dépendant du processus chimique, du moins de l'activation thermique de la migration des espèces oxydantes ioniques à 300K. Snow et Campbell ont cependant montré dans leur expérience sur l'aluminium que le dernier palier de conductance observé pouvait être stable pendant 400 secondes [Snow 96].



(a)

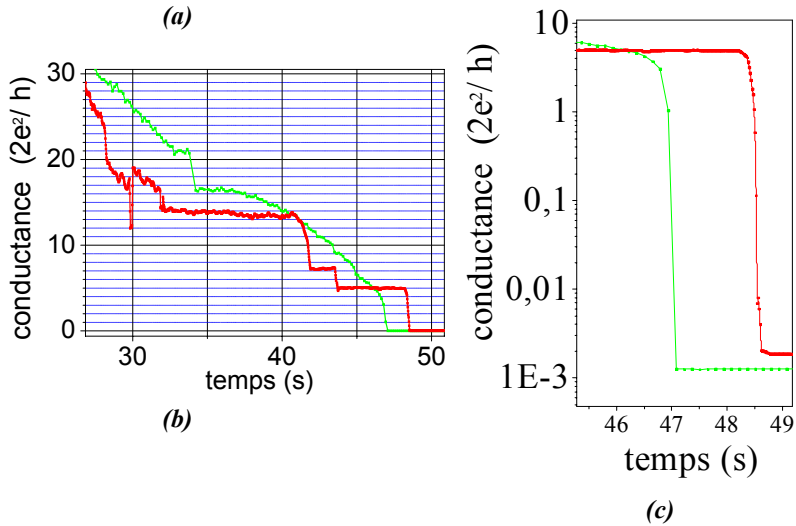


Figure 15 : (a) Expériences de coupe d'une piste mince de niobium par anodisation AFM; la pointe est déplacée à $0.1\mu\text{m/s}$ perpendiculairement à la piste et un trait d'oxyde unique est formé; on mesure simultanément en deux points la conductance $G_{piste}(t)$ aux bornes de la piste. (b) : Evolution de la conductance $[1/G_{piste}(t) - 1/G_{piste}(t=0)]^{-1}$ sur une grande échelle de temps; les sauts mettent en évidence la fermeture de canaux de dimensions atomiques. (c) : Détail montrant la fermeture du dernier canal pendant les derniers instants de la coupe, mettant en évidence une fermeture très rapide puis la conductance de la jonction Métal-oxyde-Métal obtenue.

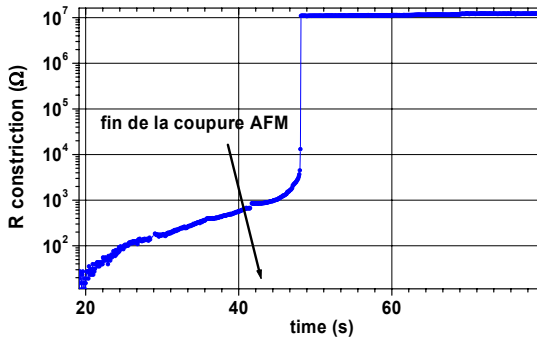


Figure 16 : Résistance de la constriction obtenue par $[1/G_{piste}(t) - 1/G_{piste}(t=0)]$ en fonction du temps.

Nous tirons de ces expériences et notamment de la figure 16 ci-dessus une conclusion quand à la fabrication de jonction tunnel : lorsqu'on forme une jonction par un trait d'oxyde unique dans des paramètres de lithographie où la couche est oxydée sur toute sa profondeur, la très forte augmentation finale de résistance montre que le trait d'oxyde, de largeur 30 nm en surface, forme déjà une barrière très opaque y compris dans le fond de la couche. La mesure de conductance pendant l'oxydation est très délicate dans le cas des jonctions à épaisseur variable car le signal de mesure peut influencer la lithographie par des effets d'électromigration [Schmidt 98]. Par ailleurs, une meilleure mesure requiert d'être en géométrie 4 pointes, et n'est pas applicable à des dispositifs où plusieurs jonctions sont à la fois proches et mises en série.

4.3.4 Jonctions de petite section : transmission moyenne d'un canal

La très petite surface des jonction AFM, si elle permet d'atteindre des énergies de charge $e^2/C_{jonctions}$ jusqu'à 1000 Kelvins, impose une contrainte sur la résistivité des dispositifs. On peut en effet comparer les jonctions par la tranche aux jonctions par recouvrement sous l'angle du nombre de canaux tunnel et de leur transmission moyenne. En reprenant la formule de Laudauer, on peut écrire que la conductance d'une jonction tunnel est donnée par :

$$G_{\text{Tunnel}} = \frac{2e^2}{h} \cdot N_{\text{canaux}} \cdot \langle T \rangle \quad (20)$$

où $\langle T \rangle$ est la transmission moyenne. N_{canaux} est donné par le rapport entre la surface de la jonction S et l'extension d'une fonction d'onde dans le plan de la jonction, c'est-à-dire λ_F^2 . Une jonction par la tranche fabriquée par AFM de façon standard possède une surface 1000 fois plus petite que les jonctions par recouvrement de 10000 nm^2 typiquement obtenues par masque suspendu. Pour conserver des conductances similaires, on voit qu'il faut multiplier la transmission moyenne par canal de ce même facteur 1000 (tableau 1).

type de jonction tunnel	surface courante	résistance	nombre de canaux	transmission moyenne par canal
jonction par recouvrement	100*100 nm ²	1MΩ	10 ⁶	10 ⁻⁸
		100 kΩ.	10 ⁶	10 ⁻⁷
jonction par la tranche	2*50 nm ²	1MΩ	10 ³	10 ⁻⁵
		100 kΩ.	10 ³	10 ⁻⁴

Tableau 1 : Surface de jonction : comparaison entre une jonction par recouvrement et une jonction par la tranche AFM. Pour conserver les ordres de grandeur des résistances d'une jonction par recouvrement, la jonction AFM doit avoir une transmission par canal de trois ordres de grandeur plus élevée.

4.3.5 Dépendance en température de jonctions niobium-oxyde-niobium :

Nos motivations principales concernant les jonctions par la tranche étaient de savoir si il est possible de les fabriquer à la fois avec des surfaces petites et une bonne conductance tunnel à basse température. Pour cela, une série

d'échantillons ont été fabriqués dans la géométrie de la figure 11 sur une couche $\text{Nb}_{30}\text{Si}_{20}$ dont la résistance par carré est de 350Ω à l'ambiante; compte tenu des dimensions du masque DUV utilisé pour la préfabrication, les résistances d'accès sont comprises entre 20 et 30 k Ω . Les jonctions, qui se trouvent au milieu d'une constriction qui détermine leur largeur L , peuvent être lithographiées sur une seule piste, mais également dans une géométrie qui permet les mesures en 4 pointes (Annexe A.5.2). Lors de la fabrication, le trait d'oxyde de la jonction correspond à trois possibilités ou types de jonctions :

1-une oxydation dont on peut affirmer qu'elle est complète, car elle correspond au régime de saturation de la hauteur du trait expliquée figure 8 en 1.4.4; les largeurs sont supérieures à 70nm.

2-une oxydation ou la largeur de trait est de 20nm, située après le milieu la zone linéaire.

3-une oxydation dont la largeur est intermédiaire mais qui n'est pas clairement dans le régime de saturation évoqué en 1. Dans ce cas, nous ne savons pas quel est la structure de la barrière en profondeur de la couche.

Après fabrication, nous avons testé entre la température ambiante et 4.2 K leur résistance et leur comportement (mesures effectuées au Keithley 6430). Les paramètres essentiels sont montrés dans le tableau 2 qui résume les 3 types de comportements observés. Pour chacun de ces comportements, nous proposons d'interpréter la jonction suivant le profil proposé en figure 17. Dans le premier type de jonction, la résistance est faible à l'ambiante et on observe également une résistance faible à 4.2 K. Lors de la mesure et de la descente en température, la résistance peut augmenter de 30% sur une forte proportion d'entre elles. A basse température, la résistance a très peu varié, et nous attribuons cette dépendance au fait qu'il reste une zone métallique sous le trait d'oxyde. Pour le type 2, on trouve dès l'ambiante des valeurs de résistance fortes qui atteignent la

gamme des 100 G Ω à froid. La courbe courant tension est non linéaire, avec un coude qui se produit à des valeurs élevées de tension, de l'ordre de 5 V. Nous interprétons ce type de jonction par une barrière d'oxyde large y compris dans la profondeur de la couche. Enfin, Pour le type 3, des valeurs de résistances plus faibles, ainsi qu'un coude à plus basse tension sont observés. L'épaisseur de la jonction est probablement plus faible, comme montré en figure 17. Par ailleurs, les valeurs des résistances ne vont pas toujours dans le sens des dimensions géométriques, comme le montrent les deux dernières lignes du tableau 2. Ceci montre qu'il existe encore un problème réel pour déterminer la position et la taille de la zone de la barrière active dans le transport à basse température.

Type de jonction	L	d (mesure AFM)	Géométrie utilisée	R (300K)	R(4.2K)	Courbe I(V) à 4.2K
Type 1	500 nm	20nm	4 pointes	4.7 k Ω	4.67 k Ω	Ohmique
	200 nm	20nm	4 pointes	7 k Ω	6.5 k Ω	Ohmique
Type 2	200nm	110nm	2 pointes	10 M Ω	100 G Ω	Non linéaire, coude à 5V
Type 3	100nm	30nm	2 pointes	400 k Ω	1G Ω	Non linéaire, coude à 0.5V
	50nm	30nm	2 pointes	600 k Ω	500M Ω	Non linéaire, coude à 0.3V

Tableau 2 : Principales caractéristiques des trois types de jonctions par la tranche mesurées.

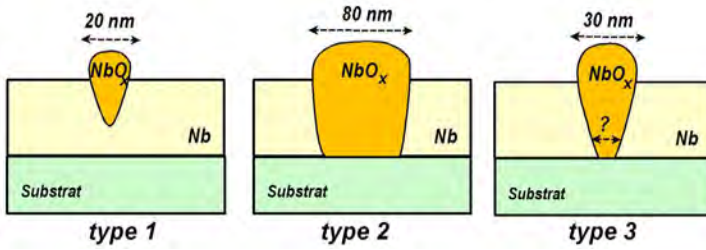


Figure 17 : Interprétation pour les trois types de comportement observé dans le tableau 2. Pour le type 1, on peut attribuer la résistance faible à une constriction laissant plusieurs canaux métalliques ouverts. Pour le type 2, La largeur d'oxyde en surface est forte et la hauteur saturée. Pour le type 3 : la largeur est intermédiaire entre 1 et 2 et la hauteur d'oxyde au début de saturation.

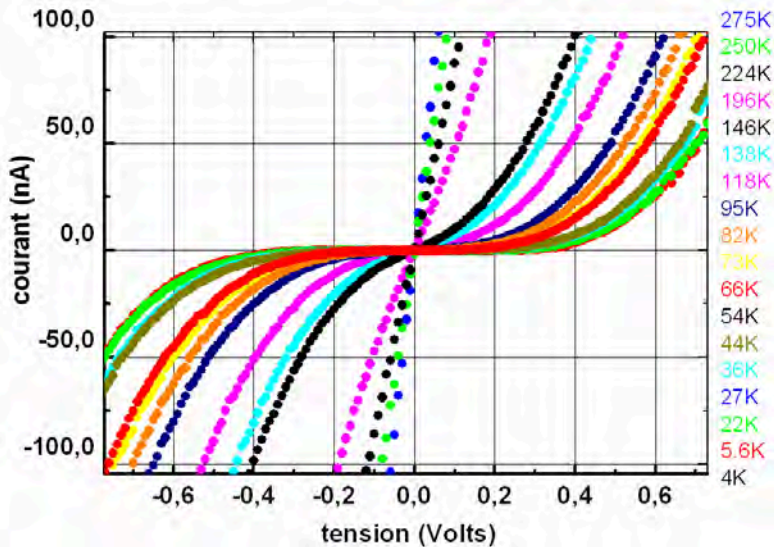


Figure 18 : Courbes $I(V)$ de 4.2K à 275K pour une jonction unique de dimensions $L=50\text{nm}$, $d=30\text{nm}$. Un gap de 0.3 Volts apparaît à basse température et la courbe $I(V)$ est symétrique.

Par la suite, nous étudions une jonction unique de type 3 et dont le comportement a été observé sur plusieurs jonctions situées dans cette gamme de résistances ($R > 10\text{M}\Omega$ en dessous de 10 K). Les mesures AFM (image en annexe A.4.2) donnent une largeur $L = 50\text{nm}$, une épaisseur de $d = 30\text{nm}$ et une longueur de canal $l = 400\text{nm}$; la couche de niobium est $\text{Nb}_{30}\text{Si}_{20}$. La figure 18 montre les courbes courant tension mesurées en deux pointes sur une jonction unique entre 4.2 K et 275 K, avec un ampèremètre Keithley 6430 comme expliqué en annexe A.4.1.

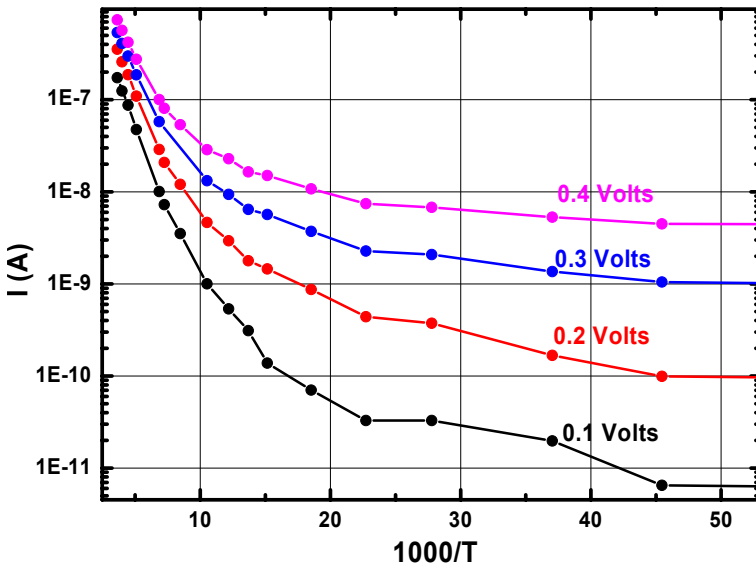


Figure 19 : Isopotentielles de la même jonction. On met en évidence un régime d'activation thermique pour les hautes températures, et le régime Fowler-Nordheim à basses températures.

Sur les courbes $I(V)$, on remarque tout d'abord que celles-ci sont très symétriques, ce qui montre que la barrière est relativement homogène. Du point

de vue de la dépendance en température, on note un régime linéaire qui disparaît vers 140 K puis l'apparition d'un gap qui ensuite varie très peu entre 30 K et 4.2 K. Pour mettre en évidence les régimes de conduction, nous avons représenté sur la Figure 19 les isopotentielles courant-température en échelle logarithmique-inverse. On met en évidence entre 150 K et 300 K un régime linéaire qui correspond à l'activation thermique au dessus de la barrière. A chaque valeur du potentiel de la figure 19, on extrait une hauteur de barrière Φ par la pente de la droite :

$$\frac{\partial \ln I}{\partial (1/T)} = \frac{e\Phi}{k} \quad (21)$$

la figure 20 montre la dépendance de Φ en fonction de la tension appliquée.

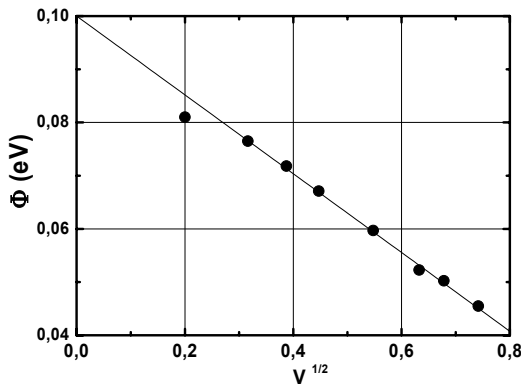


Figure 20 : Dépendance de la hauteur de barrière en fonction de la tension aux bornes de la jonction. Un abaissement par effet Schottky est mis en évidence.

On voit que la hauteur de barrière baisse de façon linéaire avec la racine de la tension appliquée. Cette dépendance a déjà été observée par Shirakashi et attribuée à l'effet Schottky, c'est-à-dire un abaissement de la barrière par la force image. Cet abaissement est donné par la formule :

$$\Delta\Phi = \left(\frac{eE}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^{1/2} \text{ (Volts)} \quad (22)$$

où E est le champ électrique, et ε_r la permittivité diélectrique relative du matériau. Dans notre cas, la courbe de la figure 3 est ajustée par la droite $\Phi = 0.1 - 0.07407\sqrt{V}$. Nous conservons cette expression pour l'étude à basse température mais nous ne déduisons pas directement de valeur de ε_r par la formule 22 car nous allons voir que l'épaisseur de jonction mesurée par AFM n'est pas nécessairement celle qui intervient dans le champ électrique effectif. Entre 4.2 K et 20 K, nous observons que le courant ne dépend plus cette fois de la température mais est très non linéaire avec la tension. Nous avons ajusté la courbe $I(V)$ à 4.2 K par le modèle Fowler-Nordeim d'effet tunnel induit par le champ électrique.

$$I = S \cdot a \cdot \frac{1}{\Phi} \cdot \left(\frac{V}{d}\right)^2 \cdot \exp\left(-b\Phi^{3/2} \cdot \frac{V}{d}\right) \quad (23)$$

où a et b sont des produits faisant intervenir les constantes fondamentales (annexe). La difficulté spécifique aux jonctions par la tranche est qu'on ne connaît ni S ni d ; Si l'on fixe la hauteur de barrière Φ , il reste deux paramètres ajustables. Nous proposons deux démarches :

Modèle 1 : Prendre pour Φ la valeur 0.1 eV extrapolée à $V=0$ du régime thermionique. Dans ce cas, l'ajustement, montré en figure 21, donne une aire d'émission $S=1.76 \text{ nm}^2$ et une profondeur d égale à 6.2 nm. Avec cette valeur de d et la pente de la droite de la figure 20, on déduit une constante diélectrique de 43 pour l'oxyde de niobium, ce qui est en bon accord avec les valeurs de la littérature voisines de 40 [Villegier 81, Magerlin 81].

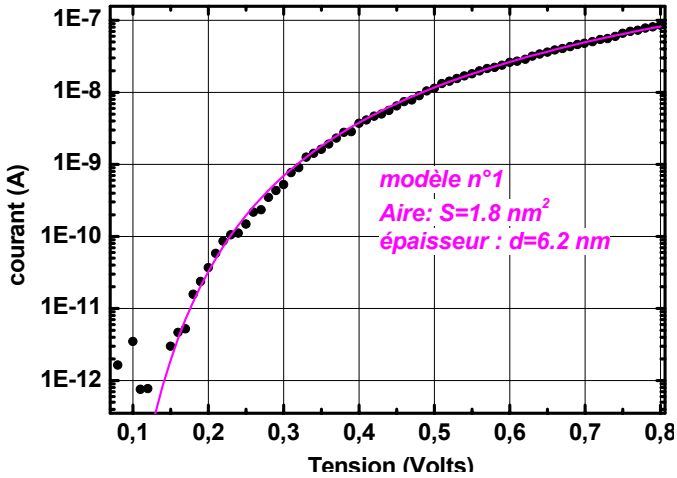


Figure 21 : Ajustement à 4.2 K de la courbe $I(V)$: modèle Fowler-Nordeim à hauteur de barrière constante $\Phi=0.1 \text{ eV}$. L'épaisseur d déduite est de 6.2 nm et l'aire de 1.8 nm².

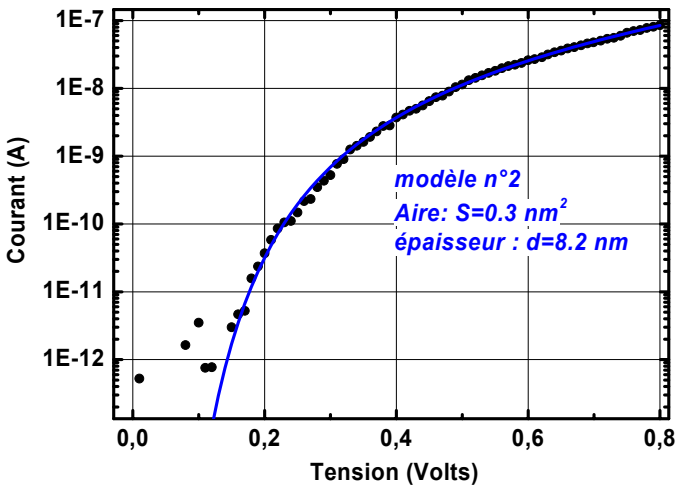


Figure 22 : Ajustement à 4.2 K de la courbe $I(V)$: modèle Fowler-Nordeim prenant en compte la diminution de Φ par effet Schottky. L'épaisseur d déduite est de 8.2 nm et l'aire de 0.3 nm².

- Modèle 2 : Prendre pour Φ la dépendance $\Phi = 0.1 - 0.07407\sqrt{V}$. Dans ce cas, l'ajustement montré en figure 22, donne une Aire d'émission $S=0.3 \text{ nm}^2$ et une épaisseur d égale à 8.2 nm.

Les deux courbes des figures 21 et 22 montrent qu'un ajustement correct sur au moins 4 décades de courant peut-être trouvé à partir du modèle de barrière triangulaire. Nous trouvons que les surfaces d'émission extraites des deux modèles sont extrêmement faibles (0.3 nm^2 et 1.8 nm^2). Il est possible que la détermination des surfaces d'émission par un tel modèle unidimensionnel qui ne prend pas en compte la distribution latérale du champ électrique donne des valeurs plus faibles que la réalité. Cependant, on peut remarquer que les ordres de grandeurs sont beaucoup plus faibles que la surface de jonction donnée par le produit

L par l'épaisseur de la couche mince, qui est ici de 150 nm^2 . En conséquence, on peut quand même conclure que le comportement à basse température ne met en jeu qu'une très petite surface du motif géométriquement défini par AFM.

Concernant la valeur d , les deux modèles donnent une épaisseur de jonction comprise entre 6.2 nm et 8.2 nm, qui est beaucoup plus faible que la largeur du trait d'oxyde mesuré par AFM en topographie de surface. (Remarque : nous n'avons pas pris en compte la masse effective dans l'oxyde, ce qui conduit pour $m_{\text{eff}}/m = 0.5$ [Villegier 77], à une valeur de d multipliée par le facteur $\sqrt{2}$). Cette analyse, que nous proposons pour la première fois, montre que la barrière tunnel effective peut-être de dimension beaucoup plus faible que le trait d'oxyde vu en surface par imagerie AFM.

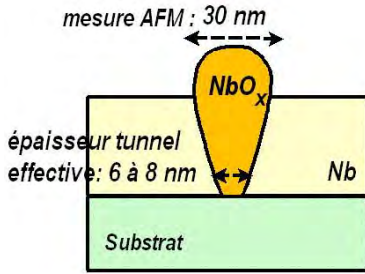


Figure 23 : conclusion de l'étude en température sur une jonction résistive Nb-NbO_x-Nb : l'épaisseur tunnel effective, à travers laquelle l'émission de champ se produit, peut être de 4 à 5 fois plus petite que la largeur du trait d'oxyde tel qu'on le mesure par topographie AFM en surface.

4.3.6 Jonctions sur nitrure de niobium

Nous avons également étudié du même point de vue et toujours de 4.2K à 300K des jonctions par la tranche lithographiées sur couche ultra-mince de nitrure de niobium (NbN₄₀, 1550 Ω/□ à 300 K). Dans les courbes courant tension de la jonction C, représentées en figure 24, on met en évidence un comportement Ohmique qui se maintient de 250K à 4.2K, avant un coude à 0.35 Volts. A la différence de la jonction sur niobium étudiée dans le paragraphe précédent, seule la partie du coude comprise entre 0.3 et 0.4 volts se rapproche d'un régime d'effet de champ et donne une droite lorsqu'on représente en coordonnées Fowler-Nordeim $\log(I/V^2)=f(V)$. Pour savoir si la dépendance Ohmique correspond à un effet tunnel, nous avons représenté la conductance différentielle de la jonction C à tension nulle, appelée G_0 , en fonction de la température sur la figure 25. Celle-ci vaut 4 μS (R=250kΩ) à 250 Kelvins et tombe à 0.0085 μS (117MΩ) à 4.2 Kelvins. On ne met pas en évidence une saturation ou tout du moins une diminution de la pente de la courbe en fonction de la température (figure 25), ce que nous attribuons à l'absence de couplage tunnel.

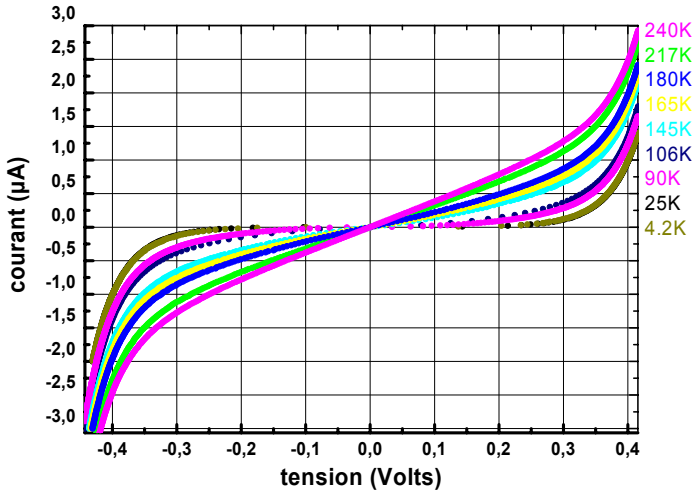


Figure 24 : courbes $I(V)$ mesurées sur la jonction C. On met en évidence un comportement ohmique puis une non linéarité apparaissant vers 0.35 Volts.

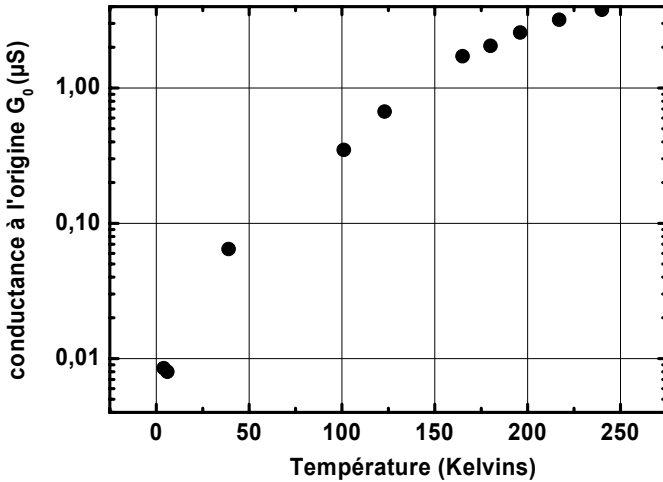


Figure 25 : Conductance différentielle à l'origine de la jonction C en fonction de la température. Celle-ci varie de $4 \mu\text{S}$ à $0.0085 \mu\text{S}$ sans que l'on mette en évidence une saturation à basse température.

Les mesures à haute température (figure 26) montrent bien un régime d'activation thermique. En suivant la même démarche que pour les jonctions Nb, la hauteur de barrière obtenue (figure 27) a une variation qui n'est pas linéaire en racine du champ électrique. En extrapolant la courbe à tension nulle, la valeur trouvée est d'environ 0.038 eV ce qui est 2.6 fois plus faible que pour le cas de l'oxyde de niobium.

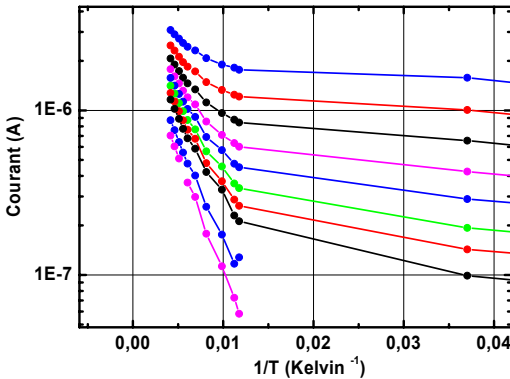


Figure 26 : Isopotentielles de la jonction C. On met en évidence un régime d'activation thermique pour les hautes températures.

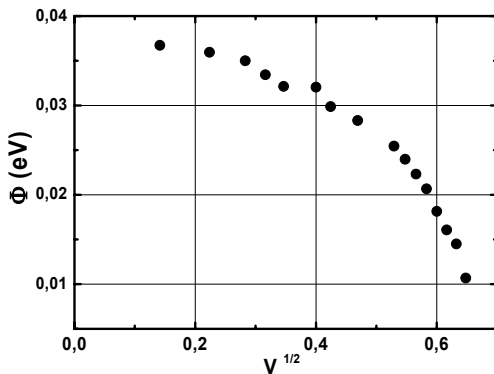


Figure 27 : Jonction C. Dépendance de la hauteur de barrière issue de la figure précédente, en fonction de la tension aux bornes de la jonction. L'abaissement de la barrière n'est pas expliqué par le modèle simple de la charge image (formule 22).

4.4 Réalisation de SETs planaires par microscope à force atomique

4.4.1 Etat de l'art et motivations

En 1998, le groupe de Matsumoto publie un résultat montrant le premier SET fonctionnant à température ambiante [Shirakashi 98]. Ce dispositif est constitué de 2 jonctions par la tranche très proches et d'une grille planaire aussi lithographiés par AFM (figure 28). Le matériau de départ est une couche d'épaisseur 2-3nm de niobium déposé en pulvérisation DC sur un substrat de silicium oxydé (100 nm SiO₂). Après préfabrication de pistes, la lithographie AFM permet de fabriquer le dispositif et un recuit est utilisé pour diminuer la taille de l'île, donc augmenter l'énergie de charge et la température de fonctionnement. Les mesures montrent pour la première fois un signal de

blocage de Coulomb net (figure 28 b) ainsi qu'une modulation claire en grille (figure 28 c); D'après Shirakashi, le SET est bien ajusté par le modèle "standard du SET" avec les paramètres ($C_1=0.08$ aF, $C_2=0.05$ aF, $C_g=0.026$ aF $R_1= 6.9$ T Ω , $R_2= 9.8$ T Ω). Il faut bien remarquer que ce dispositif fonctionne dans des gammes de résistances très élevées, au seuil de détection des meilleurs ampèremètres. Ceci peut être mis à la fois sur le compte de l'épaisseur de jonction après lithographie AFM et du recuit qui, en oxydant l'ensemble du système, épaisse encore les jonctions. Les ordres de grandeurs qui interviennent (20 fA d'amplitude de modulation de grille) requièrent des conditions de mesure draconiennes en terme de mesure hautes impédances. La méthode de fabrication tire son principal avantage du fait que la lithographie AFM est très peu soumise à l'effet de proximité, et à la différence des approches à base de nanomanipulation, de nanocristaux ou des procédé statistiques à base de membranes (4.2.3), est un procédé où les jonctions sont potentiellement contrôlées et alignées à un endroit bien déterminé.

Nos motivations au début de ce travail étaient de reproduire de schéma de fabrication pour mieux comprendre ce résultat (non reproduit de façon convaincante dans d'autres équipes) et approcher par les basses températures de nombreuses questions laissées en suspens. En particulier, les mesures sur les jonctions tunnel ne montrent pas de régime tunnel bien établi à basse température (4.3.2 à 4.3.7), ce qui ne facilite pas la compréhension du mécanisme de fonctionnement du SET de Shirakashi : nous ne savons pas s'il y a blocage de Coulomb d'un effet tunnel assisté en tension, d'un effet tunnel assisté en température, ou simplement du blocage d'un régime de transport diffusif sans jonctions tunnel; Une application attractive du procédé AFM consiste aussi à fabriquer ce dispositif de façon à pouvoir l'opérer dans le régime supraconducteur. Pour cela, la qualité du matériau est essentielle et les couches épitaxiées (chapitre 2) sont un bon point de départ.

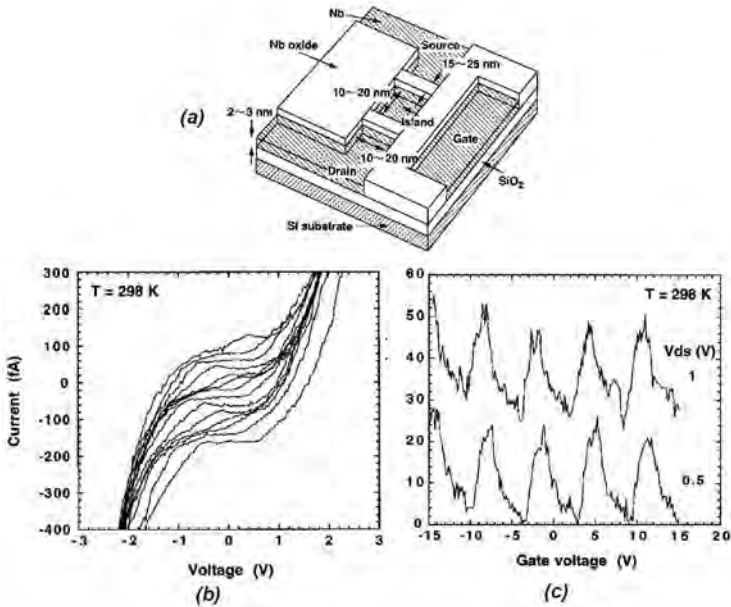


Figure 28 : Premier Transistor à un électron fonctionnant à température ambiante obtenu dans le groupe de K. Matsumoto. La lithographie AFM des jonctions par la tranche et de la grille planaire montrée en (a) est suivie d'une étape de recuit qui permet de diminuer la taille de l'île. Les mesures montrent, à température ambiante, un blocage net (gap de 300mV) et une modulation de grille sur 20 femtoAmpères. Reproduit d'après [Shirakashi 98].

4.4.2 Fabrication

Comme nous l'avons montré au paragraphe 4.3.7, la plupart des jonctions tunnel par la tranche obtenue dans le régime d'oxydation complète de la couche sont très résistives. Cela impose des conditions très sévères sur les grilles. En effet, celles-ci se comportent comme des jonctions très épaisses, qui présentent des fuites de courant à des tensions dépassant 5V pour une épaisseur de 150-200nm. Pour observer le blocage de Coulomb sur le courant

drain-source, les fuites de grilles dues à l'émission de champ doivent être au moins de deux ordres de grandeur inférieurs à la résistance drain-source. Dans la géométrie 1 de la figure 29, la grille a une épaisseur constante de 200 à 240 nm et est d'épaisseur constante. Pour reculer le seuil d'émission de champ et diminuer le nombre d'échantillons ayant des grilles défectueuses, nous sommes passés à la géométrie 2 de la figure 30 (plus coûteuse en temps de lithographie); La grille est épaissie partout sauf près des jonctions pour conserver un bon couplage électrostatique. Dans ce cas, on est naturellement amené à former un canal assez long qui rétrécit la piste progressivement de 2.5 μm jusqu'à la largeur des jonctions (25-50 nm).

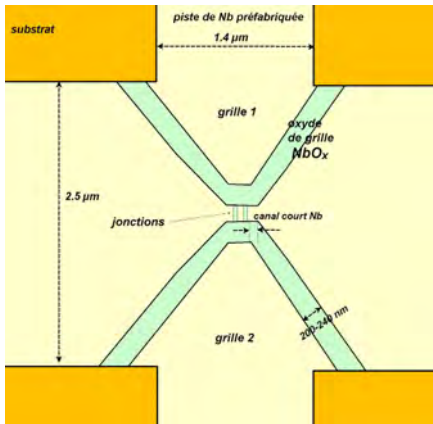


Figure 29 : Schéma de réalisation de SET dans la géométrie 1 : La grille a une épaisseur constante d'environ 240nm ce qui conduit à un canal court avant les jonctions

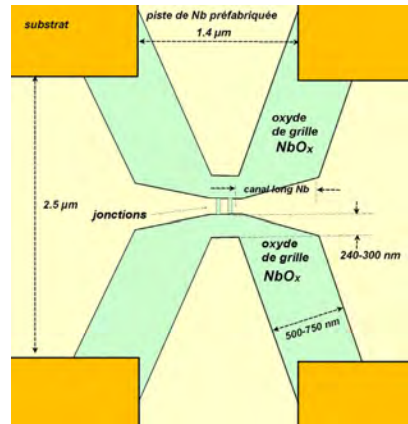


Figure 30 : Schéma de réalisation de SET dans la géométrie 2 : La grille a une épaisseur variable pour optimiser couplage électrostatique et diminution de fuites. cela conduit à un canal long avant les jonctions

En ce qui concerne les jonctions, nous avons fait varier la vitesse de la pointe et la tension appliquée pour obtenir des hauteurs d'oxyde qui nous placent dans le type 3.

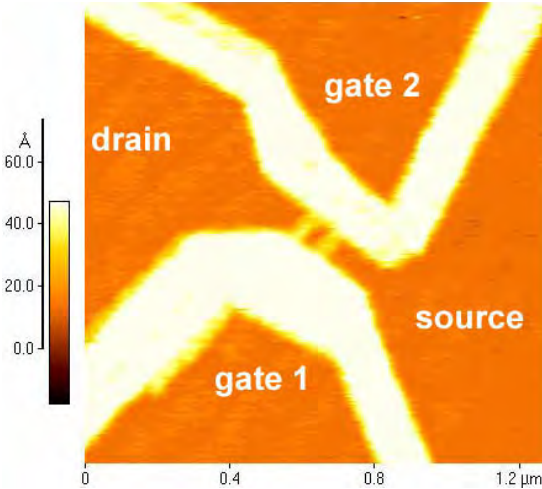


Figure 31 : Réalisation de SET dans la géométrie 1, appelé SET 1. On note que la hauteur de l'oxyde des jonctions est inférieure à celle de l'oxyde de grille.

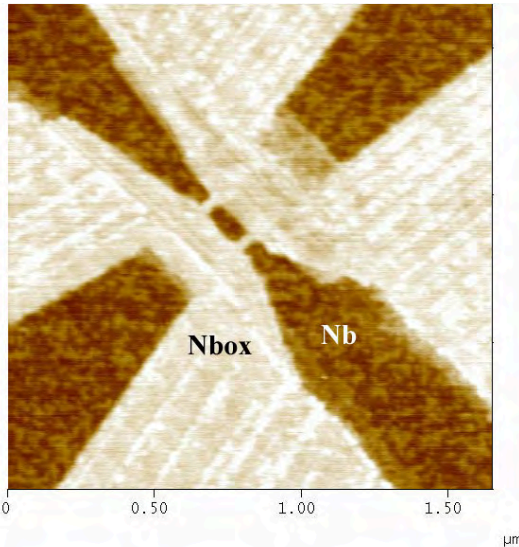


Figure 32 : Réalisation de SET dans la géométrie 2 (SET 2). Dans le cas de cet échantillon, les hauteurs d'oxyde des jonctions et de la grille sont identiques.

4.4.3 Résultats

Dans le cas des SETs lithographiés suivant la géométrie 2 avec une hauteur d'oxyde constante saturée à la fois pour les jonctions et les grilles, les mesures électriques mettent en évidence des dispositifs très résistifs à 4.2K, c'est-à-dire de résistance supérieure à 100 M Ω . Dans ce régime, soit la grille est difficilement utilisable, car une fuite non maîtrisée probablement à un endroit proche de l'île se produit, soit la grille est utilisable (R_{GS} et R_{DS} sont supérieurs à 10 R_{DS}), mais n'entraîne aucun blocage ni déblocage du gap drain source. Ce dernier gap, compris entre 0.1 et 0.3 Volts, suit une loi d'émission de champ identique aux courbes montrées au paragraphe 4.3.7. En particulier, nous n'avons pas reproduit le résultat issu du groupe de Matsumoto car aucune modulation claire n'a été observée au dessus de 4.2K dans ce régime résistif. Par contre, nous avons mis en évidence un gap de Coulomb et une modulation en grille dans un échantillon de type 1 (SET 1 montré en figure 31). La modulation de grille du SET 1, que l'on peut voir sur la figure 34, est de 8 nA. *Ceci constitue en absolu un ordre de grandeur jamais obtenu sur ce type de structure par la tranche*, et pose notamment la question de la nature du transport : en effet, l'image AFM montre clairement que la hauteur d'oxyde est plus faible pour les jonctions que pour la grille. Cela signifie que l'on est en présence soit d'une jonction tunnel dans un régime de transparence élevée qui n'a jamais obtenu sur les jonctions uniques (voir 4.3), soit dans un régime de lien faible métallique sous l'oxyde de jonctions, soit d'une zone amorphe métallique, par exemple un oxyde NbO qui est très probable du point de vue chimique.

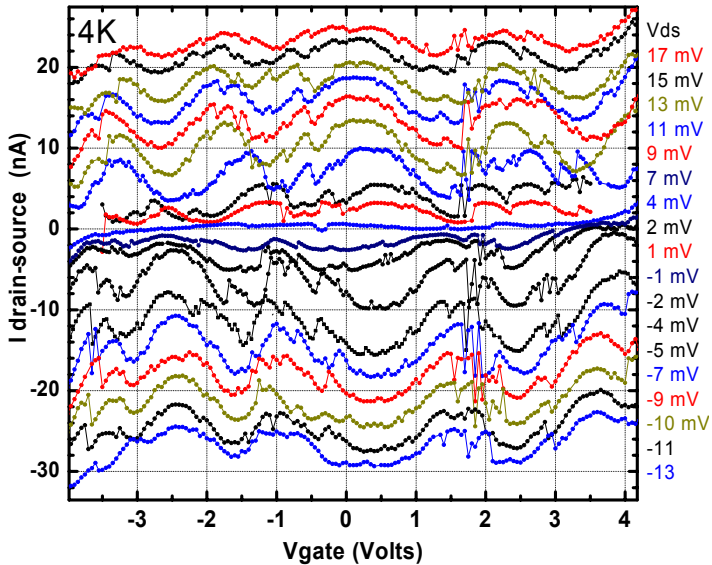


Figure 34 : Effet de grille à 4,2 K du transistor SET 1. On met en évidence une modulation de périodicité 2 Volts et d'amplitude 8 nA , courant encore jamais atteint dans ce type de structures. Nous remarquons à 1.8 V une zone de bruit caractéristique du dépiégage de charge de décalage dans un SET (NB : Les courbes ont été décalées arbitrairement sur l'axe des courants).

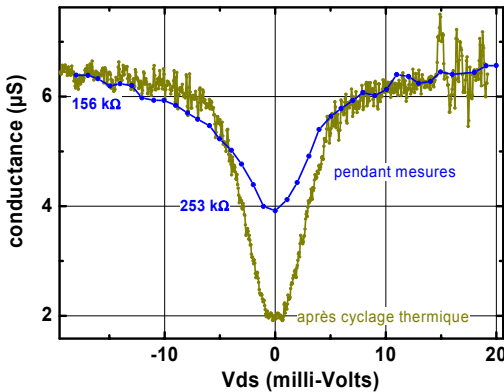


Figure 35 : conductance différentielle drain source du SET 1 ($T=4,2$ K). En bleu : courbe prise avant les mesures avec grille. En jaune : courbe montrant l'évolution après un cycle de mesure et un cycle entre 4.2K et 300K.

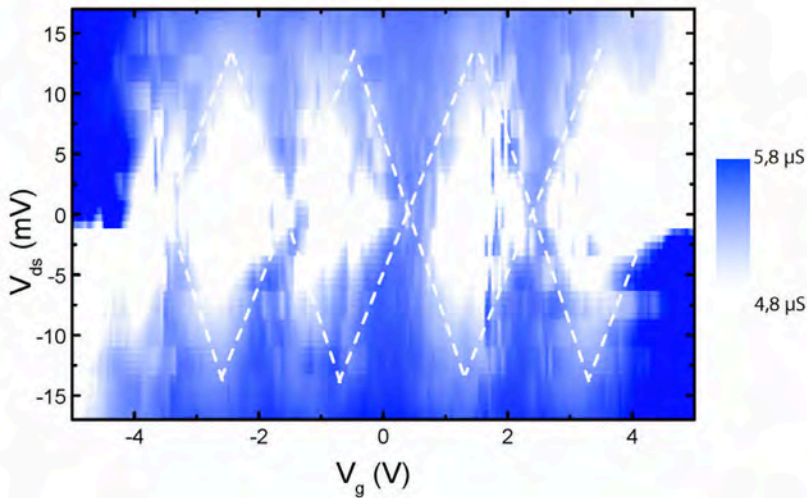


Figure 36 : *Conductance différentielle du SET 1 dans le plan (V, V_g) ($T=4.2$ K). On met en évidence les diamants de Coulomb avec une périodicité en grille de 2 Volts. Les zones de changement de contraste rapide situés aux extrémités droite et gauche du diagramme correspondent aux fuites de grille à 5Volts par émission de Champ.*

4.4.4 Comparaison avec une estimation géométrique des capacités

Pour estimer les différentes capacités entrant en jeu dans le SET, nous avons représenté les données dans le plan (V, V_g) . Si l'on admet comme bloqué l'état de conductance minimale du SET, cela conduit à la mise en évidence des diamants de Coulomb de la figure 35, qui permettent de remonter aux valeurs C_g , puis C_1 et C_2 . D'après la périodicité en grille V_g , on déduit $C_g=e/V_g=0.08$ aF. D'après la pente du diamant de la figure 36, on déduit $C_1=C_2=6$ aF (compte tenu du pas des données représentées en figure 34, la dissymétrie des pentes des diamants ne nous apparaît pas comme significative). Pour comparer ces données

à la géométrie, nous avons utilisé l'expression analytique de la capacité faisant intervenir deux éléments coplanaires, qui est détaillée en annexe A.4.4.

L'application numérique des formules (29) et (30) de l'annexe A.4.4 avec les paramètres issus de la figure 31 ($g=240$ nm $a=50$ nm $e=2.5$ nm $l=20$ nm ϵ_R saphir= 7 et ϵ_R NbOx = 40) conduit successivement aux capacités de grille et des jonctions :

- Capacité de la grille (on utilise dans les mesures la grille 1 et l'autre grille est laissée ouverte). On a $k = 0.71$, $k' = 0.55$, d'où

$$C_1 \approx (\epsilon_{\text{saphir}} + 1)\epsilon_0 l \frac{K(k')}{K(k)} = 0.6 \text{ aF}$$

$$C_2 \approx \epsilon_{\text{NbOx}} \epsilon_0 \frac{e}{g} = 40/36/3.14 \cdot 2.5 \cdot 20/240 = 0.08 \text{ aF}$$

(rappel : $k=(g/(2a+g))0.5$ et $k'=(1-k^2)0.5$, K est la l'intégrale elliptique complète de première espèce) . La somme des deux contributions donne $C_{g2} = 0.7$ aF ce qui donne une période en grille pour un électron égale à $e/C_{g2} = 200$ mV. On voit que l'on a surestimé la capacité d'un facteur 10 par rapport à la valeur expérimentale obtenue à partir de la période des oscillations de Coulomb. Dans le cas de la géométrie de Matsumoto, nous calculons le même facteur 10 entre la périodicité mesurée et le dessin géométrique avant recuit [Matsumoto 98].

- Capacité des jonctions : Les cotes de la jonction sont $g=15$ nm $a=20$ nm $e=2.5$ nm et $l=70$ nm . on en déduit :

$$C_1 \approx (\epsilon_{\text{saphir}} + 1)\epsilon_0 l \frac{K(k')}{K(k)} = 3.04 \text{ aF}$$

$$C_2 \approx \varepsilon_{\text{NbO}_x} \varepsilon_0 \frac{e}{g} = 40/36/3.14 \cdot 2.5 \cdot 50/15 = 2.94 \text{ aF}$$

D'où $C_{\text{jonction}} \approx 6\text{aF}$ et on en déduit la capacité totale de l'électrode centrale : dans le cas du SET 1, les pentes des diamants de Coulomb sont symétriques, donc on peut dire que la capacité totale de l'île est donnée par

$$C_{\text{ile}} \approx 2C_{\text{jonction}} + 2C_g \quad (31)$$

$C_{\text{ile}} \approx 13,4 \text{ aF}$ ce qui est en excellent accord avec les déduction basées sur les diamants

L'énergie de charge prédite par les capacités géométriques est donc de : $e^2/2C_{\text{ile}} \approx 73 \text{ k}_B \text{ Kelvins}$. A 4.2K, on est donc à une température d'opération d'un facteur 17.4 fois plus petite que l'énergie de charge; Cela signifie que dans l'hypothèse d'un régime tunnel, la modulation en grille attendue par la théorie standard du SET, et simulée en annexe 3, aurait une amplitude beaucoup plus forte que l'amplitude observée expérimentalement.

4.4.5 Expérience de recuit

Pour augmenter l'énergie de charge d'un transistor à un électron lithographié par oxydation AFM, Matsumoto propose de recuire l'ensemble de la structure après lithographie AFM (2h, à 25% d'humidité relative et 180°C) [Matsumoto 98]. Ce recuit, permet certes d'obtenir des fonctionnements de SETs montrant des oscillations de grille jusqu'à 300 K, mais en même temps que la taille de l'île est réduite, l'épaisseur des jonctions augmente et celles-ci atteignent des gammes de résistances très élevées (Téra-Ohms). Nous avons utilisé le recuit dans le cas d'un échantillon de géométrie 2 (figure 30) appelé SET 2, dont l'oxyde des jonctions n'a pas a priori atteint le fond de la couche ultra-mince

($\text{Nb}_{30}\text{Si}_{20}$). Après lithographie AFM, et avant recuit, sa conductance à 4.2K montre une diminution à tension nulle (figure 37 a) qui atteint seulement 10 %.

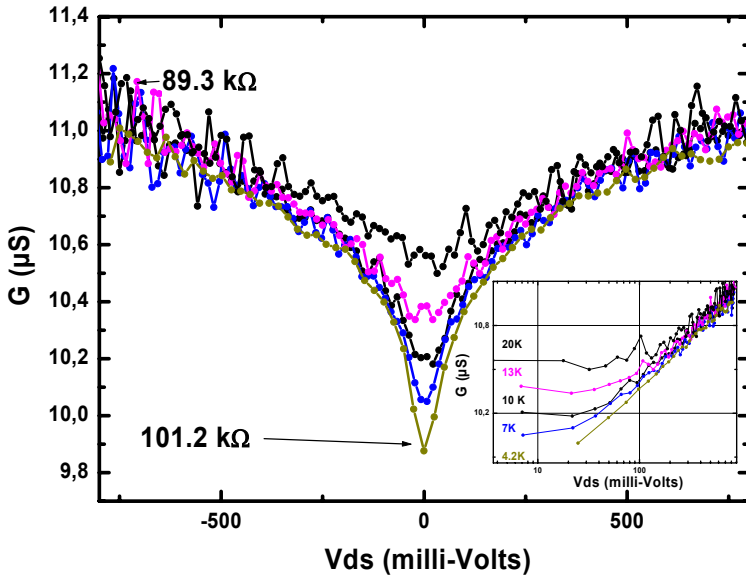


Figure 37 a : Blocage sur l'échantillon SET 2 : le blocage est de type logarithmique (cf insert), faible car la réduction de conductance différentielle n'est que de 10% .

En conservant l'appareil et les fils de mesure, l'échantillon a été recuit à l'air à 300°C pendant que sa résistance sous polarisation de 100 mV est mesurée. Lorsque celle-ci a atteint $1\text{M}\Omega$, nous avons arrêté le recuit et remis l'échantillon à froid. Nous observons l'apparition d'un blocage total sur un gap de 300mV, qui dans le cas d'une île unique correspondant à une énergie de Charge de 3600 K. Le comportement logarithmique en tension est conservé. A 100 mV, on remarque une zone de bruit de type télégraphique qui se produit pour des températures comprises entre 112 et 150 K.

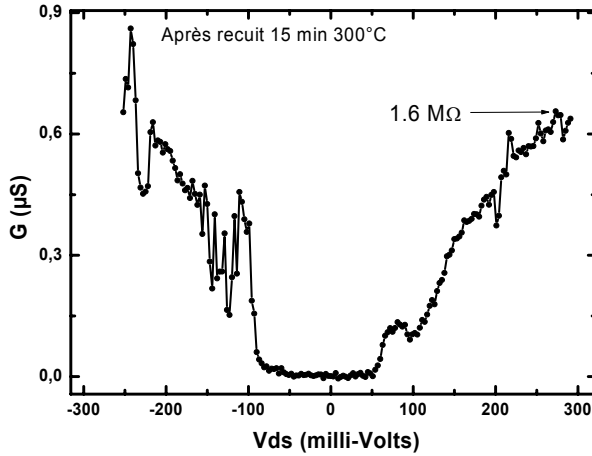


Figure 37 b : Apparition d'un gap de 300 mV dans la conductance différentielle après le recuit contrôlé du SET 2 après recuit pendant ¼ h à 300°C.

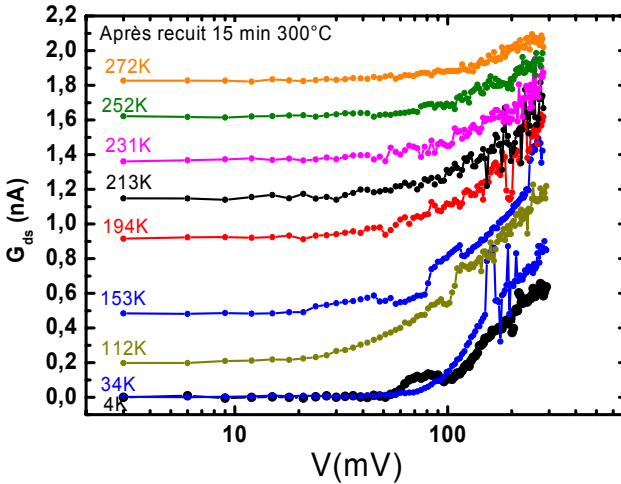


Figure 37 c : Conductance différentielle en échelle logarithmique de l'échantillon SET 2. On remarque particulièrement le comportement linéaire qui converge vers une asymptote commune.

4.5 Conductance de nano-constrictions en environnement résistif

4.5.1 Nouvelles directions pour le blocage de Coulomb

Les résultats que nous avons obtenu sur les transistors à un électron nous ont conduit de deux façons différentes à une problématique plus générale. D'une part, l'origine des creux logarithmiques de conductance à basse tension, du type de celui présenté dans les circuits du type SET 2 avant recuit (paragraphe 4.4.4) et qui apparaissent dans plusieurs échantillons peu résistifs n'est pas claire. S'agit-il d'un effet intrinsèque aux jonctions ? Quel est le rôle du canal introduit dans la géométrie 2 (figure 30) et de la résistance par carré de la piste préfabriquée ? Nous avons cherché à comprendre l'origine du blocage partiel observé dans le SET 1 : Si le blocage de Coulomb observé concerne une île entourée de deux ponts à épaisseur variable métalliques, et non deux éléments tunnel, peut-on reproduire ce comportement pour des géométries simplement bidimensionnelles, plus simples et plus reproductibles du point de vue de la nanofabrication ? D'autre part, indépendamment de la jonction choisie, l'observation de blocage de Coulomb et l'opération d'un SET suppose toujours que la résistance des jonctions soit supérieure à R_K . Pour vérifier cette condition avec des nano constrictions latérales (qui ne sont pas autre chose qu'un pont de Dayem dans l'état normal), nous avons utilisé des couche ultra-minces (typiquement 2nm) de fortes résistances par carré, comprises entre $1 \text{ k}\Omega/\square$ et $5 \text{ k}\Omega/\square$.

Du point de vue du blocage de Coulomb, on peut remarquer que l'utilisation de films résistifs remonte aux début des années 90, pour fournir un environnement résistif permettant l'observation du seuil de blocage $e/2C$ d'une jonction unique [Cleland 90]. Les dimensions des films utilisés étaient alors millimétriques. Il existe actuellement un intérêt pour les films métalliques

résistifs maîtrisés à des dimensions nanométriques. Après le développement théorique de Nazarov [Nazarov 99], qui généralise à un conducteur diffusif arbitraire la notion d'isolation requise pour discrétiser la charge, Krupenin et coauteurs ont notamment réalisé un SET dont les jonctions ont été remplacées par des pistes de chrome granulaires [Krupenin 01]. Par ailleurs, plusieurs expériences récentes sur des fils métalliques nanométriques mettent aussi en évidence des creux de conductance qui sont regroupées sous le générique d'anomalies à tension nulle [Henning 97, Yu 03]. Ces expériences n'ont pas encore été toutes comprises du point de vue quantitatif.

Dans les paragraphes suivants, nous décrivons la démarche suivie lors des dernières expériences de cette thèse qui proposent les résultats de départ pour l'étude du blocage dans les nano-constrictions. Les couches utilisées, d'épaisseur 2 nm, ont le comportement montré au paragraphe 2.2.6 de type faiblement isolant. Pour chaque échantillon, L'environnement fourni par les pistes préfabriquées est toujours très résistif, bien que le procédé et l'uniformité d'épaisseur conduisent à une résistance par carré différente d'un échantillon à l'autre. Aux questions simples qui ont été posées dans ce paragraphe, nous proposons un début de réponse qui est développé dans l'analyse des trois échantillons A, B, C.

4.5.2 Echantillon A : blocage dans une résistance unique

L'échantillon A a été fabriqué pour une mesure en 4 pointes et est présenté en figure 38 : il consiste simplement en un canal qui a été orienté pour disposer de deux pistes de part et d'autre. Sur un motif voisin, la mesure en 4 pointes de résistance de la piste de masse nous donne une valeur de la résistance par carré de la couche de 2 k Ω à 4.2 K. Sur la figure 39, la valeur de la conductance asymptotique est comprise entre 11.2 k Ω et 12.5 k Ω et correspond donc très

bien au nombre de carrés, qui a été volontairement fixé à 5 dans le motif de lithographie

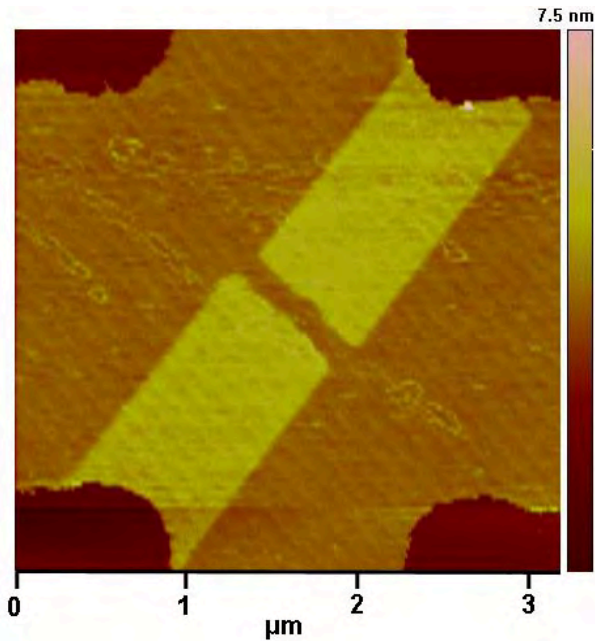


Figure 38 : Echantillon A : résistance de $10\text{ k}\Omega$ lithographiée par AFM sur la couche $\text{Nb}_{20}\text{Si}_{10}$ ($2\text{ k}\Omega/\square$ à 4.2 K).

Compte tenu du nombre de carrés en amont et en aval de la croix préfabriquée en lithographie optique, la résistance d'accès est de $120\text{ k}\Omega$ soit environ $4 R_K$. Les mesures de conductance au lock-in, présentées figure 39, mettent en évidence un régime de blocage dont la forme en creux est très similaire à la courbe de la figure 37 a (SET 2 avant recuit). En échelle logarithmique, la dépendance est relativement linéaire avec une pente relative de 20 % par décade. Le blocage, que nous définissons par $(G_0 - G_\infty) / G_\infty$, où G_0 est la conductance à $V=0$ et G_∞ la conductance asymptotique déduite de l'intersection des courbes, est de près de 40 % pour cet échantillon. Si l'on

s'intéresse au blocage non plus sur cette résistance lithographiée, mais sur les pistes préfabriquées qui ont suivi le même traitement en fin de préfabrication mais aucune lithographie AFM, on met en évidence un creux de conductance, aussi logarithmique, mais dont la pente est seulement de l'ordre de 1% par décade (pour 30 carrés). Le creux observé en figure 39 est donc indissociable du motif de la figure 38.

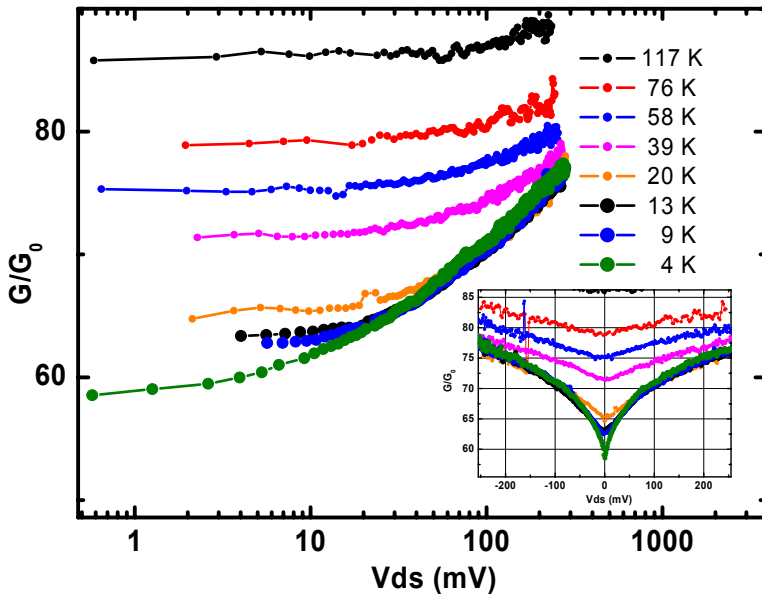


Figure 39 : Conductance différentielle de l'échantillon A : on met en évidence un blocage de 40 % à tension nulle. La zone linéaire a une pente de 20 % par décade de tension.

4.5.3 Echantillon B : R-SET

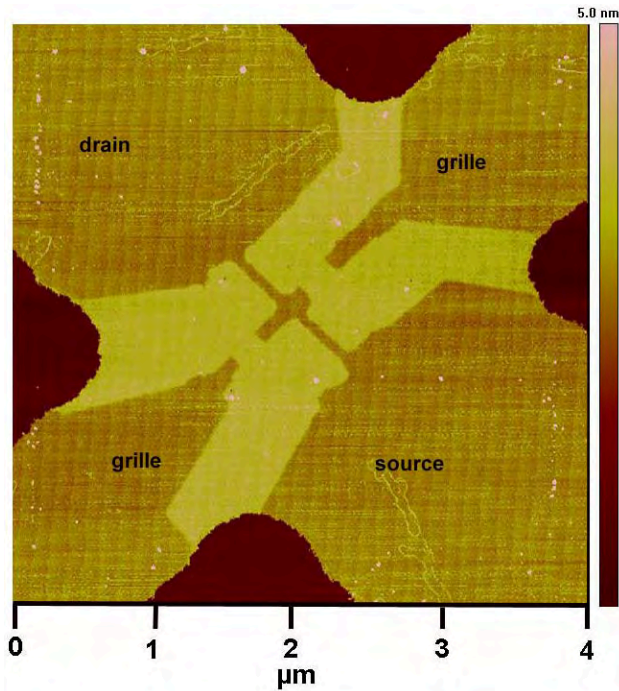


Figure 40 : Echantillon B : une géométrie de transistor à un électron a été réalisée pour explorer le blocage résistif. La couche utilisée est $Nb_{20}Si_{10}$ ($5.66 \text{ k}\Omega/\square$ à 4.2 K).

L'échantillon B est le premier R-SET que nous avons fabriqué. Notre but est de mettre en évidence ou non l'effet d'une grille sur une île dont le couplage aux électrodes est réalisé par deux résistances similaires à celle de l'échantillon A. Sa géométrie optimise à la fois la focalisation du champ électrique des grilles, par une forme en pointe près de l'île centrale, ainsi que la limitation des fuites à travers l'oxyde. De part et d'autre de l'île, chacune des deux résistances est formé par une constriction de 9 carrés. Sur une piste voisine, la mesure de la conductance montre le même comportement que précédemment, donne une

résistance par carré de $5.66 \text{ k}\Omega$ et une pente logarithmique de 4.4% par décade. La résistance d'accès que l'on en a déduit est de $400 \text{ k}\Omega$.

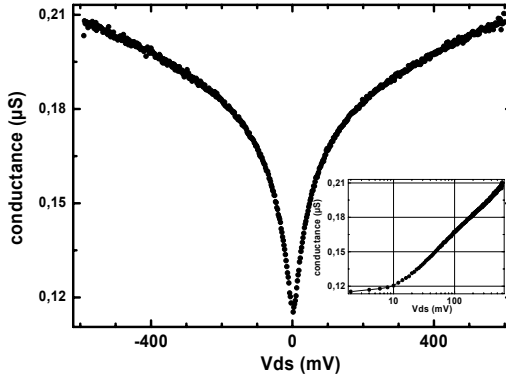


Figure 41 a : Blocage de la conductance différentielle à 4.2 K pour l'échantillon B. On retrouve le régime logarithmique avec une pente atteignant 20% par décade.

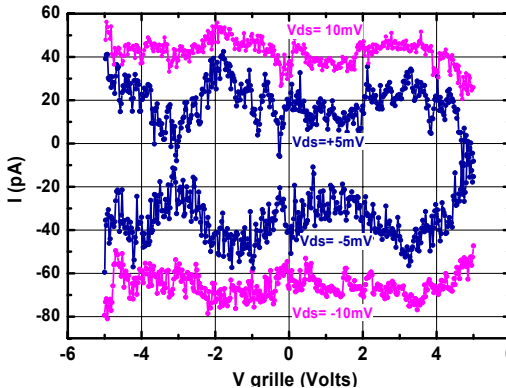


Figure 41 b : Modulation en courant par la grille sur l'échantillon B (courbes décalées arbitrairement) on remarque l'inversion de contraste avec le changement de signe de V_{ds} .

La conductance mesurée à 4 K de l'échantillon B est tracée en figure 41. Elle fait apparaître un blocage logarithmique avec une pente qui est de 20% par décade comme dans l'échantillon précédent. On peut remarquer qu'à 0.5 Volts le régime est encore très linéaire et que la conductance est encore loin de sa valeur asymptotique. Cet échantillon montre effectivement à 4.2 K un effet de grille quasi-périodique dont on peut extraire un ordre de grandeur de 4 Volts pour la

période. Bien que cette modulation soit faible en relatif, la modulation change de phase lorsqu'on change le signe de la tension drain source, ce qui caractérise un effet de SET.

4.5.4 Echantillon C : R-SET à basse température

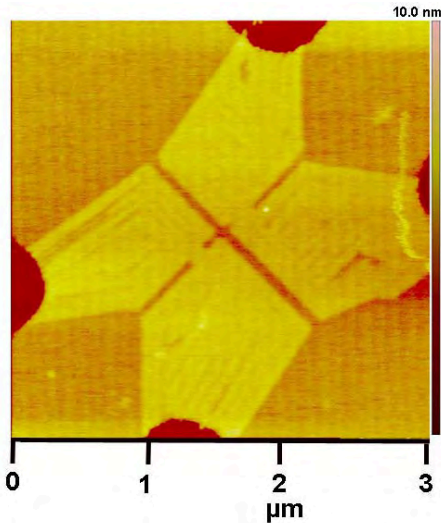


Figure 42 : Echantillon C. La couche $Nb_{20}Si_{10}$ a une résistance par carré de $5k\Omega$ à 4.2 K.

Dans le but de reproduire le comportement de A qui n'avait pu être mesuré à des températures plus basses que 4.2 K, nous avons lithographié l'échantillon C qui est présenté sur la figure 42. Le nombre de carrés accumulés sur les deux résistances de part et d'autre de l'île est de 25, et la résistance d'accès est de 350 $k\Omega$. Lorsqu'on refroidit cet échantillon au dessous de 0.5 K, le creux de conductance évolue cette fois vers un gap bien marqué, et on voit notamment sur la figure 43 que la pente n'est plus linéaire (en échelle log V) au dessous de 10 mV.

Les conditions de mesure à 30 mK dont nous avons disposé, disponibles en fin de thèse seulement, correspondent aux premières descentes à froid de la diluette récemment acquise dans le groupe. Elles ne comprennent pas de filtrage

particulier de type filtre pi ou ligne à perte proche de l'échantillon, et les fils de mesure consistent en 100Ω de constantan torsadé. L'observation de ce gap bien marqué est donc à mettre sur le compte de la forte résistance d'accès des pistes de niobium (tout le filtrage est effectué "on-chip" par l'échantillon lui-même !). Aucune modulation périodique en fonction de la tension de grille n'a été mise en évidence. Pour des températures inférieures à 60 mK, Les courbes courant tension prises sous polarisation de tension montrent un décalage qui dépend du sens de parcours (figure 44 courbes noire et bleue). En polarisant l'échantillon par une rampe temporelle de courant et en mesurant la tension à ses bornes à l'oscilloscope, un rebroussement marquent une zone à résistance négative apparaît (courbe jaune); ce qui met en évidence une transition vers l'état supraconducteur pour cette couche résistive; la forme de "nez de Bloch", est bien connue dans les systèmes mésoscopiques ou coexistent le couplage Josephson et le blocage de Coulomb sous environnement haute impédance. Elle est associée à la mise en jeu successive de plusieurs processus tunnels [Geigenmüller 88] : à bas courant, le transport est dominé par le blocage de Coulomb où les quasiparticules circulent avec une résistance élevée. A partir d'un seuil, la polarisation de courant induit l'effet tunnel cohérent de paires de Cooper, qui donne la région de résistance négative. A courant plus fort, une augmentation de tension réapparaît par tunneling Zener. Gerling a observé le point de rebroussement sur un réseau 2-D de jonctions Josephson avec E_c/E_j de 4.54 conduisant au régime isolant [Gerling 89]. Les travaux du groupe de D. Haviland l'ont mis en évidence dans une jonction unique polarisée lorsque l'environnement devient résistif [Watanabe 01,03], et dans un cas plus proche de nos conditions : l'échantillon consiste en une piste de niobium dont l'épaisseur est réduite par anodisation en milieu liquide et à travers un masque lithographié. Lorsque la résistance par carré de celle-ci est de $40 \text{ k}\Omega$, sa courbe courant-tension montre aussi le point de rebroussement puis la zone de résistance négative [Henning 97].

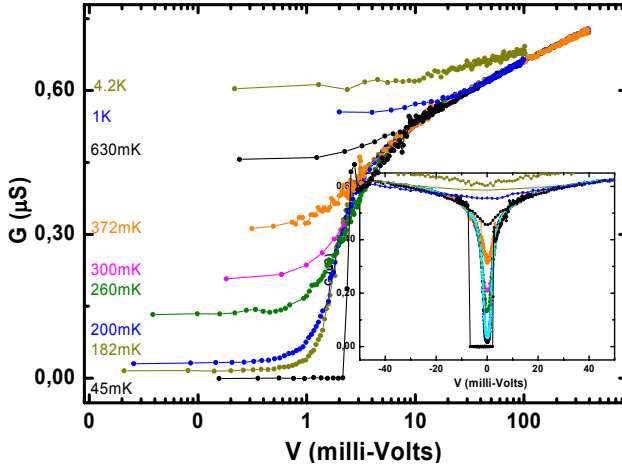


Figure 43 : Mesures entre 4.2K et 45 mK de l'échantillon C. En insert : Courbes en échelle linéaire, qui mettent en évidence le gap sous 100 mK.

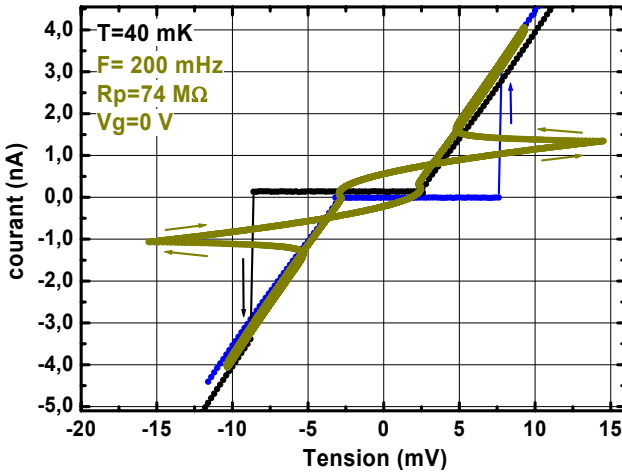


Figure 44 : $I(V)$ drain source à 45 mK de l'échantillon C. Les deux courbes noir-bleu sont les mesures au source-mètre Keithley 6430 en polarisation de tension. La courbe jaune a été obtenue en polarisation par une rampe de courant en basse fréquence. Elle met en évidence une forme caractéristique de rebroussement appelée "nez de Bloch".

Conclusion du chapitre 4

La fabrication et les mesures de dispositifs dans l'état normal ont permis d'apporter des éléments de réponse à plusieurs questions concernant la jonction unique et le transistor à un électron. Nous avons montré que le transport dans une jonction par la tranche unique est gouverné dans le cas des barrières de niobium oxydé, par l'activation thermique à haute température et un effet tunnel assisté en tension à basse température. Cependant, les résultats mettent en évidence que la zone de la barrière intervenant à basse température n'a en fait pas grand-chose à voir avec l'image que l'on peut avoir du motif d'oxyde en surface. En l'état actuel de la technique, la résolution de lithographie ne permet pas de définir une barrière d'épaisseur suffisamment faible pour un transport tunnel non assisté en tension, et éventuellement un effet Josephson tunnel lorsque les électrodes sont supraconductrices. Ce constat n'est pas rédhibitoire, car les pointes nanotubes qui ont été l'objet de développement au chapitre 1, ont à moyen terme le potentiel pour définir et vérifier la géométrie d'une barrière de l'ordre de 5 nm d'épaisseur. Par ailleurs, nous avons montré que l'on peut contourner les difficultés posés par les barrières opaques et obtenir un SET qui montre une modulation de courant dans la gamme du nano-Ampère. Ce résultat, non expliqué par la théorie standard du SET, nous a conduit à une série d'expériences où le blocage de coulomb est étudié non sur des éléments tunnel, mais des résistances à nombre de carré défini puis des circuits de type R-SET. Une interprétation des résultats obtenus en terme de blocage de Coulomb dynamique est en cours.

Annexe du chapitre 4

A.4.1 Montages expérimentaux

Pour les mesures concernant les dispositifs étudiés dans l'état normal, nous avons utilisé deux méthodes : les mesures par détection synchrone ou "lock-in", et les mesures au femptoampèremètre Keithley 6430.

- *Mesures effectuées avec l'électromètre Keithley 6430 :*

Cet appareil permet d'effectuer des mesures hautes impédances avec une résolution spécifiée de 10 aA. Il possède des sources de tension et de courant incorporées sur la ligne de mesure, et un pré-amplificateur déporté qui permet de réduire le niveau de bruit du aux longueurs de fils. Pour mesurer correctement des dispositifs à base de jonctions tunnel opaques ($R > 100 \text{ M}\Omega$), il faut diminuer les fuites à la masse dues aux câbles. Pour cela, nous avons câblé une canne de mesure dans l'hélium de façon à pouvoir utiliser un montage triaxial (figure A.1).

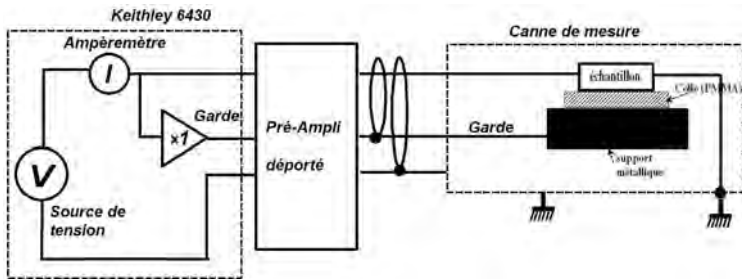


Figure A.1 : Schéma électrique du montage triaxial : la masse de l'ensemble est la "masse cryostat", la garde est le conducteur externe d'un coax et le + est l'âme du même câble coaxial. On évite ainsi les fuites à la masse sur toute la longueur de la canne de mesure de 300K à 4.2K.

Le principe du montage triaxial est d'intercaler une électrode supplémentaire, appelée garde, entre l'âme (+) et le conducteur externe (-, ou masse) d'un câble coaxial. La garde est portée en permanence au potentiel du (+), mais n'est pas reliée à l'échantillon, de sorte que les fuites de courant à travers l'isolant du câble n'ont pas lieu entre le (+) et la masse, ce qui court-circuiterait l'échantillon et fausserait la mesure, mais entre la garde et la masse; La source de tension ne voit pas ces fuites car elles sont compensées par l'amplificateur *1 mis entre le (+) et la garde. Ce montage permet aussi de réduire le temps de montée des signaux qui peut atteindre 2s (par exemple, pour $R_{\text{échantillon}}=50 \text{ G}\Omega$ et $C_{\text{coax}}=20\text{pF}$). En pratique, nous n'avons pas utilisé de câbles triaxiaux, mais des câbles coaxiaux dont le conducteur externe est utilisé comme garde. Le (-) est donné par la canne de mesure. Pour éviter d'éventuelles fuites à la masse proches de l'échantillon, le support des arrivées de fils et de la pièce métallique sur laquelle est collé l'échantillon est en téflon massif. Pour tester le niveau de fuite de ce montage, on mesure les résistances à vide sous 10Volts (fils ouverts en bas de canne). A 300 K, nous obtenons un minimum de $50\text{T}\Omega$ sur tous les fils.

- *Mesures au lock-in*

Le modèle utilisé est le 7265 de Perkin-Elmer. En mesure 2 pointes, on l'utilise en entrée courant et la tension appliquée sur l'échantillon est la somme de la tension d'oscillateur et d'une tension continue qui fixe le point de polarisation. En mesure 4 pointes, le courant délivré à l'échantillon est obtenu à la sortie d'une boîte de résistances sur laquelle on applique aussi la somme de la tension d'oscillateur et d'une tension continue.

A.4.2 Images AFM

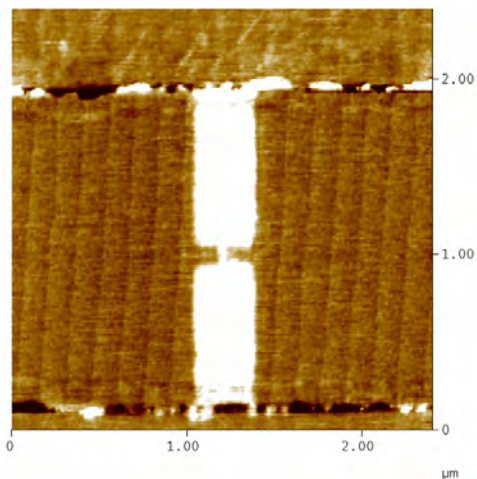


Figure A.4 : Jonction en géométrie 2 pointes étudiée au paragraphe 4.3.5

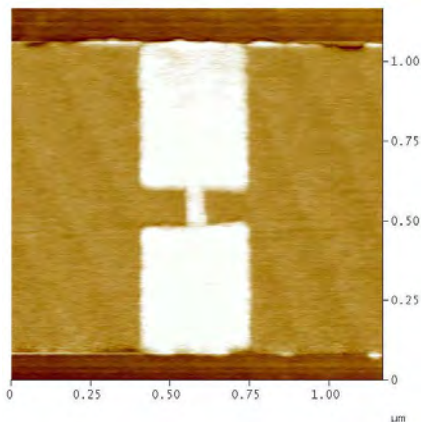


Figure A.5 : forme du dessin de jonctions uniques sur couche mince supraconductrice de nitrure de niobium qui sont étudiées au paragraphe 4.3.6. Les largeurs de jonctions sont comprises entre 100 et 200 nm .

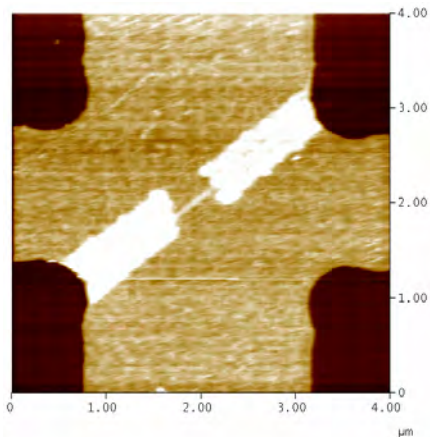


Figure A.6 : En lithographiant le canal et la jonction sur la diagonale du motif en croix des pistes microniques, on dispose de 4 électrodes indépendantes, qui permettent de faire une mesure 4 pointes : le courant est amené par les deux électrodes larges et on mesure la tension aux bornes des deux électrodes larges.

A.4.3 Simulation du SET 1

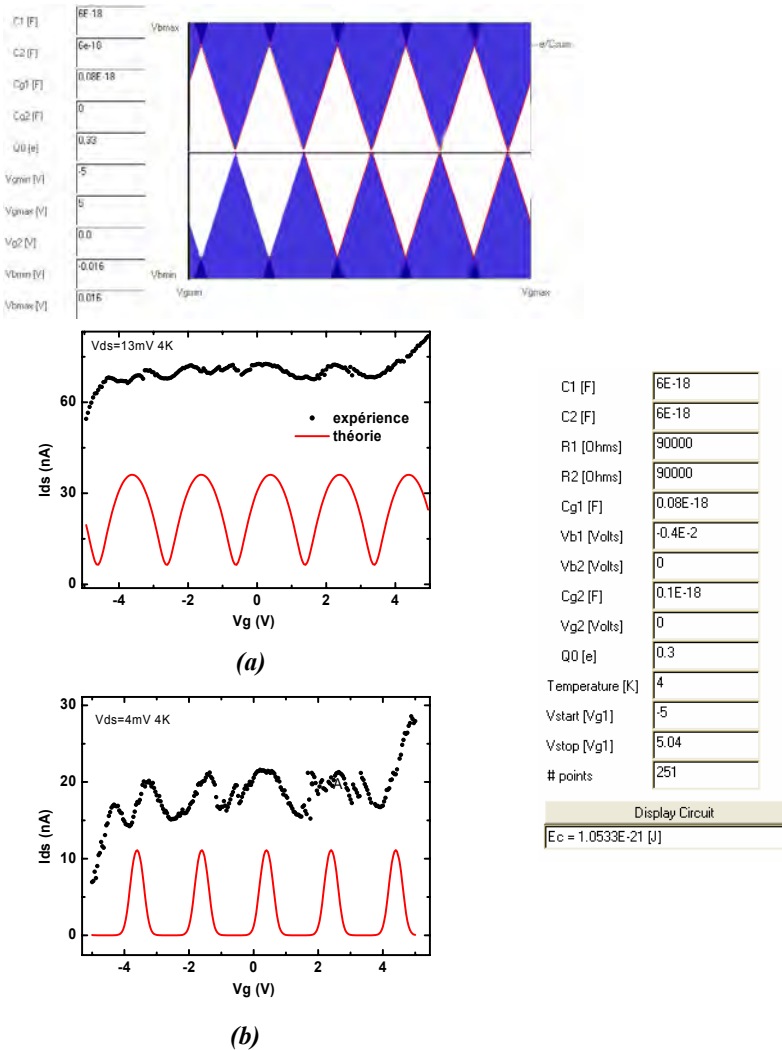


Figure A.7 : Calcul de la modulation prévue par la théorie standard du SET attendue à 4K pour les paramètres du SET 1, effectué avec le simulateur de Delft. En haut : modulation au dessus du gap. En bas : modulation au dessous du gap . La modulation expérimentale est donc partielle.

A.4.4 Calcul de la capacité en géométrie planaire

Dans le cas de nos structures, le calcul de la capacité ne saurait être effectué par la formule du condensateur plan. En effet, les lignes de champ électrique passant par-dessus la barrière d'oxyde dans l'air (permittivité relative voisine de 1) et sous les électrodes dans substrat de saphir de permittivité relative voisine de 7 contribuent à la capacité. Celle-ci peut se décomposer en trois contributions calculables analytiquement :

$$C = C_1 + C_2 + C_3$$

où C_1 désigne la capacité entre des deux surfaces coplanaires supérieures (le diélectrique étant le vide ou l'air), C_2 est la capacité entre les deux surfaces coplanaires inférieures (le diélectrique étant le substrat de saphir) C_3 désigne la capacité entre les deux surfaces parallèles correspondant aux flancs verticaux des électrodes (le diélectrique étant l'oxyde anodique).

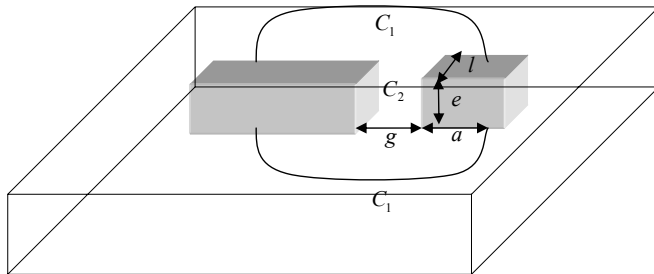


Figure 36 : Représentation schématique des différentes contributions capacitatives entre deux nanoélectrodes coplanaires. Les lignes de champ parallèles à la couche donnent la capacité C_2 et les lignes de champ passant dans l'air et le substrat apportent une contribution C_1 .

Du fait de l'extrême minceur des films, la contribution de la capacité coplanaire C_1 domine devant la capacité des faces parallèles de C_2 qui est donné par la formule classique

$$C_2 = \varepsilon_0 \frac{el}{g} \quad (28)$$

où e et l désignent respectivement la largeur et l'épaisseur de l'électrode et g correspond à la largeur de l'oxyde anodique. Le calcul approchant cette géométrie est donné par la capacité de deux électrodes infiniment minces de même longueur a , de largeur l et distantes d'un gap g , le demi-espace inférieur est un substrat diélectrique de constante ε_R . Le calcul analytique s'obtient en effectuant une transformation conforme à partir de la capacité de deux lames parallèle. La formule est un résultat classique des guides d'onde coplanaires [Gupta 96]. Il est donné par :

$$C_1 = \varepsilon_0 \frac{(\varepsilon_R + 1)}{2} l \frac{K(k')}{K(k)} \quad (29)$$

Où K est l'intégrale elliptique complète de première espèce, avec

$$k = \sqrt{\frac{g}{2a + g}}, \quad (30)$$

$$\text{et } k' = \sqrt{1 - k^2}. \quad (31)$$

A.4.5 Rappels théoriques sur le transport activé en température et en champ électrique

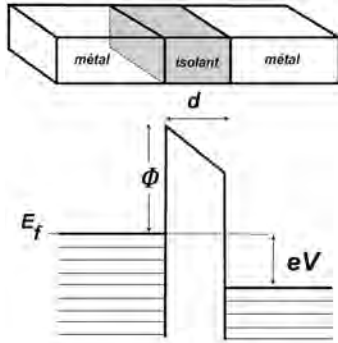


Figure 13 : Modèle simple pour décrire une jonction Métal-Isolant-Métal d'épaisseur d . Le travail de sortie métal-oxyde est désigné par Φ , et V est la différence de potentiel appliquée entre les deux électrodes de droite et de gauche.

Courant d'émission de champ

Le passage des électrons par effet tunnel à travers une barrière tunnel devient dépendant du champ électrique lorsque celui-ci est assez fort pour abaisser la barrière. Lorsqu'on modélise ce mécanisme par une barrière triangulaire (figure 13), le calcul du courant à partir de l'approximation WKB donne la formule de Fowler-Nordheim

$$I = S \cdot a \cdot \frac{1}{\Phi} \cdot \left(\frac{V}{d}\right)^2 \cdot \exp\left(-b\Phi^{3/2} \cdot \frac{V}{d}\right) \quad (20)$$

S est la surface de la jonction, V la tension à ses bornes, d son épaisseur, Φ le travail de sortie métal-oxyde. a et b contiennent les constantes fondamentales et il est commode de les exprimer avec es unités suivantes :

$$\begin{aligned} a &= \frac{e^3}{(4\pi)^2 \hbar} = 1.541434 \cdot 10^{-6} \text{ A} \cdot eV \cdot V^{-2} \\ b &= \frac{4}{3} \cdot \frac{\sqrt{2m}}{e\hbar} = 6.83089 \cdot 10^9 eV^{-3/2} \cdot V \cdot m^{-1} \end{aligned} \quad (21)$$

la formule (1) est obtenue en supposant $T=0$ K.

courant thermo-ionique : Le courant traversant la jonction à haute température, c'est-à-dire telle que kT n'est plus négligeable devant la hauteur de barrière tunnel, se calcule de la façon suivante :

$$J = \int_{E_f + \Phi}^{\infty} e \cdot v_x \cdot n(E) \cdot f(E) dE \quad (22)$$

$$n(E)f(E) = \frac{4\pi(2m)^{3/2}}{h^3} \sqrt{E - E_f} \exp\left(-\frac{E - E_f}{kT}\right) \quad (23)$$

or $E - E_f = \frac{1}{2}mv^2$ donc $dE = mv dv$ et $\sqrt{E - E_f} = v\sqrt{m/2}$

l'intégration du E se ramène alors à une triple intégration sur v_x, v_y, v_z . on obtient ensuite l'expression du courant total :

$$J = a' \cdot T^2 \exp\left(-\frac{e\Phi}{kT}\right) \cdot \exp\left(\frac{eV}{kT} - 1\right) \text{ avec } a' = \frac{4\pi emk^2}{h^3} = 120 \text{ A/cm}^2/\text{K}^2 \quad (24)$$

Lorsqu'on se place à des tensions petites, la pente de la droite $\log(I)=f(-1/T)$ permet donc de remonter à la hauteur de barrière Φ , autrement appelée travail de sortie métal oxyde.

Références du chapitre 4

- [Aassime 98] A.Aassime, A.J. Manninen, J.P. Pekola, Appl. Phys. Lett. **73**, 2369 (1998).
- [Austing 96] D.G. Austing, T. Honda, S. Tarucha, Semic. Sc. Technol. **11**, 388 (1996).
- [Averin 92] D. V. Averin and K. K. Likharev. Chap 9 p 311 Textbook SCT
- [Cleland 90] A.N. Cleland, J.M. Schmidt, J. Clarke, Phys. Rev. Lett. **64**, 1565 (1990).
- [Cron 01] R. Cron, *Les contacts atomiques, un banc d'essai pour la physique quantique*, thèse de l'université Paris 6, 23 novembre 01.
- [Cuevas 98] J. C. Cuevas, A. Levy Yeyati, A. Martín-Rodero, Phys. Rev. Lett. **80**, 1066 (1998).
- [Devoret 00] M.H. Devoret, R.J. Schoelkopf, Nature **406**, 1039 (2000).
- [Dolata 03] R. Dolata et al., J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 775 (2003), R. Dolata et al., Appl. Phys. Lett. **80**, 2776 (2002).
- [Dubos] P. Bubos, P. Charlat, T. Crozes, B. Paniez, B. Pannetier, Jnal of Vac. Sci. Technl. B **18**, 122 (2000).
- [Dolata 02] R. Dolata et al., Appl. Phys. Lett. **80**, 2776 (2002), R. Dolata et al., J. Vac. Sci. Technol. B **21**, 775 (2003).
- [Forbes 99] R.G. Forbes, Ultramicroscopy **79**, 11 (1999).
- [Fowler 28] R.H. Fowler, L.W. Nordheim, Proc. Roy. Soc. London A **119**,3 (1928).
- [Geerligts 89] L. J. Geerligts, M. Peters, L. E. M. de Groot, A. Verbruggen, J. E. Mooij, Phys. Rev. Lett. **63**, 326–329 (1989).
- [Geigenmüller 88] U. Geigenmüller, G. Schön, Physica B **152**, 186 (1988).
- [Golubev 01] D. Golubev, A. D. Zaikin, Phys. Rev. Lett. **86**, 4887 (2001).
- [Harada 94] Y. Harada, D. B. Haviland, P. Delsing, C. D. Chen, T. Claeson, Appl. Phys. Lett. **65**, 636, (1994).

- [Gupta 96] *Microstrip Lines and Slotlines*, K. C. Gupta, R. Garg, and I. J. Bahl, 2nd ed. Norwood, MA : Artech House (1996).
- [Henning 03] T. Henning, *Coulomb blockade effects in anodised niobium nanostructures*, Licentiate thesis, Chalmers university of technology, cond-mat/9710037 v1, 3 oct 1997.
- [Irmer 98] B. Irmer, M. Kehrle, H. Lorenz, J.P. Kotthaus, Semicond. Sci. Technol. **13**, A79 (1998).
- [Krupenin 01] V.A. Krupenin, A.B. Zorin, M.N. Svvateev, D.E. Presnov, J. Niemeyer, Jnal. Of Appl. Phys. **90**, 2411 (2001).
- [Ludoph 00] B. Ludoph, N. van der Post, E. N. Bratus, E. V. Bezuglyi, V. S. Shumeiko, G. Wendin, J. M. van Ruitenbeek, Phys.Rev. B **61**, 8561 (2000).
- [Magerlein 81] J.H. Magerlein, IEEE Trans. Magn. MAG-17, 286 (1981).
- [Matsumoto 95] K.Matsumoto, S.Takahashi, M.Ishii, M. Hoshi, A.Kurokawa, S. Ichimura, A. Ando, Jap. Jnal. Of Appl. Phys. **34**, 1387 (1995).
- [Matsumoto 98] K. Matsumoto, J.I. Shirakashi, N. Miura, M. Konagai, Jap. Jnal. Of Appl. Phys. **83**, 5567 (1998).
- [Ono 00] Y.Ono, Y. Takahashi, K.Yamazaki, M. Nagase, H. Namatsu, K. Kurihara, K. Murase, Appl. Phys. Lett. **76**, 3121 (2000).
- [Nazarov 99] Y. Nazarov, Phys. Rev. Lett. **82**, 1245 (1999).
- [Petta 00] J.R. Petta, D.C. Ralph, Phys. Rev. Lett. **87**, 266801-1, (2001).
Jason R. Petta, D. G. Salinas, D. C. Ralph, Appl. Phys. Lett. **77**, 4419 (2000).
- [Ralls 89] K. S. Ralls & R. A. Buhrman, Appl. Phys. Lett. **55**, 2459 (1989).
- [Park 02] J. Park, A. N. Pasupathy, J.I. Goldsmith, C. Chang, Y.Yaish, J.R. Petta, R. Rinkoski, J.P. Sethna, H. D. Abrunas, P. McEuen, D. Ralph, Nature **417**, 722, (2002).
- [Roschier 00] M. Ahlskog, R. Tarkiainen, L. Roschier, M. Paalanen, P. Hakonen, Phys. Rev. B **64**, 195412 (2001).
L. Roschier, R. Tarkiainen, M. Ahlskog, M. Paalanen, P. Hakonen, Appl. Phys. Lett. **77**, 4037 (2000).
- [Postma 01] Henk W. Ch. Postma, Mark de Jonge, Zhen Yao, and Cees Dekker, Phys. Rev. B **62**, R10653 (2000). H. W. Ch. Postma, T.F. Teepen, Z. Yao, M. Grifoni, C. Dekker, Science, **293** p. 76 (2001).

- [Rubio 96] G. Rubio, N. Agraït, S. Vieira, Phys. Rev. Lett. **76**, 2302 (1996).
- [Ruitenbeek 96] J. M. van Ruitenbeek, A. Alvarez, I. Piñeyro, C. Grahmann, P. Joyez, M. H. Devoret, D. Esteve, C. Urbina, Rev. Sci. Inst. **67**, 108 (1996).
- [Scheer 97] E. Scheer, P. Joyez, D. Estève, C. Urbina, M.H. Devoret, Phys. Rev. Lett. **78**, 3535 (1997).
- [Schmidt 98] T. Schmidt, R. Martel, R.L. Sandstorm, P. Avouris, Appl. Phys. Lett. **73**, 2173, 1998.
- [Shirakashi 97] J.I. Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura, M. Konagai, Jap. Jnal. Of Appl. Phys. **36**, L 1120 (1997).
- [Shirakashi 98] J.I. Shirakashi, K. Matsumoto, N. Miura, M. Konagai, Appl. Phys. Lett. **72**, 1893 (1998).
- [Snow 95] E.S. Snow, P.M. Campbell, Science **270**, 5242 (1995).
- [Szee 69] *Physics of semiconductor devices*, 2nd edition, Editions John Wiley & Sons.
- [Tan 99] K.W. Tan, S. Uysal, IEICE Trans. Electron. E **82C**, 1098 (1999).
- [Textbook SCT] *Single Charge Tunneling - Coulomb Blockade Phenomena in Nanostructures*, H. Grabert and M. H. Devoret, editors.
- [Villegier 77] *Propriétés des jonctions Niobium-oxyde-plomb; application à l'effet Josephson*. J.C Villegier, thèse de L'Institut National Polytechnique de Grenoble, 20 juin 1997.
- [Villegier 81] J.C. Villegier, G. Matheron, IEEE Trans. Magn. MAG-**17**, 855 (1981).
- [Visscher 95] E.H. Visscher, S.M. Verbrugh, J. Lindeman, J.E. Mooij, Appl. Phys. Lett. **66**, 3 (1995).
- [Watanabe 01] M.Watanabe, D. B. Haviland, Phys. Rev. Lett. **86**, 5120 (2001).
- [Watanabe 03] M.Watanabe, D. B. Haviland, Phys. Rev. B **67**, 094505 (2003).
- [Weber 01] H.B. Weber, R. Häussler, H. V. Löffneysen, Phys. Rev. B **63**, 165426-1 (2001).
- [Yu 03] L.H. Yu, D. Natelson, Appl. Phys. Lett. **82**, 2332 (2003).

Conclusion générale et perspectives

Dans ce travail de thèse, nous avons proposé une approche de la nanofabrication de circuits métalliques par des voies non conventionnelles. En utilisant une technique de champ proche, l'anodisation par microscope à force atomique, nous avons sélectionné et développé des schémas de nanofabrication permettant la mesure de la nanostructure fabriquée. Cette ligne de conduite nous a amené à des problématiques variées : nous nous sommes investis sur l'instrumentation pour la microscopie à force atomique, ainsi que sur la croissance et la microfabrication d'un matériau de haute qualité. En s'appuyant sur ces bases, nous avons pu fabriquer et étudier à une échelle miniaturisée des nanocircuits quantiques élémentaires tels que le SQUID et le SET.

Le Chapitre 1 a été dédié à l'exposé des techniques de lithographie par méthodes de champ proche et à l'oxydation AFM en particulier. Parmi le grand nombre de processus de modification de surface qui ont été publiés, de nombreux travaux sont par la suite restés cantonnés à la physique des surfaces, sans que des dispositifs fonctionnels aient été développés dans un environnement de laboratoire. En analysant la plupart de ces procédés de lithographie suivant quelques critères simples, nous montrons quelques éléments qui permettent de comprendre cet état de fait. Nous avons ensuite expliqué comment la technique d'oxydation locale par AFM, que nous avons reprise, constitue une méthode versatile pour fabriquer des nanocircuits écrits "en négatif" avec une résolution de 20 nm. Les techniques de lithographie AFM étant au début de leur histoire, les outils disponibles sont avant tout des outils d'imagerie. Indépendamment de cet état de fait, les pointes AFM standard disponibles commercialement ont un rayon de courbure qui limite à environ 15 nm la taille latérale des traits d'oxyde. Pour augmenter la résolution, nous avons effectué un travail d'instrumentation, consistant à fabriquer par procédé CVD des pointes AFM terminées par un nanotube de carbone unique. Les résultats

obtenus en fin de thèse ouvrent des perspectives à la fois fondamentales et applicatives, qui dépassent le cadre strict de ce travail.

Le chapitre 2 traite en détail de la résolution d'un problème central de notre travail expérimental. Si l'on veut en effet appliquer l'oxydation locale à la fabrication de dispositifs supraconducteurs, le matériau en couches ultra-minces doit cumuler plusieurs qualités, à la fois en terme de surface et de propriétés de transport. Les procédés de fabrication dont nous avons montré l'évolution ont donc été un passage obligé, et permettent de franchir le pas entre une technique de lithographie appliquée sur une surface infinie, et une technique permettant de s'aligner à un endroit choisi à 5 nm près et de fabriquer les zones actives d'un circuit tout en conservant sa résolution optimale. Les marches atomiques, omniprésentes sur les images AFM tout au long de ce travail, témoignent de l'excellente qualité des surfaces. Du point de vue prospectif qui concerne les circuits métalliques mésoscopiques, plusieurs problèmes actuels tels que le bruit de substrat des SETs, ou l'affaiblissement du temps de cohérence dans les bits quantiques, sont intimement liés au matériau et au procédé. Nous pensons donc qu'il est logique d'aller vers des matériaux mieux maîtrisés avec une analyse structurale plus poussée (TEM), non granulaires, qui sont épitaxiés en épaisseurs minces sur des substrats à surfaces vicinales reconstruites.

Le chapitre 3 a présenté en détail notre travail spécifique sur la fabrication et la caractérisation de nanocircuits supraconducteurs. A partir des bases fiables en terme de couches métalliques et de préfabrication, nous avons étudiés des nano-SQUIDS basés sur des géométries de liens faibles connues depuis longtemps, mais dont le fonctionnement à cette échelle de miniaturisation était loin d'être évident. La technique AFM d'écriture en négatif montre très peu d'effet de proximité, et ne dégrade pas le matériau car le processus d'oxydation s'effectue à basse énergie. A court terme, elle fournit donc une solution pour tester de façon propre la supraconductivité dans des structures de basse dimensionnalité ou des nano-circuits avec grilles électrostatiques.

Enfin, le chapitre 4 regroupe l'ensemble de la problématique sur l'effet tunnel ainsi que le blocage de Coulomb développée spécifiquement autour de ces circuits métal isolant métal. Les résultats obtenus sur les jonctions par la tranche vont quelque peu à l'encontre des travaux antérieurs, qui les ont vite qualifiées de jonction "tunnel" sans que l'on ait pu les opérer dans un régime linéaire. La démarche que nous avons suivie concernant le SET planaire a donné un résultat totalement différent de ce qu'on pouvait attendre de ces jonctions résistives. Cela nous a conduit à l'étude du blocage de Coulomb sans effet tunnel qui apparaît dans des résistances à nombre de carré défini, et naturellement incluses dans un environnement très résistif.

En conclusion, nous insisterons sur le fait que ce travail a un caractère exploratoire très marqué. En cernant des problèmes physiques et technologiques, nous avons proposé des solutions qui, indépendamment de l'avenir de la lithographie AFM, ont toute leur place dans plusieurs domaines de la nanophysique.

Abstract : This work deals with metal-based quantum nanodevices made with an Atomic Force Microscope. Operated in the near field regime, the AFM nanolithography is less affected by diffraction or proximity effects that limit the resolution of far field techniques like optical and e-beam lithography. We use AFM local anodisation (LAO) to negatively pattern at a 20 nm resolution Nb and NbN ultrathin films (2 to 5 nm-thick) which are epitaxially grown on sapphire. We emphasise that making the electrical connection of the devices while preserving the atomically flat surfaces requires special microstrips prefabrication processes. We also developed carbon nanotube AFM tips (CVD batch process) in order to achieve nanolithography in the sub- 10 nm range.

Total or partial oxidation of the ultrathin films leads to 3-D nano-constrictions, and provides original structures for electrical transport studies at mesoscopic scales. We have made and measured from 30 mK to 300 K both superconducting junctions (nano-bridges, DC-SQUIDS) and Coulomb blockade devices (in-trench junctions and SETS) working in the normal state of the metal. The SQUIDS are reproducibly obtained and now constitute a reliable tool for nanomagnetism; their critical current modulation shows that bridge dimensions lie in the range of the superconducting coherence length (10nm). In the normal state, the present limits of in-trench barriers are shown, and the achievement of a SET with a nanoamps modulation at 4K leads us to propose new model systems to understand the nature of the Coulomb blockade in resistive nanoconstrictions.

Keywords : lithography, scanning probes microscopy, AFM, anodization, single electron transistor, Coulomb blockade, SQUIDS, tunnel junctions, nanomagnetism, carbon nanotubes, AFM tips, NEMS.

Résumé : Ce travail présente la fabrication et mesure de nanocircuits métalliques quantiques obtenus par Microscope à force atomique. Effectuée en champ lointain, la nanolithographie AFM est beaucoup moins soumise à la diffraction et aux effets de proximité limitant la résolution des techniques de champ lointain (lithographies optiques ou électroniques). Nous avons utilisé l'anodisation locale pour l'écriture en négatif à une résolution de 20 nm sur des couches épitaxiales ultra-minces de Nb et NbN. Nous soulignons que réaliser la connexion des circuits tout en préservant la planéité atomique de la surface requiert des procédés spécifiques de microfabrication. Nous avons aussi développé des pointes AFM terminées par un nanotube de carbone (procédé parallèle CVD) pour atteindre des résolutions sous 10 nm en nanolithographie. L'oxydation totale ou partielle des films ultraminces conduit à des nano-constrictions en 3D, et fournissent des structures originales pour le transport électronique aux échelles mésoscopiques. Nous avons fabriqué et mesuré de 30 mK à 300 K à la fois des jonctions supraconductrices (nanoponts, SQUIDS) et des dispositifs à blocage de Coulomb (jonctions par la tranche et SETS) qui fonctionnent dans l'état normal du métal. Les SQUIDS sont obtenus avec une reproductibilité qui en font un outil fiable pour le nanomagnétisme ; leur modulation en courant critique montre que les dimensions des nanoponts sont de l'ordre de la longueur de cohérence supraconductrice (10 nm). Dans l'état normal, les limites des jonctions par la tranche sont soulignées, et la réalisation d'un SET modulant sur plusieurs nanoampères à 4K nous a conduit à proposer des systèmes modèles nouveaux pour comprendre la nature du blocage de Coulomb dans des nanoconstrictions résistives.

Mots-clefs : lithographie, microscopies en champ proche, AFM, anodisation, transistor à un électron, blocage de Coulomb, SQUIDS, jonction tunnel, nano-magnétisme, nanotubes de carbone, pointes AFM, NEMS.