Thèse

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Grenoble

Spécialité : Physique de la matière condensée et du rayonnement

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Spectroscopie locale à basse température dans des systèmes supraconducteurs désordonnés

Présentée et soutenue publiquement le 11 octobre 2010

par

Thomas Dubouchet

Composition du jury :

F. W. J. Hekking	(président)
M. V. Feigel'Man	(rapporteur)
D. Roditchev	(rapporteur)
K. Behnia	(examinateur)
C. Chapelier	(examinateur)
M. Sanquer	(examinateur)

Thèse dirigée par Marc Sanquer et co-encadrée par Claude Chapelier

Laboratoire de Transport Électronique Quantique et Supraconductivité
Service de Physique Statistique, Magnétisme et Supraconductivité
Institut Nanosciences et Cryogénie
CEA Grenoble

A David L., John Z., John C. et Miles D.

Remerciements

Ce travail de thèse a été effectué au CEA-Grenoble dans le Laboratoire de Transport Électronique Quantique et Supraconductivité (LaTEQS) du Service de Physique Statistique Magnétisme et Supraconductivité (SPSMS). Je tiens à remercier tout d'abord Jean-Pascal Brison, directeur du SPSMS, et Marc Sanquer, directeur du LATEQS, pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire durant ces trois années de thèse et pour m'avoir fait bénéficier d'excellentes conditions de travail.

Je remercie vivement Kamran Behnia, Claude Chapelier, Mikhail Feigel'man, Frank Hekking, Dimitri Roditchev et Marc Sanquer pour leur participation à mon jury de thèse. J'ai beaucoup apprécié le regard qu'ils ont porté sur mes travaux et les remercie pour leurs questions pertinentes et leurs encouragements. Grâce à eux, je garderai un excellent souvenir de ma soutenance de thèse.

I especially thank Mikhail Feigel'man for the language effort required to report a French Ph.D. thesis. More importantly, his continuous interest in our work has not only allowed to interpret experimental results but it has also triggered important new experiments. These numerous back and forth between theory and experiments have fully participated to the realization of this work. This was a very fruitful collaboration.

Je remercie Marc Sanquer pour m'avoir fait bénéficier de sa grande expérience : nos discussions de physique ont toujours été lumineuses et m'ont permis de mieux orienter mes travaux de recherche. Ton ouverture d'esprit et ton accessibilité ont également conduit à de nombreuses discussions me permettant de mieux appréhender le monde de la recherche académique.

Claude, il est difficile pour moi de résumer ici en quelques lignes tous ces moments passés ensemble : indéniablement, ton encadrement a été remarquable tout au long de ma thèse puisque tu as su me communiquer une extraordinaire confiance dans les moments difficiles tout en préservant l'autonomie dont j'avais besoin. J'ai énormément appris à tes côtés : techniques expérimentales, concepts physiques mais aussi travail, rigueur et pugnacité. Durant ces trois années, notre relation est allée bien au-delà d'une simple collaboration scientifique et notre complicité a pleinement participé à mon épanouissement personnel. J'espère sincèrement que nos chemins se croiseront de nouveau à l'avenir.

Je suis également très reconnaissant à Benjamin qui m'a divulgué les secrets indispensables à la réalisation d'expériences STM en dilution. Tu m'as également introduit dans le monde fantastique de la transition supraconducteur-isolant et a toujours manifesté un grand intérêt pour mes travaux. Tes conseils avisés ont joué un rôle important dans la réalisation de cette thèse.

Je tiens à dire un grand merci à tous les membres du laboratoire qui ont rendu ces trois années vraiment agréables. Tout d'abord, je tire mon chapeau à Mathieu qui a su me tolérer dans son bureau pendant ces trois années : au-delà de tes précieux conseils en informatique,

en administration ou en orthographe tu as aussi permis la préservation de notre espace de liberté où travail, folie et bonne humeur se sont joyeusement entremêlés. Je remercie aussi toute l'équipe du LaTEQS, Xavier, François, Louis, Christophe, Manuel, Silvano et Jean-Claude pour leurs nombreux conseils avisés et leur propension à prêter livres et matériel aux jeunes doctorants sans expérience. Un grand merci aux sorciers de l'électroniques, Frédéric P. et Pierre pour leurs nombreux coups de pouces, merci également à Jean-Michel sans qui la cryogénie serait plus difficile, merci à Marie-Jo' pour sa disponibilité, merci à Jean-Luc d'avoir toujours veillé à ma sécurité.

Ces années n'auraient pas été si simples sans la bonne humeur de tous les doctorants et post-doctorants du LaTEQS, Panayotis, Georgios, Massimo, Eva, Bhaskar, Audrey, Natalia, Eduardo, Byron, Benoît R., Benoît V. et aussi Guillaume avec qui j'ai partagé de nombreuses pauses aussi sympathiques que salutaires. Merci également à Zoltan d'avoir été aussi coopératif pour le partage de l'électronique STM. Je voudrais enfin remercier l'ensemble du groupe IMAPEC avec qui la cohabitation au C1 est toujours agréable.

Pour terminer, j'aimerais remercier du fond du coeur tous mes amis, de Grenoble et d'ailleurs, pour tous les excellents moments passés ensemble et l'équilibre que vous m'apportez. Je remercie aussi mes parents et ma soeur, piliers fondamentaux de mon existence et sans qui je n'en serais pas là aujourd'hui. Enfin, ma dernière pensée se dirige naturellement vers toi, ma dulcinée, ma bien-aimée. Ta joie de vivre et ta bonne humeur, ton originalité et ta compréhension ont rempli de bonheur ces années passées à tes côtés. Merci.

Table des matières

Introduction xi

I Microscopie et spectroscopie locale à basse température 1

1 Microscope et spectroscopie à effet tunnel à basse température 3
Introduction to ultra-low temperature STM/STS . . . 4
1.1 Principe de fonctionnement . . . 6
1.2 Description du dispositif expérimental . . . 8
1.2.1 Le microscope . . . 8
1.2.2 Electronique de mesure . . . 14
1.2.3 Cryogénie . . . 14
1.3 Spectroscopie tunnel . . . 16
1.3.1 Description théorique de l'effet tunnel . . . 17
1.3.2 Mesure de la conductance tunnel . . . 18
1.4 Résultats expérimentaux . . . 19
1.4.1 Echantillon de rhénium épitaxié . . . 19
1.4.2 Echantillon de diamant dopé au bore . . . 22

2 Spectroscopie d'Andreev en mode *point contact* 27
Point-Contact Spectroscopy and superconductivity . . . 28
2.1 Spectroscopie *point-contact* dans l'état normal . . . 30
2.1.1 Fabrication des contacts . . . 30
2.1.2 Régimes de conduction . . . 32
2.2 Spectroscopie *point-contact* dans l'état supraconducteur . . . 34
2.2.1 Le processus de réflexion d'Andreev . . . 35
2.2.2 La jonction N/S . . . 36
2.2.3 Le modèle Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK) . . . 36
2.3 Spectroscopie tunnel et spectroscopie d'Andreev . . . 41

II Désordre, localisation et supraconductivité 45

3 La transition supraconducteur-isolant induite par le désordre 47
Phenomenology of the disorder-tuned superconductor-insulator transition . . . 48
3.1 L'appariement d'électrons et la supraconductivité . . . 50
3.2 La TSI : une transition de phase quantique . . . 51

3.2.1 Désordre uniforme et désordre granulaire . . . 51
3.2.2 La TSI dans les systèmes *uniformes* . . . 53
3.3 Interaction Coulombienne et supraconductivité . . . 56
3.3.1 Blocage de Coulomb *versus* supraconductivité . . . 56
3.3.2 Suppression Coulombienne de l'appariement électronique . . . 58

4 Localisation et supraconductivité 63
Localization and superconductivity . . . 64
4.1 Localisation faible . . . 67
4.2 Localisation forte . . . 68
4.2.1 Transition d'Anderson . . . 68
4.2.2 Bord de mobilité . . . 68
4.2.3 Critère de Ioffe-Regel . . . 69
4.2.4 Critère de Thouless . . . 69
4.2.5 Théorie d'échelle . . . 70
4.2.6 Régimes de conduction . . . 71
4.3 Localisation et supraconductivité . . . 72
4.3.1 Extension du théorème d'Anderson . . . 72
4.3.2 Simulations numériques : modèle de Hubbard attractif . . . 75
4.3.3 Supraconductivité fractale . . . 78

5 Désordre et supraconductivité dans l'oxyde d'indium 85
Superconductivity and disorder in indium oxide . . . 86
5.1 L'oxyde d'indium : aspects physico-chimiques . . . 88
5.2 Etude de la transition supraconducteur-isolant dans a-InO_x . . . 88
5.2.1 La TSI induite par le désordre . . . 89
5.2.2 La TSI induite par le champ magnétique . . . 91
5.3 Analyse comparée et perspectives . . . 93

III Appariement et cohérence dans l'oxyde d'indium 95

6 Localisation des paires de Cooper dans a-InO_x 97
Localization of preformed Cooper pairs in a-InO_x . . . 98
6.1 Description des échantillons et transport . . . 100
6.1.1 Echantillons et méthode de mesure . . . 100
6.1.2 Mesures de transport . . . 101
6.2 Inhomogénéités spatiales du gap spectral . . . 103
6.2.1 Fluctuations de la largeur du gap spectral . . . 103
6.2.2 Fluctuations de la hauteur des pics de cohérence . . . 104
6.2.3 Echelle caractéristique des fluctuations . . . 105
6.3 Evolution en température de la densité d'états . . . 107
6.3.1 Evolution en température de la conductance tunnel . . . 107
6.3.2 Non conservation de la densité d'états . . . 109
6.3.3 Comparaison avec les films utra-minces de TiN . . . 110
6.3.4 Energie caractéristique du pseudogap . . . 112
6.3.5 Paires de Cooper cohérentes et incohérentes . . . 113

6.4 Localisation des paires de Cooper à l'approche de la TSI 115
6.5 Cohérence de phase dans un supraconducteur fractal 117

7 Energie de cohérence supraconductrice dans a-InO_x 121
Coherence energy in a-InO_x 122
7.1 Spectroscopie d'Andreev à basse température 124
7.1.1 Mesures de transport : rappel 124
7.1.2 Du régime tunnel au régime de contact : mode opératoire 125
7.1.3 Détection du signal d'Andreev dans a-InO_x 126
7.1.4 Δ et δ : deux grandeurs indépendantes 130
7.2 Energie d'appariement et cohérence de phase supraconductrice 131
7.2.1 Effets de la température en régime tunnel et en régime de contact . . 131
7.2.2 Evolution en température du signal d'Andreev $\delta(T)$ 133
7.2.3 Spectroscopie *point-contact* dans l'état résistif 137
7.3 Origine du signal d'Andreev dans a-InO_x 139
7.3.1 Perturbation locale au niveau du contact S/N 139
7.3.2 Supraconductivité fractale et spectroscopie d'Andreev 142
7.3.3 Discussion 144

Conclusion 149

Introduction

Contexte général

La supraconductivité est un phénomène qui apparaît à basse température et qui est caractérisé par l'expulsion du champ magnétique et la circulation de courant électrique sans dissipation. Découverte expérimentalement en 1911 dans le laboratoire de K. Onnes [100], la compréhension de son origine microscopique a resisté aux efforts soutenus des physiciens pendant près de cinq décennies. En 1967, J. Bardeen, L. Cooper et R. Schrieffer parviennent enfin à expliquer à partir d'une théorie unique la plupart des phénomènes expérimentaux reportés jusqu'à alors dans le contexte de la supraconductivité [11]. Dans cette théorie "BCS", les électrons proches du niveau de Fermi sont soumis à une attraction mutuelle et forment des *paires de Cooper* en dessous d'une température critique. Une caractéristique essentielle de l'état fondamental décrit par la théorie BCS, est qu'il ne consiste pas en des paires électroniques indépendantes. Il s'agit au contraire d'un état où les N électrons forment collectivement un état quantique cohérent à partir des états de paires. Une unique fonction d'onde complexe permet alors de décrire ce condensat macroscopique de paires de Cooper.

La théorie BCS a été développée à partir d'ondes de Bloch qui décrivent les électrons soumis au potentiel périodique d'un cristal parfait. Pourtant, dans la nature, les systèmes physiques ne présentent jamais un ordre total et les cristaux réels possèdent toujours des défauts qui brisent la périodicité du réseau tels que des impuretés, des lacunes, ou des dislocations. En 1959, P.W. Anderson démontre que l'introduction modérée d'un tel désordre n'affecte pas la température de transition supraconductrice, tant que la symétrie par renversement du temps est préservée (*théorème d'Anderson* [7]).

Une année auparavant, le même P.W. Anderson introduit également le concept fondamental de la localisation quantique des ondes électroniques [5]. Il montre en effet que la présence d'un fort désordre dans un système métallique, sans interaction, peut conduire à la localisation spatiale des états électroniques proches du niveau de Fermi provoquant ainsi la transition vers un état isolant (*transition d'Anderson*).

Ces deux résultats majeurs de la physique des solides soulèvent naturellement une question à propos de l'effet d'un fort désordre sur l'état supraconducteur. Qu'advient-il de l'état supraconducteur lorsque le degré de désordre est tel que les fonctions d'onde électronique à une particule sont localisées et que le théorème d'Anderson n'est plus valide ?

En effet, la supraconductivité suppose une cohérence quantique à l'échelle macroscopique qui est en contradiction directe avec le phénomène de localisation qui tend au contraire à limiter l'extension spatiale des fonctions d'onde électronique. L'étude de la compétition entre ces deux phénomènes physiques antagonistes constitue d'une part un problème théorique

majeur et concerne d'autre part de nombreux systèmes pour lesquels un état supraconducteur est réalisé alors que leur état normal est proche d'une transition métal-isolant. On peut citer notamment les composés amorphes, les semi-conducteurs dopés, les matériaux irradiés, ou encore les supraconducteurs à haute température critique.

Toutefois, pour la plupart de ces systèmes, l'approche de la transition métal-isolant du système normal n'est pas uniquement due à un rôle croissant de la localisation mais résulte également d'un renforcement de l'interaction Coulombienne. Celui-ci peut être causé par un écrantage moins efficace suite au ralentissement du mouvement diffusif des électrons ou bien simplement par une diminution de la densité de porteurs de charge. Ansi, la présence simultanée d'une forte interaction Coulombienne rend souvent délicate l'étude spécifique de la compétition entre la localisation et la supraconductivité.

L'oxyde d'indium, de composition chimique In_2O_3, est un semi-conducteur largement utilisé dans l'industrie photovoltaïque et étudié dans le contexte de la physique des conducteurs désordonnés depuis une trentaine d'années. Il constitue à ce jour un matériau privilégié pour l'étude de la supraconductivité proche de la transition d'Anderson. En effet, il présente des propriétés de transport inhabituelles qui peuvent être analysées dans le cadre de la transition d'Anderson [101, 102, 103]. Par ailleurs, l'oxyde d'indium peut connaître une transition vers un état supraconducteur à basse température. Cet état supraconducteur de résistance nulle est susceptible d'être détruit pour donner lieu directement, sans état métallique intermédiaire, à un état isolant de conductance nulle. Expérimentalement, cette transition de phase quantique entre un état supraconducteur et un état isolant peut être induite soit par un changement du degré de désordre [82, 116], soit par l'application d'un champ magnétique perpendiculaire [58, 69, 115].

Des mesures de transport effectuées au voisinage de la transition supraconducteur-isolant (TSI) ont révélé plusieurs propriétés anormales de l'état isolant (régime activé à basse température, pic de magnéto-résistance géante...). Celles-ci sont généralement attribuées à la proximité de l'état supraconducteur, mais les mesures de transport ne permettent pas d'en dévoiler la nature profonde. En particulier, la présence éventuelle de paires de Cooper localisées ou encore la possible existence d'une phase supraconductrice inhomogène constituent des hypothèses qui n'ont jamais été vérifiées expérimentalement. L'utilisation d'une sonde locale s'avère par conséquent indispensable dans cette physique afin de confirmer directement la réalité de certains mécanismes microscopiques inaccessibles aux mesures de transport.

Dans ce manuscrit, nous présentons des mesures combinées de transport électronique, de spectroscopie tunnel à balayage et de spectroscopie d'Andreev sur plusieurs échantillons supraconducteurs d'oxyde d'indium proches de la TSI. Les mesures de transport donnent accès au comportement macroscopique de l'échantillon tandis que la spectroscopie locale permet de caractériser l'état supraconducteur à une échelle microscopique. Par ailleurs, la spectroscopie tunnel et la spectroscopie d'Andreev sondent chacune deux propriétés différentes de l'état supraconducteur : la spectroscopie tunnel donne accès à l'énergie de liaison entre deux électrons formant une paire de Cooper tandis que la spectroscopie d'Andreev mesure l'énergie de cohérence entre les paires de Cooper. Ces deux grandeurs sont confondues dans la théorie BCS où la formation et la condensation des paires dans un même état cohérent sont deux phénomènes simultanés qui apparaissent à la transition supraconductrice. L'association de ces différentes techniques expérimentales dans un supraconducteur

désordonné tel que l'oxyde d'indium révèle des comportements inhabituels qui peuvent être analysés au regard des théories alliant localisation et supraconductivité.

Contenu

I Microscopie et spectroscopie locale à basse température

La première partie concerne la microscopie et la spectroscopie locale à basse température. Nous décrivons dans le chapitre 1 le principe de fonctionnement du microscope à effet tunnel, ainsi que sa mise en oeuvre expérimentale dans un cryostat à dilution permettant de refroidir le microscope à une température de 45 mK. Nous présentons également le principe de la spectroscopie tunnel et l'illustrons à l'aide de résultats expérimentaux obtenus au laboratoire. Le chapitre 2 est consacré à la technique de spectroscopie *point-contact*. Après une présentation générale, le cas d'une jonction entre un métal ordinaire et un supraconducteur est traité de façon détaillée. Ce chapitre est conclu par une comparaison entre les techniques de spectroscopie tunnel et de spectroscopie d'Andreev.

II Désordre, localisation et supraconductivité

Les effets du désordre et de la localisation sur la supraconductivité sont l'objet de la seconde partie de ce manuscrit. Le chapitre 3 constitue une introduction phénoménologique à la transition supraconducteur-isolant induite par le désordre : nous distinguons différents types de TSI et introduisons les modèles décrivant la destruction de la supraconductivité par les effets d'interaction Coulombienne. Après une introduction au phénomène de localisation, nous présentons dans le chapitre 4 les résultats théoriques décrivant la supraconductivité proche de la transition d'Anderson. Ceux-ci seront particulièrement utiles pour analyser nos mesures. Le chapitre 5 constitue une présentation des principaux résultats expérimentaux obtenus sur l'oxyde d'indium dans le cadre de la transition supraconducteur-isolant.

III Appariement et cohérence dans InO_x

Nous présentons dans cette dernière partie nos résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons supraconducteurs d'InO_x proches de la TSI. Le chapitre 6 est consacré aux mesures de spectroscopie tunnel. Nous décrivons d'abord les résultats obtenus à $T = 45\,\mathrm{mK}$ puis analysons ensuite différentes évolutions en fonction de la température. Enfin, le chapitre 7 est dédié aux mesures de spectroscopie d'Andreev. Après une description de l'évolution entre régime tunnel et régime de contact, nous comparons l'effet de la température sur ces deux régimes. Pour ces deux chapitres, nous associons à la spectroscopie locale les mesures de transport afin d'analyser nos résultats expérimentaux et de les confronter aux prédictions théoriques.

Première partie

Microscopie et spectroscopie locale à basse température

Chapitre 1

Microscope et spectroscopie à effet tunnel à basse température

Sommaire

Introduction to ultra-low temperature STM/STS **4**

1.1 Principe de fonctionnement **6**

1.2 Description du dispositif expérimental **8**

1.2.1 Le microscope 8

1.2.2 Electronique de mesure 14

1.2.3 Cryogénie 14

1.3 Spectroscopie tunnel **16**

1.3.1 Description théorique de l'effet tunnel 17

1.3.2 Mesure de la conductance tunnel 18

1.4 Résultats expérimentaux **19**

1.4.1 Echantillon de rhénium épitaxié 19

1.4.2 Echantillon de diamant dopé au bore 22

Introduction to ultra-low temperature STM/STS

This chapter is dedicated to the scanning tunneling microscopy and spectroscopy techniques. It gives a description of main constitutive parts of our microscope, a brief theoretical approach to tunneling spectroscopy. Selected results are finally proposed to illustrate the performance of our experimental setup.

By bringing a metallic tip at angstrom distance to a sample surface, it is possible to measure a tunneling current proportionnal to the orbital overlap of electronic wave functions which decay exponentially out of the surface (fig. 1.1). This tunneling regime is determined by the tip-to-sample distance d, the tunneling current I_t and the polarization between the sample and the tip V_b. The precise control of the tip position along the three dimensions is achieved with a piezoelectric tube which allows to scan above the sample surface with atomic resolution (fig. 1.2).

The home-made Scanning Tunneling Microscope (STM) used during this thesis (fig. 1.3) is installed in an inverted dilution cryostat (fig. 1.11). The field of view is $30 \times 30\,\mu\text{m}^2$ at 300 K and is reduced down to $3 \times 3\,\mu\text{m}^2$ when working at low temperature because of weakening of piezoelectric efficiency. To circumvent this difficulty, a XY-table has been designed for lateral micrometric displacements of the piezoelectric tube (fig. 1.6). Our commercial STM control electronic *Matrix* has been provided by Omicron NanoTechnology : it has extended microscopy and spectroscopy capabilities. For example, it includes a CITS mode (Continuous Imaging Tunneling Spectroscopy) which acquires simultaneously surface topography and spectroscopic information with a predefined spatial resolution and thus allows to correlate spatial evolution of the electronic Density Of States (DOS) with topography. Unfortunately, this set of functionnal modes comes with numerous software instabilities that caused much experimental data loss. Lastly, our STM also includes a thermometer, a heater, and four additional filtered wires dedicated to electronic transport measurements. This design allows to compare precisely local conductance measured by tunneling spectroscopy with macroscopic properties determined by transport in the range of temperature comprised between 45 mK and 6 K.

Within perturbation theory, we derive briefly the expression of the tunneling current that flows between two electrodes separated by a thin insulating barrier. We show that the tunneling conductance G at a given bias V_b between a metallic tip and a sample is directly proportionnal to the local DOS of the sample at the energy eV_b (referenced to the Fermi level E_F) convoluted by the thermally broaden derivative of the Fermi-Dirac distribution (eq. 1.8). Our mK-temperature STM thus allows to probe the DOS with nanometric spatial resolution and an energy resolution better than $100\,\mu$eV.

To illustrate the performance of our experimental setup, we briefly mention measurements obtained on two different superconducting systems namely epitaxially grown rhenium, whose critical temperature is $T_c = 1.6$ K and highly boron-doped diamond with $T_c = 2.7$ K. We present atomic terraces on the surface of rhenium observed at $T = 45$ mK (fig. 1.14) as well as temperature evolution of the superconducting DOS which is well described by the BCS theory (fig. 1.15). Two different experimental techniques of superconducting vortex

imaging are presented (fig. 1.16). The first one corresponds to CITS mode and consists in measuring the spatial evolution of the complete DOS. It is illustrated by conductance maps and associated spectra obtained on the same area of rhenium surface for different perpendicular magnetic field (fig. 1.17). The second one consists in acquiring simultaneously surface topography with a map of the superconducting coherence peak height and allows to visualize the spatial arrangement of vortices over the surface. It is illustrated by the leopard-like picture of a disordered Abrikosov vortex lattice measured on boron-doped diamond (fig. 1.18).

Introduction

Ce chapitre constitue une introduction à la microscopie à effet tunnel à basse température. Nous présentons ici les principaux éléments du microscope fabriqué au laboratoire, leur principe de fonctionnement, ainsi que l'installation du microscope dans un environnement cryogénique. Nous donnons ensuite une brève description théorique de l'effet tunnel permettant de comprendre comment la mesure de la conductance tunnel permet d'accéder à la densité d'états électronique locale. Nous concluons ce chapitre par la présentation de quelques résultats expérimentaux illustrant les performances de notre dispositif expérimental.

1.1 Principe de fonctionnement

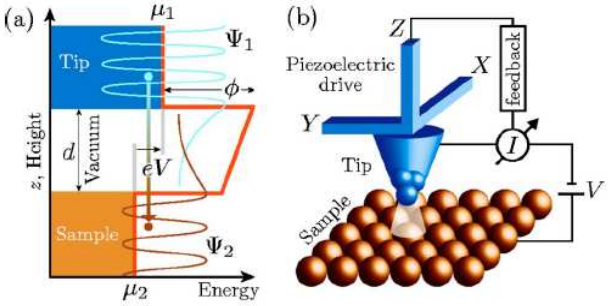


Figure 1.1 *(a) Effet tunnel entre la pointe et l'échantillon à travers une barrière de largeur d et de hauteur ϕ formée par le vide. De part et d'autre de la jonction, les fonctions d'onde électronique Ψ décroissent exponentiellement dans le vide. Le recouvrement non nul de ces dernières permet aux électrons de la pointe de traverser la barrière par effet tunnel. (b) Schéma de principe du STM. D'après [53].*

Le principe du microscope à effet tunnel (STM [1]) est de créer une jonction métal-isolant-métal entre une pointe métallique et un échantillon séparés par du vide [21]. A la surface des deux métaux, la décroissance exponentielle des fonctions d'onde électronique dans le vide conduit à un recouvrement non nul de ces dernières lorsque la distance pointe-échantillon est suffisamment faible [2]. Le transfert de charge d'une électrode à l'autre s'effectue alors par effet tunnel et dépend exponentiellement de la distance pointe-échantillon d :

$$I_t \sim e^{-2\kappa d}, \qquad \kappa = \sqrt{\frac{2m\phi}{\hbar^2}} \approx 0.5\sqrt{\phi(eV)}\,\text{Å}^{-1} \tag{1.1}$$

où ϕ est le travail de sortie des électrons. Pour un métal, on a typiquement $\phi \sim 5$ eV, soit $\kappa \sim$ Å^{-1}. Ceci explique l'excellente résolution verticale du STM qui permet de distinguer des différences de hauteur de l'ordre du pm [22]. C'est l'utilisation d'un tube piézoélectrique qui permet de contrôler des déplacements de la pointe métallique avec une précision de l'ordre d'une fraction d'Angström dans les trois dimensions de l'espace par simple application d'une tension électrique [21]. Lorsque la pointe est à quelques Angströms de la surface de l'échantillon, une différence de potentiel aux bornes de la jonction induit un courant tunnel mesurable (typiquement $0.01 - 10$ nA). Ce régime tunnel est alors défini par trois paramètres : la distance pointe-échantillon d, le courant tunnel I_t et la tension de polarisation

1. Acronyme de Scanning Tunneling Microscope.
2. La valeur absolue de cette distance, de quelques Angströms, est difficilement accessible expérimentalement. Seule sa variation relative est mesurée.

V_b. Cependant varier V_b ou I_t ne produit pas le même effet sur la jonction : la tension de polarisation fixe la gamme d'énergie sondée, alors qu'une variation de courant tunnel se traduit simplement par une variation de la distance pointe-échantillon.

Pour obtenir une image topographique de la surface de l'échantillon, le tube piloté en tension par l'électronique de contrôle, balaye ligne par ligne la zone étudiée. Deux techniques d'imagerie sont possibles :

- **image à courant constant** : le courant est maintenu constant à l'aide d'une régulation contrôlant l'élongation Z du tube, et donc la distance pointe-échantillon.
- **image à allongement constant** : l'allongement Z du tube est maintenu constant lors du balayage en bloquant la régulation[3]. Cette technique ne fonctionne que sur des surfaces atomiquement planes.

Ainsi la pointe survole la surface à courant (ou allongement) constant et l'enregistrement des variations $Z(X,Y)$ (ou $I(X,Y)$) permet de reconstruire une image de la zone étudiée.

L'intérêt majeur du STM réside dans sa résolution spatiale. Etant donnée l'extrême sensibilité du courant aux variations de d (cf. éq. 1.1), le courant tunnel va nécessairement se concentrer sur l'atome à l'apex de la pointe le plus proche de l'échantillon. On obtient alors, selon la géométrie de l'apex et selon les orbitales électroniques de la pointe, la résolution atomique. Avant l'invention du STM, le réseau atomique dans les solides n'était connu que par les techniques indirectes de diffraction de rayon X ou avec les microscopes électroniques à transmission. Les techniques de microscopie de champ proche permettent désormais d'imager directement l'agencement des atomes à la surface d'un échantillon et même de les manipuler. Preuve en est la figure 1.2 qui présente des images remarquables de manipulation d'atomes de fer adsorbés sur une surface de cuivre (111), obtenues par le groupe d'Eigler à IBM Almaden [31].

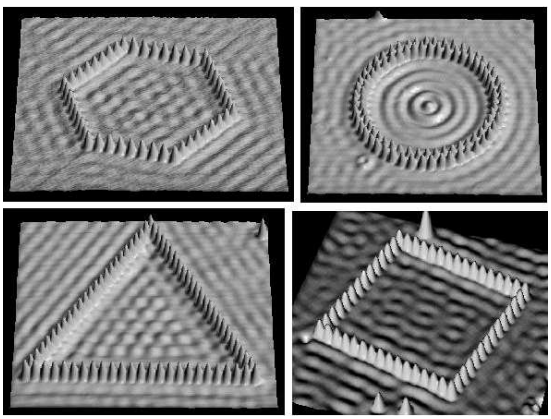


Figure 1.2 *Manipulation d'atomes de fer sur une surface de cuivre (111). Les atomes de fer sont disposés pour former un coral quantique de forme géométrique précise dans lequel les fonctions d'onde électronique sont confinées. L'image STM révèle la répartition spatiale de la densité électronique, plus précisément du plasmon de surface d'énergie $\epsilon = eV_b$. D'après [31].*

3. En pratique, la régulation n'est pas arrêtée mais seulement ralentie avec un temps de réponse très long et un gain faible.

1.2 Description du dispositif expérimental

1.2.1 Le microscope

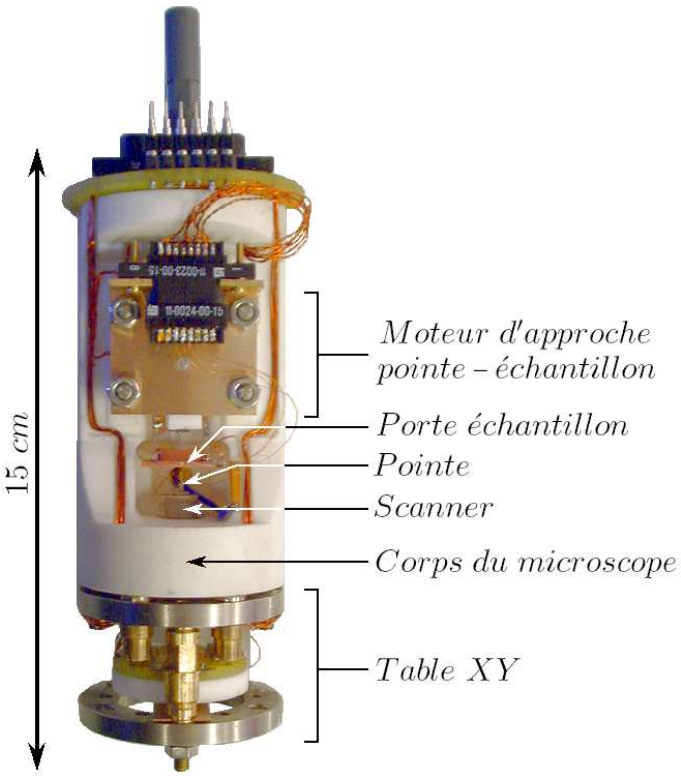
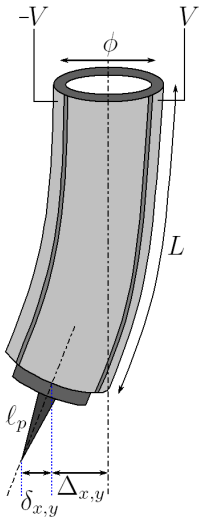


Figure 1.3 *Photographie du microscope.*

Le microscope a été entièrement conçu et fabriqué au laboratoire. Il permet, en plus du mode STM, d'effectuer des mesures de transport. Le thermomètre et le chauffage sont montés sur le porte-échantillon. Nous décrivons ici ses principaux éléments constitutifs. D'autres informations sont disponibles dans les thèses précédemment effectuées au laboratoire [43, 110, 132].



Le tube piézoélectrique permet le déplacement de la pointe dans le plan x,y ainsi que l'ajustement de la distance pointe-échantillon. Le matériau piézoélectrique utilisé est une céramique de type PZT polarisée radialement [127]. L'intérieur et l'extérieur du tube sont métallisés, formant ainsi une capacité de l'ordre de $\sim 5\,\mathrm{nF}$. La surface extérieure du tube est divisée en 4 segments isolés électriquement afin d'obtenir deux paires d'électrodes en regard. En appliquant une différence de potentiel entre deux électrodes extérieures opposées, le tube fléchit selon les directions $\pm x$ ou $\pm y$. Un balayage ligne par ligne peut ainsi être réalisé à l'aide de signaux de tension bipolaires triangulaires. En appliquant une différence de potentiel entre les électrodes externes et l'électrode interne, le tube s'allonge ou se rétracte selon le signe de la polarisation. À titre indicatif, les déplacements latéraux et verticaux possibles avec notre STM sont d'environ 150 nm/V et 10 nm/V à température ambiante. Avec une tension maximale de polarisation d'environ 100 V, la taille maximale d'image accessible est $30 \times 30\,\mu\mathrm{m}^2$ avec une extension maximale du tube selon z de $2\,\mu$m. L'abaissement de la température diminue le coefficient piézoélectrique des céramiques utilisées et réduit la taille des images accessibles à $3 \times 3\,\mu\mathrm{m}^2$à froid ($T < 4.2\,\mathrm{K}$) avec une extension selon z d'environ

200 nm. Avec ces caractéristiques, le tube utilisé permet l'étude de nanostructrutures lithographiées ou la visualisation d'un réseau de vortex mais est moins bien adapté à l'étude de défauts ponctuels, de molécules uniques ou à la caractérisation de matériaux à l'échelle atomique. Cela nécessiterait un tube plus court pour lequel le bruit sur les tensions de polarisation se traduirait par des fluctuations de positions moins importantes.

Moteur piézoélectrique Le tube et la régulation du courant tunnel permettent le déplacement de la pointe à quelques Angströms de la surface de l'échantillon, mais la faible extension du tube ne permet pas l'approche macroscopique de l'échantillon en direction de la pointe jusqu'au *"contact tunnel"*. On réalise cette étape d'approche à l'aide d'un moteur piézoélectrique schématisé sur la figure 1.4. Six pieds maintiennent mécaniquement un prisme d'alumine Al_2O_3 au bout duquel est fixé le porte échantillon. Ces pieds sont des empilements de plaquettes piézoélectriques métallisées sur chaque face et collées les unes aux autres avec une fine bandelette de cuivre contactant les électrodes. Une cinquième plaquette d'alumine polie, collée sur le dessus du pied, permet de réduire au minimum le frottement avec le prisme. En appliquant une tension à leurs bornes, ces céramiques piézoélectriques se cisaillent ce qui produit un mouvement latéral de tout le pied.

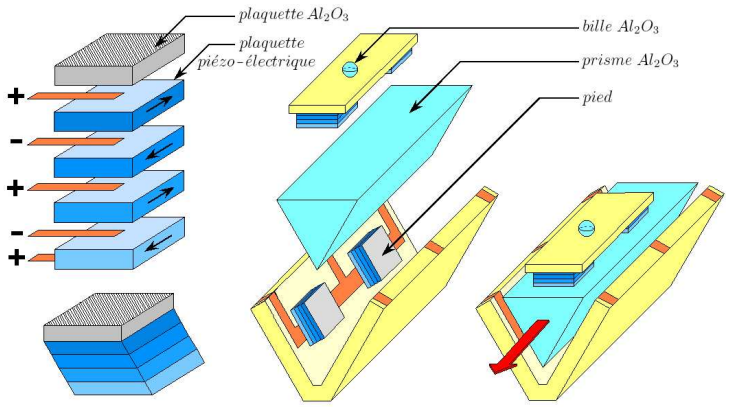


Figure 1.4 *Schéma d'un pied piézoélectrique et du moteur d'approche de l'échantillon vers la pointe. Les six pieds piézoélectriques sont collés sur le corps du microscopique en Macor (céramique vitreuse à base de silice). Le prisme est maintenu mécaniquement contre ces pieds grâce à une fine plaque en cuivre-béryllium percée d'un trou, qui appuie sur une bille d'alumine. Ce système de ressort permet d'une part de régler la pression des pieds, et d'autre part de corriger les défauts de parallélisme.*

Pour faire fonctionner un tel mécanisme, deux méthodes sont envisageables :

- **la méthode "Pan"**. Développé par S.H. Pan *et al.* [105], ce mécanisme d'approche schématisé sur la figure 1.7, consiste à faire glisser chaque pied successivement en maintenant le prisme bloqué par les cinq autres restés inactifs. Après avoir déplacé les six pieds en position de cisaillement, la tension appliquée aux bornes des céramiques piézoélectriques est lentement inversée de façon simultanée sur tous les pieds entrainant ainsi le prisme dans la direction désirée.

- **la méthode inertielle**. Elle consiste à augmenter progressivement la tension aux bornes des six pieds de manière à entraîner le prisme dans la direction désirée, puis faire glisser les six pieds simultanément vers leurs positions initiales par un changement de polarité rapide de la tension. Cette méthode a pour principal mérite d'adresser tous les pieds avec seulement deux fils, ce qui est un avantage pour travailler à basse température.

L'efficacité des deux méthodes est similaire à température ambiante, mais la méthode Pan semble plus robuste à basse température [43]. Cette dernière a été, par conséquent, privilégiée. A température ambiante, environ 500 pas moteurs effectués avec une tension maximale de 150 V sont nécessaires pour parcourir les 100 μm qui séparent initialement la pointe de l'échantillon. La diminution du coefficient piézoélectrique à basse température affecte l'efficacité du moteur, et il est souvent nécessaire d'employer des tensions plus élevées (jusqu'à 400 V). Une électronique dédiée, mise au point au laboratoire [106], génère les signaux adéquats pour la méthode Pan (voir figure 1.5) et permet d'effectuer toutes les procédures d'approche et de contrôle pendant le refroidissement.

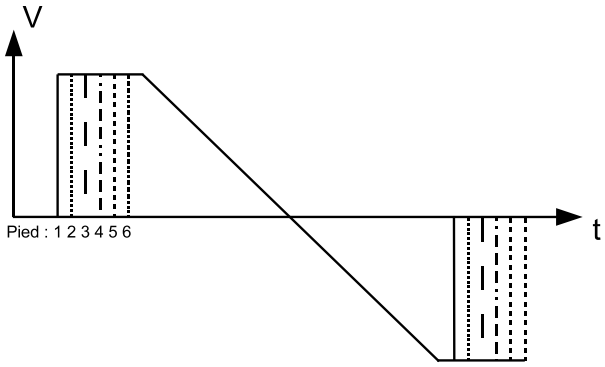


Figure 1.5 *Signaux de commande du moteur Pan. Les six créneaux de tension font glisser successivement les six pieds, puis la rampe permet d'entraîner lentement le prisme. Cette rampe est suivie d'un retour en position de repos des pieds par une seconde séquence de six créneaux.*

Table XY Un moteur de positionnement latéral été développé pour augmenter le champ d'observation du STM [43]. Cette table XY est basée sur le même principe de fonctionnement que le moteur en Z décrit précédemment : six pieds piézoélectriques maintiennent un disque de saphir sur lequel est collé le tube piézoélectrique (cf. fig. 1.6). La pression des pieds sur le saphir est réglée comme pour le moteur en Z (cf. légende fig. 1.4) à l'aide d'un système de ressort constitué d'une plaque de cuivre-béryllium et d'une bille d'alumine. Ce système de positionnement sur presque $2 \times 2\,\mathrm{mm}^2$ s'avère indispensable pour des études de nanostructures lithographiées [43] ou de nano-objets dispersés sur une surface. Son fonctionnement

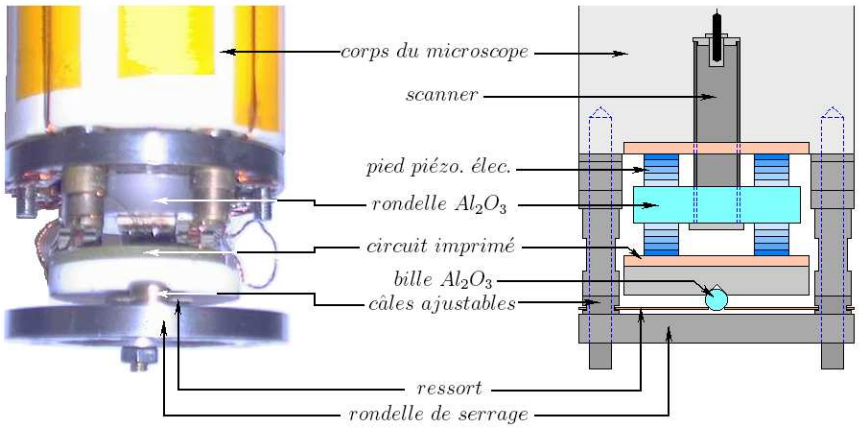


Figure 1.6 *Photo et schéma de la table XY.*

aléatoire à basse température ne permet pas des déplacements contrôlés. En pratique, la table XY nous a surtout permis de changer de zone de travail lorsqu'une impureté était présente dans le champ d'étude initial.

Procédure d'approche L'approche pointe-échantillon est une étape critique dans les expériences de STM puisqu'elle conditionne la qualité des expériences à suivre : pour éviter le *crash* de la pointe, il est nécessaire de l'approcher à quelques Angströms de l'échantillon sans établir de contact et en un temps qui reste raisonnable. Notre méthode schématisée figure 1.7 consiste à effectuer des pas avec le moteur piézoélectrique en gardant la régulation activée. Tant que le courant tunnel mesuré est nul, l'électronique de contrôle du STM allonge le tube scanner au maximum. Lorsque le *"contact tunnel"* s'établit, la régulation tente de maintenir le courant tunnel à sa valeur consigne en rétractant le tube pendant que le moteur termine son dernier pas. Pour éviter tout *crash* de la pointe, il faut bien évidemment veiller à ce que le déplacement du moteur soit suffisamment lent par rapport au temps de réponse de la régulation. La vitesse du moteur est fixée par la pente de la rampe en tension figure 1.5. C'est la détection du courant tunnel qui stoppe automatiquement le moteur d'approche.

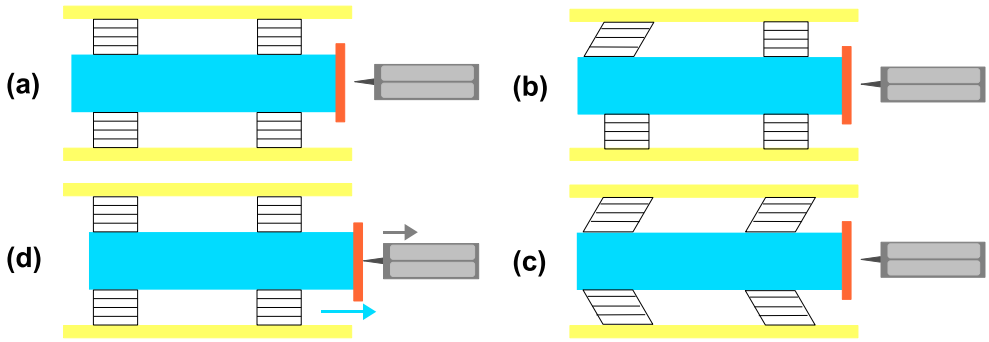


Figure 1.7 *Schéma de principe du moteur d'approche Pan (seuls quatre pieds sont dessinés). (a) : vue de dessus du moteur inactif, du tube et de la pointe. (b) : un pied est polarisé et glisse par cisaillement sur le prisme immobile. (c) : l'opération est répétée pour les six pieds successivement qui se retrouvent dans la même position. (d) : La tension de polarisation est remise à zéro lentement sur tous les pieds en même temps, entrainant cette fois-ci le prisme en direction de la pointe. Ce cycle est répété plusieurs centaines de fois jusqu'à l'établissement du contact tunnel.*

Etablissement du contact tunnel Au début de cette thèse, ce mode d'approche était défaillant et la pointe *crashait* régulièrement sur la surface de l'échantillon. Pour résoudre ce problème, nous avons enregistré le courant tunnel à l'instant précis où le contact tunnel s'établit. La partie gauche de la figure 1.8 représente l'enregistrement du courant tunnel à l'instant où il est détecté pour différentes valeurs de régulation. Le courant tunnel de consigne est $I_t = 1.5\,\mathrm{nA}$. On observe que le courant initialement nul prend des valeurs très élevées avant d'être stabilisé autour de sa valeur de consigne. Le gain de régulation, exprimé en pourcentage dans le logiciel de l'électronique de contrôle du STM, caractérise l'asservissement en courant de la position du tube piézoélectrique[4]. Augmenter sa valeur diminue le temps de réponse de la rétro-action et permet de limiter la valeur atteinte par le courant lors de l'établissement du contact tunnel. Pour un gain de 1 %, on observe une saturation du convertiseur courant-tension à $I_t \simeq 75\,\mathrm{nA}$ pendant une seconde environ. Pour un gain supérieur ou égal à 5 %, le système n'est plus stable et le courant tunnel oscille. Il

4. La documentation du constructeur ne donne pas de précisions supplémentaires sur le sens de ce pourcentage.

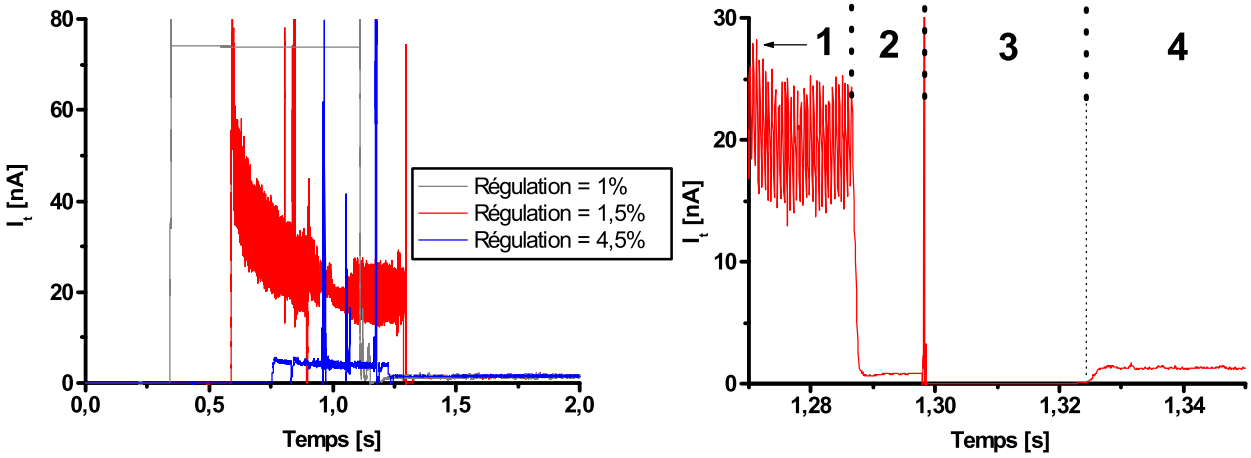


Figure 1.8 *A gauche : enregistrement du courant tunnel lors de l'établissement du contact tunnel pour différentes valeurs du gain de régulation. A droite : vue détaillée pour un gain de régulation de 1.5 %.*

s'agit donc de trouver un compromis afin de limiter la valeur prise par le courant tunnel tout en restant dans les limites de stabilité du système.

Nous représentons sur la partie droite de la figure 1.8 une vue détaillée de la courbe obtenue pour un gain de 1.5 %. Les quatre zones indiquées dans l'insert peuvent être analysées en gardant à l'esprit la description d'un pas élémentaire du moteur (figure 1.5) :

- La zone 1 correspond à un instant où le contact tunnel est déjà établi mais où les pieds suivent encore une rampe de tension. Le moteur terminant son dernier pas, la régulation ne parvient pas à maintenir le courant tunnel à sa valeur consigne de 1.5 nA. Celui-ci varie brutalement et vaut plusieurs dizaines de nA.
- La zone 2 correspond au temps d'attente T2 pendant lequel les pieds du moteur sont au repos : la régulation ramène le courant tunnel à sa valeur consigne.
- Lors de la mise à la masse du dernier pied piézoélectrique, le prisme recule brusquement : la régulation ne parvient pas à réguler instantanément le courant tunnel. Celui-ci tombe même à zéro pendant la durée de la zone 3, soit 25 ms environ. Le pic de courant délimitant les zones 2 et 3 n'est pas un signal tunnel mais correspond à un courant induit dans les fils de mesure par couplage capacitif avec les fils de polarisation du moteur.
- Une fois le courant tunnel retrouvé grâce à l'action de la régulation, dans la zone 4, le moteur est au repos et la distance pointe-échantillon est ajustée en permanence pour maintenir le courant tunnel autour de sa valeur consigne.

Cette analyse détaillée nous a permis de comprendre l'origine des *crashs* de la pointe lors de l'approche. En effet, la mesure du courant tunnel qui consiste en une moyenne temporelle était effectuée sur une durée pouvant recouvrer la zone 3 ; la valeur détectée pour le courant tunnel étant trop faible, le moteur continuait d'avancer jusqu'à planter la pointe dans l'échantillon. En augmentant le temps pendant lequel est faite la détection du courant tunnel, celle-ci est devenue plus fiable et une approche sans *crash* est devenue systématique.

Il est important de mentionner que le fonctionnement du moteur est très délicat à basse température. La présence de poussières déposées lors de l'installation de l'échantillon, ou la formation de glace en surface lors du refroidissement suffit à empêcher son fonctionnement. De nombreuses tentatives d'expériences ont ainsi dû être stoppées prématurément lors de la phase de refroidissement. Un bon fonctionnement systématique du moteur a été progressivement obtenu en combinant différentes techniques : nettoyage méticuleux avant chaque expérience des pieds du moteur et du prisme (acétone, isopropanol), réglage optimum du ressort en cuivre-béryllium qui ajuste la pression entre les pieds et le saphir, et utilisation d'une tension de polarisation élevée pour les pas moteurs lors du refroidissement. Si cela nous a permis d'atteindre un taux de réussite élevé, l'opération demeure délicate et demande une bonne connaissance du microscope. Un fonctionnement plus robuste serait possible en utilisant des céramiques dont le coefficient piézoélectrique varie faiblement avec la température et en améliorant l'électronique de contrôle du moteur (génération de signaux haute-tension ultra-rapides).

Pointes La plupart des pointes que nous utilisons sont obtenues en sectionnant un fil de Platine/Iridium (90/10) de diamètre 0.5 ou 0.25 mm.

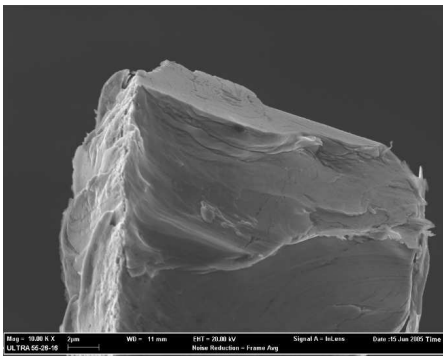


Figure 1.9 *Image MEB de l'apex d'une pointe de Pt/Ir coupée. La largeur de l'image est de* 30 μm.

L'alliage de Pt/Ir est plus rigide que le platine pur ce qui assure des fréquences de résonance mécanique élevées, et reste par ailleurs inoxydable. Ces pointes sont encastrées dans un tube métallique de diamètre légèrement supérieur ou collées directement avec de la laque d'argent. L'apex de telles pointes n'est pas contrôlé et peut être très large (voir fig. 1.9), induisant alors des artéfacts de double pointe [5] sur les échantillons à fort relief (ex : nanostructures lithographiées). Nous avons par ailleurs, utilisé une méthode électrochimique permettant de fabriquer des pointes de tungstène ultra-fines (voir [85, 110]). A partir d'un fil de 0.25 mm de diamètre il est possible d'obtenir des pointes dont l'apex possède un rayon de courbure de l'ordre de la dizaine de nanomètres (fig. 1.10).

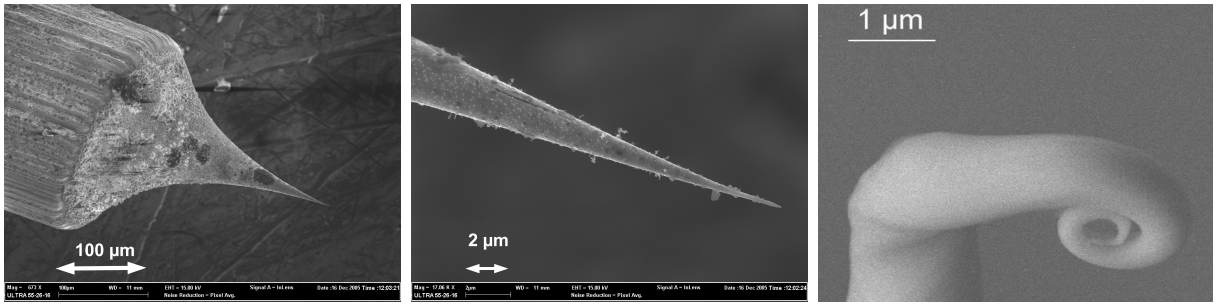


Figure 1.10 *Images MEB d'une pointe de tungstène obtenue par électrochimie. À droite : vue après dégradation suite à une utilisation.*

5. Lors du balayage, deux protubérances à l'apex de la pointe peuvent *"tunneler"* successivement sur la même rugosité de l'échantillon provoquant sur l'image un dédoublement du relief.

De telles pointes permettent des images d'excellente qualité mais sont très fragiles. Une erreur de manipulation lors de l'installation de la pointe ou encore un contact avec l'échantillon suite à un déplacement trop rapide non compensé par la régulation peut suffire à complètement modifier la pointe et à la rendre inutilisable (figure 1.10, à droite).

1.2.2 Electronique de mesure

Electronique de contrôle L'électronique de contrôle réalise les opérations suivantes :

- Acquisition du signal du courant tunnel.
- Génération de la tension de polarisation de la jonction.
- Génération des cinq signaux haute-tension $\{x^+, x^-, y^+, y^-, z\}$ pour le tube.
- Génération des signaux haute-tension pour les moteurs piézoélectriques.
- Régulation du courant tunnel.

Fabriquée par Omicron NanoTechnology, l'électronique *Matrix* utilisée au cours de cette thèse est entièrement numérique et offre un grand nombre de possibilités pour l'imagerie et la spectroscopie. Toutefois, de nombreux problèmes de stabilité logicielle viennent entacher ce potentiel et ont causé la perte de nombreuses données expérimentales. Les versions successives qui ont vu le jour au cours de cette thèse n'ont résolu que très partiellement tous ces problèmes.

Convertisseur courant-tension La mesure du courant tunnel d'un STM nécessite un convertisseur courant-tension (ou amplificateur de courant) de gain élevé avec une bande passante supérieure au kHz. Dans notre cas le gain fixé par la résistance de contre-réaction est de 10^8 V/A, ce qui permet de travailler dans une gamme de courant de 50 à 0.05 nA. Une capacité de contre-réaction [6] de l'ordre du pF, limite la bande passante afin de réduire le bruit en sortie et de stabiliser l'amplificateur.

Par ailleurs, pour effectuer des mesures de spectroscopie en mode *Point-Contact*, nous avons modifié ce convertisseur afin d'atteindre des courants plus élevés. Pour cela, nous avons utilisé une résistance de contre-réaction de $10^6\,\Omega$ permettant de travailler dans la gamme 5 nA - 5 μA. L'avantage est alors de pouvoir passer continument du régime tunnel au régime de contact simplement en augmentant le courant de consigne au niveau du logiciel de contrôle. Aussi, pour conserver la même bande passante et limiter le bruit de l'amplificateur, nous avons utilisé une capacité de contre-réaction de 22 pF.

1.2.3 Cryogénie

Durant cette thèse, la plupart des échantillons étudiés étaient des composés supraconducteurs de température critique inférieure à 3 K qui nécessitaient donc des très basses températures accessibles uniquement dans notre cryostat à dilution. Seules quelques mesures de caractérisation ont été réalisées dans un cryostat à bain d'^4He pompé atteignant 1.6 K. Par conséquent, nous ne décrirons dans cette section que le cryostat à dilution [7].

6. Cette capacité est fabriquée et ajustée au laboratoire.
7. Pour la description du cryostat à 1.6 K, voir [43, 132].

Dilution inversée La dilution inversée, aussi appelée *Sionludi*, repose sur le même principe cryogénique qu'une dilution standard, à savoir la dilution d'un mélange $^3He/^4He$ riche en ^3He dans une phase riche en ^4He.

Toutefois, l'étage le plus froid est situé dans la partie supérieure du cryostat ce qui est l'inverse de la disposition habituelle. Notre cryostat compte cinq étages (100, 10, 4.2, 1, 0.05 K) maintenus les uns aux autres par des tubes en verre époxy assurant à la fois une bonne rigidité mécanique et un découplage thermique. Les pertes par rayonnement sont limitées par des écrans en cuivre vissés sur chaque étage (voir fig. 1.11).
Un vase d'hélium liquide maintenu sous pression est disposé sous le cryostat et permet la circulation de l'^4He dans un circuit dédié. Pour refroidir les étages supérieurs de 300 K à 4.2 K, les vapeurs froides d'^4He thermalisent le mélange $^3He/^4He$ injecté dans un circuit rapide (i.e. sans impédance de condensation). Deux autres circuits d'injection permettent d'atteindre 1.5 K pour le premier (par une détente Joule-Thomson) et le régime de dilution pour le second, soit 50 mK. En incluant le temps de montage du STM dans la dilution, la procédure globale de refroidissement dure environ trois jours. Pendant toutes les étapes du refroidissement, *une attention particulière doit être portée sur le microscope afin d'éviter tout crash de la pointe*. Le refroidissement le plus long effectué au cours de cette thèse à duré 35 jours.



Figure 1.11 *Photographie du cryostat Sionludi. On visualise les cinq étages sur lesquels sont fixés les écrans gigognes. L'écran en cuivre qui isole l'étage supérieur à 50 mK accueillant le microscope est visible sur ce cliché. La boîte de mélange en cuivre est en position centrale sous cet étage supérieur.*

Amortissement mécanique Le cryostat est monté sur une table massive posée sur des vérins pneumatiques qui permettent d'amortir les vibrations mécaniques extérieures. La place importante accessible fournie par ce type de cryostat à dilution inversée permet de réaliser un second système d'amortissement mécanique directement sur l'étage à 50 mK, au niveau du microscope.

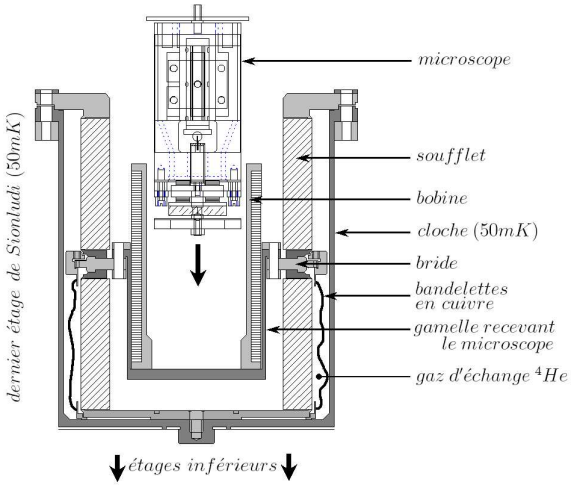


Figure 1.12 *Schéma de l'installation du microscope et de la bobine de champ sur l'étage à 50 mK.*

Dans notre cas, le microscope est isolé des vibrations par un système de soufflet représenté sur la figure 1.12. Le tout est installé dans une cloche en cuivre directement vissée sur la boite de mélange. L'espace entre le soufflet et la cloche renferme un bar d'hélium gazeux permettant la thermalisation du soufflet. Une gamelle de fixation du STM est vissée sur une bride en cuivre soudée aux deux soufflets. Des bandelettes de cuivre relient la bride au socle de la cloche et permettent de thermaliser le microscope à la température de la boite de mélange. Une bobine supraconductrice[8] peut être installée dans la gamelle pour obtenir un champ magnétique perpendiculaire à l'échantillon ($H_{max} \sim 0.1$ T).

Câblage Tous les câbles d'amenée de tension sont des câbles 6 brins en inox isolés par une gaine téflon à l'intérieur d'une tresse inox. Cette dernière est thermalisée sur tous les étages de la dilution. Les brins relient, quant à eux, directement les connecteurs à 300 K aux relais kaptons (film de polyamide) de l'étage à 50 mK. De là repartent 31 fils en cuivre vers le microscope. Les câbles de la jonction tunnel, câble de polarisation et câble de courant tunnel, nécessite une attention particulière et ont fait l'objet de nombreuses optimisation au cours de cette thèse. En effet, en supposant que le microscope est correctement isolé mécaniquement de la dilution grâce au soufflet, les vibrations mécaniques dues à la circulation des fluides cryogéniques sont principalement transmises par les fils reliant le microscope qui doivent donc être fins et souples, jusqu'à basse température. Par ailleurs, ces fils doivent aussi assurer une bonne thermalisation de la pointe et de l'échantillon et ne pas être trop fragiles car ils sont manipulés à chaque installation ou désinstallation du microscope. La réalisation au laboratoire et l'utilisation de paires torsadées blindées en fil de cuivre de diamètre 0.15 μm a permis d'obtenir un compromis performant et pérenne.

1.3 Spectroscopie tunnel

La spectroscopie tunnel est un outil performant qui permet de sonder la densité d'états électroniques locale (DOS[9]) d'un échantillon avec une précision spatiale inférieure au nanomètre. L'application de cette technique à des composés supraconducteurs donne alors

8. Le champ magnétique théoriquement accessible avec le fil utilisé est de 1.2 T, cependant le fil a été endommagé lors du bobinage limitant ainsi le courant critique à $I_c \simeq 400$ mA.

9. Acronyme de Density Of States.

directement accès au gap d'énergie qui apparaît dans la densité d'excitations à une particule. Nous présentons ici une brève description du principe théorique de la spectroscopie à effet tunnel.

1.3.1 Description théorique de l'effet tunnel

Le transfert tunnel d'électrons entre deux électrodes métalliques à travers une barrière isolante se décrit à l'aide du Hamiltonien tunnel :

$$H_T = \sum_{gd} t_{gd}\, c_g^\dagger c_d + h.c. \tag{1.2}$$

$c_g^\dagger$ et c_d sont les opérateurs de création et d'annihilation de quasiparticules. Les états propres indexés par les indices g et d sont localisés respectivement à gauche et à droite de la barrière. L'élément de matrice t_{gd} est lié au recouvrement des fonctions d'onde électronique et décroit exponentiellement avec l'épaisseur de la barrière (cf. éq. 1.1) [125]. La jonction tunnel pointe-échantillon est modélisée par $H = H_0 + H_T$, où $H_0 = \sum_g \epsilon_g c_g^\dagger c_g + \sum_d \epsilon_d c_d^\dagger c_d$. La pointe et l'échantillon sont des systèmes indépendants constitués d'électrons libres.

Du fait du recouvrement exponentiellement faible des fonctions d'onde, $|t_{gd}|^2$ est exponentiellement petit, et le Hamiltonien tunnel peut être traité en perturbation. Le taux de transfert tunnel total $\Gamma_{gd}(V)$ de l'électrode gauche vers l'électrode droite est alors donné par la règle d'or de Fermi :

$$\begin{cases} \Gamma_{gd}(V) = \sum_{g,d} T_{gd} \Big(1 - f_d(\epsilon_d)\Big)\, f_g(\epsilon_g) \\ \\ T_{gd} = \frac{2\pi}{\hbar} \Big|\langle d\,|H_T|g\rangle\Big|^2 \delta(\epsilon_g - \epsilon_d + eV) \end{cases} \tag{1.3}$$

où $f_{d,g}(\epsilon)$ sont les distributions de Fermi-Dirac respectives des deux électrodes, et V la tension appliquée à la jonction (cf. fig. 1.1). Le courant total $I(V) = e\Big(\Gamma_{gd}(V) + \Gamma_{dg}(V)\Big)$ à travers la barrière tunnel devient :

$$I(V) = \frac{4\pi^2}{eR_Q} \sum_{d,g} |t_{gd}|^2\, \delta(\epsilon_g - \epsilon_d + eV) \Big[f_g(\epsilon_g) - f_d(\epsilon_d)\Big] \tag{1.4}$$

où $R_Q = h/e^2$ est le quantum de résistance.

Remplaçons maintenant l'élément de matrice $|t_{gd}|^2$ par sa valeur moyenne $|t|^2$ que nous supposons indépendante de l'énergie lorsque la tension V est très petite devant l'énergie de Fermi E_F. En transformant la somme en intégrale, l'équation (1.4) devient :

$$I(V) = \frac{4\pi^2}{eR_Q}|t|^2 \int_{-\infty}^{+\infty} dE\, N_g(E)\, N_d(E + eV) \Big[f_g(E) - f_d(E + eV)\Big] \tag{1.5}$$

où $N_g(E)$ et $N_d(E)$ sont les densités d'états respectives des électrodes gauche et droite.

Pour des électrons libres, les densités d'états varient à l'échelle de l'énergie de Fermi, et peuvent donc être remplacées par leur valeur au niveau de Fermi $N_{d,g}$. L'intégrale restante dans (1.5) est simplement égale à la différence de potentiel eV. Ceci conduit, pour le cas de deux électrodes métalliques, à une relation courant-tension linéaire :

$$I(V) = \frac{V}{R_T} \tag{1.6}$$

où $R_T = R_Q/4\pi^2 N_d N_g |t|^2$ est la résistance tunnel de la jonction.

Dans le cas où une seule des deux électrodes est un métal ordinaire (e.g. la pointe d'un STM), l'intégrale dans (1.5) ne dépend plus que de la densité d'états de la seconde électrode (e.g. l'échantillon). La mesure de la caractéristique courant-tension d'une telle jonction permet, par conséquent, de sonder la densité d'états d'un système électronique quelconque et d'accéder ainsi au spectre des excitations électroniques de basse énergie.

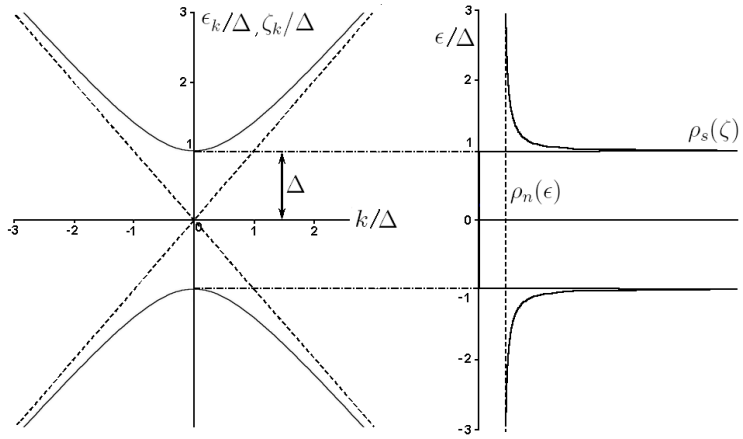


Figure 1.13 *Spectre des excitations élémentaires et densité d'états à une particule correspondante, dans l'état supraconducteur BCS (courbe pleine) et dans l'état normal (courbe pointillée).*

Par exemple, lorsque l'échantillon est supraconducteur, une bande interdite ("gap") s'ouvre dans le spectre des excitations à une particule (cf. fig. 1.13). Dans le cadre de la théorie de champ moyen de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS), ce spectre est égal à $E_k = \sqrt{\xi_k^2 + \Delta^2}$, où $\xi_k = \epsilon_k - E_F$ est l'énergie d'une quasiparticule rapportée au niveau de Fermi, et Δ est le gap BCS supraconducteur [35]. La densité d'états à une particule du supraconducteur se déduit de la correspondance entre les excitations à une particule dans l'état supraconducteur et celles dans la phase normale, soit $N_s(E)dE = N_n(\xi)d\xi$. Comme la densité d'états dans la phase normale, $N_n(\xi)$, varie peu dans la gamme d'énergie du gap supraconducteur (de l'ordre de 10^{-3} eV), on peut la remplacer par sa valeur au niveau de Fermi $N(0)$. La densité d'états du supraconducteur $N_s(E)$ devient alors :

$$\frac{N_s(E)}{N_n(0)} = \frac{d\xi}{dE} = \begin{cases} \frac{|E|}{\sqrt{E^2-\Delta^2}} & (|E| > \Delta) \\ 0 & (|E| < \Delta) \end{cases} \tag{1.7}$$

Il est parfois utile d'introduire un terme imaginaire à l'énergie, noté Γ dans la littérature : $E \to E + i\Gamma$. Ce terme a été introduit par Dynes *et al.* [40] pour tenir compte phénoménologiquement du temps de vie fini des excitations. Il correspond à un terme de brisure de paires ("pair-breaking").

1.3.2 Mesure de la conductance tunnel

La conductance différentielle de la jonction tunnel du STM s'obtient avec une technique standard de détection synchrone. En maintenant la distance pointe-échantillon constante (régulation du microscope bloquée), une modulation sinusoïdale V_{ac} ajoutée à une rampe en tension appliquée à l'échantillon permet de mesurer la caractéristique $I(V)$ de la jonction ainsi que sa conductance différentielle $G(V) = \frac{dI}{dV}$ (cf. éq. 1.5). On accède ainsi à la densité

d'états locale $N_{ech}(\mathbf{r}, eV)$ au point $\mathbf{r}$, convoluée avec la dérivée de la fonction de Fermi-Dirac $f_p(\epsilon)$ qui décrit la distribution thermique des états d'énergie de la pointe :

$$G(\mathbf{r}, V) = \frac{dI}{dV}(\mathbf{r}, V) \propto \int_{-\infty}^{+\infty} d\epsilon \, N_{ech}(\mathbf{r}, \epsilon)\Big[- f_p'(\epsilon - eV)\Big] \tag{1.8}$$

L'évolution spatiale de la DOS est accessible grâce au mode CITS [10] (Continuous Imaging Tunneling Spectroscopy) qui permet de quadriller une image de spectres. Ce mode enregistre un maillage de spectres avec un pas prédéfini tout en enregistrant la topographie, ce qui permet notamment de corréler l'évolution de la DOS avec le relief. En pratique, une acquisition de 5 000 spectres dure environ 12 heures.

1.4 Résultats expérimentaux

Au cours de cette thèse, de nombreux composés ont été étudiés et seuls les résultats obtenus dans le contexte de la transition supraconducteur-isolant seront présentés dans la suite de ce manuscrit. Toutefois, pour conclure ce chapitre et illustrer les performances de notre dispositif expérimental, nous présentons ici brièvement quelques autres résultats obtenus par spectroscopie tunnel au laboratoire.

1.4.1 Echantillon de rhénium épitaxié

Nous présentons tout d'abord des résultats obtenus à basse température sur un échantillon de rhénium épitaxié préparé par B.Gilles [11]. La figure 1.14 montre une image de la surface de $500 \times 500\,\mathrm{nm}^2$ obtenue à 45 mK pour une tension de polarisation $V_b = 1\,\mathrm{mV}$. Une représentation tri-dimensionnelle permet de mieux discerner les détails de la topographie. On distingue nettement plusieurs monticules dont les flancs sont composés de terrasses

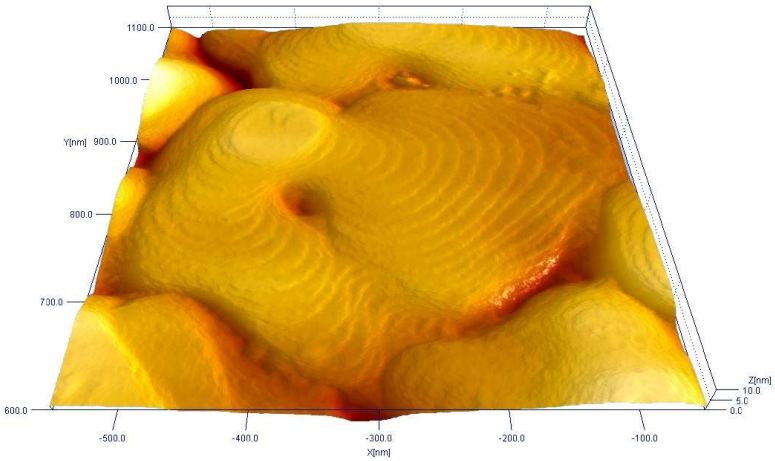


Figure 1.14 *Image de la surface du rhénium obtenue à 45 mK et où ont été effectuées les CITS présentées figure 1.17.*

mono-atomiques. La bonne qualité d'image prouve que la surface est conductrice et n'a pas été oxydée lors de son exposition à l'air.

10. Disponible sur l'électronique *Matrix* d'Omicron Nanotechnology.
11. Laboratoire SiMAP, Domaine Universitaire, 38402, Saint Martin d'Hères, France.

Les mesures de spectroscopie tunnel ont révélé un état supraconducteur quasi-uniforme à la surface de l'échantillon. Nous présentons figure 1.15, à gauche, l'évolution de la conductance tunnel mesurée à une position donnée en fonction de la température. Pour toute la gamme de température entre 45 mK et $T_c = 1.6$ K (également mesurée en transport), la forme de la densité d'états est bien décrite par la théorie BCS (lignes rouges). De même, la suppression progressive du gap supraconducteur jusqu'à T_c correspond à celle attendue pour un supraconducteur conventionnel (figure 1.15, partie droite).

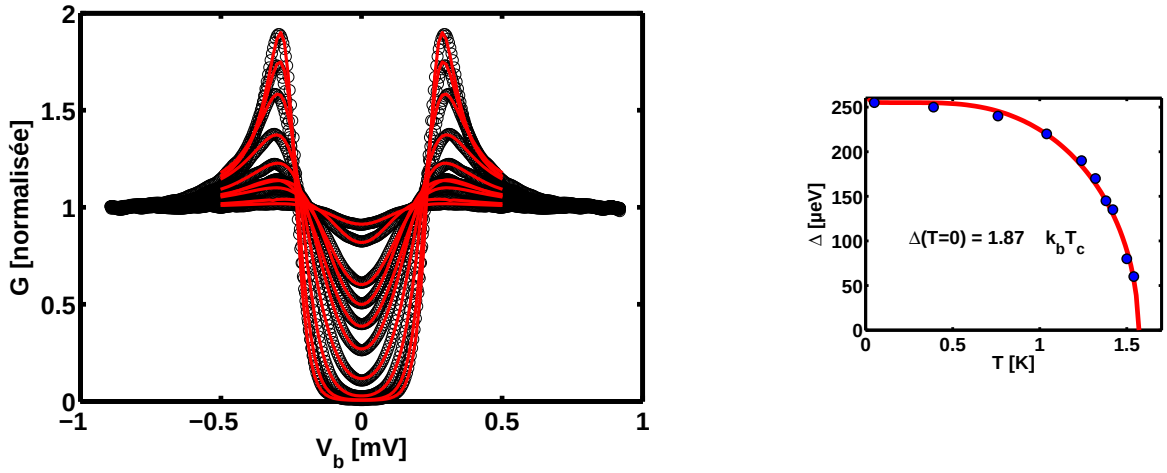


Figure 1.15 *A gauche, évolution en température de la DOS entre 45 mK et $T_c = 1.6$ K mesurée par spectroscopie tunnel (∘) et ajustements théoriques BCS (lignes rouges). À droite, évolution du gap en fonction de la température. La ligne rouge correspond à une fermeture de gap de type BCS utilisant un ratio $\frac{\Delta(T=0)}{k_B T_c} \neq 1.76$.*

Résolution énergétique L'ajustement théorique de la courbe la plus froide reproduit les données expérimentales pour une température effective $T_{eff} = 235$ mK [12] plus élevée que la température du porte-échantillon indiquée par le thermomètre . Ceci traduit notre limite de résolution énergétique qui peut être définie par la largeur à mi-hauteur de la dérivée de la distribution de Fermi-Dirac (voir équation 1.8), soit $2\ln(3+2\sqrt{2})\, k_B T_{eff} \simeq 3.5\, k_B T_{eff}$. La température effective mesurée par spectroscopie tunnel de supraconducteurs constitue une mesure précise de la température du gaz d'électrons de la pointe [62]. L'écart avec la température du thermomètre peut traduire un problème de thermalisation électronique. En effet, à basse température, la thermalisation par les phonons est peu efficace rendant le gaz d'électrons particulièrement sensible au rayonnement thermique des parties chaudes du cryostat. D'autre part, l'écart entre la température effective et la température du thermomètre pourrait aussi résulter d'un bruit en tension aux bornes de la jonction réduisant la résolution énergétique, et produisant artificiellement l'effet d'un échauffement.

12. Pour comparaison, les températures effectives des STM en dilution développés par H. Courtois [96] et P. Joyez [85] sont de l'ordre de 150 mK et 45 mK respectivement.

Imagerie de vortex L'association de la spectroscopie tunnel à basse température et du mode balayage permet d'observer l'agencement des lignes de flux magnétiques induites par un champ magnétique appliqué à un supraconducteur. H.F. Hess *et al.* réalise en 1989, la première observation du réseau de vortex d'Abrikosov [2] dans la phase mixte d'un supraconducteur de type II, $NbSe_2$ [71].

La méthode d'imagerie du réseau de vortex s'appuie sur les propriétés spectrales particulières des vortex. En première approximation, le coeur d'un vortex est une zone métallique non supraconductrice autour de laquelle circule un supercourant permettant d'écranter le champ magnétique traversant le coeur. Du point de vue spectral, la DOS du coeur est celle d'un métal [13], c'est-à-dire constante quelque soit l'énergie, alors qu'entre les vortex, la DOS est celle d'un supraconducteur (voir figure 1.16).

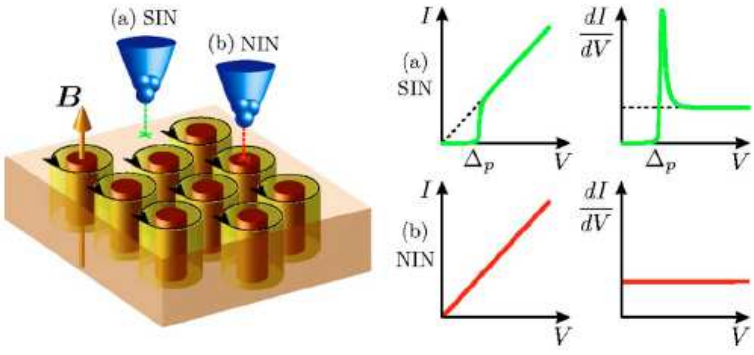


Figure 1.16 *Illustration de la méthode d'imagerie du réseau de vortex par STM : (a) jonction SIN mesurant une DOS BCS lorsque la pointe tunnel est entre les vortex. (b) jonction NIN localisée au coeur d'un vortex. Le pic de cohérence est ici absent et la DOS est constante, indépendante de l'énergie. D'après [53].*

Deux méthodes d'imagerie sont possibles. La première consiste à effectuer une CITS (cf. §1.3.2) afin d'obtenir une cartographie complète de la densité d'états (voir figure 1.17). La seconde méthode consiste à acquérir une image topographique standard en polarisant la jonction à une tension voisine du pic de cohérence de la DOS supraconductrice ($eV_b \gtrsim \Delta$). C'est la détection de ce pic de cohérence, absent au coeur des vortex, qui permet d'obtenir un contraste révélant la présence de vortex sous la pointe. En enregistrant simultanément la topographie et la conductance différentielle mesurée par la détection synchrone, on obtient ainsi une seconde image donnant la hauteur relative du pic de cohérence (voir figure 1.18).

En pratique, on utilise d'abord la seconde méthode, plus rapide, afin de visualiser l'agencement spatial des vortex. Ensuite, après le repérage précis de la position d'un vortex unique, on effectue une cartographie complète de la densité d'états qui permet d'obtenir des informations sur les propriétés électroniques au niveau du coeur de vortex.

Nous présentons maintenant quelques exemples de mesures de spectroscopie tunnel effectuées sous champ magnétique. Nous montrons ainsi sur la figure 1.17 (partie supérieure) des données issues de trois CITS, comportant chacune environ 5 000 spectres, et obtenues sur la même zone de $500 \times 500\,\mathrm{nm}^2$ (voir topographie figure 1.14). Les valeurs de champ magnétique perpendiculaire sont respectivement de 0 Oe (à gauche), 50 Oe (au centre) et 125 Oe (à droite).

Le code de couleur représente la valeur du rapport de conductance $G(E_F)/G(eV = \Delta)$

13. Cette approximation est valable dans les supraconducteurs en limite sale, i.e. $\xi >> l_e$ où l_e est le libre parcours moyen élastique ou à des températures ne permettant pas de résoudre d'éventuels états de coeur de vortex [113].

qui est supérieur à un pour les zones supraconductrices ayant une densité d'états de type BCS et vaut un pour un régime métallique de densité d'états plate.

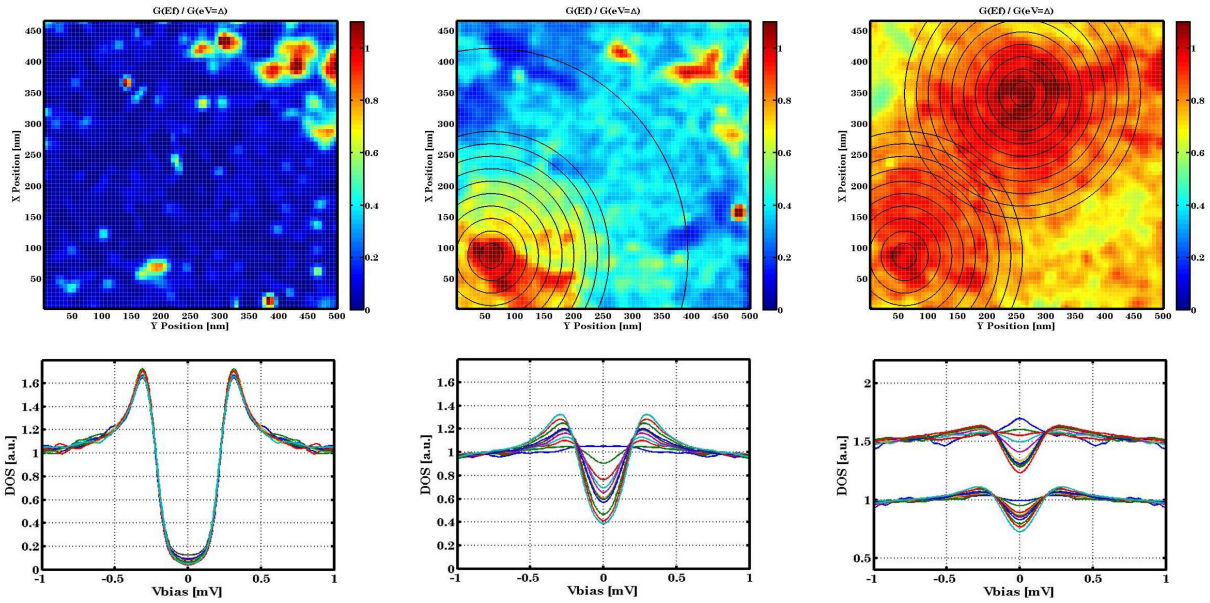


Figure 1.17 *Panneau supérieur : cartographies du rapport de conductance $G(E_f)/G(eV = \Delta)$ pour différents champs magnétiques. Panneau inférieur : spectres moyennés spatialement sur des couronnes circulaires de rayon croissant (cercles noirs).*

A champ nul, l'échantillon présente une surface supraconductrice homogène, comme en témoigne la cartographie et les spectres représentés sur la figure 1.17, partie gauche [14]. La supraconductivité est cependant affaiblie (zones rouges) à proximité d'impuretés présentes en surface et identifiables sur l'image topographique présentée en figure 1.14.

Pour $H_\perp = 50\,\text{Oe}$, un vortex est détecté dans le secteur inférieur gauche de la zone étudiée (figure 1.17, partie centrale). Les spectres moyennés spatialement sur des couronnes circulaires de rayon croissant et centrées sur le coeur du vortex montrent que la densité d'états évoluent continument depuis une densité d'états plate (au coeur) vers une densité d'états caractéristique d'un état supraconducteur affaibli (loin du coeur).

Pour $H_\perp = 125\,\text{Oe}$, un second vortex est détecté dans le secteur supérieur droit de la zone étudiée (figure 1.17, partie droite). En dehors des vortex, l'état supraconducteur est fortement affaibli. Les spectres correspondant aux couronnes circulaires centrées sur le deuxième vortex ont été décalés d'une valeur constante de 0.5 pour une meilleure visibilité, toutefois, l'échelle verticale totale est conservée.

1.4.2 Echantillon de diamant dopé au bore

Nous concluons ce chapitre par la brève présentation de résultats obtenus à basse température sur un échantillon de diamant dopé au Bore préparé dans le groupe d'E. Bustarret [15]. De précédents résultats de spectroscopie tunnel obtenus au laboratoire ont révélé une densité

14. Les spectres montrés ici ont été obtenus pour le même ensemble de couronnes circulaires que celui représenté sur les deux autres cartes.

15. Institut Néel, CNRS-UJF, 38042, Grenoble Cedex 9, France.

d'états supraconductrice de type BCS dans ce semi-conducteur fortement dopé [113]. Nous montrons ici des mesures effectuées dans l'état mixte sur un échantillon de température critique $T_c = 2.7\,\mathrm{K}$.

Sur la figure 1.18, nous présentons une vue tri-dimensionnelle de la topographie de surface du diamant. Le champ représenté est de $2 \times 2\,\mu\mathrm{m}^2$. La cartographie spectroscopique de la hauteur du pic de cohérence représentée par un code de couleur est superposée sur l'image topographique. La surface présente une légère granularité fortement accentuée par le mode de représentation graphique comme en témoigne la rugosité RMS [16] de seulement 1.5 nm. On remarque aussi la présence de bandes parallèles de largeur typique $\sim 600\,\mathrm{nm}$ qui résultent de bandes vicinales présentes sur le substrat en diamant et qui sont reproduites lors de la croissance épitaxiale de la couche dopée.

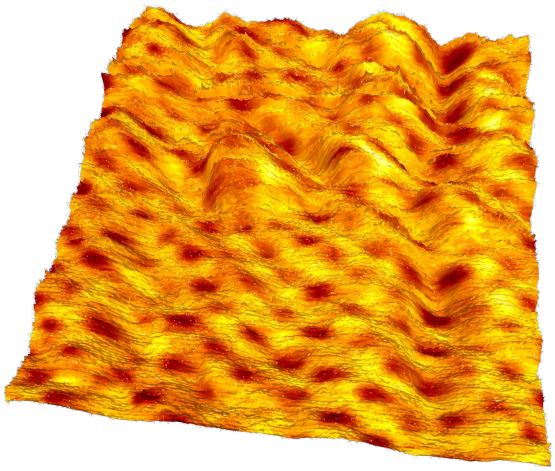


Figure 1.18 *Topographie et spectroscopie simultanément mesurées sur un champ de* $2 \times 2\,\mu\mathrm{m}^2$*, à T=45 mK pour* $H_\perp = 550$ *Oe.*

En l'absence de désordre susceptible d'ancrer les vortex, l'interaction répulsive entre vortex résultant des courants d'écrantage produit un réseau régulier de symétrie triangulaire dont la maille élémentaire porte exactement un quantum de flux magnétique $\phi_0 = h/2e$, c'est le *réseau d'Abrikosov*. Dans notre diamant supraconducteur, la carte spectroscopique révèle l'agencement spatial des vortex (tâches sombres) en un réseau d'Abrikosov fortement désordonné traduisant un ancrage important des lignes de flux sur les défauts du matériau [17]. Le flux total calculé à partir du nombre de vortex sur l'image 1.18 correspond cependant parfaitement au champ magnétique appliqué sur la surface considérée.

Il est important de noter que, sur ces images, les tâches sombres révélant les vortex ne donnent pas une mesure de la longueur de cohérence supraconductrice ξ mais seulement une mesure de l'affaiblissement du pic de cohérence. Cet affaiblissement apparaît loin du coeur de vortex défini par ξ, à une distance radiale correspondant typiquement au maximum de la densité de courant superfluide [63, 122]. Cette distance correspond à λ, la longueur de pénétration de London. Seule une étude de l'évolution spatiale de toute la DOS permet d'accéder à une estimation de la longueur de cohérence supraconductrice à partir d'un vortex [16, 44].

La figure 1.19 a été obtenue à partir d'une CITS comportant 10 000 spectres acquis sur une surface de $100 \times 100\,\mathrm{nm}^2$ pour un champ magnétique $H_\perp = 550\,\mathrm{Oe}$.

16. Acronyme de Root Main Square. Définition : $R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} z_i^2}$ où z_i est l'écart entre la hauteur du pixel considéré et le plan moyen.

17. Les centres d'ancrage peuvent être multiples : impuretés, défauts cristallins, grains...

Après intégration pour les énergies $|eV| < 2\Delta/3$, nous présentons l'évolution spatiale de la densité d'états autour d'un coeur de vortex : celui-ci possède une forme irrégulière aux contours très accidentés qui brise la symétrie radiale usuelle. Ces fluctuations spatiales de la densité d'états à basse énergie à l'échelle nanométrique ne sont visibles que sous champ magnétique. Elles pourraient résulter de fluctuations spatiales des propriétés normales (densité électronique par exemple), qui seraient masquées par l'état supraconducteur en champ nul. La comparaison avec des mesures effectuées au-dessus de T_c, bien que moins résolues en énergie, pourraient confirmer cette hypothèse.

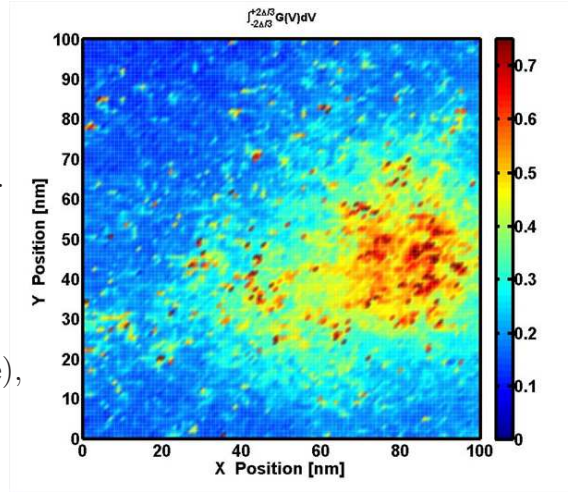


Figure 1.19 *Evolution spatiale de la DOS intégrée pour $|eV| < 2\Delta/3$ autour d'un coeur de vortex. Image extraite d'une CITS obtenue pour $H_\perp = 550$ Oe et composée de 10 000 spectres acquis avec un pas de 1 nm.*

On remarque aussi sur la figure 1.19 la présence de nombreuses tâches sombres autour du vortex : celles-ci correspondent à des résonances *intra-gap* dont l'extension spatiale est $\sim 1-2$ nm. Pour mieux illustrer ce résultat, nous présentons figure 1.20 les résultats d'une CITS effectuée pour $H_\perp = 1800$ Oe sur un échantillon de diamant de température critique $T_c = 1.6$ K.

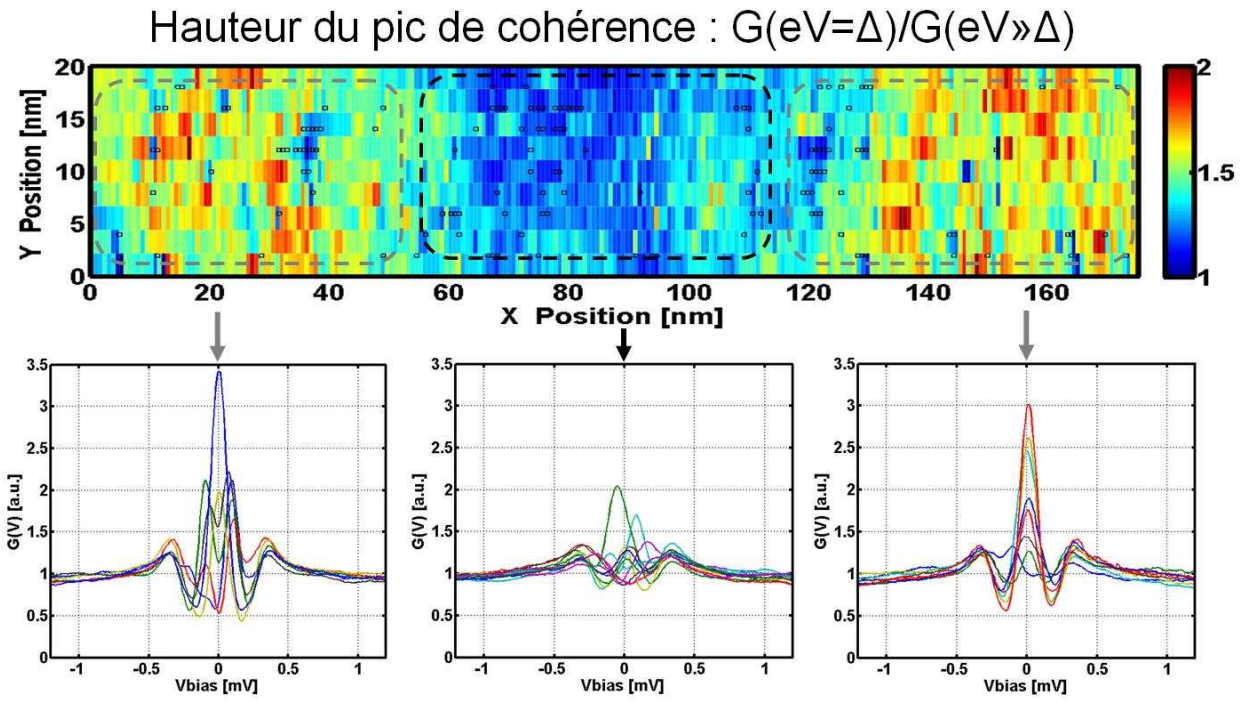


Figure 1.20 *Panneau supérieur : carte de la hauteur du pic de cohérence issue d'une CITS comportant 256×10 spectres sur une zone de $175 \times 20\,\mathrm{nm}^2$ (pas $(\delta_x,\delta_y)=(0.7,2)$ [nm]). Panneau inférieur : spectres où des résonances ont été détectées (position indiquées par cercles noirs sur la carte du pic de cohérence) autour du coeur (zones grises) et au centre du coeur (zone noire).*

Les résolutions spatiales horizontales et verticales sont respectivement $\delta_x = 0.7\,\text{nm}$ et $\delta_y = 2\,\text{nm}$. Le code de couleur utilisé pour la cartographie du rapport $G(eV = \Delta)/G(eV \gg \Delta)$ permet d'identifier le coeur du vortex au centre comme la zone où le pic de conductance est le plus affaibli. En utilisant un algorithme numérique, nous avons ensuite détecté les spectres comportant des états résonnants à des énergies inférieures au gap : leurs positions sont indiquées par des cercles noirs sur la cartographie du pic de cohérence. Dans le panneau inférieur, nous présentons de tels spectres obtenus soit autour du coeur du vortex (zones pointillées grises), soit au niveau du centre du coeur (zone pointillée noire).

Malgré cette étude détaillée, ces résonances ne présentent ici aucune corrélation en position et/ou en énergie. Nous remarquons cependant qu'elles apparaissant préférentiellement et avec une intensité supérieure autour des coeurs et non pas au centre-même des coeurs. Ce résultat, en contradiction avec une observation antérieure, demande confirmation [113]. Il suggère aussi un rôle prépondérant joué par la densité de courant superfluide plutôt que par le champ magnétique dans l'apparition de ces états résonnants.

Pour terminer cette section, nous comparons sur la figure 1.21, la densité d'états au niveau du coeur de vortex pour différentes valeurs du champ magnétique perpendiculaire $H_\perp$. Afin de s'affranchir des fluctuations mésoscopiques de la densité d'états, les spectres présentés correspondent à la moyenne spatiale de spectres situés à une distance $d \lesssim 10\,\text{nm}$ du centre du coeur. Le spectre en noir a été obtenu quant à lui par une moyenne spatiale dans une zone située loin des coeurs de vortex pour $H_\perp = 250\,\text{Oe}$.

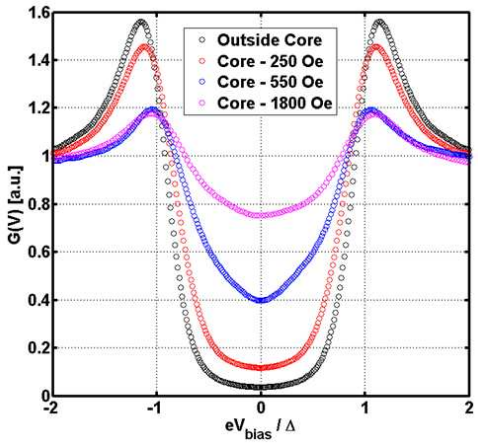


Figure 1.21 *DOS mesurée loin d'un coeur de vortex pour $H_\perp = 250\,Oe$ (noir) et au centre d'un coeur de vortex pour $H_\perp = 250, 550, 1800\,Oe$ (respectivement rouge, bleu et magenta).*

Il est quasi-identique aux spectres mesurés en champ nul. Les autres spectres sont obtenus au centre même de coeurs de vortex pour $H_\perp = 250, 550, 1800\,\text{Oe}$. A faible champ magnétique, la DOS n'est pas plate contrairement au cas du rhénium présenté en figure 1.17, mais correspond plutôt à celle d'un état supraconducteur affaibli. Notre bonne résolution spatiale et le quadrillage complet effectué avec les CITS écarte toute possibilité d'avoir manqué le coeur du vortex (voir figure 1.19). Habituellement, le coeur du vortex correspond à l'état normal du supraconducteur considéré : pour les supraconducteurs BCS, cet état normal est métallique et caractérisé par une densité d'états plate. Dans les cuprates, par contre, l'état normal (défini comme celui obtenu au-dessus de T_c) présente un régime de pseudogap que l'on retrouve au niveau des coeurs de vortex (voir [53]). Le cas du diamant est intéressant puisqu'une DOS de type pseudogap est révélée au niveau des coeurs, alors que l'état normal obtenu à T_c est métallique avec une DOS plate. Un tel comportement pourrait résulter de la brisure de la symétrie cylindrique déjà mentionnée : en effet, c'est la circulation radiale des supercourants qui conduit à une DOS plate pour les supraconducteurs en limite sale [18]. La faible densité électronique du diamant pourrait également jouer un rôle important (dans le diamant, la longueur de Fermi $\lambda_F \simeq 2\,\text{nm}$ n'est pas très inférieure à la longueur de cohérence supraconductrice $\xi_{SC} \simeq 10\,\text{nm}$). Ces observations demandent de nouvelles expériences. Au

cours de cette thèse, de nombreux mois ont été dédiés à cette tâche malheureusement sans succès puisque les expériences réalisées n'ont jamais permis de retrouver un état de surface autorisant l'observation et la caractérisation des vortex et ce, pour des raisons qui restent inexpliquées. En conclusion, les résultats obtenus sur le diamant illustrent très bien la philosophie du STM : il s'agit d'expériences difficiles à réaliser, donnant accès à une information à la fois très riche et complexe à interpréter.

Chapitre 2

Spectroscopie d'Andreev en mode *point contact*

Sommaire

Point-Contact Spectroscopy and superconductivity **28**

2.1 Spectroscopie *point-contact* dans l'état normal **30**

2.1.1 Fabrication des contacts 30

2.1.2 Régimes de conduction 32

2.2 Spectroscopie *point-contact* dans l'état supraconducteur **34**

2.2.1 Le processus de réflexion d'Andreev 35

2.2.2 La jonction N/S 36

2.2.3 Le modèle Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK) 36

2.3 Spectroscopie tunnel et spectroscopie d'Andreev **41**

Point-Contact Spectroscopy and superconductivity

This chapter is dedicated to the *point-contact* spectroscopy technique. Firstly, recquirements to achieve a spectroscopic regime are introduced, the case of a contact between a metal and a superconductor being treated with more details. Then, a comparison between tunnel and contact measurements is proposed.

In the 1970's, Yanson measured microconstrictions realized between two metals that revealed non-linearities in the $I-V$ characteristics and thus opened a new road to study interactions between electrons and elementary excitations in metals such as phonons or magnons. This peculiar behavior was reported for so called *point-contacts* characterized by a nanometric size. They can be achieved in different ways and the pioneering technique used by Yanson consists in creating microshorts in the insulating layer of a tunnel junction between the two metals. In the most commonly used *needle-anvil* technique, a sharp metallic tip is softly brought in contact with the surface of the sample.

The experimental recquirements for tunneling spectroscopy (see chapter 1) are at the same time similar and more demanding in terms of mechanical decoupling and thermal coupling. Using our STM experimental setup therefore provides a powerful and non-destructive tool to study the progressive evolution between tunneling and contact regime. Indeed, it allows to tune precisely the control parameter, *i.e.* the contact resistance $R_c = V_{bias}/I_t$, by acting on the setpoint current I_t or directly on the tip-to-sample distance.

In order to obtain energy-resolved information with the *point-contact* spectroscopy technique, electrons should not endure inelastic scattering within the contact area. To fulfill this condition recquires only $a \ll l_i$, where a and l_i are respectively the radius and the inelastic eletronic mean free path (fig. 2.1). In particular, *point-contact* technique still provides spectroscopic information in the diffusive regime set by $l_e \ll a \ll l_i$ (l_e is the elastic mean free path) and can thus be used in disordered compounds. Since the contact radius a remains practically unknown, the precise examination of conductance curves is the only reliable way to assess the spectroscopic nature of measurements.

When the *point-contact* is established between a normal metal N and a superconductor S, Andreev reflexion occuring at the N/S interface allows to probe the superconducting state (*Andreev spectroscopy*). Indeed, the energy gap Δ that opens below T_c in the DOS of superconductors show that no single-particle states are available for electrons with energy $|eV| < \Delta$. Accordingly, single-particle transfer across the N/S interface are impossible in this energy range (fig. 2.3 & 2.4). Considering charge transfer involving two particles, Andreev showed that an electron whose energy is below the gap can penetrate into the superconductor if accompanied by a second electron in order to form a Cooper pair. In terms of quasi-particle, this mechanism is described by the retro-reflexion of a hole and is called Andreev reflexion (fig. 2.2). Since this second order mechanism probability is only non negligible for good transparencies of the N/S interface, it is invisible in tunneling regime and becomes more and more important when the contact regime is progressively reached. In this case, it is signaled by an enhancement of conductance at the superconducting gap energy $eV = \pm\Delta$.

In 1982, Blonder, Tinkham and Klapwijk (BTK) introduced a model to describe charge transfers across a N/S interface for any transparency of the barrier. They described in a very

intuitive way the continuous evolution between tunneling regime and contact regime as a function of a unique parameter Z characterizing the barrier. The tunneling and the contact regime correspond respectively to $Z = \infty$ and $Z = 0$. Practically, the shape of conductance curves mostly evolves close to $Z \sim 1$.

We present in figure 2.5 numerical calculations of conductance curves within a BTK-model extended to take into accounts finite temperature effects. We show how spectra evolve during the continuous passage from tunneling regime to contact regime for a given temperature and gap value. We also describe temperature evolutions of conductance from low temperature to T_c for different values of the transparency parameter Z. The numerical parameters are chosen here to highlight both similarities and differences between this simple theoretical description and experimental results presented in chapter 7.

To conclude, we propose a discussion about tunneling and *point-contact* spectroscopy measurements. On one hand, scanning tunneling spectroscopy allows to probe the superconducting gap Δ by measuring the single-particle excitation energy gap in the local DOS of a superconductor (chapter 1). It is thus a measurement of the pairing energy of electrons bound into Cooper pairs. On the other hand, Andreev spectroscopy measures the same quantity Δ as an enhancement of conductance resulting from Andreev reflexion. It it thus an evaluation of the superconducting coherence energy (chapter 2). The continuous evolution given by the BTK formalism is thus valid as long as pairing and coherence energies remain identical. This is the case for standard BCS superconductors characterized by a large coherence length where Cooper pairs simultaneously form and condense into a unique coherent state.

However, if for any reason a dichotomy appears between these two energy scales, then tunneling and contact spectroscopy measurements should not measure the same characteristic energy anymore. This was reported by Deutscher in seminal experiments (fig. 2.6 & 2.7) that show a dichotomy between coherence and pairing energy in cuprates, especially in the underdoped regime where tunneling spectra show an important pseudogap regime. This idea will be at the heart of the discussion about the experimental results presented in chapter 7.

Introduction

La technique de spectroscopie locale dite *point-contact* a été développée initialement pour étudier l'interaction entre électrons et phonons dans les métaux. Depuis une vingtaine d'années environ, elle a été utilisée de façon intensive pour caractériser des matériaux supraconducteurs : en effet, établir un contact ponctuel entre un métal normal et un supraconducteur permet d'obtenir des informations telles que l'amplitude et la symétrie du paramètre d'ordre supraconducteur. En particulier, de nombreux matériaux ne se prêtant pas aisément à des mesures de spectroscopie tunnel ont pu être caractérisés par cette technique.

Dans ce chapitre, nous présentons les aspects théoriques et expérimentaux de la technique de spectroscopie *point-contact*. Nous nous intéresserons particulièrement au cas où l'une des électrodes est supraconductrice. Enfin, nous terminerons par une discussion sur des situations où les techniques de spectroscopie tunnel et de spectroscopie d'Andreev ne donnent pas accès à la même information. Elles constituent alors des techniques complémentaires pour sonder des phases supraconductrices complexes.

2.1 Spectroscopie *point-contact* dans l'état normal

Il y a près de 40 ans, Yanson mesure les caractéristiques $I-V$ de deux métaux connectés par un contact dont la taille caractéristique n'excède pas quelques nanomètres. Il remarque alors un écart au comportement ohmique. Ces non-linéarités dans les courbes $I-V$ se traduisent par des signatures dans le signal d^2I/dV^2 aux énergies caractéristiques des phonons transverses et longitudinaux pour les métaux étudiés [139]. Depuis, la technique de spectroscopie ponctuelle dite *point-contact* a été développée et utilisée pour étudier les mécanismes d'interaction entre électrons et plusieurs types d'excitations élémentaires tels que les phonons ou les magnons.

Lorsque l'un des deux métaux est un supraconducteur, le phénomène de réflexion d'Andreev peut apparaître à l'interface métal Normal / métal Supraconducteur (N/S) et donner lieu à des non-linéarités dans les caractéristiques courant-tension du système dont l'amplitude est supérieure à celles dues à la diffusion inélastique des électrons. En pratique, c'est l'étude de la conductance différentielle dI/dV qui permet alors d'extraire des informations précises sur le paramètre d'ordre supraconducteur telles que son amplitude dans l'espace réel et l'espace réciproque.

Ainsi, la spectroscopie *point-contact* est devenue une technique de choix pour étudier différents matériaux supraconducteurs. En particulier, elle vient compléter les techniques telles que l'ARPES[1] ou le STM, qui permettent d'obtenir une meilleure résolution dans l'espace réciproque ou dans l'espace réel, mais qui nécessitent des qualités de surface difficiles à obtenir pour certains matériaux.

2.1.1 Fabrication des contacts

Rigoureusement, un contact est dit *ponctuel* si ses dimensions sont inférieures au libre parcours moyen des deux matériaux considérés. La première technique utilisée par Yanson

1. Acronyme de Angle Resolved Photo-Emission Spectroscopy.

pour réaliser un tel contact consiste à effectuer successivement deux dépôts métalliques en les séparant par une couche d'oxyde isolante [139]. Une couche d'oxyde trop épaisse atténuera exponentiellement le courant électrique entre les deux matériaux tandis qu'une épaisseur trop mince induira de larges régions court-circuitant les deux matériaux. Le bon ajustement de la barrière est donc essentiel et s'effectue en adaptant le temps d'oxydation de façon à obtenir uniquement un ou quelques micro-contacts. Ceux-ci peuvent s'établir naturellement suite à des défauts dans la barrière d'oxyde ou à l'apparition de dendrites métalliques par exemple. Une autre technique de création de contacts ponctuels consiste à créer des trous réguliers dans une fine membrane, on parle alors de technique *lithographiée*. Mentionnons également une technique souvent utilisée pour créer des homo-jonctions (les deux matériaux sont identiques) dite *break-junction*[2] : elle consiste à briser un échantillon en deux pièces qui seront ensuite progressivement amenées en contact. Cette méthode est en général réalisée sous vide et à basse température, assurant ainsi de bonnes qualités de surface.

Toutefois, la méthode la plus utilisée dite *needle-anvil*[3] consiste à approcher progressivement une fine pointe métallique à l'aide d'un dispositif piézoélectrique jusqu'à obtenir un contact avec le second matériau. La pointe est préparée mécaniquement ou électrochimiquement de façon à obtenir un faible rayon de courbure ($\sim 10\,\text{nm}$) et peut-être déformée pendant l'établissement du contact ce qui implique régulièrement la présence non pas d'un mais de plusieurs contacts en parallèle [25].

Spectroscopie *point-contact* avec un STM

Les prérequis techniques de la microscopie tunnel sont à la fois similaires et plus exigeants que ceux de la méthode *needle-anvil* (voir chapitre 1). Ainsi, en utilisant notre microscope à effet tunnel pour effectuer de la spectroscopie point-contact avec la technique *needle-anvil*, nous bénéficierons de plusieurs avantages :

- Il s'agit d'une méthode non-destructive qui permettra plusieurs mesures successives. L'utilisation du tube piézoélectrique du STM permettra notamment d'effectuer des mesures à différentes positions de l'échantillon afin de détecter d'éventuelles inhomogénéités spatiales.

- La résistance de contact peut être ajustée de façon très fine. Il est possible d'agir soit directement sur la position verticale du tube piézoélectrique (la régulation du STM est alors désactivée), soit en ajustant la valeur de courant souhaité avec la régulation du STM qui contrôle alors l'extension du tube au bout duquel est fixée la pointe. Ce double réglage est très utile pour effectuer un passage contrôlé depuis le régime tunnel jusqu'au régime de contact. En régime tunnel, le courant dépend exponentiellement de la distance pointe-échantillon et la résistance de barrière peut donc être ajustée finement grâce à la régulation du STM. Au contraire, en régime de contact, il est plus aisé d'ajuster la transparence de barrière en agissant directement sur la position verticale du tube.

- Les problèmes de stabilité mécanique et thermique, qui constituent habituellement un

2. En français, technique des *jonctions brisées*.

3. *Needle* signifie *aiguille* et *anvil* désigne un *marteau*. Une traduction hasardeuse donnerait alors *la technique de l'aiguille et du marteau*.

point faible de la méthode *needle-anvil* sont complètement contrôlés ici. La mise au point expérimentale de la technique de spectroscopie tunnel est en effet beaucoup plus exigeante, notamment en termes d'isolation mécanique face aux vibrations extérieures. Nous verrons d'ailleurs que le bruit d'origine mécanique qui peut perturber les mesures de spectroscopie tunnel devient négligeable en régime de contact : la pointe est alors stabilisée par le contact avec la surface de l'échantillon.

La possibilité d'utiliser notre microscope à effet tunnel pour effectuer de la spectroscopie *point-contact* constitue un avantage certain. Nous n'avons pas connaissance à ce jour d'autres réalisations expérimentales du même type, permettant un passage très progressif depuis un régime tunnel de faible transparence vers un régime contact de transparence élevée. [4]

2.1.2 Régimes de conduction

La spectroscopie *point-contact* tient son appellation du fait qu'elle fournit des informations spectroscopiques, c'est-à-dire résolues en énergie. Nous examinons ici quels régimes de conduction permettent une telle réalisation en supposant que le contact circulaire de rayon a est réalisé entre deux matériaux identiques.

Régime balistique

Ce régime est obtenu lorsque la taille du contact est inférieure au libre parcours moyen élastique soit $a \ll l_e$. L'application d'une différence de potentiel V de part et d'autres du contact accélère les électrons qui traversent le contact de façon balistique c'est-à-dire sans subir de diffusion (voir fig. 2.1a). L'énergie des électrons injectés est alors bien déterminée et égale à eV. Dans ce cas, la résistance du contact est donné par l'expression calculée par Sharvin :

$$R_S = \frac{4\rho l}{3\pi a^2} = \frac{2R_Q}{(k_F a)^2} \tag{2.1}$$

où ρ est la résistivité du matériau étudié et $R_Q = h/e^2$. Si ce métal suit la loi de Drude, on a alors $\rho l = p_F/ne^2$, et la résistance R_S d'un contact de rayon a est indépendante du libre parcours moyen. En utilisant l'équation 2.1, le rayon d'un contact en régime balistique peut être déterminé uniquement à partir de la valeur de sa résistance à tension de polarisation nulle. Dans le cas du cuivre, on obtient $a \approx 15/\sqrt{R_S[\Omega]}\,[\text{nm}]$ [5].

4. Des expériences utilisant un STM pour passer du régime tunnel au régime de contact ont déjà été réalisées, mais elles ne comportaient que peu de détails sur la transition entre les deux régimes (voir fig. 7.6).

5. Pour l'oxyde d'indium, on obtient $a \approx 48.3/\sqrt{R_S[\Omega]}\,[\text{nm}]$ en prenant $n = 3.5 \times 10^{21}\,\text{cm}^{-3}$ [116].

Les électrons issus de la première électrode et franchissant le contact balistique possèdent un excès d'énergie cinétique eV par rapport aux électrons de la seconde électrode. Cet excès d'énergie pourra être échangé via des processus inélastiques et la création d'excitations élémentaires. En particulier, l'interaction entre électrons et phonons peut renvoyer certains électrons en arrière jusque dans la première électrode et donner ainsi une contribution négative au courant total. Cela explique pourquoi le transport à travers un contact ponctuel en régime balistique permet d'obtenir une information spectroscopique à l'énergie fixée par eV où V est la différence de potentiel appliquée à la jonction.

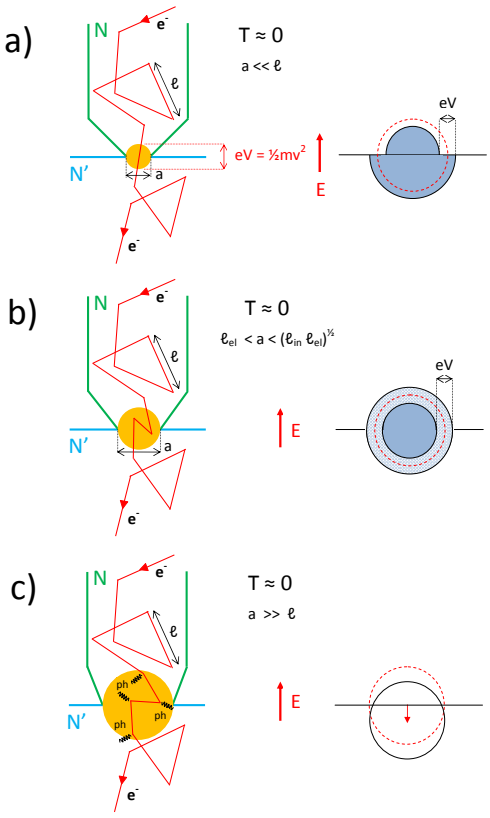


Figure 2.1 *Schéma permettant de représenter les différents régimes de conduction intervenant au niveau d'un contact ponctuel. D'après [34].*

Régime diffusif

Nous avons vu que la spectroscopie *point-contact* était possible dans le cas balistique où le rayon du contact est inférieur au libre parcours moyen élastique. En réalité, la spectroscopie est toujours possible dans le cas moins restrictif où $l_e \ll a \ll l_i$. Dans ce régime, les électrons peuvent subir des chocs élastiques dans la région du contact mais sans subir de chocs inélastiques. Ainsi, l'énergie des électrons injectés est toujours égale à eV et l'information spectroscopique est conservée. Toutefois, le caractère diffusif de la zone de contact réduit la probabilité qu'un électron de la deuxième électrode retourne dans la première électrode suite à des processus inélastiques (fig. 2.1b). La signature spectroscopique de ces processus qui contribuent négativement au courant est affaiblie par rapport au cas balistique par un facteur de l'ordre de a/l. Dans ce régime, la résistance de la zone contact peut s'exprimer de façon empirique par :

$$R_D = R_S + R_M = \frac{4\rho l}{3\pi a^2} + \beta\frac{\rho(T)}{2a} \tag{2.2}$$

avec $\beta \approx 1$ lorsque $l_e \ll a$. Cette formule obtenue par Wexler est une simple interpolation entre le régime balistique ($a \ll l$) de Sharvin et le régime de Maxwell ($a \gg l$) [135]. Le premier terme R_S est la résistance de Sharvin qui ne dépend que de la taille du contact et correspond au transport balistique des électrons dans la zone du contact. Le second terme est la résistance de Maxwell qui dépend du matériau et résulte des effets de chauffage au niveau de la micro-constriction. Le poids respectif de chacun de ces termes dépend du rapport entre l et a. Le terme de Sharvin sera prédominant pour les petits contacts réalisés avec des bons métaux, tandis que le terme de Maxwell sera le plus important pour de larges contacts avec des matériaux fortement résistifs. Mentionnons pour finir que le fait que la spectroscopie *point-contact* soit valable dans ce régime diffusif est primordial pour son application à des matériaux dont le libre parcours moyen élastique est faible comme les métaux désordonnés ou les alliages.

Régime de Maxwell

A l'opposé du régime balistique, on trouve le régime de Maxwell pour lequel $l_i \ll a$. Les électrons subissent des chocs inélastiques dans la région du contact dont la résistance $R_M = \rho/2a$ dépend explicitement du matériau (fig. 2.1c). La résolution spectroscopique est perdue. La taille importante du contact et le faible libre parcours moyen rendent le transfert d'énergie cinétique hors du contact inefficace : cette énergie est dissipée par effet Joule au niveau du contact et conduit à une augmentation locale de la température lorsque le courant augmente. Dans les métaux, ce sont les électrons de conductions qui assurent principalement les transferts de chaleur, et la loi de Wiedermann-Franz permet donc d'exprimer la température du contact directement en fonction de la tension V appliquée aux bornes de la jonction. A partir de la loi de Kohlrauch, on a [80] :

$$V^2 = 8 \int_{T_{bain}}^{T_{PC}} \rho\lambda dT \tag{2.3}$$

Et en utilisant $\rho\lambda = LT$ où L est le nombre de Lorentz et λ la conductivité thermique, on obtient finalement :

$$T_{max}^2 = T_{bain}^2 + \frac{V^2}{4L} \tag{2.4}$$

T_{max} est la température maximale atteinte au centre du contact et T_{bain} est la température du bain électronique. Dans ce cas, puisque ρ augmente avec la température pour les métaux, les caractéristiques courant-tension $I - V$ acquièrent une forme caractéristique en S, c'est-à-dire que la conductance diminue lorsque la tension de polarisation V augmente.

Détermination pratique du régime de conduction

La taille d'un contact ponctuel est difficilement accessible expérimentalement. Bien sûr, il est possible d'utiliser l'expression de Sharvin pour la résistance du contact R_C et d'en extraire une valeur de rayon approximative $a = \sqrt{4\rho l/(3\pi R_C)}$. En comparant cette valeur au libre parcours moyen élastique l_e, on peut éventuellement déterminer le régime de conduction décrivant le contact. Si la valeur trouvée est telle que $a \ll l_e$ alors le contact est nécessairement dans le régime balistique. A l'inverse, si $a \geq l_e$, il est difficile de conclure car cela peut correspondre à un contact en régime diffusif ou bien à plusieurs contacts balistiques en parallèle. En pratique, c'est plutôt l'analyse des courbes de conductances $dI/dV - V$ qui permet de déterminer le régime de conduction.

2.2 Spectroscopie *point-contact* dans l'état supraconducteur

Nous discutons dans cette section comment la spectroscopie *point-contact* permet de sonder un état supraconducteur. Nous détaillerons le processus microscopique de réflexion d'Andreev et le modèle usuel développé par Blonder, Tinkham et Klapwijk (BTK) avec ses extensions.

2.2.1 Le processus de réflexion d'Andreev

Dans un métal, les électrons constituent un système de particules en forte interaction via la répulsion Coulombienne. Toutefois, Landau a montré que ce fluide de fermions peut être décrit par une assemblée de quasi-particules fermioniques indépendantes [9]. Une image de ces quasi-particules est qu'elles correspondent respectivement à un électron (lorsque $\mathbf{k} > \mathbf{k_F}$) ou a un trou (lorsque $\mathbf{k} < \mathbf{k_F}$) entouré de son nuage d'écrantage. Ainsi une quasi-particule implique un grand nombre d'états électroniques. Dans la suite, nous dénommerons respectivement par électron (trou) les quasi-particules de type électron (trou).

Dans un métal supraconducteur décrit par la théorie BCS, les électrons proches du niveau de Fermi E_F sont appariés en paires de Cooper en dessous d'une température critique T_c. Plus précisément, un électron de vecteur d'onde $\mathbf{k}$ et de spin s est apparié avec l'électron de vecteur d'onde et de spin opposés. Ce sont ces paires qui assurent la circulation d'un courant électrique sans dissipation. Cette théorie prédit en conséquence un gap d'excitation Δ dans la densité d'états électroniques [11].

Considérons alors une jonction N/S entre un métal normal et un supraconducteur. Le transfert de quasi-particules du métal normal d'énergie $|\epsilon| < \Delta$ vers le supraconducteur est impossible puisque la densité d'états y est nulle. Cette restriction concerne uniquement les processus à une particule. Ainsi, dans le cas d'une barrière tunnel (*i.e.* très peu transparente), Giaever a montré expérimentalement que la conductance d'une jonction N-I-S (où I désigne une barrière isolante) était proportionnelle à la densité d'états du supraconducteur [61]. Cependant, un autre type de transfert entre N et S est possible aux énergies inférieures à Δ si l'on considère les processus à deux particules. Ainsi, un électron peut être transféré dans la partie supraconductrice s'il est accompagné par un second électron, pour former ainsi une paire de Cooper (fig. 2.2). En termes d'excitations de type quasi-particule, ce processus est équivalent à la réflexion de l'électron incident en un trou.

Andreev a décrit ce processus en 1964 [8] : lors d'une réflexion d'Andreev, l'électron incident est réfléchi sous forme d'un trou et une paire de Cooper est transférée dans S. Ainsi, pour un électron incident d'énergie $E_F + \epsilon$, de vecteur d'onde $\mathbf{k_F} + \delta\mathbf{k}/2$ et de spin s, le trou réfléchi sera caractérisé par une énergie $E_F + \epsilon$, un vecteur d'onde $\mathbf{k_F} - \delta\mathbf{k}/2$ et un spin $-s$ [6].

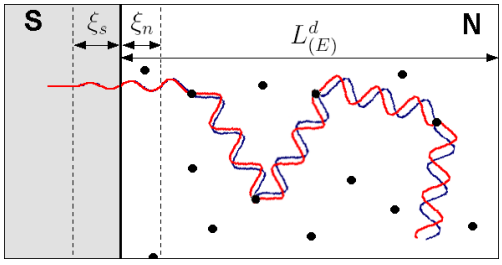


Figure 2.2 *Réflexion d'Andreev. Un électron est rétro-réfléchi sous la forme d'un trou et une paire de Cooper est transférée dans le supraconducteur. L'électron incident d'énergie E et le trou réfléchi restent corrélés sur une longueur $L^d_{(E)}$. D'après [43].*

Ainsi, pour un électron incident situé au niveau de Fermi, la réflexion d'Andreev est parfaite et le trou réfléchi retrace en sens inverse le chemin suivi par l'électron. Pour des électrons incidents d'énergie $\epsilon \neq 0$, le trou réfléchi possède un désaccord de vecteur d'onde tel que $\delta\mathbf{k} = 2\epsilon/\hbar v_F$. La longueur $L^d_{(E)}$ sur laquelle l'électron incident et le trou réfléchi restent corrélés diminue donc avec l'écart énergétique à E_F (fig. 2.2).

Un aspect important de la réflexion d'Andreev est qu'elle est sensible à la phase du paramètre d'ordre supraconducteur θ : en effet, un électron incident d'énergie ϵ est réfléchi

6. On a considéré ici un électron en incidence normale. Pour une incidence quelconque, la réflexion d'Andreev transforme $\mathbf{k} = \mathbf{k}_\perp + \mathbf{k}_\parallel$ pour l'électron incident en $\mathbf{k} = -\mathbf{k}_\perp + \mathbf{k}_\parallel$ pour le trou réfléchi.

en un trou avec un déphasage de $\delta\theta = \theta + arccos(\frac{\epsilon}{\Delta})$. Ainsi, pour une phase supraconductrice nulle et un électron situé au niveau de Fermi, ce déphasage vaut $\pi/2$. Ce terme est important pour les propriétés de transport des jonctions N/S [104].

2.2.2 La jonction N/S

Examinons maintenant le cas d'un contact balistique entre un métal normal et un supraconducteur. On suppose qu'il n'existe aucune barrière à l'interface N/S.

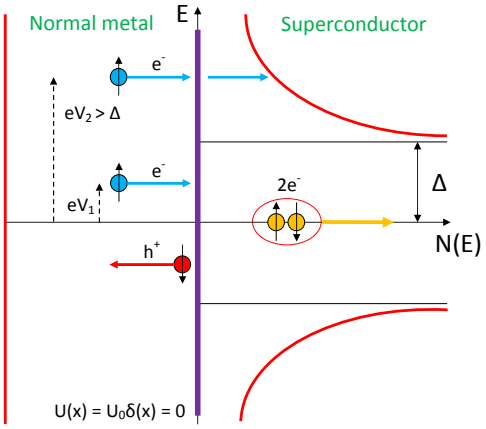


Figure 2.3 *Cas d'une jonction N/S transparente. Réflexion d'Andreev pour $eV_1 < \Delta$ et transmission pour $eV_2 > \Delta$. D'après [34].*

Si la tension appliquée aux bornes de la jonction est telle que $eV < \Delta$, le processus de réflexion d'Andreev aura lieu et un électron injecté sera transformé en une paire de Cooper via la rétro-réflexion d'un trou. Cela correspond à un doublement de la conductance par rapport à la conductance normale.

Si la tension appliquée aux bornes de la jonction est telle que $eV \gg \Delta$, le courant possède alors deux contributions. La première correspond aux électrons dont l'énergie est inférieure au gap et qui connaissent toujours la réflexion d'Andreev, elle ne dépend pas de la tension. La seconde contribution correspond aux électrons dont l'énergie est supérieure au gap et qui sont simplement transférés à travers l'interface. Le courant total pour une tension $eV \gg \Delta$ s'écrit alors :

$$I \propto ev_F(eV - \Delta) + 2ev_F\Delta \approx \frac{V}{R_N} + \frac{\alpha\Delta}{eR_N} \tag{2.5}$$

où R_N est la résistance de la jonction dans l'état normal et v_F la vitesse de Fermi du métal supraconducteur. Le premier terme correspond à un simple comportement ohmique tandis que le second terme est un *courant d'excès* qui traduit la présence d'une électrode supraconductrice. Le coefficient numérique α traduit la manière dont décroit l'amplitude du paramètre d'ordre de Δ à 0 au niveau de l'interface. Il vaut 1 dans le cas où la décroissance a lieu sur une longueur ξ et il vaut 4/3 dans le cas d'une interface abrupte.

La spectroscopie *point-contact* appliquée à un supraconducteur permet via le processus de réflexion d'Andreev une détermination de l'amplitude du paramètre d'ordre Δ puisque la conductance différentielle de la jonction est doublée pour les tensions de polarisations telles que $eV < \Delta$. On parle alors de *spectroscopie d'Andreev*. Nous avons traité jusque là uniquement le cas d'une jonction N/S dont l'interface est parfaitement transparente. La partie suivante présente le modèle qui permet de traiter le cas d'une transparence quelconque.

2.2.3 Le modèle Blonder-Tinkham-Klapwijk (BTK)

Blonder, Tinkham et Klapwijk (BTK) introduisent en 1982 un modèle permettant de calculer le courant à travers une jonction N/S depuis le régime de contact métallique jusqu'au régime de contact tunnel [26]. Le contact est supposé ponctuel et ne fait intervenir qu'un seul canal de conductance. Ce modèle basé sur la réflexion d'Andreev est unidimensionnel. Les

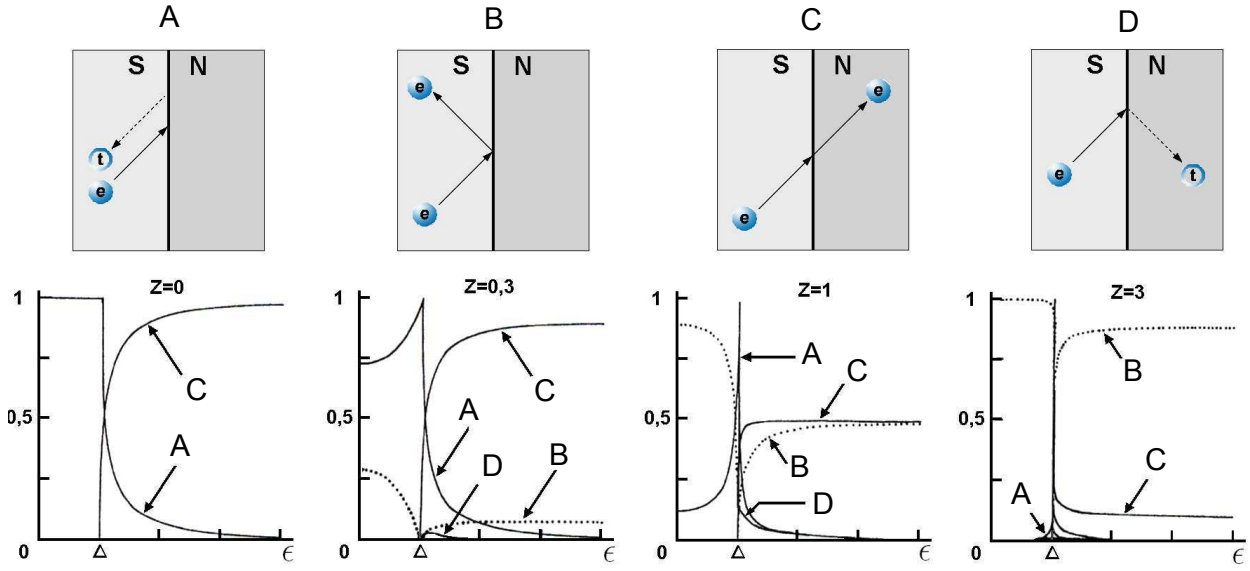


Figure 2.4 *Schémas représentant les quatre processus élémentaires pris en compte dans le modèle BTK avec leur probabilité associée en fonction de l'énergie pour différentes valeurs de Z. D'après [26, 43].*

processus de diffusion interviennent uniquement au niveau de l'interface représentée par une barrière de potentiel répulsif $U\delta(x)$. Celle-ci peut aussi bien modéliser un contact ponctuel, une micro-constriction ou une couche d'oxyde en fonction de la valeur du paramètre $Z = U/\hbar v_F$. Ce paramètre sans dimension introduit par BTK est associé à la *transparence de barrière*. Ainsi $Z = 0$ est associé à une transparence parfaite et $Z = \infty$ correspond à une barrière totalement opaque. Il est relié aux coefficients de réflexion $\mathcal{R}$ et de transmission $\mathcal{T}$ de l'interface par les expressions suivantes :

$$\mathcal{R} = \frac{Z^2}{1+Z^2} \quad , \quad \mathcal{T} = \frac{1}{1+Z^2} \tag{2.6}$$

Un électron incident du métal N, d'énergie ϵ peut subir quatre processus distincts lorsqu'il rencontre l'interface avec le supraconducteur S :

- Une réflexion d'Andreev en étant rétro-réfléchi sous forme de trou avec une probabilité associée $A(\epsilon)$.
- Une réflexion spéculaire en étant réfléchi sous forme d'électron avec une probabilité associée $B(\epsilon)$.
- Une transmission dans S sous forme d'une quasi-particule de type électron avec une probabilité associée $C(\epsilon)$.
- Une transmission dans S sous forme d'une quasi-particule de type trou avec une probabilité associée $D(\epsilon)$.

La conservation totale du courant impose la condition : $A(\epsilon)+B(\epsilon)+C(\epsilon)+D(\epsilon) = 1$. La résolution des équations de Bogoliubov-De Gennes permet alors de calculer la dépendance de chacun des coefficients en fonction de l'énergie pour toute valeur du paramètre Z (voir figure 2.4). On vérifie notamment que les processus de transfert à une particule sont impossibles pour des énergies inférieures au gap supraconducteur, et ce quelque soit la transparence de la

barrière. Ainsi, pour $\epsilon < \Delta$, la réflexion d'Andreev est le seul processus possible à l'interface N/S. Le coefficient associé A est d'autant plus important que la barrière est transparente, c'est-à-dire que Z est faible.

De l'expression de ces coefficients, il est possible de déduire l'expression du courant total à travers la jonction :

$$I_{NS} = 2\nu_0 e v_F \mathcal{A} \int_{-\infty}^{+\infty} [f(\epsilon - eV) - f(E)][1 + A(\epsilon) - B(\epsilon)] d\epsilon \tag{2.7}$$

où f est la distribution de Fermi-Dirac à température nulle, ν_0 est la densité d'états au niveau de Fermi, et $\mathcal{A}$ désigne la surface du contact. Cette expression met en évidence la compétition entre la réflexion spéculaire qui contribue négativement au courant I_{NS} et la réflexion d'Andreev qui y contribue positivement. Par ailleurs, dans le cas d'une jonction entre deux métaux normaux, il n'y a pas de réflexion d'Andreev ($A = 0$) et on a alors $\mathcal{T} = (1 + Z^2)^{-1} = 1 - B(\epsilon)$ ce qui permet de définir la résistance de Sharvin R_N dans le cadre de la théorie BTK par :

$$I_{NN} = \frac{2\nu_0 e^2 v_F \mathcal{A}}{1 + Z^2} V = \frac{V}{R_N} \tag{2.8}$$

On remarque notamment que celle-ci est non-nulle même pour une transparence parfaite. Le modèle BTK est très utile pour comprendre de façon intuitive le comportement d'une jonction N/S pour différents régimes de contact. Cependant, plusieurs approximations sont faites. Nous présentons des extensions du modèle BTK dans les sections suivantes.

Effets de température finie La prise en compte des effets de la température dans le modèle de BTK se fait simplement en incorporant la distribution de Fermi-Dirac à une température finie T dans l'équation 2.7. Après dérivation, on obtient l'expression suivante :

$$G(V) = \frac{dI_{NS}}{dV} = 2\nu_0 e v_F \mathcal{A} \int_{-\infty}^{+\infty} [-f'(\epsilon - eV)][1 + A(\epsilon) - B(\epsilon)] d\epsilon \tag{2.9}$$

La conductance différentielle $G(V)$ est donc proportionnelle au coefficient de transmission du courant $1 + A(\epsilon) + B(\epsilon)$ convolué par la distribution de Fermi-Dirac élargie thermiquement.

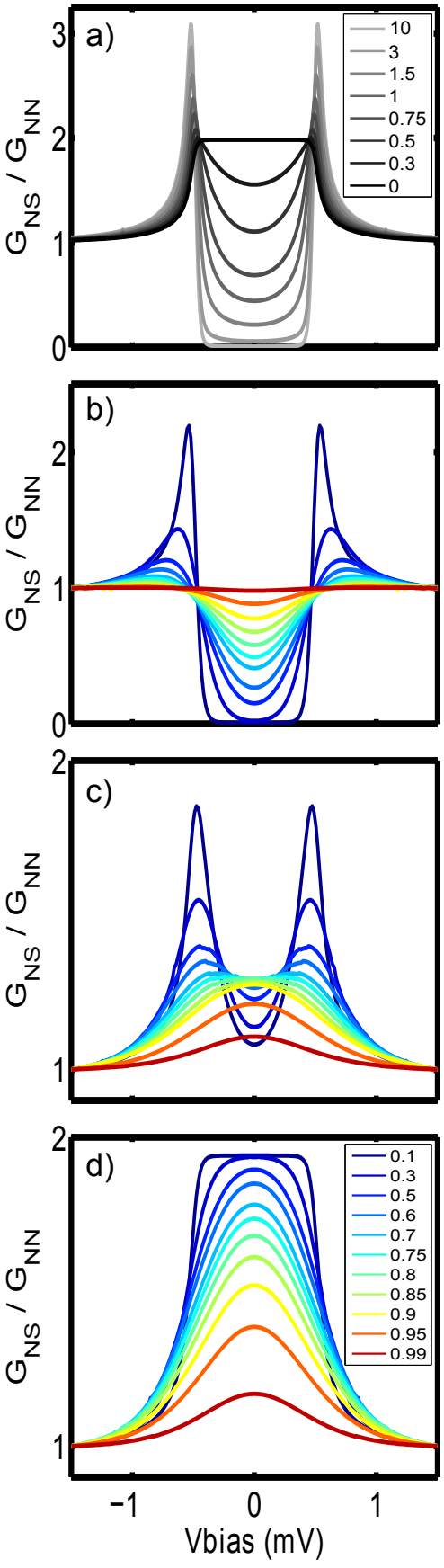


Figure 2.5 *a) Evolution pour $T = 200\,mK$, $\Delta = 500\,\mu$eV et Z compris entre 0 (gris clair) et 10 (noir). b-d) Evolutions pour des rapports identiques T/T_c compris entre 0.1 (bleu marine) et 0.99 (rouge sombre) pour Z=10 (b), Z=0.5 (c) et Z=0 (d). Le gap est $\Delta_{T=0} = 500\,\mu$eV et suit une évolution de type BCS lorsque la température augmente jusqu'à s'annuler pour $T_c = 3.25\,K$ ($\Delta/k_BT_c = 1.76$).*

Nous présentons sur la figure 2.5 plusieurs simulations montrant l'effet de la température pour différentes transparences de barrière. Commençons d'abord par décrire l'évolution entre le régime tunnel et le régime contact à une température fixée.

Une évolution à basse température en fonction de la hauteur de barrière Z est présentée en niveau de gris figure 2.5a (voir légende). Le régime tunnel qui correspond théoriquement à $Z = \infty$ est déjà atteint pour $Z = 10$ et la conductance reflète alors la densité d'états d'un supraconducteur BCS. La convolution par la distribution de Fermi élargie thermiquement décale les maxima à une énergie légèrement supérieure à Δ. Lorsque Z diminue progressivement, les maxima diminuent en amplitude et se décalent vers des énergies plus faibles. Simultanément, la conductance aux énergies inférieures à Δ devient non nulle et augmente progressivement en présentant un minimum au niveau de Fermi. Ce minimum persiste jusqu'à la transparence parfaite pour $Z = 0$ où la conductance est alors doublée par rapport à l'état normal sur toute une gamme d'énergie autour de E_F. L'influence du paramètre Z sur la forme des courbes obtenues est la plus importante pour des valeurs comprises entre 0 et 3.

Sur les figures 2.5b à 2.5d, nous avons représenté l'évolution de la conductance différentielle en fonction de la température pour des valeurs de Z respectivement égales à 10 (fig. 2.5b), 0.5 (fig. 2.5c) et 0 (fig. 2.5d). La valeur du gap est telle que $\Delta_{T=0} = 500\,\mu$eV, et la température critique est de 3.25 K de façon à obtenir un rapport $\Delta_{T=0}/k_B T_C = 1.76$ conforme à la théorie BCS. Les températures sont identiques pour les trois évolutions et correspondent à des rapports T/T_c sélectionnés pour représenter la fermeture progressive du gap supraconducteur $\Delta(T)$ (voir légende fig. 2.5d).

La figure 2.5b obtenue pour $Z = 10$ reproduit l'évolution de la densité d'états pour un supraconducteur de type BCS. On remarque notamment que la hauteur des pics de cohérence décroit rapidement tandis que l'augmentation de la densité d'états autour de E_F est plus lente. Par ailleurs, même si l'amplitude du gap supraconducteur décroit avec l'augmentation de la température, les maxima de conductance se déplacent vers les hautes énergies à cause de l'élargissement thermique croissant.

La figure 2.5c obtenue pour $Z = 0.5$ correspond à la conductance à travers une jonction avec une bonne (mais imparfaite) transparence de l'interface N/S. La courbe la plus froide présente deux maxima marqués à $\epsilon \lesssim \pm\Delta$ et un minimum de conductance à E_F [7]. Lorsque T augmente, les deux maxima deviennent moins marqués et se décalent vers des énergies inférieures tandis que le niveau de conductance à E_F augmente. Vers $T/T_c \approx 0.6$, le pic de conductance est obtenu au niveau de Fermi. Il s'élargit et diminue ensuite jusqu'à disparaître à T_C. On remarquera enfin l'évolution non monotone de la conductance au niveau de Fermi en fonction de la température. Ce comportement est observé uniquement pour des barrières avec $Z \sim 0.5$.

Pour finir, la figure 2.5d présente l'évolution de la conductance dans le cas d'une jonction N/S parfaitement transparente. Le doublement de conductance observé à la plus basse température pour $\epsilon < \Delta$ évolue progressivement pour donner un pic de conductance arrondi à E_F qui à son tour s'élargit et diminue en amplitude.

Pour terminer, remarquons de façon générale qu'aux températures proches de T_c, seules les signatures situées au niveau de Fermi demeurent visibles : légère dépression dans la densité d'états en régime tunnel ou faible pic de conductance en régime de contact. Les signatures spectroscopiques de l'état supraconducteur situées à plus haute énergie, autour de $\Delta(T)$, deviennent plus rapidement indiscernables.

Désaccord des vitesses de Fermi Lorsque le métal normal et le supraconducteur sont mis en contact, le désaccord entre leur vitesse de Fermi respective peut conduire à la réflexion de quasi-particules y compris dans le cas d'une barrière parfaitement transparente. Il est alors possible d'introduire une barrière effective de hauteur :

$$Z_{eff}^2 = Z^2 + \frac{1-r^2}{4r^2} \qquad \text{où} \qquad r = \frac{min(v_{FS}, v_{FN})}{max(v_{FS}, v_{FN})} \tag{2.10}$$

Ainsi, un désaccord des vitesses de Fermi entraîne une renormalisation de la valeur effective de Z. Expérimentalement, il est toutefois impossible de distinguer chacune de ces contributions. A titre indicatif, dans le cas d'une jonction entre du platine ($E_F \approx 8$ eV [27]) et de

7. Cela résulte du maximum de probabilité pour le processus de réflexion d'Andreev $A(\epsilon)$ observé pour $E = \Delta$ lorsque $Z \neq 0$ (voir fig. 2.4).

l'oxyde d'indium ($E_F \approx 2.5\,\text{eV}$ [116]), on obtient $Z_{min} \approx 0.5$. Par ailleurs, des expériences de spectroscopie d'Andreev sur des cuprates ont pu être reproduites par des calculs de type BTK avec de faibles valeurs de Z de l'ordre de $0.3 - 0.4$ alors que leur vitesse de Fermi imposait *a priori* une limite Z_{min} bien supérieure, de l'ordre de 6 [66]. Deutscher et Nozières ont expliqué ce résultat en affirmant que la vitesse de Fermi des quasi-particules intervenant pour la réflexion d'Andreev était différente de celle déterminée pour l'échantillon massif qui est renormalisée par la prise en compte des effets d'interaction à N corps [38].

Le modèle BTK, malgré sa simplicité apparente, s'est révélé très fructueux pour expliquer de nombreux résultats expérimentaux sur des jonctions N/S. Aussi, l'incorporation d'effets supplémentaires tels que le passage au cas tri-dimensionnel, la considération d'une épaisseur de barrière non-nulle ou de surfaces de Fermi non sphériques apportent des corrections mineures au modèle initial. Ceci explique qu'il est largement utilisé encore aujourd'hui. Pour terminer ce chapitre, nous proposons une discussion comparative sur les techniques de spectroscopie tunnel et de spectroscopie d'Andreev.

2.3 Spectroscopie tunnel et spectroscopie d'Andreev

Nous avons vu dans le chapitre 1 et dans le présent chapitre que les techniques de spectroscopie tunnel et de spectroscopie d'Andreev constituaient deux moyens d'investigation de l'état supraconducteur. Ces deux techniques sont largement utilisées pour caractériser de nombreux types de matériaux supraconducteurs tels que les métaux, les semi-conducteurs dopés, les *supraconducteurs à haute-température critique*, les composés à *fermions lourds*[8], ou encore plus récemment les *pnictides*.

Nous avons également présenté le modèle BTK qui permet de décrire continûment le passage du régime tunnel au régime métallique en faisant varier un unique paramètre caractérisant l'interface entre le métal normal et le supraconducteur. Si cette description est correcte pour de nombreux matériaux, elle faillit également dans des situations plus complexes que nous allons examiner. Rappelons tout d'abord les mécanismes microscopiques associés à la spectroscopie tunnel et à la spectroscopie d'Andreev.

La spectroscopie tunnel mesure la densité d'états à une particule, c'est-à-dire la densité d'excitations de type quasi-particules. Ainsi, la présence d'un gap d'énergie dans la densité d'états correspond à l'énergie minimale requise pour créer une excitation de type quasi-particule, c'est-à-dire pour ajouter ou ôter un électron au système. Il s'agit de processus à une particule. La spectroscopie tunnel permet ainsi de mesurer la densité d'états d'un supraconducteur avec l'ouverture d'un gap de largeur 2Δ autour du niveau de Fermi. L'énergie requise (par particule) pour briser une paire de Cooper est donc donnée par Δ. La spectroscopie tunnel permet de mesurer l'énergie caractéristique de l'appariement de deux électrons formant une paire de Cooper.

La spectroscopie d'Andreev consiste, elle, à mesurer la conductance spectrale d'une jonction métal Normal / Supraconducteur. Si la barrière à l'interface N/S est complètement transparente, le processus de réflexion d'Andreev induit un doublement de la conductance

8. Dans ces composés, la masse effective des porteurs de charge est très élevée du fait de fortes corrélations électroniques.

(par rapport à la conductance normale) pour des énergies inférieures à Δ. Il s'agit ici d'une mesure impliquant des processus à deux particules et qui est sensible à la cohérence de phase supraconductrice. La spectroscope d'Andreev mesure ainsi l'énergie de cohérence supraconductrice. Ces processus à deux particules ont une probabilité d'autant plus importante que la transparence de la barrière est bonne (voir fig. 2.4). En régime tunnel, leur contribution à la conductance est négligeable.

Le fait que la spectroscopie tunnel et la spectroscopie d'Andreev mesurent la même quantité Δ dans un supraconducteur de type BCS traduit que l'énergie d'appariement des électrons en paires de Cooper et l'énergie de cohérence des paires sont identiques. Autrement dit, la formation des paires de Cooper et leur condensation dans un même état cohérent sont deux phénomènes simultanés qui se produisent à la température critique T_C. En effet, la théorie BCS a été développée pour des supraconducteurs dont la longueur de cohérence est bien supérieure à la distance entre paires et décrit donc la formation directe d'un état fondamental à N-corps, sans état intermédiaire formé uniquement de paires électroniques indépendantes.

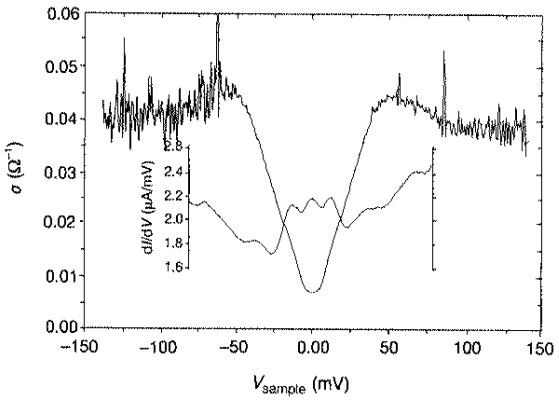


Figure 2.6 *Energie caractéristique mesurée en spectroscopie d'Andreev (insert) et en spectroscopie tunnel sur un échantillon de YBCO sous-dopé. D'après [37].*

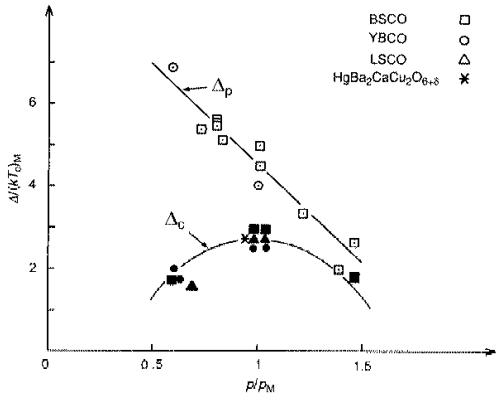


Figure 2.7 *Evolution de l'énergie de cohérence Δ_C et de l'énergie de liaison Δ_p en fonction du dopage. D'après [37].*

Considérons au contraire la situation suivante où la présence d'une interaction attractive conduit à l'appariement des électrons en-deça d'une température T_0 tandis que la condensation des paires dans un même état cohérent n'est réalisée qu'en dessous d'une température T_C inférieure à T_0 ($T_C < T_0$). Dans une telle situation, l'énergie de liaison des électrons en paires sera $E_{\text{liaison}} \sim k_B T_0$, tandis que l'énergie de cohérence caractérisant le couplage Josephson entre les paires sera donnée par $E_{\text{cohérence}} \sim k_B T_C$. Effectuer à la fois des mesures de spectroscopie tunnel et de spectroscopie d'Andreev permettrait alors de mettre en évidence cette dichotomie entre E_{liaison} et $E_{\text{cohérence}}$.

En 1999, Deutscher a effectué de telles mesures sur différents *cuprates* et pour différents dopages [36]. Dans le régime de sous-dopage de certains *cuprates*, il met ainsi en évidence une énergie de cohérence mesurée par spectroscopie d'Andreev inférieure à l'énergie de liaison mesurée par spectroscopie tunnel. Sur la figure 2.6, on a par exemple $E_{\text{liaison}} \approx 50\,meV$ et $E_{\text{cohérence}} \approx 15\,meV$. Par ailleurs, en effectuant une étude en fonction du dopage pour différents échantillons, il montre que l'énergie mesurée par la réflexion d'Andreev suit la

même évolution que la température critique tandis qu'au contraire le gap mesuré en régime tunnel augmente linéairement lorsque le dopage diminue et s'écarte ainsi progressivement de T_C (voir fig. 2.7).

Cette étude pionnière constitue la première mise en évidence expérimentale d'une distinction entre l'énergie de liaison et l'énergie de cohérence, soulignant ainsi une différence de comportement entre les *cuprates* (notamment en régime sous-dopé) et les supraconducteurs de type BCS. Plus important, cette étude permet d'insister sur le fait que la théorie BCS constitue un cas particulier pour lequel la formation et la condensation des paires sont deux phénomènes simultanés. Nous reviendrons sur ce point dans l'introduction du chapitre suivant (chapitre 3).

Depuis, de nombreux résultats obtenus sur d'autres matériaux supraconducteurs et avec diverses techniques expérimentales ont confirmé l'existence de deux échelles d'énergie différentes, sans préciser toutefois leur nature exacte (E_{liaison}, $E_{\text{cohérence}}$, ou autres...). Nous présentons sur la figure 2.8, une compilation de données recueillies par différents groupes sur des supraconducteurs à haute-température critique. Les données recueillies par des mesures de photo-émission, de spectroscopie tunnel, de spectroscopie Raman ou encore de chaleur spécifique semblent indiquer effectivement la présence de deux échelles d'énergies E_{SC} (en rouge) et E_{PG} (en bleu). On remarque, qu'aux faibles dopages, seule la variation de E_{SC} est corrélée avec celle de la température critique T_c. La nature exacte de ces deux échelles d'énergie reste toutefois inconnue.

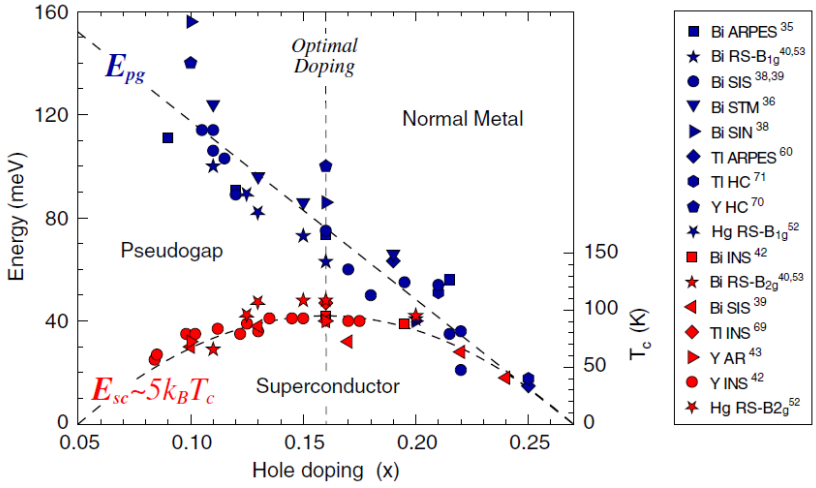


Figure 2.8 *Energie caractéristique de l'état supraconducteur mesurée par différentes techniques expérimentales en fonction du dopage. D'après [74].*

Nous retiendrons en conclusion que l'égalité entre l'énergie de liaison et l'énergie de cohérence pour les supraconducteurs de type BCS permet l'utilisation de nombreuses techniques expérimentales pour la détermination du paramètre d'ordre. Au contraire, dans des situations plus complexes, la comparaison des résultats obtenus avec différentes techniques et leur association éventuelle avec le paramètre d'ordre supraconducteur doivent être conduites avec beaucoup de vigilance.

Deuxième partie

Désordre, localisation et supraconductivité

Chapitre 3

La transition supraconducteur-isolant induite par le désordre

Sommaire

Phenomenology of the disorder-tuned superconductor-insulator transition **48**

3.1 L'appariement d'électrons et la supraconductivité **50**

3.2 La TSI : une transition de phase quantique **51**

3.2.1 Désordre uniforme et désordre granulaire 51

3.2.2 La TSI dans les systèmes *uniformes* 53

3.3 Interaction Coulombienne et supraconductivité **56**

3.3.1 Blocage de Coulomb *versus* supraconductivité 56

3.3.2 Suppression Coulombienne de l'appariement électronique 58

Phenomenology of the disorder-tuned superconductor-insulator transition

In this chapter, we review important concepts and experimental results reported in the context of the disorder-tuned superconductor-insulator transition (SIT). Theoretical description of the competition between superconductivity and Coulomb interaction is detailed.

In the BCS theory, superconductivity results from the binding of electrons into pairs that condense in a macroscopic quantum state. In conventionnal superconductors, these so called Cooper pairs have a spatial extension greatly higher than the average distance between them so that they form a collective quantum state. However, a different situation is possible in exotic superconductors where the formation of pairs may precede their condensation. The possible existence of electron pairs in a non superconducting phase is a central question of condensed matter physics.

The superconductor-insulator transition is a zero-temperature quantum phase transition. With an external parameter change, *e.g.* disorder, quantum fluctuations drive the system from a zero-resistivity ground state to an infinite resistivity ground state. However, suppression of superconductivity by disorder is not universal and different cases must be discerned.

Primarily, we have to distinguish granular and homogeneously disordered systems. The former are made of well-defined and isolated structural grains that could be individually superconducting. These system are thus mostly governed by the weak intergrain coupling and could be identified by precise experimental signatures (fig. 3.1). In homogeneously disordered systems, disorder takes place at an atomic scale and a uniform description of superconductivity is more adequate, though mesoscopic fluctuations of disorder can produce spatial inhomogeneities.

In these systems, the destruction of superconductivity can first lead to a metal which then undergoes a metal-insulator transition with a further increase in disorder (fig. 3.2). A second and more interesting case is the direct transition between superconducting and insulating phase without intermediate metallic phase (fig. 3.3). The intriguing example of TiN and InO_x is illustrated (fig. 3.4) : a single sample of these coumpounds can indeed show both an insulating trend and a superconducting transition. With such an interplay between antagonist electronic phases, these coumpounds are good candidates for the quest of non-superconducting electronic Cooper pairs.

Different theoretical models have been developped over the years to depict these experimental results. Here, we briefly present how the competition between superconductivity and Coulomb interaction is treated in two different approaches.

The first model describes the competition between charging energy E_c and Josephson coupling E_j in an array of individually superconducting grains. While Josephson coupling tends to establish a macroscopic quantum phase coherence in the system, charging energy conversely favors the localization of charges inside each grain. Accordingly, the whole systems undergoes a direct SIT tuned by the E_j/E_c ratio (fig. 3.5). This model is well adapted to describe artificial Josephson Junction arrays but is not relevant for disordered superconductors, especially those without structural grains.

The second approach describes the competition between the disorder-induced strengthening of Coulomb interactions and the attractive interaction responsible for superconductivity. The resulting renormalization of the coupling constant induces a continuous suppression of the critical temperature and the superconducting order parameter towards zero for a given critical disorder (fig. 3.6). This model is particularly relevant for low-dimensional systems. By taking into account mesoscopic fluctuations of disorder, it is also shown that, close to the critical disorder, an homogeneously disordered system can spontaneously develop superconducting spatial inhomogeneities, a phenomenon called disorder-induced granularity.

Introduction

De nombreux métaux deviennent supraconducteurs lorsqu'on abaisse suffisamment leur température et peuvent alors supporter un courant électrique sans dissipation. Anderson a montré en 1959 que cet état supraconducteur était robuste face au désordre et que la température critique n'était pas affectée par la présence d'impuretés en faible concentration dans le cristal [7]. Néanmoins, des variations importantes de la composition chimique, de la densité électronique ou de la dimensionnalité peuvent altérer voire détruire la supraconductivité. Dans la grande majorité des cas, cette destruction conduit au retour à un état métallique. Depuis les années 1980 cependant, plusieurs systèmes électroniques présentant une transition directe de l'état supraconducteur vers un état isolant ont été découverts. Une telle transition semble surprenante et des efforts à la fois théoriques et expérimentaux ont été fournis pour en comprendre la nature profonde. Ses travaux ont révélé de nombreuses propriétés exotiques de part et d'autre de la transition supraconducteur-isolant (TSI).

Nous détaillerons ainsi dans ce chapitre la phénoménologie générale de cette transition, ou plutôt les phénoménologies puisque de nettes différences vont apparaître. Enfin, nous présenterons les modèles théoriques traitant de la compétition entre l'interaction Coulombienne et la supraconductivité.

3.1 L'appariement d'électrons et la supraconductivité

Un état supraconducteur est caractérisé à très basse température par une résistance électrique exactement nulle qui résulte d'une cohérence de phase macroscopique entre les fonctions d'onde électronique. C'est l'existence d'une interaction attractive entre les porteurs de charges qui permet la formation de paires de Cooper et l'apparition de la supraconductivité.

D'après la théorie microscopique BCS de la supraconductivité, cet appariement des électrons est signalé à la transition supraconductrice par une modification du spectre électronique avec l'apparition d'un gap Δ de part et d'autre du niveau de Fermi. Cet état supraconducteur est alors caractérisé par un paramètre d'ordre complexe :

$$\psi = |\psi| e^{i\Theta(r)} \tag{3.1}$$

où l'existence d'un gradient de la phase du paramètre d'ordre $\theta(r)$ est reliée à la circulation d'un courant de particules supraconductrices ou *supercourant*.

Le concept de paire de Cooper n'est pas très intuitif puisqu'une paire est composée de deux électrons de moments et de spins opposés qui se déplacent dans des directions opposées à la vitesse v_F. De plus, dans un supraconducteur conventionnel, la taille d'une paire est donnée par $\xi \sim \hbar v_f/\Delta \sim 10^{-6}$ m alors que la distance moyenne entre paires peut-être évaluée par $d \sim (\nu_0 \Delta)^{-1/3} \sim 10^{-8}$ m où ν_0 est la densité d'états au niveau de Fermi. On remarque donc que $\xi \gg d$ c'est-à-dire que les paires ne sont pas dissociées mais plutôt enchevêtrées les unes aux autres. En fait, la totalité des paires de Cooper forment un état collectif à partir des électrons proches du niveau de Fermi.

Par ailleurs, il existe des matériaux (les cuprates par exemple) possédant une longueur de cohérence typique beaucoup plus faible, quelques dizaines d'Angströms tout au plus, qui peut devenir comparable à la distance typique entre paires. Ainsi, dans ces supraconducteurs

dits *exotiques*, l'inégalité $\xi \gg d$ peut être violée. Pour décrire cet état supraconducteur exotique, on peut utiliser le modèle de la Condensation de Bose-Einstein (CBE) d'un gaz de paires d'électrons de charge $2e$, considérées comme des bosons. La différence majeure entre ce modèle et la théorie BCS concerne la phase au-dessus de la température de transition.

Dans la théorie BCS, les paires de Cooper n'existent pas au-dessus de la température critique T_c si ce n'est sous forme de fluctuations supraconductrices [1]. Dans le modèle CBE, au contraire, des bosons de temps de vie infini existent de part et d'autre de la transition. Ces bosons sont corrélés dans la phase supraconductrice, et décorrélés dans l'état normal. L'idée que certains supraconducteurs à faible densité électronique présentent des paires bien définies même au delà de T_c, c'est-à-dire qu'ils puissent être plutôt décrits par un modèle CBE que par la théorie BCS, est apparue très tôt après la découverte de ces matériaux [41].

Les problèmes de la TSI et de la transition BCS-CBE ne sont pas déconnectés puisque, proche de la TSI, il est naturel d'attendre une faible densité d'états ν_0 et donc une augmentation de la distance typique entre paires d, si bien que la relation $\xi \gg d$ peut être également affaiblie voire même violée. Enfin, nous avons vu qu'il était envisageable d'avoir des paires de Cooper (au temps de vie fini ou pas) au-dessus de T_c dans une phase électronique qui n'est donc pas supraconductrice. *Une question centrale de la TSI concerne donc l'existence éventuelle de paires d'électrons du côté isolant de la TSI.*

3.2 La TSI : une transition de phase quantique

Dans leur état fondamental, à température nulle et sans interaction, les fonctions d'onde électronique proches du niveau de Fermi peuvent être soit localisées soit délocalisées et donnent lieu respectivement à un état isolant ou métallique. Pendant longtemps, la supraconductivité semblait réservée aux systèmes métalliques dont les fonctions d'onde sont délocalisées. Les travaux menés sur la TSI ont cependant montré qu'un état supraconducteur pouvait être construit directement à partir de fonctions d'onde localisées [89] laissant donc entrevoir la possibilité d'une transition de phase directe entre un état supraconducteur et un état isolant.

Cette transition de phase entre deux états fondamentaux a lieu à température nulle et résulte des fluctuations quantiques. On parlera alors de transition de phase quantique par opposition aux transitions de phase thermodynamiques qui sont elles gouvernées par les fluctuations thermiques. Cette transition est contrôlée par un paramètre extérieur p qui peut représenter la densité électronique, le désordre, ou la dimensionnalité (par exemple, l'épaisseur pour des films minces bi-dimensionnels) des échantillons. L'existence d'une TSI a été observée expérimentalement dans deux types de systèmes désordonnés qualifiés respectivement de *granulaire* ou *uniforme*. Après avoir distingué ces deux classes, nous examinerons plus en détail le cas de la TSI dans des systèmes uniformes.

3.2.1 Désordre uniforme et désordre granulaire

La transition métal-isolant a été étudiée depuis les années 1950 environ. Nous savons depuis qu'elle peut avoir deux causes distinctes. Elle peut résulter d'une augmentation du

1. Le terme *fluctuations supraconductrices* désigne ici des paires de Cooper au temps de vie fini.

désordre dans un système sans interaction qui conduit à la localisation des fonctions d'onde électronique : c'est la *transition d'Anderson* [5]. Elle peut également avoir lieu dans un système ne comportant aucun désordre (cristal parfait) mais dont la densité électronique au niveau de Fermi diminuerait progressivement conduisant à un état isolant par renforcement de l'interaction Coulombienne : c'est la *transition de Mott* [95].

Ces problèmes sont complexes et l'ajout de la supraconductivité conduit à une physique très riche. Examinons d'abord l'influence du désordre seul sur la supraconductivité. Un résultat important est dû à Anderson qui a montré en se basant sur la théorie BCS, qu'un désordre modéré[2] n'altérait pas l'état supraconducteur [7]. Autrement dit, les grandeurs thermodynamiques telles que la température critique ou le gap supraconducteur ne sont pas affectées par la nature diffusive du transport électronique. Ce résultat néglige l'interaction Coulombienne. En revanche, Finkel'Stein a montré que la compétition entre l'attraction responsable de la supraconductivité et l'interaction Coulombienne renforcée par le désordre pouvait mener à la destruction de l'état supraconducteur [50].

Plusieurs types de potentiel peuvent être utilisés pour décrire l'effet du désordre. Nous allons distinguer ici deux cas limites : le premier correspond à un désordre se produisant à l'échelle atomique, qui sera donc considéré comme *uniforme* vis-à-vis de l'état supraconducteur. Le second cas concerne un désordre dont l'échelle caractéristique est au contraire bien supérieure à la distance inter-atomique. On parlera dans ce cas là de systèmes *granulaires*, c'est-à-dire formés de grains supraconducteurs de taille caractéristique l séparés par une phase métallique ou isolante.

Il existe des critères théoriques et expérimentaux pour distinguer ces deux cas limites. Un critère théorique possible consiste en la possibilité même de l'existence d'un état supraconducteur dans un grain unique, isolé de son environnement. Pour que cela soit possible, il est nécessaire que l'écart moyen entre les niveaux d'énergie du grain soit inférieur à la valeur du gap supraconducteur Δ soit :

$$\delta = \frac{1}{\nu_0 l^3} < \Delta \tag{3.2}$$

où ν_0 représente la densité d'états au niveau de Fermi pour le matériau massif, et l^3 est le volume d'un grain[3]. Cette condition fixe la taille minimale d'un grain isolé pour que celui-ci puisse être supraconducteur. En deçà, les grains ne sont pas supraconducteurs de façon isolée, et le couplage entre différents grains devient essentiel pour déterminer les propriétés thermodynamiques du matériau dans son ensemble. Un point très important sur lequel nous reviendrons dans la section suivante est que l'absence d'état supraconducteur dans un grain dont la taille est inférieure à la taille critique définie par la condition 3.2 ne signifie pas que l'attraction de Cooper peut pour autant être négligée. Elle peut notamment conduire à un gap de parité dans la densité d'états à une particule (voir §4.3.3).

2. Sous réserve que la symétrie par renversement du temps ne soit pas brisée.
3. Cette inégalité résulte de l'application du théorème d'Anderson à un grain unique (voir §4.3.1).

Le critère expérimental permettant de distinguer les matériaux granulaires de ceux au désordre homogène est quant à lui présenté figure 3.1. Les films uniformes de Pb présentent une diminution progressive de la température critique lorsque le désordre augmente, il y a ainsi une corrélation entre T_c et la valeur de la résistance par carré [4] par exemple (fig.3.1a). Au contraire, la température critique des films granulaires supraconducteurs de Pb reste quasi-constante pour des films de résistivité très différente (fig.3.1b). Par ailleurs, l'examen de la fig.3.1b montre que les films isolants proches de la transition présentent une loi particulière à basse température où la conductance est activée thermiquement, c'est-à-dire que la résistance suit une loi *Arrhenius-inverse* telle que : $R \propto e^{T/T_0}$. Un tel comportement n'a jamais été observé dans des films au désordre homogène.

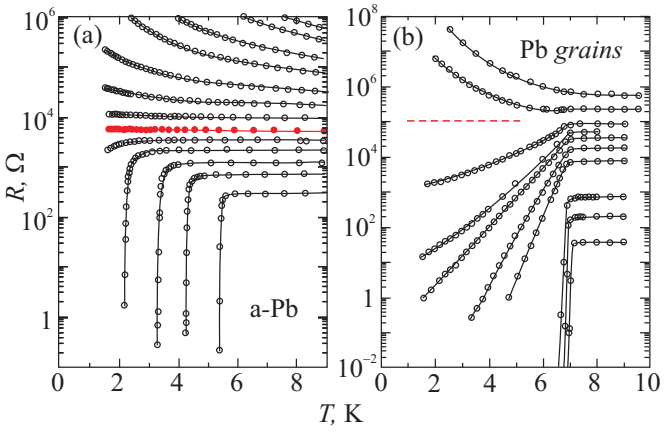


Figure 3.1 *(a) $R_\square(T)$ pour différents films amorphes de Pb sur substrat de Ge. D'après [55]. (b) Idem pour des films granulaires de Pb sur Ge. D'après [73].*

Nous avons mentionné deux grandes classes de désordre en mentionnant des critères expérimentaux et théoriques simples qui permettent de les distinguer. Nous allons voir que même en se concentrant uniquement sur les systèmes *uniformes*, plusieurs distinctions doivent être conservées.

3.2.2 La TSI dans les systèmes *uniformes*

La destruction de l'état supraconducteur dans un système *uniforme* suite à une augmentation du degré de désordre peut conduire à un état isolant soit directement, soit via un état métallique intermédiaire.

Examinons tout d'abord le cas où un changement du paramètre p détruit la supraconductivité pour donner lieu à un état métallique intermédiaire qui deviendra à son tour isolant lors d'une transition métal-isolant. Ce scénario se produit dans les films amorphes de Nb_xSi_{1-x} lorsque la concentration x de niobium est progressivement diminuée [23]. Pour une concentration $x \approx 18\,\%$, la température critique devient nulle et le système est métallique alors que la transition métal-isolant a lieu pour une concentration encore inférieure $x \approx 12\,\%$ (fig. 3.2). La distinction entre la phase métallique et la phase isolante est déterminée à partir de la conductivité extrapolée à température nulle. La TSI se produit donc ici sous forme de deux transitions successives qui ont lieu à des concentrations critiques différentes. La figure 3.2b permet d'identifier sans ambiguité les deux séparatatrices.

4. La résistance par carré est définie par $R_\square = \frac{\rho}{e}$ où ρ est la résistivité et e l'épaisseur du film considéré. Elle permet de caractériser le désordre dans des films minces en s'affranchissant des dimensions latérales.

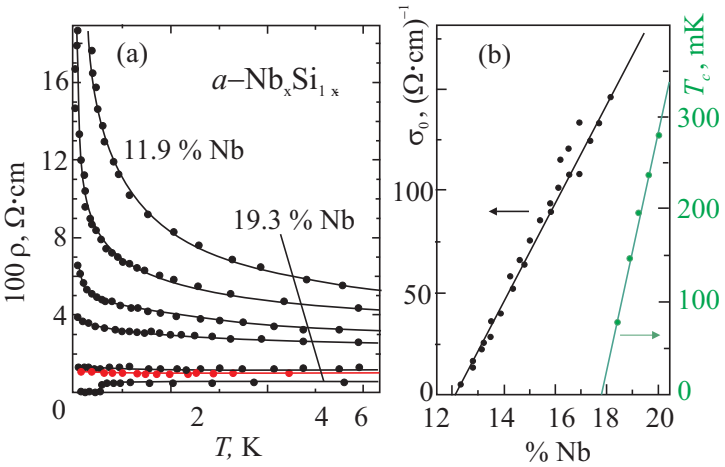


Figure 3.2 *(a) Résistivité $\rho(T)$ en fonction de T pour des films amorphes de Nb_xSi_{1-x} de différentes concentration x en Nb. (b) Température critique T_c et conductivité extrapolée σ_0 à $T = 0$ pour des films présentant différentes valeurs de x.*

Examinons maintenant le cas d'intérêt supérieur où la transition à température nulle entre l'état supraconducteur et l'état isolant se produit directement, sans état métallique intermédiaire. Nous allons voir que deux situations distinctes peuvent se produire.

Les courbes de résistivité présentées sur la figure 3.3 ont été obtenues pour des films de Bismuth amorphes d'épaisseur comprise entre 4.36 Angströms et 74.27 Angströms. En extrapolant la courbe de résistivité observée au-dessus de la température de transition jusqu'à $T = 0$ on remarque une dichotomie entre les échantillons supraconducteurs et isolants. Les échantillons supraconducteurs semblent avoir une résistivité qui reste finie lorsque elle est extrapolée jusqu'à $T = 0$, alors que les échantillons isolants on une résistivité qui diverge vers l'infini si l'on extrapole le comportement observé jusqu'aux plus basses températures.

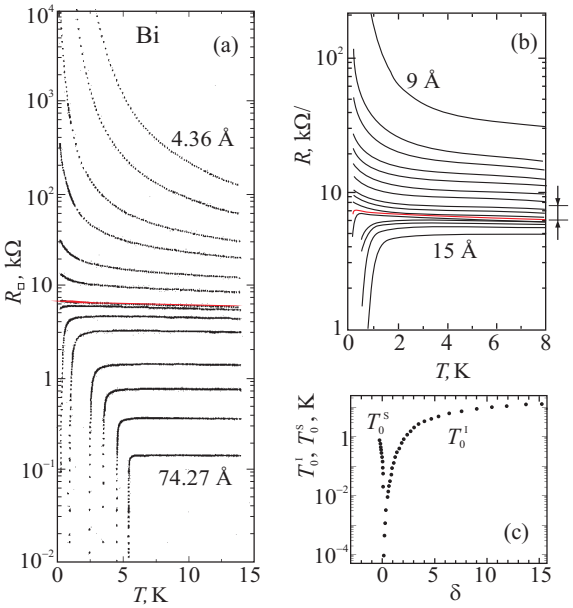


Figure 3.3 *(a) $R_\square(T)$ en fonction de T pour des films de Bi autour de la TSI. (b) Détails autour de la zone critique de la TSI induite par réduction de l'épaisseur. (c) Température de transition supraconductrice T_0^S et température T_0^I caractéristique du régime isolant en fonction de l'écart au point critique δ. D'après [67, 88].*

L'analyse détaillée de la conductance des films situés proche de la zone critique (voir flèches fig. 3.3b) révèle différents régimes isolants en fonction de l'écart au désordre critique défini par $\delta = (e - e_c)/e_c$ où e_c est l'épaisseur critique. Chacun de ces échantillons

isolants possède une température caractéristique T_0^I. La figure 3.3c montre de façon remarquable l'augmentation de la température critique T_0^S et de la température caractéristique T_0^I de part et d'autre du point critique. Dans une telle situation, on dira que la transition supraconducteur-isolant et la transition métal-isolant sont simultanées.

Une seconde situation est possible lorsque la transition supraconducteur-isolant masque la transition métal-isolant sous-jacente. Autrement dit, la supraconductivité survit du côté isolant de la transition métal-isolant. Nous entendons par là que l'échantillon aurait un comportement isolant sans l'interaction attractive responsable de la supraconductivité. Nous ne précisons pas toutefois l'effet physique qui conduit à cet isolant et qui peut-être le désordre, les interactions électroniques ou bien l'action conjuguée de ces deux phénomènes.

Une telle situation est présentée figure 3.4 pour des films minces de nitrure de titane (TiN). Premièrement, on ne remarque ici aucun état métallique intermédiaire et la transition supraconducteur-isolant est bien directe. De plus, en examinant l'insert, on remarque que l'échantillon supraconducteur S1 présente un comportement isolant au-delà de sa température de transition avec une divergence de la résistance lorsque la température est diminuée. Cette divergence est cependant court-circuitée aux plus basses températures par l'apparition d'une phase supraconductrice. Autrement dit, en l'absence de supraconductivité aux plus basses températures, l'échantillon S1 aurait vraisemblablement un comportement isolant.

Après avoir distingué dans un premier temps les deux grandes classes de système désordonné, respectivement *granulaire* ou *uniforme*, nous avons présenté ensuite plusieurs types de transition supraconducteur-isolant qui se distinguent notamment par leur position relative à la transition métal-isolant sous-jacente. Les paramètres de contrôle extérieur peuvent également différer : dimensionnalité pour les films minces de Bi et TiN ou concentration chimique de Nb pour Nb_xSi_{1-x}.

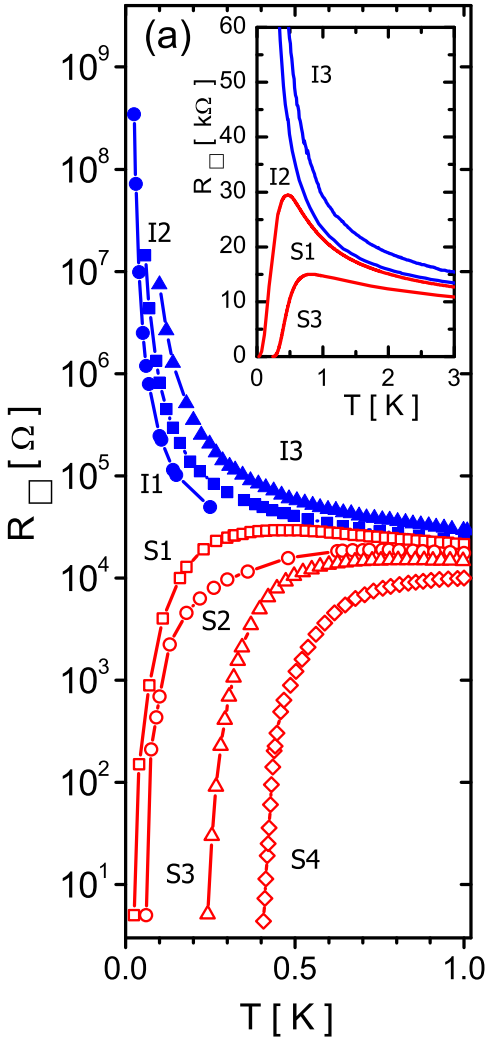


Figure 3.4 *(a) Résistance par carré $R_\square(T)$ en fonction de T pour différents films de TiN. (b) Détails autour de la zone critique de la TSI induite par réduction de l'épaisseur. D'après [14].*

Tous ces résultats expérimentaux ont été obtenus sur des systèmes appartenant à la même classe des *supraconducteurs fortement désordonnés* pour lesquels les mécanismes physiques conduisent à des effets impressionnants : les variations de résistance observées pour des échantillons proches de la TSI couvrent ainsi plusieurs décades. Cependant, les différents comportements observés suggèrent que plusieurs mécanismes physiques sont en jeu.

En particulier, les interactions de Coulomb, les fluctuations supraconductrices ou encore la localisation quantique par le désordre sont des ingrédients théoriques naturels pour la description de ces systèmes. Cependant, la prise en compte simultanée de tous ces phénomènes est hors de portée actuellement. De nombreux travaux théoriques ont ainsi été entrepris pour comprendre les mécanismes microscopiques de la TSI en insistant plus ou moins sur l'un ou l'autre de ces ingrédients. Nous résumons dans la section suivante les modèles traitant explicitement les effets de l'interaction Coulombienne. La compétition entre la localisation et la supraconductivité sera détaillée dans le chapitre suivant (chapitre 4).

3.3 Interaction Coulombienne et supraconductivité

Depuis les années 1980, plusieurs modèles théoriques ont tenté d'expliquer les transitions de phase quantique entre un état supraconducteur et un état isolant observées dans des supraconducteurs désordonnés. Aucun modèle aussi universel que la théorie BCS ne parvient à ce jour à décrire de façon cohérente les différentes TSI, ce qui démontre en retour que plusieurs mécanismes sont impliqués nécessitant donc des approches théoriques distinctes.

De façon grossière, l'effet du désordre est pris en compte soit parce qu'il conduit à un renforcement de l'interaction Coulombienne, soit parce qu'il induit une localisation quantique des fonctions d'ondes électroniques. La description de la compétition entre la supraconductivité et la localisation sera traitée séparément dans le chapitre suivant. Nous décrivons donc ici les modèles où l'interaction Coulombienne est explicitement prise en compte. Deux sous-catégories doivent être distinguées selon l'échelle spatiale mise en jeu.

A petite échelle, le renforcement de l'interaction Coulombienne peut surpasser l'attraction entre électrons individuels. Cela correspond à la destruction des paires de Cooper c'est-à-dire à la suppression de l'amplitude du paramètre d'ordre. A plus large échelle, des effets de blocage de Coulomb peuvent empêcher la mise en cohérence de phase de différents grains alors que ceux-ci demeurent individuellement supraconducteurs. Ce sont alors les fluctuations de la phase du paramètre d'ordre θ qui détruisent l'état supraconducteur.

3.3.1 Blocage de Coulomb *versus* supraconductivité

Nous décrivons ici très brièvement un modèle permettant d'observer une transition directe d'un état supraconducteur vers un état isolant. Nous ferons volontairement des approximations grossières afin de retenir l'essence de ce modèle. Celui-ci suppose l'existence de grains individuels formés d'un métal supraconducteur dont le gap et la température critique T_{c0} sont bien définis. Les grains adjacents sont couplés entre eux par des barrières tunnel caractérisées par leur conductance adimensionnée $G_{ij} = h/(2e)^2 R_{ij}$ [46]. Un tel système peut alors être décrit par le Hamiltonien effectif suivant :

$$H = E_C \sum_{ij} N_i N_j - E_J \sum_{ij} cos(\theta_i - \theta_j) \tag{3.3}$$

Explicitions les différents termes de cet Hamiltonien associé au *Modèle de Phase Quantique*.

- Le premier terme d'origine Coulombienne est l'énergie de charge $E_c = \frac{(2e)^2}{2C}$. C'est l'énergie nécessaire pour transférer une charge $2e$ sur un grain de capacité C. Par simplicité, nous avons considéré ici : $\forall\, i, j \quad C_{ij} = C$.

– Le second terme représente l'énergie de couplage Josephson entre des grains adjacents. Il représente le gain en énergie associé au transfert cohérent de paires de Cooper par effet tunnel entre deux grains adjacents. Par simplicité, nous avons également considéré : $\forall\, i, j \quad E_J^{ij} = E_J$.
– Les éléments N_i et θ_i correspondent respectivement au nombre de paires de Cooper et à la phase du paramètre d'ordre associés au grain i.

Les deux termes du Hamiltonien 3.3 favorisent chacun un état fondamental différent. L'énergie Josephson tend à établir une cohérence de phase macroscopique, jusqu'à atteindre un état supraconducteur. Au contraire, l'énergie de charge favorise la localisation des paires dans chacun des grains et tend à geler le système dans un état isolant. La compétition entre ces deux effets est directement liée au fait que le nombre de particules et la phase sont deux grandeurs conjuguées en mécanique quantique. Ainsi, un grain dont la charge reste constante dans le temps sera le siège de fortes fluctuations de phase. Réciproquement, la cohérence de phase ne peut être atteinte que pour de fortes fluctuations de la charge dans chacun des grains.

Nous considérons la gamme de température $T \ll T_{c0}$ où la suppression exponentielle de la densité d'états proche de E_F nous permet de négliger la présence de quasi-particules. En choisissant comme paramètre de contrôle $p = E_C/E_J$, Efetov a montré que l'état fondamental du Hamiltonien 3.3 était isolant pour $p \gg 1$ et supraconducteur pour $p \ll 1$ [42]. De façon qualitative, si l'énergie Josephson domine, l'énergie minimale du système sera réalisée pour un alignement des phases de chacun des grains i.e. un état supraconducteur. Si le terme Coulombien est dominant, l'état fondamental correspond à une charge nulle pour chacun des grains. L'ajout d'une charge supplémentaire doit surpasser le gap de Coulomb, de l'ordre de E_C. Le système complet est alors isolant, bien que chacun des grains individuels soit dans un état supraconducteur. La transition supraconducteur-isolant a lieu pour p de l'ordre de l'unité.

La figure 3.5b illustre bien ce comportement. Les trois échantillons possédant les plus petits rapports $p = E_C/E_J$ sont supraconducteurs avec une résistivité qui tend vers zéro à basse température selon $R \propto exp(-T_0/T)^{1/2}$. Les deux échantillons présentant les plus forts ratios p ont une résistance qui diverge continument, avec une suppression exponentielle de leur conductance lorsque T diminue. Ces échantillons tendent vers une phase isolante à température nulle alors même que chaque grain est supraconducteur avec un gap Δ bien défini. Enfin, la dépendance en température de la résistivité de l'échan-

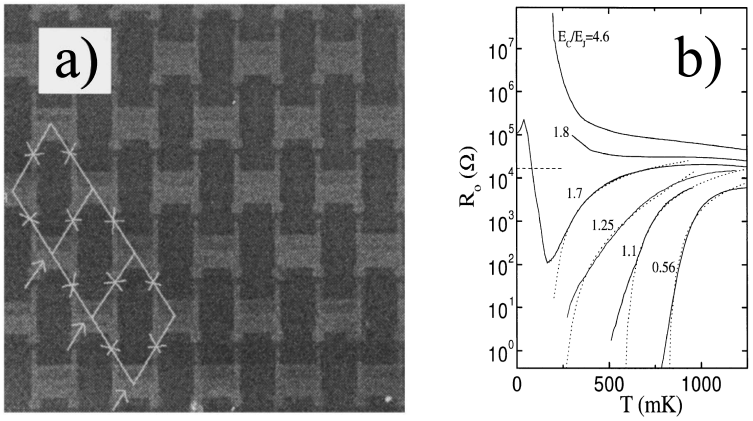


Figure 3.5 *(a) Image MEB de* $10 \times 10\,\mu\text{m}^2$ *d'un échantillon présentant un réseau artificiel de grains supraconducteurs couplés entre eux par des liens faibles. Les grains occupent les noeuds du réseau carré et les liens de couplage sont indiqués par des croix. (b)* $R_\square(T)$ *pour six réseaux carrés caractérisés par des rapports* E_C/E_J *différents. La TSI a lieu dans ce système pour* $p \approx 1.7$*. D'après [130].*

tillon intermédiaire pour lequel $p \approx 1.7$ présente un comportement remarquable : en partant des hautes températures, $R_\square$ diminue d'abord lorsque T diminue jusqu'à environ 150 mK où la tendance s'inverse, et $R_\square$ augmente de trois ordres de grandeur alors que la baisse de température continue. A très basse température, en de 40 mK, la diminution de $R_\square$ reprend. Ce comportement de double-réentrance indique la proximité directe de la transition supraconducteur-isolant.

La transition supraconducteur-isolant induite par le désordre dans des films supraconducteurs peut également conduire à un comportement de réentrance, mais n'a été observée à ce jour que dans certains matériaux de type *granulaires* (voir [20] par exemple). Il est possible de décrire de façon phénoménologique ce comportement en incluant les termes non-diagonaux C_{ij} dans le Hamiltonien 3.3. Ceux-ci correspondent à la création de deux charges e dans des grains adjacents et augmentent l'énergie de charge à température nulle. Avec l'augmentation de la température, la création de quasiparticules supplémentaires permet l'écrantage de l'interaction Coulombienne et abaisse le couplage Josephson critique nécessaire à l'établissement de la cohérence de phase. Simultanément, la hausse de la température entraîne aussi des fluctuations thermiques de la phase θ_i dans chacun des grains. La compétition entre ces deux effets peut expliquer un comportement non monotone de la résistivité à basse température, et était déjà proposée dans le modèle original d'Efetov [42].

Depuis, d'autres modèles ont suggéré que des effets physiques absents dans le Hamiltonien 3.3 tels que la présence aléatoire de charges d'environnement dans les grains, l'existence de sources de dissipation ou d'effets de parité pouvaient également entraîner l'existence d'un comportement réentrant proche de la transition supraconducteur-isolant.

En résumé, le modèle décrit par le Hamiltonien de *Modèle de Phase Quantique* permet d'introduire l'effet à large échelle de l'interaction Coulombienne sur la supraconductivité. La compétition entre le blocage de Coulomb et le couplage Josephson conduit clairement à une transition supraconducteur-isolant. Son application pour la description de réseaux de jonctions ou pour des films supraconducteurs granulaires nécessite toutefois la prise en compte de nombreux autres ingrédients physiques ce qui rend le traitement complexe.

3.3.2 Suppression Coulombienne de l'appariement électronique

Nous allons examiner maintenant comment le renforcement de l'interaction Coulombienne peut conduire à la destruction de l'état supraconducteur. Pour cela, il est nécessaire de dépasser le cadre du théorème d'Anderson en prenant en compte simultanément l'effet du désordre et de l'interaction Coulombienne entre électrons [7].

Une première idée a été proposée initialement pour expliquer des anomalies de densité d'états observées dans des films désordonnés [94]. Il s'agit de prendre en compte le fait que l'augmentation du désordre implique un renforcement des interactions électron-électron et conduit à une suppression de la densité d'états au niveau de Fermi, selon l'effet de Aronov-Altshuler [4]. Dans un système granulaire possédant un spectre d'énergies discret, cela va conduire à une augmentation de l'écart moyen entre niveau. Il est donc naturel qu'au delà d'un certain degré de désordre, la condition 3.2 ne soit plus vérifiée et que la supraconductivité soit détruite. Ce raisonnement s'applique également aux systèmes uniformes en remplaçant alors la taille du grain intervenant dans l'équation 3.2 par la longueur de localisation. Ce résultat sera justifié dans le chapitre suivant. La destruction de la supraconductivité pro-

vient donc ici de la suppression de la densité d'états suite au renforcement des interactions Coulombiennes.

Une approche différente décrit le fait que la répulsion Coulombienne est renforcée dans les matériaux désordonnés à cause du ralentissement de la diffusion des électrons [5] et entre nécessairement en compétition avec l'interaction attractive permettant la formation des paires de Cooper. Cela conduit à une renormalisation de l'amplitude effective de l'attraction de Cooper et se traduit par une réduction de la température critique T_c. A partir d'un certain degré de désordre, la supraconductivité doit nécessairement être détruite. Cet effet a d'abord été décrit pour des systèmes bi-dimensionnels par un calcul perturbatif montrant que T_c diminuait linéairement avec la résistance par carré $R_\square$ [90, 91]. Ce résultat est valable uniquement pour de faibles corrections $\delta T \ll T_{c0}$ où T_{c0} est la température critique non renormalisée. Il a été ensuite étendu par Finkel'Stein qui a calculé la suppression complète de la température critique T_c en fonction de l'augmentation de l'interaction Coulombienne due au désordre [50, 51] :

$$\frac{T_c}{T_{c0}} = e^{\gamma}\left(\frac{\gamma + s/4 - \sqrt{s/2}}{\gamma + s/4 + \sqrt{s/2}}\right)^{1/\sqrt{2s}} \tag{3.4}$$

avec $s = R_\square \frac{e^2}{2\pi^2\hbar} = \frac{1}{2\pi^2 g}$ et $\gamma = \frac{1}{ln(T_{c0}\tau/\hbar)}$. Cette expression est valable pour une série de films de structure cristalline similaire et qui ne diffèrent que par leur épaisseur [6]. Cette formule permet de décrire la diminution de T_c pour un ensemble de films dont la conductance diminue à cause du désordre, et ce uniquement à partir du produit $T_{c0}\tau$. La figure 3.6 illustre parfaitement ce résultat pour des films minces de $Mo_{79}Ge_{21}$ [64, 65]. On observe que la suppression progressive de la température critique par le désordre est décrite par le modèle de Finkel'Stein sur toute gamme de désordre. La suppression de la supraconductivité est obtenue pour une conductance critique $g_{cF} = ln^2(\hbar/T_{c0}\tau)/2\pi$ exprimée en quantum de conductance. Celle-ci doit être grande devant 1 pour que la théorie ci-dessus, développée uniquement au premier ordre en s, soit applicable. Les échantillons dont la conductance est telle que $1 < g < g_{cF}$ ne subissent alors aucune transition supraconductrice et se comportent comme un mauvais métal.

Il est important de souligner ici que la réduction de la température critique résulte de l'affaiblissement de l'interaction attractive effective suite au renforcement de l'interaction Coulombienne. Il ne s'agit donc pas ici, contrairement à la discussion précédente, d'un effet de densité d'états.

5. Cela résulte de l'augmentation de la probabilité de chocs inélastiques entre électrons.

6. Cela est essentiel pour distinguer cet effet d'autres effets *géométriques* tels que la percolation ou la granularité.

On peut mentionner ici un calcul correspondant de l'évolution de l'amplitude du paramètre d'ordre en fonction du désordre [121]. Ce calcul perturbatif tient compte des interactions électron-électron et des fluctuations de l'amplitude et de la phase du paramètre d'ordre. Il est valable à température nulle et donne une évolution du gap supraconducteur $\Delta(R_\square)$ quasi-identique à celle obtenue pour la température critique par Finkel'Stein.

Conjointement, ces résultats prédisent donc un rapport constant Δ/T_c en fonction du désordre.

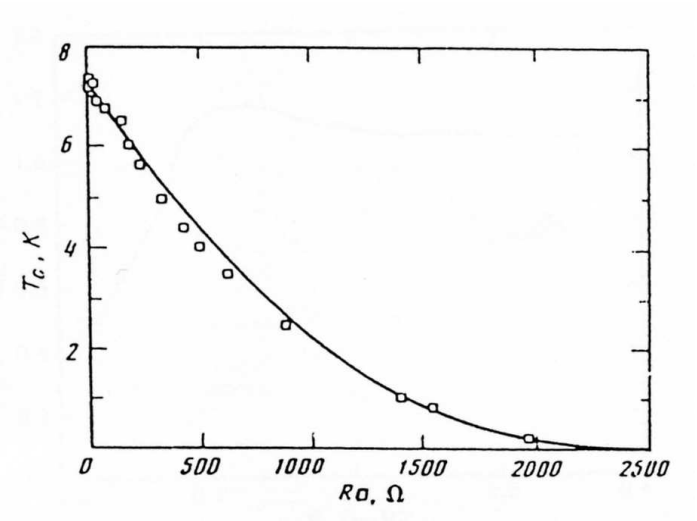


Figure 3.6 *Réduction de la température critique par le désordre dans des films amorphes de $Mo_{79}Ge_{21}$ [64, 65]. La ligne continue est obtenue à partir de l'équation 3.4. D'après [51].*

Ce modèle qui décrit la destruction des paires suite au renforcement de la répulsion Coulombienne par le désordre conduit à la présence d'électrons au désordre critique de la TSI et est par conséquent souvent qualifié de *fermionique*. Il est particulièrement pertinent pour les systèmes de basse dimensionnalité tels que les nanofils supraconducteurs ou les films ultra-minces.

Fluctuations mésoscopiques et supraconductivité

Le modèle *fermionique* de Finkel'Stein néglige les fluctuations mésoscopiques de la constante d'interaction $\lambda(r)$ responsable de l'appariement en paires de Cooper. Pourtant, proche de la conductance critique g_{cF}, lorsque λ est considérablement réduite, les fluctuations mésoscopiques de conductance dues au désordre entraînent de fortes fluctuations de λ.

Cet effet a été examiné pour la première fois par Ioffe et Larkin [78]. Dans un modèle phénoménologique, et pour un cas tri-dimensionnel, ils ont montré que les fluctuations de la constante de couplage produisaient d'abord une phase supraconductrice inhomogène puis détruisaient finalement l'état supraconducteur via une transition percolative.

Plus récemment, en se basant sur les travaux de Finkel'Stein, Skvortsov et Feigel'Man ont traité analytiquement l'effet des fluctuations mésoscopiques du désordre [120]. Ils ont montré que dans le régime où $g - g_{cF} \lesssim 1$, les fluctuations de λ se traduisent par des fluctuations locales de la température critique $\delta T_c/T_c = \delta\lambda/\lambda^2$ d'autant plus fortes que g s'approche de g_{cF}, c'est-à-dire lorsque λ est faible. Il y a alors formation d'îlots supraconducteurs dont la densité augmente au fur et à mesure que la température est abaissée. La percolation entre les différents îlots entraînera finalement une transition, élargie en température, vers un état macroscopique supraconducteur. Aux plus basses températures, l'état supraconducteur obtenu est quasi-uniforme avec de faibles variations spatiales de l'amplitude du paramètre d'ordre.

Par contre, pour des désordres tels que la conductance est quasi-critique, c'est-à-dire lorsque $g - g_{cF} \lesssim 1/g_{cF}$, les fluctuations locales de T_c deviennent prépondérantes et conduisent à de fortes inhomogénéités spatiales du paramètre d'ordre supraconducteur qui subsistent jusqu'aux plus basses températures, lorsque $T \ll T_c$.

Ces résultats permettent d'expliquer de façon non triviale l'apparition d'un état supraconducteur inhomogène proche de la conductance critique pour laquelle il est complètement détruit. En effet, même en partant d'une description homogène, avec l'absence de structures cristallines granulaires, la prise en compte des fluctuations mésoscopiques du désordre entraîne la formation spontanée d'îlots supraconducteurs. On parle alors de *granularité supraconductrice induite par le désordre*.

Il serait alors tentant de décrire la transition supraconducteur-isolant par le modèle effectif précédent impliquant des grains supraconducteurs couplés par des liens faibles. Cependant, l'absence de barrière bien définie entre les îlots et la phase métallique désordonnée dans laquelle ils baignent rend la description des effets de charge très délicate.

Nous avons présenté dans cette section les caractéristiques principales de deux modèles théoriques traitant explicitement les effets de l'interaction Coulombienne en compétition avec la supraconductivité. Une troisième alternative consiste à prendre en compte uniquement les effets de la localisation quantique des fonctions d'onde électronique par le désordre, sans inclure les effets de l'interaction Coulombienne. Le prochain chapitre est entièrement consacré à sa description.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tenté de brosser un portrait général, nécessairement approximatif, de la transition supraconducteur-isolant induite par le désordre. Nous avons notamment vu que la prise en compte de l'échelle spatiale du désordre permettait de faire une distinction importante entre les systèmes *uniformes* et les systèmes *granulaires*. Les premiers correspondent à un désordre à très petite échelle, de l'ordre de la distance interatomique, et peuvent être considérés comme homogène du point de vue de la supraconductivité. Les seconds possèdent au contraire des structures cristallines bien définies à plus grande échelle ; nous avons parlé d'îlots ou de grains dans lesquels la supraconductivité peut exister de façon indépendante.

Concernant la TSI dans des systèmes *uniformes*, nous avons rencontré plusieurs systèmes électroniques quasi-identiques à température ambiante mais qui évoluent vers des phases antagonistes à basse température. Nous avons vu que différents types de TSI pouvaient être alors distingués, notamment en fonction de la transition métal-isolant sous-jacente du système à une particule. Le cas intriguant de la transition directe, à température nulle, entre un état supraconducteur et un état isolant est particulièrement intéressant.

Enfin, nous avons présenté deux modèles décrivant la compétition entre l'interaction Coulombienne et la supraconductivité à différentes échelles. Aux grandes échelles, la compétition entre l'énergie de charge et le couplage Josephson peut détruire la supraconductivité via les fluctuations de la phase du paramètre d'ordre. Aux petites échelles, le renforcement de l'interaction Coulombienne conduit quant à lui à une suppression de l'amplitude du paramètre d'ordre. Enfin, la prise en compte des fluctuations mésoscopiques du désordre dans un système initialement *uniforme* peut entraîner la formation d'une phase inhomogène composée d'îlots supraconducteurs.

Chapitre 4

Localisation et supraconductivité

Sommaire

Localization and superconductivity **64**
4.1 Localisation faible **67**
4.2 Localisation forte **68**
4.2.1 Transition d'Anderson 68
4.2.2 Bord de mobilité 68
4.2.3 Critère de Ioffe-Regel 69
4.2.4 Critère de Thouless 69
4.2.5 Théorie d'échelle 70
4.2.6 Régimes de conduction 71
4.3 Localisation et supraconductivité **72**
4.3.1 Extension du théorème d'Anderson 72
4.3.2 Simulations numériques : modèle de Hubbard attractif 75
4.3.3 Supraconductivité fractale 78

Localization and superconductivity

After an introduction to weak- and strong-localization, theoretical models describing its competition with superconductivity are depicted here.

In disordered systems, the wave-like nature of electrons manifests itself at sufficiently low temperatures by an increase of resistivity that violates the Drude semi-classical picture (fig. 4.1). It results from interference effects between electronic waves scattered by impurities (eq. 4.4). This so-called weak-localization correction is more important for lower dimension electronic systems.

For sufficiently strong disorder, interference effects can produce a more dramatic effect : the localization of electronic wave functions. Indeed, because of impurity potentiel, on-site energies are randomly distributed and spatial overlap between neighbouring wave functions does not lead anymore to the formation of conduction band. The result is an Anderson insulator made of electronic waves exponentially localized over the characteristic length ξ_{loc}. For infinite three-dimensionnal systems, this Anderson metal-insulator transition occurs when the disorder is such that the elastic mean free path (l_e) becomes comparable to the Fermi wave-length ($\lambda_F = 2\pi/k_F$) *i.e.* $k_f l_e \lesssim 1$. Scaling theory demonstrates that lower dimension systems are always localized at zero temperature (fig. 4.6). All these results only concern non-interacting electronic systems.

Localization and superconductivity are two antinomic phenomena since the former leads to spatially localized electronic wave functions whereas the latter tends to establish macroscopic quantum phase coherence. The Anderson theorem which predicted that moderate disorder does not affect thermodynamic superconductivity is only valid in the extended regime, when $k_f l_e \gg 1$. It has been extended in the localized regime by Ma & Lee who showed that an uniform superconducting state remains possible as long as $\Delta > \delta_L$, where Δ is the superconducting order parameter and $\delta_L = (\nu \xi_{loc}^d)^{-1}$ is the typical mean level spacing in the localization volume ξ_{loc}^d [1]. For even stronger disorder, superconductivity becomes non uniform and eventually vanishes.

Numerical calculations of superconductivity in presence of disorder have been done by Ghosal, Randeria and Trivedi who considered an attractive, two-dimensionnal Hubbard model. Their results capture the essential effects of disorder on superconductivity.

They show that on-site disorder induces spatial fluctuations of the pairing amplitude at a larger scale which spontaneously produce a segregation between superconducting and insulating phase (fig. 4.9). They thus confirm the concept of disorder-induced granularity.

They also show that with increasing disorder, the spectral gap E_{gap} in the Density Of States (DOS) could no longer be associated with the superconducting order parameter : first, E_{gap} remains non-zero and eventually increases with disorder whereas the order parameter continuously drops towards zero. Second, a spectral gap is also observed in insulating regions but differs from the one observed in superconducting regions by the absence of coherence peaks at the gap edges (fig. 4.10). This insulating gap without peaks is however related with superconductivity since it results from the local pairing of electrons.

1. ν is the density of states at the Fermi level and d is the dimensionnality.

We conclude this chapter with a presentation of a recent theory developed by Feigel'Man *et al.* which takes into account the fractal nature of electronic wave functions in the critical region of the Anderson transition (fig. 4.13). While strong localization enhances the effective attraction between electrons, it is usually associated with an exponentially small orbital overlap of wave functions that prevents the apparition of superconductivity. However, in the critical region, fractality of wave functions allows to preserve a consequent orbital overlap and gives rise to superconductivity (fig. 4.14). This superconducting state is highly inhomogeneous in real space and characterized by an anomalously large spectral gap E_{gap}. This one is partially related to the long-range superconducting state but also to a parity gap resulting from the local pairing of localized electrons (fig. 4.11). Accordingly, the local DOS is predicted to exhibit a pseudogap regime for $T \geq T_c$, while the appearance of superconductivity should be signaled only for $T \leq T_c$ by the growth of coherence peaks at the gap edges.

Introduction

Dans la théorie semi-classique du transport électronique dans les métaux développée par Drude, Bloch et Boltzmann, les électrons sont décrits par des ondes de Bloch qui peuvent se propager librement dans un cristal parfaitement ordonné. La conduction électronique est alors limitée par la diffusion des électrons sur les impuretés, les dislocations et les phonons (vibrations thermiques du réseau cristallin) présents dans le cristal. La conductivité de Drude s'écrit [9] :

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \tag{4.1}$$

où m est la masse (effective) des électrons, n est la densité d'électrons participant au transport (*i.e.* qui appartiennent à la bande dans laquelle se trouve le niveau de Fermi E_F) et τ est le temps moyen entre collisions. Les différents types de collisions sont tous traités de la même façon : chaque collision conduit ainsi à une redistribution aléatoire du quasi-moment de l'onde de Bloch et entraîne la perte de la cohérence de phase. Cela conduit à un régime où des ondes complètement délocalisées se propagent de façon diffusive [87]. Selon la règle de Matthiessen, les taux de collisions correspondant à des sources de diffusion indépendantes (impuretés, phonons...) s'ajoutent et conduisent à $1/\tau = \sum_i 1/\tau_i$ [9]. Ainsi, lorsque la température est abaissée, la diffusion par les phonons diminue progressivement jusqu'à ce que les processus de diffusion par les impuretés statiques deviennent dominants. La baisse de la température doit donc conduire à une diminution progressive de la résistivité jusqu'à atteindre une valeur de saturation.

Cependant, dans plusieurs expériences menées sur des échantillons désordonnés et/ou de faible dimensionnalité, la résistance augmente de nouveau à très basse température. Nous présentons figure 4.1, l'évolution de la résistance en fonction de la température pour un film mince de cuivre. Celle-ci diminue d'abord, atteint un minimum, puis augmente de nouveau aux plus basses températures [129].

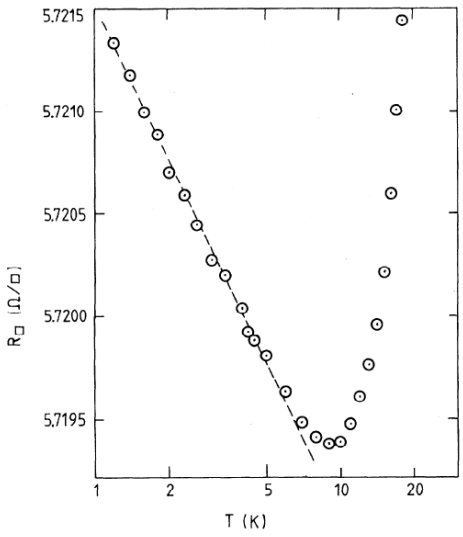


Figure 4.1 *Résistance en fonction de la température pour un film de Cu de 119 Å d'épaisseur. D'après [129].*

La théorie semi-classique ne parvient pas à décrire cette augmentation de la résistivité à basse température car en réalité, si la diffusion des ondes de Bloch par les phonons détruit effectivement la cohérence de phase électronique, ce n'est en général pas le cas de la diffusion élastique sur les impuretés statiques. La prise en compte de la cohérence de phase et des effets d'interférences électroniques devient nécessaire. Ainsi, on définit une longueur caractérisant la cohérence de phase L_ϕ (déterminée par les phonons et les autres sources de décohérence) que l'on peut comparer au libre parcours moyen élastique l_e correspondant à la distance moyenne entre deux collisions élastiques sur des impuretés. Si L_ϕ est inférieure à l_e, alors la phase accumulée entre deux collisions élastiques sur des impuretés est aléatoire et la théorie semi-classique est applicable pour décrire le transport électronique. A basse température, la longueur de cohérence de phase L_ϕ peut cependant

devenir supérieure à l_e et il est alors nécessaire de décrire la diffusion cohérente des ondes de Bloch sur les impuretés. Deux nouveaux régimes apparaissent alors, dits de *localisation faible* et de *localisation forte*.

4.1 Localisation faible

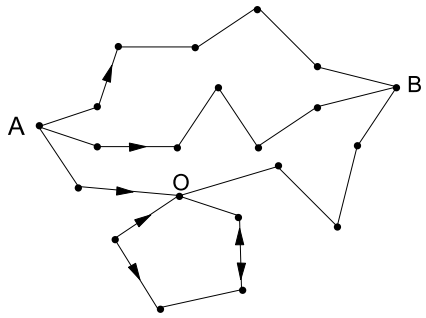


Figure 4.2 *Représentation de la diffusion d'un électron par les impuretés d'un point A à un point B suivant différents chemins. Le point O est un point d'auto-intersection d'une trajectoire.*

Considérons le trajet d'un électron d'un point A à un point B situés dans un milieu désordonné représenté par une assemblée d'impuretés ponctuelles et statiques (cf. fig. 4.2). La probabilité totale de diffusion du point A au point B s'obtient en sommant les amplitudes de probabilité A_i (complexes) associées aux différents chemins possibles :

$$P_{AB} = \Big|\sum_i A_i\Big|^2 = \sum_i |A_i|^2 + \sum_{i\neq j} A_i A_j^* \qquad (4.2)$$

Le premier terme de l'équation (4.2) représente la somme des probabilités de chaque chemin et correspond au transport diffusif semi-classique décrit par la théorie de Drude. Le second terme résulte de l'interférence entre les amplitudes associées aux différentes trajectoires. Le déphasage acquis entre A et B par un électron d'impulsion $\mathbf{p}$ est :

$$\Delta\varphi = \frac{1}{\hbar}\int_A^B \mathbf{p}\, d\mathbf{l}, \qquad (4.3)$$

Il varie fortement entre toutes ces trajectoires et tend donc vers zéro lorsque l'on somme sur tous les chemins.

Il y a cependant des trajectoires particulières pour lesquelles les interférences ne peuvent être négligées. Il s'agit des trajectoires qui s'auto-intersectent comme celle représentée figure 4.2. La boucle ainsi formée pouvant être parcourue dans les deux sens, deux amplitudes A_1 et A_2 sont nécessaires pour décrire chaque sens de parcours. Ces deux amplitudes restent cohérentes puisque remplacer $\mathbf{p}$ par $-\mathbf{p}$ et $d\mathbf{l}$ par $-d\mathbf{l}$ dans la formule (4.3) ne change pas le déphasage. Le terme d'interférence double alors la probabilité de présence au point O :

$$|A_1 + A_2|^2 = |A_1|^2 + |A_2|^2 + 2ReA_1A_2^* = 4|A_1|^2 \qquad (4.4)$$

et par conséquent diminue la probabilité de trouver l'électron au point B, ce qui se traduit par une *réduction de la conductivité*. Les corrections quantiques de la conductivité dues aux effets d'interférences sont donc liées à la probabilité de retour à l'origine du système diffusif et dépendent ainsi de la dimensionnalité de l'échantillon : $\delta\sigma_d = \sigma_0 - \sigma$. Elles sont d'autant plus fortes que la dimensionnalité est réduite.

Dans le régime de localisation faible, le transport électronique est entravé par les effets d'interférences entre ondes électroniques mais celles-ci demeurent délocalisées sur tout le système et leur diffusion au sein du milieu désordonné demeure possible. Cependant, les effets d'interférences peuvent devenir si importants qu'ils induisent un régime où les ondes sont localisées et où tout processus de diffusion devient interdit. C'est le régime de *localisation forte*, ou *localisation d'Anderson*.

4.2 Localisation forte

4.2.1 Transition d'Anderson

L'idée que la présence de désordre puisse interdire tout phénomène de transport dans un système quantique sans interaction a été formulée par Anderson en 1958 [5]. Dans ce travail devenu célèbre, Anderson considère un système de particules indépendantes (les « spins ») situées sur un réseau. Il considère les possibilités de sauts de particules entre sites voisins dont les énergies sont distribuées aléatoirement. Il analyse alors l'évolution en fonction du temps de l'amplitude de probabilité pour qu'une particule située initialement à un site donné occupe de nouveau ce site aux instants suivants. Il montre que pour un désordre suffisamment fort, une particule reste localisée autour de son site d'origine avec une probabilité de présence diminuant exponentiellement avec la distance :

$$|\psi^2(\mathbf{r})| \sim exp(-\frac{|\mathbf{r}-\mathbf{r_0}|}{\xi_{loc}}) \tag{4.5}$$

où $\mathbf{r_0}$ représente les coordonnées du centre de localisation, et ξ_{loc} est la longueur de localisation.

Cet effet résulte de la dispersion en énergie des sites voisins. Dans le modèle d'Anderson, et pour un fort désordre, les sites proches spatialement ont statistiquement des énergies très différentes. Réciproquement, les sites ayant des énergies similaires sont très éloignés spatialement et n'ont qu'un très faible recouvrement orbital. La délocalisation électronique qui requiert un recouvrement spatial entre orbitales électroniques quasi-dégénérées en énergie est donc rendue impossible et les ondes électroniques restent localisées sur une distance typique ξ_{loc}.

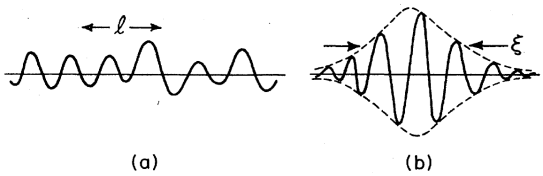


Figure 4.3 *Illustrations d'une fonction d'onde étendue avec un libre parcours moyen élastique l (a) et d'une fonction d'onde localisée sur une longueur de localisation ξ_{loc} (b) [87].*

4.2.2 Bord de mobilité

Dans le modèle d'Anderson, les états à une particule ayant une énergie donnée sont localisés si le désordre est suffisamment fort. Réciproquement, pour une intensité de désordre fixée, certains états électroniques sont localisés et d'autres sont délocalisés. Selon un argument dû à Mott, aucun état localisé ne peut exister dans une région (en énergie) contenant des états délocalisés puisqu'alors, un infime changement du potentiel aléatoire hybriderait ces états et formerait de nouveaux états étendus [83].

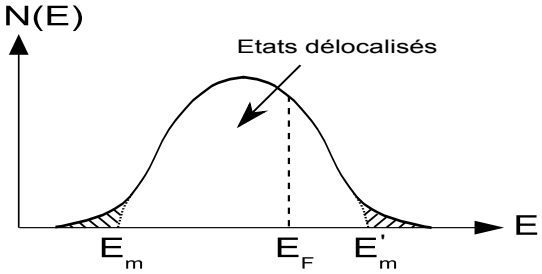


Figure 4.4 *Densité d'états dans un système désordonné. Les énergies E_m et E'_m sont les bords de mobilité qui séparent les états localisés (zones hachurées) des états étendus.*

Ainsi, les états localisés et délocalisés sont séparés par une énergie E_m que l'on appelle le *bord de mobilité* (voir fig.4.4) et dont la position est fixée par l'intensité du potentiel de désordre. Les états situés en bord de bande ont une énergie cinétique plus faible et sont localisés, tandis que les états en milieu de bande restent délocalisés. Pour un désordre donné, le système sera conducteur si les états électroniques proches de E_F sont dans la zone délocalisée. Dans le cas contraire, le système sera isolant.

Ainsi, lorsque le niveau de Fermi croise le bord de mobilité suite à un changement, soit de l'intensité du désordre, soit de la densité électronique, le système connait une transition de phase entre un état métallique et un état isolant.

4.2.3 Critère de Ioffe-Regel

Dans les systèmes sans interaction, la transition métal-isolant se produit pour une intensité de désordre telle que le libre parcours moyen élastique l_e devient du même ordre de grandeur que la longueur de Fermi $\lambda_F = 2\pi/k_f$ c'est-à-dire lorsque les effets d'interférences peuvent se manifester *pendant* les processus de diffusion et non simplement *entre* les processus de diffusion. Ainsi, la transition depuis un régime diffusif vers un régime fortement localisé se produit lorsque le produit $k_F l_e$ est de l'ordre de l'unité. Ce critère a été établi par Ioffe et Regel pour des systèmes infinis et tri-dimensionnels [77]. A première vue, ce critère pourrait sembler valide pour les systèmes de dimension $d < 3$, mais ce n'est pas le cas. Pour de tels systèmes, les états électroniques sont toujours localisés à température nulle, quelle que soit la valeur de $k_f l_e$. Nous présentons dans la section suivante la théorie d'échelle permettant d'expliquer ce résultat.

4.2.4 Critère de Thouless

Le critère de Ioffe-Regel n'est rigoureusement valide que pour des systèmes infinis. En pratique les systèmes physiques sont de taille finie et nécessitent d'être *ouverts* pour effectuer des mesures de transport. Le traitement de la localisation dans des systèmes de taille finie ouverts à été proposée par Thouless [126].

L'idée est que les états électroniques d'un système de taille finie L passent un temps fini $\tau = \hbar/E_{Th}$ à explorer le système avant de s'échapper au niveaux des frontières (contacts par exemple). Dans le régime d'ondes délocalisées, E_{Th} est l'énergie de Thouless du système donnée par $\hbar D/L^2$ où D est le coefficient de diffusion du système [2].

D'après Thouless, les propriétés du système sont gouvernées par le rapport entre cette énergie et l'écart moyen entre niveaux donné par $\delta = 1/(\nu L^d)$ où ν est la densité d'états par

2. On définit ici le coefficient de diffusion en dimension d par $D = v_F l_e/d$. On néglige par ailleurs la dépendance éventuelle de D en fonction de l'énergie.

unité de volume. On définit alors naturellement le rapport :

$$g = \frac{E_{Th}}{\delta} = \hbar \nu D L^{d-2} \tag{4.6}$$

Ainsi, lorsque $g > 1$, la largeur E_{Th} des niveaux excède l'écart moyen entre niveaux, et les états électroniques se recouvrent en énergie. Ils peuvent former des bandes, c'est le régime délocalisé. Au contraire, lorsque $g < 1$, les états restent indépendants et ne se recouvrent pas, c'est le régime localisé ne supportant pas de transport. Ces deux situations sont schématisées sur la figure 4.5. Ainsi, un nouveau critère pour la localisation d'Anderson est défini ici par :

$$g < g_c \approx 1. \tag{4.7}$$

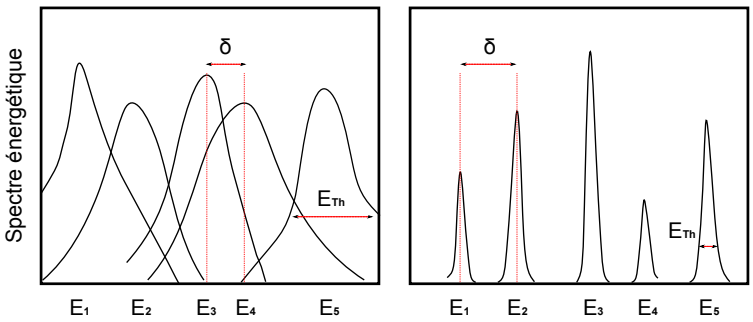


Figure 4.5 *Spectre énergétique typique d'un système désordonné. Dans le régime délocalisé (à gauche), la largeur E_{Th} d'un niveau est supérieure à l'écart moyen entre niveaux δ. A droite, dans le régime localisé, la situation est inversée.*

On remarque que l'équation 4.6 coïncide avec l'équation de la conductivité de Drude (voir eq. 4.1) à un facteur e^2/h près, représentant le quantum de conductance. Le paramètre g introduit par Thouless est ainsi appelé *conductance adimensionnée*. Rappelons cependant que la seconde égalité de l'équation 4.6 n'est valide que dans le régime délocalisé, puisque dans le cas localisé on s'attend à une décroissance exponentielle de la conductance avec la taille L du système.

4.2.5 Théorie d'échelle

A partir du résultat de Thouless, une théorie d'échelle est proposée en 1979 par Abrahams *et al.* afin de déterminer la nature métallique ou isolante d'un système désordonné de dimensionnalité d lorsque sa taille L tend vers l'infini [1, 87]. Ils introduisent pour cela la fonction d'échelle suivante :

$$\beta(g) = \frac{d \ln g}{d \ln L} \tag{4.8}$$

Ni les détails microscopiques de l'échantillon (nature exacte du désordre), ni la taille L du système n'influent sur la fonction β qui ne dépend que du paramètre de conductance adimensionnée $g(L)$. Cette fonction d'échelle réalise une interpolation entre les deux régimes asymptotiques suivants :

- $g \gg 1$: le désordre est faible et le système est métallique. Sa conductance obéit à la loi d'Ohm *i.e.* $G = \sigma L^{d-2}$ où σ est la conductivité de Drude. Dans ce régime, on a $\beta \approx d - 2$.

- $g \ll 1$: le désordre est fort et entrave la délocalisation des états électroniques. Pour $L > \xi_{loc}$, la conductivité décroit exponentiellement avec L soit $g \propto e^{-L/\xi_{loc}}$ d'où $\beta \approx \ln g + cste$.

Il est alors possible de tracer l'évolution complète de la fonction $\beta(g)$ en supposant qu'elle évolue continûment entre les deux régimes limites précédents. Cette évolution est représentée sur la figure 4.6. La zone $\beta > 0$ (resp. $\beta < 0$) correspond à des systèmes dont la conductance augmente (resp. diminue) lorsque la taille L du système augmente.

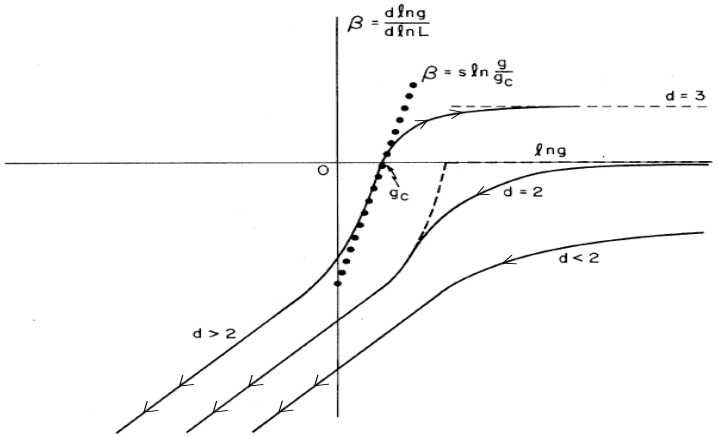


Figure 4.6 *Fonction d'échelle* $\beta(g) = \frac{d\ln g}{d\ln L}$. *Le signe de* $\beta(g)$ *donne le sens de l'évolution (flèches) de la conductance adimensionnée lorsque la taille du système* L *augmente [1].*

Ainsi, seuls les systèmes macroscopiques tri-dimensionnels peuvent être conducteur ou isolant en fonction de l'intensité du désordre. C'est la transition métal-isolant d'Anderson. En revanche, pour les systèmes de dimension $d < 3$, la fonction β reste négative c'est-à-dire qu'il n'existe jamais d'états véritablement délocalisés. Ainsi, dans les systèmes électroniques sans interaction de dimension $d = 1, 2$, l'état fondamental à température nulle est isolant quelque soit l'intensité du désordre.

4.2.6 Régimes de conduction

Dans le régime localisé, aucun mécanisme de transport n'est possible à température nulle, le système est dans un état isolant. Toutefois, différents régimes de conduction activée peuvent exister à température finie [75].

A température nulle, le régime de localisation forte résulte des interférences quantiques des ondes électroniques dans un sytème désordonné. Elle restera efficiente à température finie tant que la cohérence de phase est préservée, plus précisément tant que la longueur de cohérence de phase excède la longueur de localisation soit $L_\phi > \xi_{loc}$. Dans ce régime localisé, le transport électronique s'effectue par sauts thermiquement activés entre volumes de localisation voisins. La conductivité suit alors une loi :

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{T_0}{T}\right) \tag{4.9}$$

où T_0 est la température d'activation, et est de l'ordre de l'écart moyen entre niveaux dans un volume localisé δ.

Par ailleurs, le transfert d'électrons à des distances $L \gg \xi_{loc}$ peut se révéler plus favorable malgré le recouvrement exponentiellement plus faible des fonctions d'onde. En effet, dans un système fortement désordonné, les états voisins spatialement possèdent des énergies statistiquement très différentes et réciproquement. La probabilité de trouver un état proche en énergie augmente par conséquent avec la portée du saut, permettant de réduire le transfert d'énergie inélastique nécessaire (fourni via les phonons principalement). Mott a

ainsi prédit un régime de *sauts à portées variables* caractérisé par un régime partiellement activé tel que (en dimension d) :

$$\sigma \propto \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}\right] \tag{4.10}$$

Enfin, la prise en compte de l'interaction Coulombienne conduit à une loi dite d'Efros-Shklovskii, où l'exposant $1/(d+1)$ est remplacé par $1/2$ quelque soit la dimension :

$$\sigma \sim \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}}\right] \tag{4.11}$$

Expérimentalement, le régime d'activation est observé à plus haute température, et laisse place à très basse température à un régime partiellement activé ou d'Efros-Shklovskii selon le type de matériau.

Nous avons examiné jusque là comment le désordre pouvait modifier de façon drastique les propriétés d'un système électronique désordonné sans interaction, notamment à basse température lorsque les effets d'interférences quantiques sont importants. Nous allons maintenant ajouter une interaction attractive entre électrons de façon à obtenir un état fondamental supraconducteur. Nous mentionnerons alors les travaux décrivant la compétition entre la localisation quantique et la supraconductivité.

4.3 Localisation et supraconductivité

La localisation et la supraconductivité sont deux phénomènes physiques antinomiques puisque l'un conduit à une localisation spatiale des fonctions d'onde tandis que l'autre établit une cohérence de phase macroscopique du système à N électrons. Nous expliquons ici comment la supraconductivité peut survivre dans un régime où les fonctions d'onde à une particule sont faiblement localisées. Nous concluons par une présentation d'une récente théorie développée par Feigel'Man *et al.* traitant la construction d'un état supraconducteur à partir de fonctions d'onde fractales.

4.3.1 Extension du théorème d'Anderson

Dans la théorie BCS, la formation des paires de Cooper est réalisée à partir des ondes de Bloch délocalisées d'un cristal parfait. Anderson a montré alors que la prise en compte d'un désordre conservant la symétrie par renversement du temps[3] n'altérait pas les propriétés thermodynamiques de l'état supraconducteur (T_c, Δ...) [7]. En d'autres termes, un état supraconducteur peut-être construit dans le régime diffusif.

Ce résultat, dit *théorème d'Anderson* est initialement obtenu pour un régime de faible désordre ($k_F l_e > 1$), où les fonctions d'onde restent délocalisées. En 1985, Ma & Lee montre que le théorème d'Anderson peut être étendu à des plus forts désordres, et reste valide dans une région finie du régime de localisation forte [89].

3. Ceci exclut les impuretés magnétiques par exemple.

Ils considèrent un système désordonné de taille ξ_{loc}^d dont les fonctions propres sont données par $\phi_n(\mathbf{r})$ et utilisent la théorie de champ moyen BCS. Ils obtiennent l'équation du gap suivante :

$$1 = U \int \frac{1}{\sqrt{\epsilon^2 + \Delta^2}} N(\epsilon, \mathbf{r}) d\epsilon \tag{4.12}$$

où Δ est le gap supraconducteur à $T = 0$ et U est l'interaction effective entre électrons avec l'approximation habituelle pour la dépendance en énergie, i.e. $U(\epsilon) = -U$ pour $|\epsilon| < \hbar\omega_D$ et $U(\epsilon) = 0$ pour $|\epsilon| > \hbar\omega_D$, ω_D étant la fréquence de Debye.

Dans un bon métal, la densité d'états locale $N(\epsilon, \mathbf{r})$ est quasi-constante et peut être extraite de l'intégrale dans l'équation 4.12. Pour un isolant, au contraire, $N(\epsilon, \mathbf{r})$ est non nulle que s'il existe un état localisé d'énergie ϵ dans un volume ξ_{loc}^d centré sur $\mathbf{r}$. La densité d'états locale n'est plus une fonction continue, elle prend la forme d'une série aléatoire de pics de Dirac :

$$N(\epsilon, \mathbf{r}) = \sum \delta(\epsilon - \epsilon_n) \phi_n^2(\mathbf{r}) \tag{4.13}$$

La validité du théorème d'Anderson ne dépend pas directement de la forme de $N(\epsilon, \mathbf{r})$, mais de la validité de l'équation du gap 4.12. Celle-ci reste vérifiée tant que plusieurs pics de Dirac sont présents dans la gamme d'énergie fixée par Δ. En considérant l'écart moyen entre niveaux $\delta_L = 1/(\nu \xi_{loc}^d)$, on obtient le critère de validité du théorème d'Anderson dans le régime de localisation forte :

$$\frac{\Delta}{\delta_L} = \nu \xi_{loc}^d \Delta \gg 1 \tag{4.14}$$

L'interprétation physique de ce résultat théorique peut être la suivante [89, 114] : En divisant le système en boîtes de taille ξ_{loc}, la condition $\delta_L < \Delta$ signifie que les états localisés d'énergie inférieure à Δ peuvent s'organiser de façon cohérente sous forme d'une fluctuation supraconductrice locale[4]. Les états localisés qui connectent les boîtes adjacentes permettent alors un couplage Josephson entre les différentes boîtes, ce qui stabilise les fluctuations locales en un état fondamental supraconducteur macroscopique.

Cette interprétation physique avait été donnée peu auparavant dans le cadre de systèmes granulaires d'Al-Ge [117]. Ce système peut en effet connaître une transition métal-isolant en fonction de la concentration de métal, et il avait été remarqué un échantillon situé dans le régime localisé qui transitait tout de même dans une phase supraconductrice à très basse température (voir fig. 4.7). Dans un tel système, les grains constituent des *boîtes naturelles*, la taille des grains L remplaçant alors la longueur de localisation ξ_{loc} [89].
L'existence d'un régime où un état supraconducteur se développe à partir d'états à une particule localisés signifie que le couplage Josephson entre volumes de localisation doit être plus efficace que le couplage tunnel ordinaire. L'existence d'un tel régime peut être justifiée en évaluant le couplage tunnel E_T et le couplage Josephson E_J entre deux volumes de localisation adjacents couplés par l'élément de matrice tunnel t. On obtient :

$$E_T = \frac{\hbar}{\tau} \approx \frac{2\pi\, t^2}{\delta_L} \qquad \text{et} \qquad E_J \approx \frac{\pi^2\, t^2\, \Delta}{2\delta_L^2} \tag{4.15}$$

Il existe ainsi une gamme de désordre pour laquelle les équations 4.14 et $E_J > E_T$ sont simultanément vérifiées.

4. Les fluctuations supraconductrices correspondent ici à des fluctuations spatiales et non thermodynamiques ou quantiques.

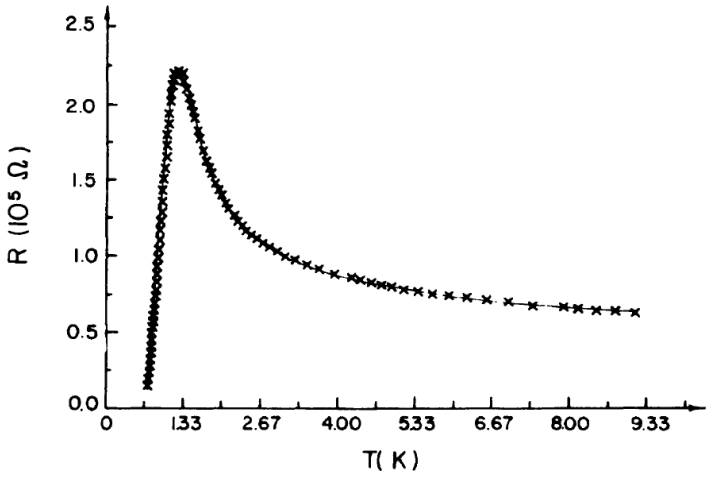


Figure 4.7 *Résistance R en fonction de la température pour un film d'$Al - Ge$ proche de la transition supraconducteur-isolant. La divergence de la résistance traduit un comportement isolant qui est court-circuité par l'apparition de la supraconductivité aux plus basses températures. D'après [117].*

Cette étude montre qu'un état supraconducteur uniforme peut survivre dans un isolant d'Anderson tant que la longueur de localisation ξ_{loc} reste supérieure à la longueur caractéristique $(\nu\Delta)^{-1/3}$. Il a été montré que cette longueur correspond en fait à la longueur de cohérence supraconductrice évaluée au niveau de la transition métal-isolant, lorsque E_F est proche du bord de mobilité E_m [79, 81].

Pour des désordres plus intenses, le paramètre d'ordre supraconducteur $\Delta(\mathbf{r})$ fluctue spatialement avant d'être complètement détruit [89]. Ceci rappelle l'idée de *granularité induite par le désordre* (voir sections §3.3.2 et §5.2.1), c'est-à-dire qu'un désordre à l'échelle atomique peut induire une phase supraconductrice inhomogène à une échelle supérieure.

Inhomogénéités dans les supraconducteurs à haute-température critique

L'existence d'une phase supraconductrice inhomogène a été mise en évidence dans un tout autre contexte par des mesures de spectroscopie tunnel à balayage dans les supraconducteurs à haute température critique (pour une revue, voir [53]).

La figure 4.8 présente les cartographies du gap spectral pour quatre échantillons de $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ présentant des niveaux de dopage différents ainsi que des spectres associés aux différentes valeurs de gap [93]. Ces mesures mettent clairement en évidence des fluctuations du gap spectral à l'échelle nanométrique. Elles sont d'autant plus importantes que le dopage en trou est faible *i.e.* que l'échantillon se rapproche d'une phase isolante (voir cartographie (d) obtenue pour l'échantillon le plus sous-dopé).

Cependant, permettons nous ici deux remarques importantes :

- Premièrement, un changement de la valeur du gap spectral est accompagné ici d'un changement qualitatif de la forme des spectres. Ainsi, les spectres présentant les plus petites valeurs de gap possèdent des pics de cohérence bien marqués. A l'inverse, les spectres possédant une valeur de gap élevée sont plus arrondis, n'ont pas de pics de cohérence en bord de gap, et présentent un petit épaulement à plus basse énergie.
- Deuxièmement, on peut noter que la partie à basse énergie ($E \lesssim 0.5\,\Delta$, voir flèches fig. 4.8) des spectres mesurés reste inchangée pour tous les échantillons, quels que soient le dopage et la valeur locale du gap.

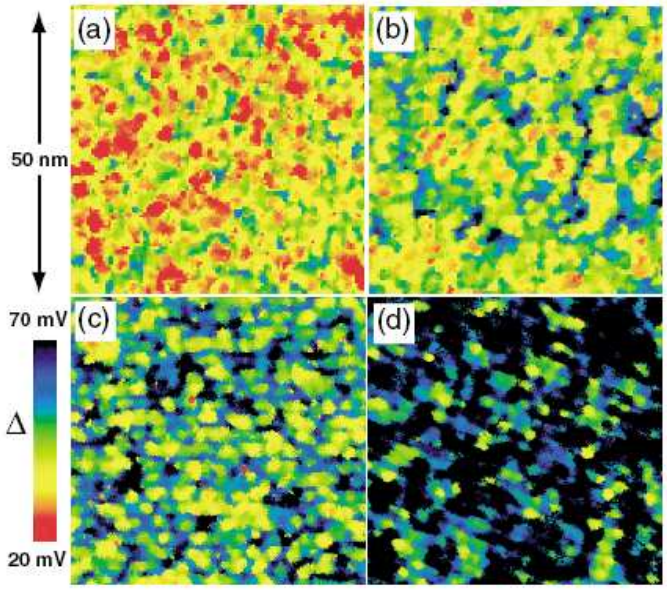


Figure 4.8 *A gauche : cartographies du gap spectral pour différents dopages dans $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$ (dopage en trous (a)-(d) : p = 0.19; 0.15; 0.13; 0.11 %). En haut : (a) spectres correspondants aux différentes zones des cartographies avec le même code des couleurs. En (b) sont représentés les spectres des zones noires associées au pseudogap. D'après [93].*

Dans ces composés, il semble ainsi nécessaire de distinguer sur les spectres de densité d'états la partie basse énergie, homogène, de la partie haute-énergie qui elle fluctue spatialement. Des résultats récents obtenus par Yazdani *et al.* confirment ce résultat avec des spectres d'excitations présentant un régime universel à basse énergie, quel que soit le dopage [108]. Bien que l'origine exacte de ce comportement ne soit pas encore bien établie, il est possible que seule la partie à basse énergie soit liée à la supraconductivité.

Il est essentiel de bien différencier les inhomogénéités spatiales de la densité d'états observées dans les supraconducteurs à haute-température critique de celles discutées dans la partie précédente où seule la valeur du gap $\Delta(\mathbf{r})$ fluctue spatialement, alors que la forme des spectres reste inchangée et bien décrite par une densité d'états de type BCS.

4.3.2 Simulations numériques : modèle de Hubbard attractif

Nous revenons à la compétition entre le désordre et la supraconductivité conventionnelle en présentant ici les travaux de Ghosal, Randeria et Trivedi [59, 60]. Ces auteurs ont réalisé des simulations numériques de l'état supraconducteur BCS, à $T = 0$, et en présence de fort désordre. Ils considèrent une interaction attractive ($U < 0$), un potentiel de désordre V localisé sur chaque site i d'un réseau bi-dimensionnel et une amplitude t de saut entre sites.

Ils montrent alors qu'un désordre modéré conduit à une phase supraconductrice inhomogène où l'amplitude d'appariement $\Delta(\mathbf{r})$ fluctue spatialement. Ces fluctuations sont d'autant plus importantes que le désordre est grand, comme illustré par les distributions statistiques $P(\Delta)$ représentées figure 4.9. Par ailleurs, les cartographies spatiales $\Delta(\mathbf{r}_i)$ reproduites figure 4.9 pour deux intensités de désordre, font apparaître à fort désordre ($V = 2t$) la formation d'îlots supraconducteurs séparés par des zones isolantes où $\Delta(\mathbf{r}_i) \approx 0$.

Il est important de noter ici que le désordre est localisé sur chaque site[5] et fluctue à l'échelle du pas du réseau induisant des fluctuations rapides de la densité électronique [60]. A l'inverse, les îlots supraconducteurs s'étendent sur plusieurs sites, traduisant des fluctuations plus lentes des propriétés supraconductrices. Ces simulations confirment donc encore une fois l'idée de *granularité induite par le désordre*.

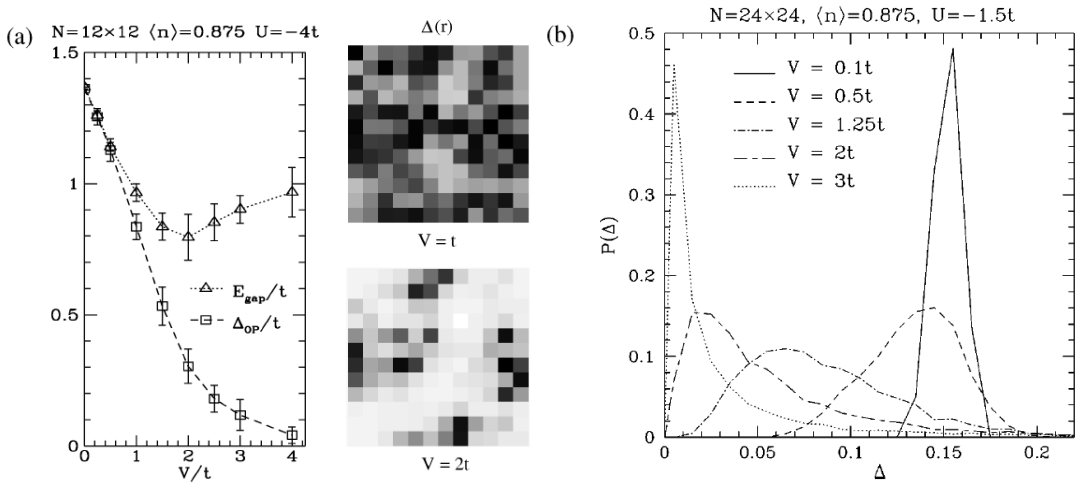


Figure 4.9 *A gauche : gap spectral E_{gap} du spectre d'excitations et paramètre d'ordre Δ_{op} en fonction du désordre V. Au centre : cartographies de l'amplitude d'appariement $\Delta(\mathbf{r})$ pour deux intensités V différentes. Les parties sombres correspondent aux valeurs élevées de $\Delta(\mathbf{r})$, les plus claires correspondent à $\Delta(\mathbf{r}) \to 0$. A droite : distribution de l'amplitude d'appariement local $\Delta(\mathbf{r})$ pour différentes intensités du désordre. D'après [59, 60].*

Aux faibles désordres, le paramètre d'ordre supraconducteur Δ_{op} coïncide avec le gap spectral moyen dans la densité d'états E_{gap} (voir fig. 4.9). Toutefois, avec l'augmentation du désordre, le paramètre d'ordre supraconducteur diminue progressivement jusqu'à zéro alors que le gap spectral reste fini, et augmente même aux forts désordres. Ce résultat pourrait sembler contre-intuitif en pensant qu'aux forts désordres, de nombreux sites avec $\Delta(\mathbf{r}_i) \approx 0$ apparaissent conduisant à une suppression progressive du gap dans la densité d'états. Ce raisonnement est basé sur l'identification incorrecte entre le paramètre d'ordre[6] et le gap spectral. Le premier traduit pourtant un ordre collectif à longue distance tandis que le second est une propriété locale traduisant l'absence d'excitations de type quasi-particules en deçà d'une énergie E_{gap}. Ce résultat montre que l'on ne peut plus associer le gap spectral au paramètre d'ordre lorsque le désordre devient trop important. Cette identification n'est valable que pour les systèmes faiblement désordonnés pour lesquels les propriétés supraconductrices sont quasi-uniformes.

La nature de la phase isolante a été élucidée en calculant la densité d'états locale dans les zones où $\Delta(\mathbf{r}) \to 0$ [60]. La figure 4.10 (partie gauche) permet ainsi de comparer la densité

5. En pratique, le potentiel d'impureté V_i de chaque site r_i est une variable aléatoire uniformément distribuée sur $[-V, V]$, où V fixe donc l'intensité du désordre.

6. Le paramètre d'ordre est rigoureusement défini comme la fonction de corrélation moyenne entre l'amplitude d'appariement au site i et celle aux sites voisins. Il peut être évalué plus simplement par la valeur moyenne $\Delta_{op} = \int d\Delta P(\Delta)\Delta$.

d'états locale obtenue sur deux sites caractérisés par des amplitudes d'appariement local $\Delta(\mathbf{r}_i)$ différentes. Dans le cas où celle-ci est forte, la densité d'états présente un gap à faible énergie accompagné d'un pic de cohérence bien marqué. Ceci est la caractéristique d'un état supraconducteur. A l'inverse, au site où $\Delta(\mathbf{r}_i) \approx 0$, un gap est toujours présent alors que le pic de cohérence a disparu.

Ce gap spectral E_{gap} sans pic de cohérence est caractéristique d'un état isolant. Son origine est toutefois directement liée à la supraconductivité puisque son expression est donnée par $E_{gap} = |U|/2\xi^2_{loc}$.[7] Dans la limite de très fort désordre ($V/t \to \infty$), ce gap traduit l'appariement de deux électrons de spins opposés localisés sur un même site [60].

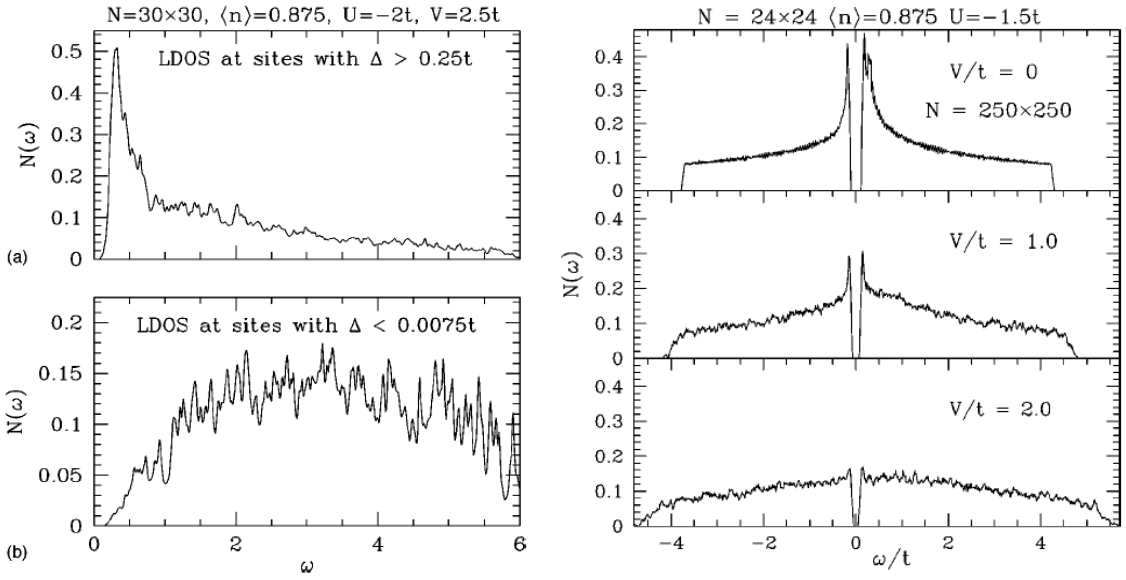


Figure 4.10 *A gauche : densité d'états locale (LDOS) pour deux sites* $\mathbf{r}_i$ *différents. (a) : LDOS pour un site où l'amplitude d'appariement* $\Delta(\mathbf{r}_i)$ *est forte. (b) LDOS pour un site où* $\Delta(\mathbf{r}_i) \approx 0$*. A droite : densité d'états moyennée spatialement pour trois intensités croissantes de désordre. D'après [60].*

La figure 4.10 (partie droite) représente la densité d'états moyennée sur tous les sites pour différentes intensités de désordre. On observe clairement que l'augmentation du désordre conduit à une disparition progressive des pics de cohérence alors que le gap spectral dans la densité d'états persiste. Un état local supraconducteur est donc caractérisé par une densité d'états présentant un gap ET des pics de cohérence, tandis que la présence d'un gap uniquement caractérise une phase localement isolante.

Résumé

Ces simulations numériques capturent l'essentiel des effets physiques du désordre sur la supraconductivité : avec l'augmentation du désordre local, un état supraconducteur est transformé en un état isolant présentant un gap spectral dans la densité d'états mais sans pics de cohérence. Ce gap spectral varie de façon non-monotone en fonction du désordre et diffère notablement du paramètre d'ordre supraconducteur aux forts désordres. Dans un régime de désordre intermédiaire, les fluctuations locales du potentiel d'impureté génèrent

7. Rappelons qu'un isolant d'Anderson ne présente pas de gap [87].

une ségrégation de phase avec l'apparition d'îlots supraconducteurs séparés par une matrice isolante.

4.3.3 Supraconductivité fractale

Récemment, Feigel'Man *et al.* ont développé une théorie semi-quantitative de la supraconductivité dans un système électronique tri-dimensionnel, désordonné, et sans interaction Coulombienne. Ils étudient notamment le régime localisé de la transition métal-isolant où le niveau de Fermi est proche du bord de mobilité. Enfin, ils prennent en compte la nature fractale des fonctions d'onde électronique à l'approche de la transition d'Anderson.

Nous allons décrire brièvement les principaux résultats de cette théorie construite à partir des ingrédients suivants : la formulation de la théorie BCS en terme de pseudospins [6], la théorie de Matveev-Larkin introduisant la notion de gap de parité dans des grains métalliques [92], et les propriétés fractales des fonctions d'onde électronique à l'approche de la transition d'Anderson [28, 84].

Effet de parité

En 1997, Matveev & Larkin s'intéressent à la possibilité d'un état supraconducteur dans des grains métalliques de taille nanométrique tels que l'écart moyen entre niveaux δ_L est comparable au gap supraconducteur Δ [92]. Ils prédisent alors l'apparition d'un gap de parité, correspondant au coût énergétique associé à l'ajout d'une quasi-particule non appariée dans un grain contenant initialement un nombre pair d'électrons. Ce coût en énergie ouvre un gap dans la densité d'états à un électron de largeur Δ_p, défini par :

$$\Delta_p = E_{2l+1} - \frac{1}{2}(E_{2l} + E_{2l+2}) \tag{4.16}$$

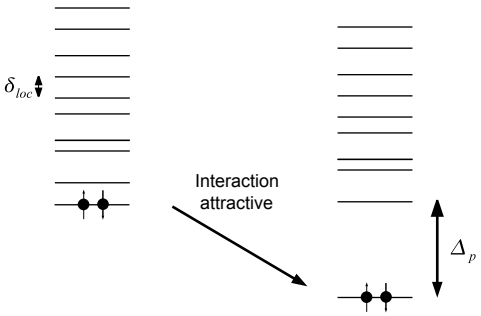


Figure 4.11 *Le branchement de l'interaction attractive produit l'ouverture du gap de parité dans le spectre des excitations à un électron.*

où E_n est l'énergie du grain avec n électrons (voir figure 4.11). Ainsi, l'attraction effective entre électrons rend favorable les états du système possédant un nombre pair d'électrons. Cet effet de parité est négligeable pour des systèmes thermodynamiques mais est observable pour des grains de taille nanométrique. Peu avant la théorie de Matveev, Ralph *et al.* avaient en effet observé expérimentalement des valeurs de gap d'excitation différentes selon la parité du nombre de charges initialement présentes dans des grains d'aluminium [24, 109]. Cet effet de parité peut se manifester de la même façon dans des systèmes localisés où le volume du grain est remplacé alors par le volume de localisation.

Pseudospins d'Anderson

En 1958, Anderson propose un nouveau modèle pour comprendre la supraconductivité basé sur le concept de « pseudospins »[6]. Il montre que l'état BCS peut-être décrit en termes de pseudospins en interaction où chaque pseudospin représente une paire d'états électroniques. Lorsque ces deux états sont occupés, le pseudospin est dirigé dans la direction

verticale $-z$, tandis que deux états électroniques vacants sont représentés par un pseudospin dirigé selon $+z$. Les autres orientations de pseudospin correspondent à une superposition de ces deux possibilités. Le Hamiltonien effectif du système est alors donné par :

$$H_{PS} = 2\sum_i \epsilon_i S_i^z - \sum_{i,j} M_{ij}(S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+) \tag{4.17}$$

Dans le premier terme, ϵ_i est l'énergie cinétique associée au pseudospin i (mesurée par rapport à E_F) et S_i^z traduit le caractère occupé ou vacant du site i. Le second terme correspond à l'interaction entre pseudospins où M_{ij} est l'élément de matrice de transfert d'une paire de deux électrons de moments et de spins opposés, et $S_i^{\pm}$ est l'opérateur de création/annihilation d'une paire au site i. Ainsi, un pseudospin donné j subit un champ effectif extérieur dont la composante selon z est liée à l'énergie cinétique, et dont les composantes selon x, y représentent le terme d'interaction entre pseudospins, c'est-à-dire le transfert de paires d'électrons par sauts d'un site à un autre.

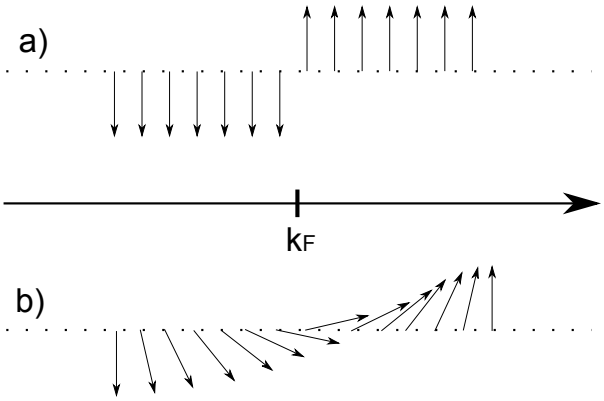


Figure 4.12 *Deux configurations de pseudospins possibles. a) En l'absence d'interaction attractive, configuration obtenue pour un métal normal. b) Configuration obtenue pour un état supraconducteur BCS.*

Dans un métal sans interaction à $T = 0$, les termes M_{ij} sont identiquement nuls, et dans l'état fondamental tous les pseudospins correspondant à $k < k_F$ (resp. $k > k_F$) sont orientés vers le bas (resp. vers le haut). Cela traduit le remplissage des états électroniques jusqu'à E_F (voir figure 4.12a). Si une interaction attractive existe (termes $M_{ij} < 0$), alors une configuration de plus basse énergie existe, dans laquelle les pseudospins passent continument d'une orientation selon $-z$ à une orientation selon $+z$ lors du passage autour du niveau de Fermi (voir figure 4.12b). L'existence d'une phase supraconductrice est obtenue lorsque le transfert de paires d'électrons entre sites voisins conduit à un état cohérent. Cela se traduit par l'apparition d'une composante macroscopique non nulle de pseudospin transverse $\langle S^{x,y} \rangle \neq 0$.

Fonctions d'onde fractales

Nous avons vu dans la section précédente 4.2 que l'effet du désordre sur un système électronique tri-dimensionnel sans interaction entraînait l'existence d'une transition métal-isolant. La phase métallique est caractérisée par des états électroniques étendus, tandis que dans la phase isolante les fonctions d'onde sont exponentiellement localisées sur une distance typique ξ_{loc}.

Cependant, au voisinage immédiat de la transition, les fonctions d'onde peuvent acquérir une structure spatiale intermédiaire, dite multifractale [45]. Pour comprendre cela, nous définissons la fonction de corrélation à deux fonctions d'onde définie par :

$$C(\omega) = \int d\mathbf{r} \sum_{i,j} \langle |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \, |\psi_j(\mathbf{r})|^2 \rangle \qquad avec \qquad \omega = \epsilon_i - \epsilon_j \tag{4.18}$$

Cette fonction mesure le recouvrement spatial moyen de deux fonctions d'onde associées à des états propres différant d'une quantité d'énergie ω.

Du coté métallique de la transition d'Anderson, les fonctions d'onde sont délocalisées et on a $|\psi_i(\mathbf{r})|^2 = 1/\mathcal{V}$ conduisant à $C(\omega) = 1/\mathcal{V}$ où $\mathcal{V}$ est le volume du système. Dans le régime isolant, les états électroniques sont localisés sur une distance ξ_{loc}. Le recouvrement spatial entre deux états sera nul sauf pour des centres de localisation séparés d'une distance inférieure à ξ_{loc} ce qui se produit avec une probabilité $\frac{\xi_{loc}^3}{\mathcal{V}}$. On obtient alors $C(\omega) \propto 1/\xi_{loc}^3$.

Proche de la région critique de la transition d'Anderson, les fonctions d'onde $\psi_i(\mathbf{r})$ peuvent ne pas occuper tout le volume du système $\mathcal{V}$ (côté métallique) ou tout le volume de localisation ξ_{loc}^3 (côté isolant). Ainsi, la probabilité de présence $|\psi_i(\mathbf{r})|^2$ n'est pas simplement l'inverse du volume total ou du volume de localisation et la fonction $C(\omega)$ devient plus complexe et acquiert une dépendance en fréquence. Celle-ci peut conduire notamment à un renforcement de la supraconductivité [32].

L'interprétation physique de ce résultat est la suivante : la localisation renforce l'interaction effective des électrons [60]. Cette localisation est habituellement associée à un recouvrement spatial exponentiellement faible des fonctions d'onde qui empêche l'apparition de la supraconductivité[8]. Ici, la nature fractale des fonctions d'onde permet de préserver un recouvrement orbital conséquent. Ainsi, les fonctions d'onde restent corrélées à la fois dans l'espace réel et dans l'espace des énergies. Cela explique l'apparition d'un état supraconducteur dans un régime de désordre où l'on s'attendrait *a priori* à un isolant d'Anderson [47, 48].

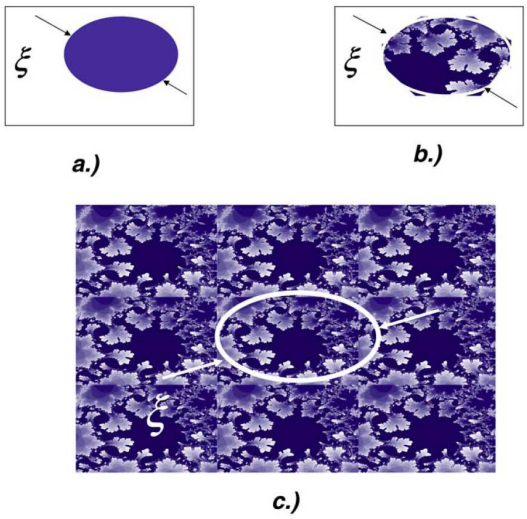


Figure 4.13 *Schéma représentant un état localisé conventionnel (a), un état localisé dans un isolant multifractal (b) et un état étendu dans un métal multifractal (c). Les régions sombres correspondent à une amplitude de probabilité de présence plus importante. La longueur de localisation ξ_{loc} est représentée dans chaque cas. D'après [32].*

Théorie fractale de la supraconductivité

Nous avons présenté quelques ingrédients essentiels pour la mise en oeuvre de la théorie fractale de la supraconductivité, qui constitue une alternative aux scénarios proposés dans la cadre de la transition supraconducteur-isolant (voir section 3.3). Nous tentons de la présenter ici de façon qualitative :

– Dans un régime où le potentiel de désordre localise les fonctions d'onde à une particule, des paires de Cooper localisées peuvent se former suite à l'attraction de deux électrons occupant la même orbitale localisée [58, 60]. Ce régime est caractérisé par un gap de parité important ($\Delta_p > T_c$) qui n'autorise les états propres à n'être peuplés

8. Cf. discussion sur la phase isolante des simulations numériques de Ghosal *et al.*, section précédente.

que par zéro ou deux électrons. Cela justifie l'utilisation du modèle de pseudospins d'Anderson qui ne considère que des paires d'électrons.

– Les paramètres-clés du Hamiltonien de pseudospin 4.17 sont les énergies sur site ϵ_i et les éléments de couplage tunnel M_{ij}. De façon usuelle, les ϵ_i sont distribués sur une gamme d'énergie de largeur W. Le caractère multifractal des fonctions d'ondes électroniques confère à celles-ci de fortes corrélations à la fois spatiales et énergétiques. Cela produit un renforcement des éléments M_{ij} qui conduit à son tour à une énergie de liaison des paires élevée.

– En-dessous d'une température T_0, les électrons sont appariés sur chaque état localisé, et le système est décrit par une assemblée de pseudospins d'Anderson. L'établissement de la supraconductivité globale résulte du transfert des paires électroniques entre orbitales voisines. Ce processus est en compétition avec le désordre via le potentiel aléatoire attribué à chaque état électronique localisé. En terme de pseudospins, les termes $S_i^+ S_j^- + S_i^- S_j^+$ avec $i \neq j$ expriment le couplage entre différente paires d'électrons et tendent à induire une composante transverse non nulle $\langle S^{x,y} \rangle \neq 0$ traduisant l'établissement d'un état supraconducteur. Ils sont en compétition avec le champ aléatoire selon la direction z représentant les fluctuations locales du potentiel d'impureté sur site.

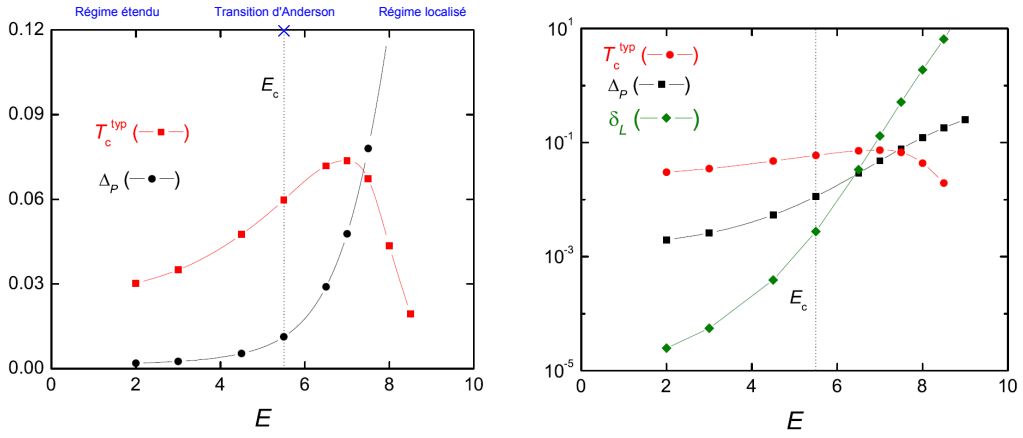


Figure 4.14 *A gauche : température critique T_c et gap local d'appariement δ_p en fonction de la position du niveau de Fermi. Le bord de mobilité est signalé par la ligne pointillée verticale à $E = 5.5$. On remarque que T_c augmente avec le désordre jusqu'à $E \approx 7$ avant de chuter brusquement. Le gap de parité Δ_p augmente continûment avec le désordre. A droite : tracé semi-log de l'évolution de T_c, de Δ_p et de l'écart moyen entre niveaux δ_L en fonction de la position du niveau de Fermi. On note qu'il existe un régime supraconducteur où $\delta_L > \Delta_p > T_c$. D'après [47].*

Nous concluons cette description de la théorie fractale de la supraconductivité en établissant un lien avec les grandeurs physiques accessibles expérimentalement par spectroscopie tunnel. Nous avons vu que deux électrons occupant une même orbitale localisée subissaient deux effets : leur attraction mutuelle d'une part et le transfert par saut aux orbitales électroniques voisines, d'autre part. Par conséquent, le gap spectral E_{gap}^j associé à l'orbitale ψ_j

possède deux contributions distinctes :

$$E^j_{gap} = E_j(T) + \Delta_p(j) \tag{4.19}$$

où le premier terme correspond à une excitation de type BCS donnée par $E_j(T) = \sqrt{\epsilon_j^2 + h_j^2(T)}$ où ϵ_j est l'énergie associée au $j^{\text{ième}}$ état propre à une particule et $h_j(T)$ est le champ effectif local d'appariement. Celui-ci est déterminé par l'équation de champ-moyen suivante :

$$h_i = \sum_j M_{ij} \frac{h_j}{E_j} tanh \frac{E_j}{T} \tag{4.20}$$

Dans un supraconducteur conventionnel de type BCS, le champ d'appariement h_j est uniforme et coïncide avec le gap spectral à une particule. Ici au contraire, h_j peut fluctuer spatialement et caractérise les corrélations supraconductrices entre l'orbitale ψ_j et les autres orbitales ψ_i.

Contrairement à $E_j(T)$, le second terme $\Delta_p(j)$ n'est pas lié au développement d'un paramètre d'ordre supraconducteur global. Il s'agit d'une contribution locale correspondant à l'appariement de deux électrons occupant le même état localisé, et qui est inversement proportionnel au volume de localisation de cet état. Ainsi, dans la région critique de la transition d'Anderson, la fractalité des fonctions d'onde conduit à des valeurs élevées de $\Delta_p(j)$ et sujettes à de fortes fluctuations spatiales. Finalement, le gap spectral E_{gap} mesuré à une position donnée $\mathbf{r}$ résulte des différents E^j_{gap} associés aux orbitales électroniques ψ_j ayant un poids significatif au point $\mathbf{r}$. On écrira alors simplement : $E_{gap}(\mathbf{r}) = \delta_{SC}(T) + \Delta_p(\mathbf{r})$.

Rappelons finalement que Ma & Lee avaient prédit la survie d'un état supraconducteur *uniforme* dans le régime localisé tant que $\Delta > \delta_L$ [89]. Ici, la prise en compte de la nature fractale des fonctions d'onde permet de compléter ce résultat en prédisant la formation d'un état supraconducteur dans le régime où $\delta_L > \Delta_p > T_c$ (voir fig. 4.14) [32, 47]. Cet état supraconducteur est fortement inhomogène spatialement et présente un rapport E_{gap}/T_c anormalement élevé. Les auteurs prédisent par ailleurs un régime de pseudogap dans la gamme de température $T_c < T < E_{gap}$.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les principaux effets du désordre sur les systèmes électroniques sans interaction. Les effets d'interférences quantiques conduisent à un état isolant à température nulle pour les systèmes uni- et bi-dimensionnels. Les systèmes tridimensionnels subissent quant à eux une transition métal-isolant en fonction de l'intensité du désordre. La prise en compte supplémentaire d'une interaction attractive entre électrons permet d'étudier la question suivante : *quel est le niveau de désordre critique au-delà duquel un état supraconducteur n'est plus possible ?*

Nous avons vu qu'une supraconductivité uniforme demeurait possible dans le régime localisé de la transition d'Anderson tant que l'écart moyen entre niveau est inférieur au gap supraconducteur, ou de façon équivalente, tant que la longueur de localisation reste supérieure à la longueur de cohérence supraconductrice.

Pour des désordres d'intensité supérieure, le paramètre d'ordre supraconducteur fluctue spatialement produisant ainsi une phase inhomogène formée d'îlots supraconducteurs séparés par une matrice isolante. Celle-ci résulte de l'appariement d'électrons dans les volumes de localisation qui ouvre un gap dans la densité d'états à une particule.

Nous rappelons que tous ces résultats ne tiennent pas compte des effets d'interaction Coulombienne qui peuvent être importants notamment pour les systèmes de basse dimensionnalité et les systèmes granulaires (voir §3.3). Ces modèles décrivant spécifiquement la compétition entre localisation et supraconductivité sont par contre bien adaptés pour la description d'un composé amorphe et tri-dimensionnel tel que l'oxyde d'indium. Le prochain chapitre constitue une présentation de ce matériau dans le contexte de la transition supraconducteur-isolant.

Chapitre 5

Désordre et supraconductivité dans l'oxyde d'indium

Sommaire

Superconductivity and disorder in indium oxide **86**

5.1 L'oxyde d'indium : aspects physico-chimiques **88**

5.2 Etude de la transition supraconducteur-isolant dans a-InO_x . . **88**

5.2.1 La TSI induite par le désordre 89

5.2.2 La TSI induite par le champ magnétique 91

5.3 Analyse comparée et perspectives **93**

Superconductivity and disorder in Indium Oxide

This chapter is a review of the principal results reported in the literature on indium oxide samples in the context of the superconductor-insulator transition (SIT). Some perspectives are mentioned in the conclusion.

Indium oxide (In_2O_3) is a n-type semiconductor widely used in photovoltaic industry and studied in condensed matter physics for more than three decades. For this compound, adjusting the oxygen pressure during sample preparation allows to tune mobile carrier density n and to change its structure between crystalline, granular or amorphous phases. We will see that three-dimensionnal amorphous samples are precious specimens to study the SIT in homogeneously disordered systems and to test models describing the competition between localization and superconductivity (chapter 3 & 4).

Many groups have reported the existence of a direct disorder-tuned SIT (d-SIT) whitout intermediate metallic phase in amorphous indium oxyde (a-InO_x). With increasing level of disorder, resistivity progressively increases and critical temperature decreases until the critical disorder is reached and the system turns into an insulating state at low temperature (fig. 5.1). Insulating samples close to the critical disorder are characterized by an activated regime with $R \propto exp(T_0/T)$. A systematic study as a function of disorder demonstrates the continuity between T_c for superconducting samples and T_0 for insulating ones (fig. 5.2). These results strongly suggest a possible link between the antagonist electronic phases on both side of the d-SIT. This idea is also supported by the fact that this activated regime is observed only at low temperature and only for samples close to the critical disorder (fig. 5.3).

Indium oxide can also undergo a magnetic-field tuned SIT (B-SIT). Indeed, applying a magnetic field to a superconducting sample induces a dramatic increase of resistivity that reaches a maximum R_{max} at $B = B_{max}$ before decreasing again at higher magnetic fields (fig. 5.4). The lower the temperature, the greater is the magnitude of the magnetoresistance peak. Besides, a set of magnetoresistance curves measured at different temperatures presents a crossing point for a magnetic field B_c. At this precise field, magnetoresistance is temperature-independant. For $B < B_c$, resistivity diminishes with decreasing T while for $B > B_c$, resistivity conversely increases with decreasing T. Extrapolating this behavior to $T = 0$ allows to identify as *superconducting* the $B < B_c$ phase, and as *insulating* the $B > B_c$ phase. Consequently, the magnetic field B_c is the critical field of the B-tuned SIT.

Interestingly, the insulating phase obtained at $B > B_c$ also presents an activated regime with $R \propto exp(T_0/T)$. T_0 depends of the magnetic field and reaches its maximum value T_0^{max} at the magnetoresistance peak, when $B = B_{max}$. The value T_0^{max} is very close to the critical temperature T_c in zero-field. This suggests again a possible link between the two antagonist electronic phases on both sides of the B-SIT (fig. 5.5).

All these results seem to indicate a link between the insulating and the superconducting phases but its exact nature is unknown : an idea often proposed to interpret transport measurements is the spontaneous formation of an inhomogeneous phase made of superconducting islands embedded into an insulating matrix. However, neither the superconducting islands nor the insulating sea are well described and no experimental data are available to

confirm this preliminary idea.

In the next part of this manuscript, we will present ultra-low temperature tunneling & Andreev spectroscopy obtained on amorphous indium oxide samples with different degrees of disorder. Local spectroscopy measurements have been obtained with a home-made STM and are combined with *in-situ* transport measurements. Consequently, we will be able to correlate density-of-states, local conductance in contact-regime and macroscopic transport characteristics as a function of the level of disorder. We will also analyze the evolution with temperature of each of these physical quantities. Experimental results will be discussed in the context of the superconductor-insulator transition, especially in the light of theories describing the competition between localization and superconductivity.

Introduction

Ce chapitre a pour objet la présentation du matériau principalement étudié au cours de cette thèse, l'oxyde d'indium. Nous aborderons d'abord brièvement la physico-chimie de ce matériau, puis passerons en revue les résultats expérimentaux les plus importants obtenus dans le contexte de la transition supraconducteur-isolant. Nous verrons notamment qu'il constitue le composé le plus approprié pour l'étude spécifique de la compétition entre localisation et supraconductivité.

5.1 L'oxyde d'indium : aspects physico-chimiques

L'oxyde d'indium de composition chimique In_2O_3 est un semi-conducteur de type n dont le gap vaut 2.9 eV [134]. Il cristallise dans un phase cubique centrée et se présente en général sous forme d'une poudre de couleur jaune. Il est utilisé dans l'industrie des semi-conducteurs pour former des éléments résistifs et des hétérojonctions avec des semi-conducteurs dopés [76]. Lorsqu'il est dopé avec du nitrure de titane TiN, il acquiert un comportement métallique associé à une bonne transparence optique. Il est largement utilisé sous cette forme pour former des contacts dans les écrans LCD, les diodes laser, les écrans plasma, les cellules photovoltaïques...

L'oxyde d'indium est également étudié dans le contexte de la physique des conducteurs désordonnés depuis une trentaine d'années. En effet, l'évaporation au canon à électrons d'une cible d'In_2O_3 permet d'obtenir des films d'InO_x possédant un déficit en oxygène $q = 1.5 - x$. En augmentant la pression résiduelle d'oxygène durant le dépôt, la concentration q de sites vacants en oxygène diminue ce qui augmente le nombre d'électrons participant à la formation de liaisons covalentes $In - 0$ et diminue finalement la concentration n d'électrons ne participant pas à ces liaisons. Ainsi, ajuster la pression d'oxygène durant le dépôt d'un film d'oxyde d'indium permet d'induire une transition métal-isolant paramétrée par la concentration de porteurs de charge. Par ailleurs, selon la pression d'oxygène utilisée, de tels échantillons peuvent présenter à basse température une transition vers un état supraconducteur (avec des températures critiques comprises entre ~ 0.5 K et ~ 3.6 K [68, 69]) ou au contraire un comportement isolant. Ainsi, simplement en faisant varier un paramètre de croissance, il est possible d'étudier la transition supraconducteur-isolant dans l'oxyde d'indium. Enfin, la structure amorphe[1] (identifiable par une opacité à la lumière visible, et une forte résistivité à température ambiante [52, 68]) observée pour une large gamme de pressions d'oxygène positionne ce matériau dans la classe des systèmes *uniformément* désordonnés.

Nous allons maintenant rendre compte des résultats les plus significatifs obtenus sur ce matériau dans le cadre de la transition supraconducteur-isolant.

5.2 Etude de la transition supraconducteur-isolant dans a-InO_x

Tout comme certains cuprates [19, 128], l'oxyde d'indium peut être le siège d'une transition directe (sans état métallique intermédiaire) à basse température entre un état supra-

1. On parlera dans ce cas, d'a-InO_x.

conducteur et un état isolant suite à un changement de la composition stoechiométrique.

5.2.1 La TSI induite par le désordre

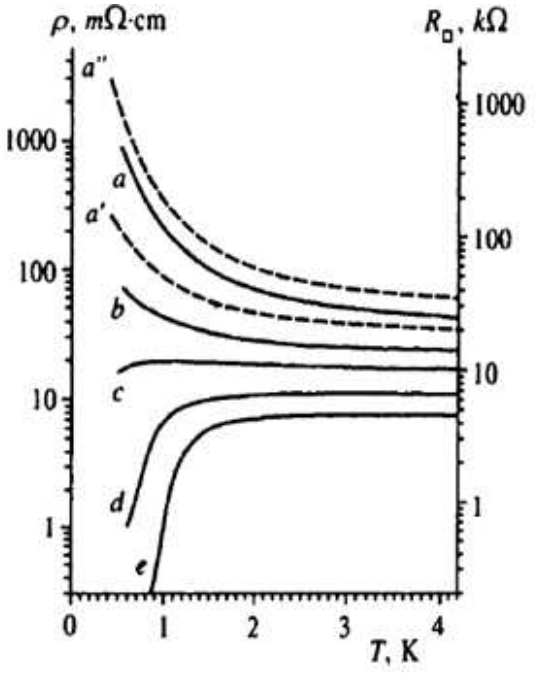


Figure 5.1 *Résistivité en fonction de la température pour des films d'oxyde d'indium de désordre différent. D'après [58].*

Nous présentons figure 5.1 l'évolution en fonction de la température de la résistivité de films d'oxyde d'indium déposés sous différentes pressions d'oxygène et présentant donc différent degré de désordre [58] caractérisé par la valeur de $k_F l$. Ce produit tient compte de la densité électronique via le vecteur d'onde de Fermi k_F ($n = k_F^3/3\pi^2$) et du potentiel de désordre via le libre parcours moyen électronique l.

L'augmentation du désordre conduit initialement à une diminution de la température de transition supraconductrice et à une augmentation de la résistivité. Au delà d'un désordre critique, les films ne présentent plus de transition supraconductrice à basse température mais suivent au contraire un comportement isolant avec une résistivité qui diverge lorsque T tend vers zéro. Aucun état intermédiaire métallique n'est détecté. Ce comportement est conforme aux résultats attendus pour une TSI directe dans un système au désordre homogène (voir chapitre précédent 3).

Les films isolants situés proches du désordre critique de la TSI présentent par ailleurs un régime activé à basse température (fig. 5.2a) avec une dépendance de la résistance telle que $R \propto exp(T_0/T)$. La température d'activation est, pour les films situés à proximité immédiate de la TSI, très proche de la valeur de la température critique observée pour le film supraconducteur le plus désordonné. L'énergie d'activation augmente ensuite continûment lorsque $k_F l$ diminue. La figure 5.2b illustre cette continuité entre T_c et T_0 de part et d'autre de la transition supraconducteur-isolant induite par le désordre. Ces résultats suggèrent un possible lien entre les deux phases électroniques antagonistes situées de part et d'autre de la TSI. Deux arguments supplémentaires viennent appuyer cette hypothèse.

– Premièrement, ce régime activé n'est observé qu'aux plus basses températures. Nous présentons figure 5.3 des mesures effectuées sur des échantillons isolants proches du désordre critique de la transition [82]. Un régime de Mott avec une dépendance $R \propto exp(T_0/T)^{1/4}$ précède un régime activé avec $R \propto exp(T_0/T)$ observé aux plus basses températures. Habituellement, dans un isolant tri-dimensionnel, la conduction est d'abord assurée à haute température par un régime de sauts au plus proche voisin, puis par un régime de sauts à portées variables. Ainsi, le régime simplement activé est situé à des températures plus élevées que le régime de Mott. Dans le cas d'a-InO_x, les auteurs attribuent l'apparition du régime activé aux plus basses températures à

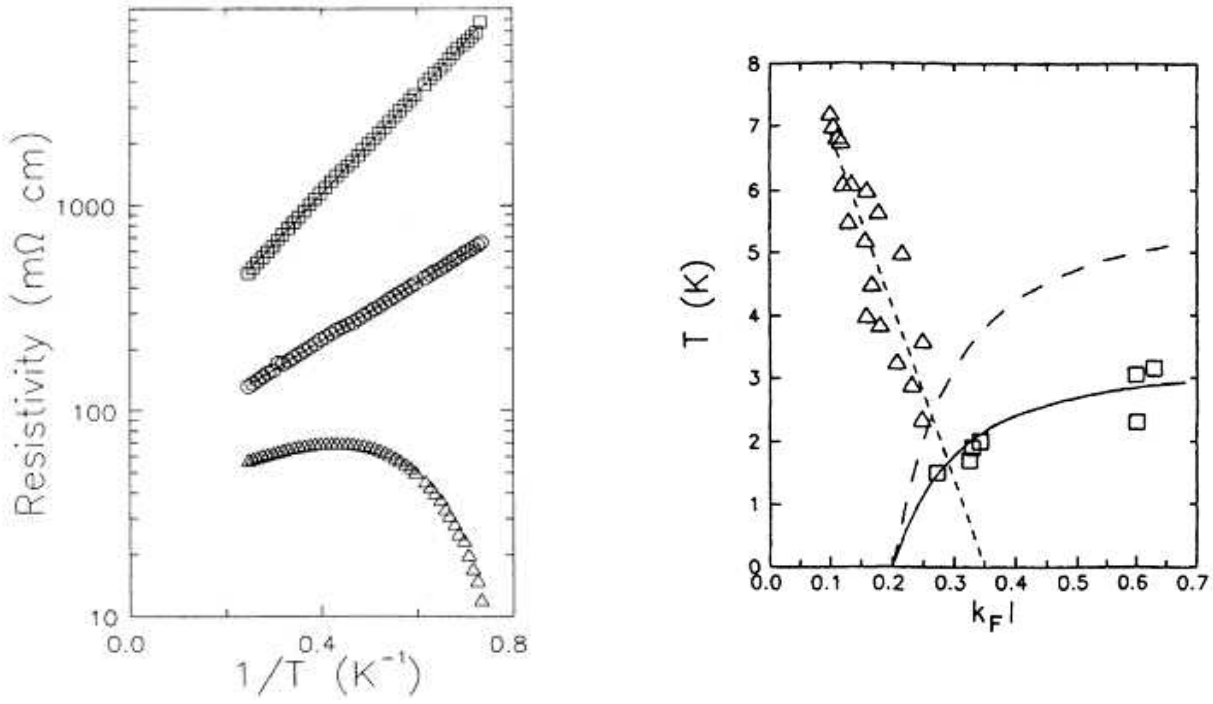


Figure 5.2 *a) Résistivité en fonction de la température pour trois films d'oxyde d'indium de désordre différent (évalué à partir de la valeur de $k_F l$). Deux films sont isolants, et le troisième film est supraconducteur. b) Evolution de la température d'activation T_0 pour les films isolants et de la température critique T_c pour les films supraconducteurs en fonction du désordre. D'après [116].*

un régime de transport de quasi-particules entre des domaines supraconducteurs isolés [82]. Kowal & Ovadyahu insistent également sur l'absence structurelle de grains dans leurs films, la ségrégation de phase à basse température avec l'apparition d'îlots supraconducteurs provenant alors des fluctuations mésoscopiques d'un désordre quasi-homogène. Ils introduisent ainsi pour la première fois explicitement, l'idée de *granularité induite par le désordre* [82].

– Deuxièmement, un régime d'activation peut apparaître dans les semi-conducteurs dopés pour des températures plus basses que le régime de sauts à portées variables, lorsqu'un gap de Coulomb s'ouvre dans la densité d'états. Pour a-InO_x, la loi d'activation à basse température n'est observée que pour les échantillons proches de la transition supraconducteur-isolant. Pour les échantillons isolants plus éloignés de la transition, le régime de Mott persiste jusqu'aux plus basses températures et peut être suivi par un régime d'Efros-Shklovskii [82]. Le régime d'activation observé fig.5.3 dans des échantillons moins désordonnés que ceux présentant un régime d'Efros-Shklovskii ne peut donc pas être associé à un gap de Coulomb.

Nous avons vu ici les principaux phénomènes de transport observés pour a-InO_x dans le contexte de la transition supraconducteur-isolant induite par le désordre. Il est également possible d'induire une TSI par l'application d'un champ magnétique. Nous décrivons celle-ci dans la prochaine section.

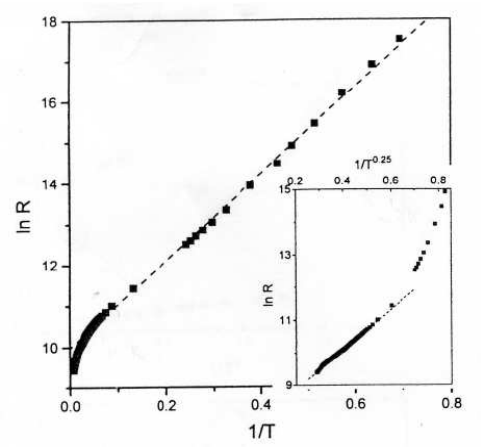


Figure 5.3 *Résistivité en fonction de la température pour un film d'oxyde d'indium amorphe de 200 Å d'épaisseur. En dessous de 4.1 K, la résistance suit un régime activé avec $R \propto exp(T_0/T)$ et $T_0 = 15\,K$. A plus haute température, les mesures indiquent un régime de Mott avec $R \propto exp(T_0/T)^{1/4}$ observé à partir de $T = 10\,K$ (cf. insert). D'après [82].*

5.2.2 La TSI induite par le champ magnétique

Plusieurs groupes ont étudié le comportement d'échantillons d'oxyde d'indium sous champ magnétique. Les résultats peuvent être présentés sous la forme de courbes $R_B(T)$ obtenues pour différentes valeurs du champ magnétique ou bien sous la forme de courbes de magnéto-résistance isothermes $R_T(B)$. Des courbes typiques de magnéto-résistance obtenues sur a-InO_x sont présentées figure 5.4 et révèlent un fort pic de magnéto-résistance [56]. Ce comportement a été observé pour la première fois par Paalanen *et al.* [69].

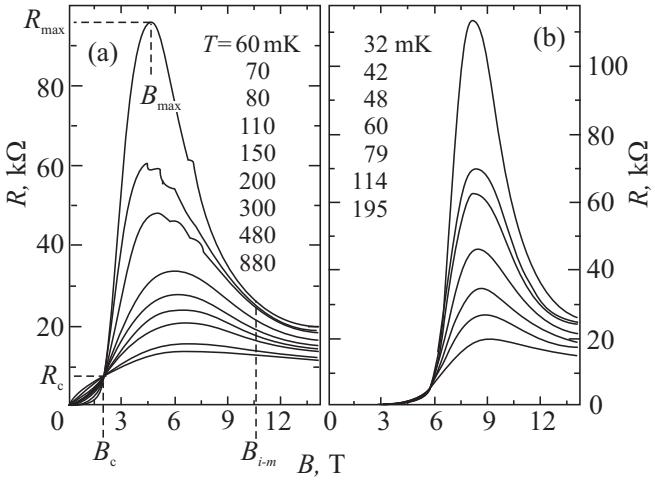


Figure 5.4 *Courbes isothermes $R_T(B)$ obtenues sur deux films similaires d'a-InO_x pour un champ magnétique perpendiculaire (a) et parallèle (b) à la surface du film. [56].*

Ainsi, l'application d'un champ magnétique fait transiter un échantillon initialement supraconducteur (à basse température et en champ nul) dans un état résistif. La résistance maximale R_{max} est obtenue pour un champ B_{max} puis diminue aux champs plus élevés. Pour des champs proches de B_{max}, la résistance dépend fortement de la température avec un pic de magnéto-résistance d'autant plus marqué que la température est basse. Aux champs plus élevés ($B > B_{i-m}$), la dépendance en température de $R_B(T)$ est beaucoup moins marquée mais conserve une tendance isolante. Par ailleurs, la famille de courbes obtenues en champ magnétique perpendiculaire présente un point de croisement remarquable où la magnéto-résistance est indépendante de la température (voir fig. 5.4a). Ce point (B_c,R_c) est associé au point critique de la TSI induite par le champ magnétique puisque pour $B < B_c$, une diminution de T entraîne une diminution de la résistance, alors que pour

$B > B_c$, une diminution de T induit au contraire une divergence de la résistance. En extrapolant ce comportement à $T = 0$, on déduit que la phase électronique pour $B < B_c$ est supraconductrice tandis que la phase obtenue pour $B > B_c$ [2] est isolante.

On remarque aussi que pour $B > B_c$, les familles de courbes obtenues sous champ magnétique perpendiculaire (fig. 5.4a) et sous champ parallèle (fig. 5.4b) sont très similaires.

Une étude détaillée du pic de magnéto-résistance a été menée par Sambandamurthy [115]. Nous présentons le résultat principal de leur étude sur la figure 5.5.

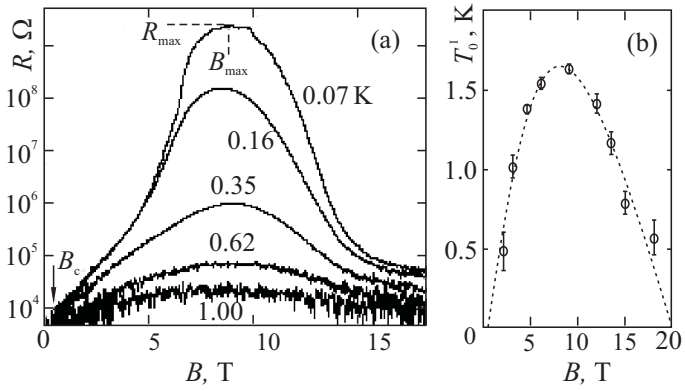


Figure 5.5 *a) Courbes isothermes $R_T(B)$ obtenues sur un film d'a-InO_x de température critique $T_c = 1.27\,K$. b) Variation de la température d'activation T_0 en fonction du champ magnétique [115].*

Ces auteurs ont étudié un échantillon supraconducteur très proche du désordre critique de la transition supraconducteur-isolant induite par le désordre, comme indiqué par sa température critique en champ nul de seulement 1.27 K. L'application d'un champ magnétique perpendiculaire à $T = 70$ mK révèle alors un état fortement isolant avec une résistance R_{max} excédant de plus de cinq ordres de grandeur la résistance R_c obtenue au niveau du point de croisement (voir fig.5.5a). L'amplitude du pic de magnéto-résistance rend compte de manière indiscutable d'une transition directe, à basse température, entre un état supraconducteur et un état isolant. Celui-ci est caractérisé par une loi d'Arrhenius $R \propto exp(T_0/T)$ où T_0 dépend de la valeur du champ magnétique. Son évolution présentée fig.5.5b montre que T_0 atteint un maximum T_0^{max} au niveau du pic de magnéto-résistance pour $B = B_{max}$ puis diminue ensuite jusqu'à tendre vers zéro vers un champ de 20 T environ. La similarité entre T_0^{max} et la température critique T_c observée en champ nul semble indiquer de nouveau un lien entre les phases électroniques antagonistes situées de part et d'autre de B_c. Par ailleurs, ces résultats suggèrent une seconde transition de phase à très haut champ, depuis un état isolant vers un état métallique.

L'apparition d'un tel pic de magnéto-résistance pourrait résulter de la persistance de paires d'électrons localisées dans une phase globalement non-supraconductrice. Toutefois, il n'existe pas à ce jour de consensus entre les différentes descriptions théoriques proposées : certains modèles sont basés sur les idées de Fisher qui, en considérant la dualité paires de Cooper / Vortex, a montré que le champ magnétique pouvait induire une transition de phase entre un état supraconducteur (condensat de paires de Cooper et vortex localisés) et un état isolant (condensat de vortex et paires de Cooper localisées) [54]. Ce modèle, développé pour

2. On réserve en fait l'appellation phase isolante à $B_c < B < B_{i-m}$. La faible plage de variation de $R_B(T)$ pour $B > B_{i-m}$ ne permettant pas de distinguer clairement une phase isolante d'une phase métallique.

les systèmes bi-dimensionnels, suppose que l'amplitude du paramètre d'ordre reste non-nulle et que la TSI est gouvernée par les fluctuations de la phase du paramètre d'ordre. Il néglige ainsi le rôle éventuel des excitations fermioniques, et est donc souvent qualifié (par opposition au modèle de Finkel'Stein) de *modèle bosonique*.

Plus récemment, un modèle a été proposé pour expliquer le pic de magnéto-résistance [39]. En tenant compte des excitations fermioniques, ces auteurs montrent que les fluctuations thermiques de la phase supraconductrice peuvent induire une phase électronique inhomogène formée d'îlots décorrélés où l'amplitude du paramètre d'ordre reste non nulle et séparés par une matrice isolante.

Ainsi, si le lien entre le pic de magnéto-résistance géante et l'état supraconducteur voisin semble clair, des questions demeurent telles que la persistance éventuelle du gap dans la densité d'états, la possible formation d'une phase inhomogène ou encore le rôle respectif des canaux de transport fermionique et bosonique.

5.3 Analyse comparée et perspectives

Résumons tout d'abord les principaux résultats expérimentaux obtenus sur des échantillons d'oxyde d'indium dans le contexte de la transition supraconducteur-isolant.

- i) Du côté isolant de la TSI et à basse température, les échantillons proches de la transition présentent un régime simplement activé qui évolue en régime de Mott ou d'Efros-Shklovskii à plus haute température. Ce comportement se distingue de celui observé habituellement dans les isolants où le régime activé observé à haute-température laisse place à un régime *partiellement activé* avec une résistance telle que $R \propto exp(T/T_0)^x$ ($x \in [0,1]$) aux plus basses températures.

- ii) L'application d'un champ magnétique induit un état isolant d'autant plus résistif que la température est basse et que l'échantillon est proche du désordre critique de la TSI. Cet état isolant est progressivement affaibli par l'application de forts champs magnétiques.

Pour ces deux cas de transitions supraconducteur-isolant, les mesures de transport faites du côté isolant révèlent des comportement inhabituels. L'amplitude de ces effets diminue lorsque l'échantillon s'écarte du point critique de la TSI et se trouve plus loin dans le régime isolant. D'autre part, les ordres de grandeurs mis en jeu de part et d'autre de la TSI présentent une continuité (température d'activation et température critique notamment).

Ces résultats suggère fortement un lien entre la phase supraconductrice et la phase isolante. La nature exacte de ce lien reste toutefois indéterminée : une possibilité est la formation d'une phase inhomogène avec des îlots supraconducteurs séparés par une matrice isolante. La nature de cette matrice isolante, la taille des îlots ainsi que leur origine restent toutefois inconnues. Une seconde possibilité concerne la formation d'une phase isolante homogène dite *verre de Bose* dans laquelle, les paires de Cooper responsables de la supraconductivité sont localisées. La forme de la densité d'état et les processus de transport impliqués restent également à déterminer.

Il est aussi important de mentionner ici certains résultats expérimentaux concernant d'autres matériaux présentant une transition directe à basse température entre un état supraconducteur et un état isolant. Ainsi, les films ultra-minces de bismuth situés du côté isolant de la TSI présentent un également un régime activé à basse température mais aucun pic de magnéto-résistance géante n'est détecté proche de la TSI [67, 72, 88]. A l'inverse, les films ultra-minces de béryllium situés proche de la TSI présentent un pic de magnéto-résistance mais aucun régime activé à basse température [136, 137].

Seuls les échantillons ultra-minces de nitrure de titane TiN présentent une phénoménologie similaire aux films d'oxyde d'indium avec l'observation expérimentale des phénomènes i) et ii) mentionnés plus haut, avec des amplitudes toutefois moins importantes [12, 13, 14]. Ces films minces possèdent une épaisseur typique de 5 nm et peuvent être considérés comme des systèmes bi-dimensionnels pour la supraconductivité, au contraire des films d'a-InO_x, qui avec une épaisseur de 20-30 nm se trouvent plutôt dans la limite tri-dimensionnelle.

Perspectives L'oxyde d'indium est un matériau qui a été largement étudié, depuis de nombreuses années, dans les contextes de la transition métal-isolant et de la transition supraconducteur-isolant. Des phénomènes de transport inhabituels y ont été observés avec une amplitude très importante, et rarement approchée dans d'autres matériaux-types de la TSI. Son caractère amorphe a été vérifié expérimentalement et le classe dans la catégorie des supraconducteurs au désordre *uniforme*. Toutefois, de nombreux résultats expérimentaux suggèrent l'apparition *spontanée* d'une phase inhomogène proche de la TSI sans préciser son origine ou sa nature exacte et sans apporter de preuve expérimentale directe.

Dans les prochains chapitres de cette thèse, nous allons décrire et analyser des mesures de spectroscopie tunnel, de spectroscopie d'Andreev en mode *point-contact* et de transport électronique effectuées sur différents échantillons d'oxyde d'indium proches de la transition supraconducteur-isolant.

Troisième partie

Appariement et cohérence dans l'oxyde d'indium

Chapitre 6

Localisation des paires de Cooper dans a-InO_x

Sommaire

Localization of preformed Cooper pairs in a-InO_x **98**

6.1 Description des échantillons et transport **100**

6.1.1 Echantillons et méthode de mesure 100

6.1.2 Mesures de transport 101

6.2 Inhomogénéités spatiales du gap spectral **103**

6.2.1 Fluctuations de la largeur du gap spectral 103

6.2.2 Fluctuations de la hauteur des pics de cohérence 104

6.2.3 Echelle caractéristique des fluctuations 105

6.3 Evolution en température de la densité d'états **107**

6.3.1 Evolution en température de la conductance tunnel 107

6.3.2 Non conservation de la densité d'états 109

6.3.3 Comparaison avec les films utra-minces de TiN 110

6.3.4 Energie caractéristique du pseudogap 112

6.3.5 Paires de Cooper cohérentes et incohérentes 113

6.4 Localisation des paires de Cooper à l'approche de la TSI . . . **115**

6.5 Cohérence de phase dans un supraconducteur fractal **117**

Localization of Cooper pairs in a-InO_x

This chapter presents experimental results of low-temperature scanning tunneling spectroscopy on amorphous indium oxide samples. We will also show *in situ* transport measurements and discuss evolution of tunneling conductance with position and temperature for samples with different degrees of disorder.

Transport measurements carried out on our 30 nm-thick amorphous samples evidence that resistivity increases with decreasing temperature until reaching a maximum ρ_{max} at $T = T_{max}$ and eventually drops to zero below a critical temperature T_c (fig. 6.3). With increasing level of disorder, the room temperature resistivity remains almost unchanged wheras ρ_{max} is increased and T_c is decreased (tab. 6.1). This behavior with a diverging resistivity shortcut by superconductivity at very low temperature, already suggests the competition between localization and superconductivity.

Scanning tunneling spectroscopy at $T = 45$ mK reveals strong spatial inhomogeneities of the superconducting state affecting both the spectral gap value Δ and the coherence peak height at $eV = \pm\Delta$, both kinds of fluctuations not being correlated (fig. 6.4 & 6.5). The average gap value $\bar{\Delta} \simeq 500\,\mu$eV remains almost unchanged for samples with T_c comprised between 1.2 K and 1.75 K thus leading to anomalously large $\bar{\Delta}/T_c$ ratio. With increasing level of disorder, distribution of gap values only slightly broadens whereas distribution of coherence peak height is more dramatically affected : spectra with coherence peaks are replaced by fully gapped spectra exhibiting no coherence peaks (fig. 6.14).

These results demonstrate that with increasing level of disorder, the spectral excitation gap in the DOS remains intact but progressively loses the associated coherence peaks characteristic of superconductivity. The resulting rectangular-shaped spectra present an insulating gap that can be attributed to simple pairing of electrons localized by disorder. These observations are in agreement with numerical calculations of Ghosal *et al.* as well as predictions of the theory of fractal superconductivity developed by Feigel'Man *et al.* (see chapter 4).

We have also measured the temperature dependance of the DOS at different locations on each sample. First, we show that all kind of spectra share a similar temperature evolution : at the critical temperature, conductance spectra are almost fully gapped and present a pseudogap regime between T_c and $\sim 3\,T_c$ (fig. 6.12 & 6.13). A dichotomy appears only below T_c where some of the spectra exhibit the progressive growth of coherence peaks while others don't and remain rectangular-shaped until the lowest temperature (45 mK). Importantly, we prove that coherence peaks, when present, appear at T_c regardless of the local gap amplitude (fig. 6.15). We thus obtained two signatures of the establishment of superconducting phase coherence at different length scales : macroscopically, it is signaled by a zero-resistance state (transport) and microscopically by the growth of coherence peaks in the DOS (STS).

These results can be analyzed in the light of the fractal superconductivity framework. For $T > T_c$, there is no superconductivity ($E_{SC} = 0$) but attraction between localized electrons leads to a parity gap Δ_p signaled in the DOS by the pseudogap regime. For $T < T_c$, superconducting correlations develop inhomogeneously and produce a mixture of superconducting regions made of coherent Cooper pairs and insulating regions comprised of incoherent Cooper pairs. Statistical study as a function of disorder demonstrates the proliferation of these

localized Cooper pairs when approaching the superconductor-insulator transition (fig. 6.14).

Lastly, we compare these results to those obtained on disordered Titanium Nitride (TiN) thin films that exhibit a fluctuation-induced pseudogap regime (fig. 6.10). In these two-dimensional $5\,nm$-thick samples, enhanced superconducting fluctuations give rise to corrections both to the conductivity (transport) and to the DOS (spectroscopy).

Our comparison between TiN and a-InO_x is based on the analysis of the T-dependance of the high-bias conductance $G(V_b, T)$, whose variation is associated with the non-conservation of the total number of states in the energy range set by V_b. We distinguish three contributions that can affect the density of states : i) superconducting fluctuations which conserve the DOS ; ii) Coulomb interaction which does not conserve the DOS and evolves with the square-root of V, T and iii) parity effect which does not conserve the DOS and may evolve abruptly with V, T depending on energy level statistics. In TiN thin films, $G(V_b, T)$ smoothly increases when T is lowered, suggesting that the two first contributions are preponderant (fig. 6.10 & 6.11). On the other hand, the abrupt increase in $G(V_b, T)$ observed in a-InO_x between T_c and $\sim 3\,K$ supports the importance of the third contribution (fig. 6.8 & 6.11). This analysis sheds light on both differences and similarities between the two compounds and comforts the relevance of theories combining localization and superconductivity for a-InO_x.

Introduction

L'oxyde d'indium amorphe est un matériau largement étudié dans le cadre de la transition supraconducteur-isolant. Malgré son caractère *uniformément désordonné*, plusieurs phénomènes de transport électronique anormaux (régime activé et magnéto-résistance géante notamment) ont été reportés de part et d'autre de la TSI et sont souvent interprétés dans la littérature comme la signature d'une phase inhomogène comprenant des îlots supraconducteurs immergés au sein d'une matrice isolante. L'utilisation d'une sonde locale, telle que la spectroscopie à effet tunnel, apparaît alors comme un moyen direct de détecter de telles inhomogénéités.

Nous présentons ainsi dans ce chapitre des mesures à basse température de transport électronique et de spectroscopie tunnel. La combinaison de ces deux *sondes expérimentales* nous permet d'une part de corréler les informations obtenues à l'échelle microscopique avec les propriétés macroscopiques du système et d'autre part, les mesures de transport permettent de situer le système étudié par rapport aux précédents résultats expérimentaux.

6.1 Description des échantillons et transport

Cette section présente brièvement les caractéristiques des échantillons étudiés ainsi que les résultats des mesures de transport.

6.1.1 Echantillons et méthode de mesure

Les échantillons étudiés sont des films d'oxyde d'indium amorphe préparés par B. Sacépé, D. Shahar et M.Ovadia[1]. Ils sont obtenus par évaporation au canon à électron d'une cible d'In_2O_3 de pureté 99.999 % sur un substrat de SiO_2 sous atmosphère contrôlée en oxygène. L'épaisseur des films étudiés mesurée *in situ* à l'aide d'un cristal de quartz est de 30 nm (échantillons labellisés 1, 2 et 3) et de 15 nm (échantillon 3*). Les mesures de topographie STM révellent une rugosité de surface RMS de 1.6 nm pour une image d'un μm^2 (voir fig. 6.1). Des études de microscopie électronique en transmission confirment la structure amorphe des échantillons et l'absence d'inclusions cristallines [110]. L'utilisation d'un masque mécanique en croix de Hall lors du dépôt permet de s'affranchir d'éventuelles étapes de lithographie. Chaque contact utilisé pour le transport est obtenu à partir d'un point d'indium pressé et de fil d'or (voir schéma fig. 6.2).

Il est important de rappeler que les mesures à basse température de transport et de spectroscopie tunnel ont été menées simultanément. Cela permet donc de corréler précisément les résultats de transport macroscopique, moyennés sur tout l'échantillon, avec les mesures de la densité d'états électroniques obtenues à l'échelle microscopique. Dernier point, mentionnons que l'un des avantages de notre système expérimental réside dans le couplage thermique entre le microscope et la boîte de mélange de la dilution. Ce couplage est suffisamment efficace pour qu'en fonctionnement normal, la température du microscope suive celle de la boîte de mélange à $\sim$ 5 mK près. Ainsi, lorsque la température minimale de 45 mK est atteinte au niveau de la boîte de mélange, la température du microscope peut être inférieure à 50 mK malgré une puissance de réfrigération au niveau du microscope de

1. Department of Condensed Matter Physics, Weizmann Institute of Science, Rehovot 76100, Israël

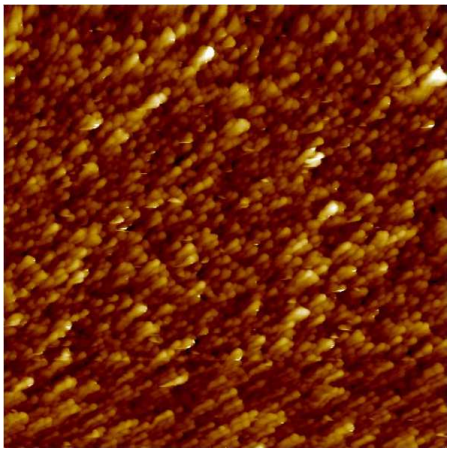


Figure 6.1 *Image STM de* $1 \times 1\,\mu m$ *obtenue sur l'échantillon 1.*

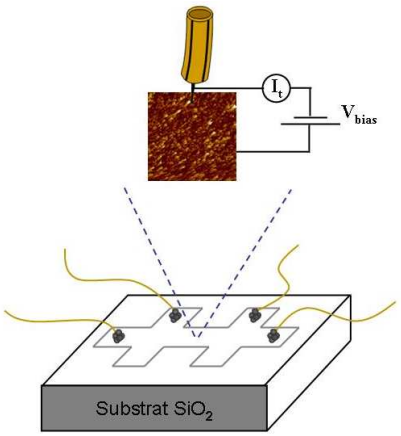


Figure 6.2 *Géométrie utilisée pour les mesures simultanées de transport et de STM.*

seulement $\sim$ 10 nW. Le couplage thermique entre la boîte de mélange est le microscope autorise néanmoins une élévation de température importante au niveau du microscope sans influencer trop la température de la boîte de mélange. Le dispositif de chauffage étant monté directement sur le porte-échantillon en cuivre, il est en effet possible de mener des études en température de 50 mK jusqu'à $\sim$ 6 K au niveau de l'échantillon. Simultanément, la température de la boîte de mélange n'évolue que de 45 mK à $\sim$ 500 mK, ce qui permet après arrêt du chauffage de retrouver la température de base en quelques heures seulement.

6.1.2 Mesures de transport

La figure 6.3 présente les mesures de résistivité en fonction de la température pour deux films d'oxyde d'indium de 30 nm d'épaisseur. Pour des raisons de clarté, seules les mesures obtenues sur l'échantillon le plus désordonné (échantillon 1) et l'échantillon le moins désordonné (échantillon 3) ont été représentées. L'insert représente quant à lui les mesures détaillées autour de la transition supraconductrice pour les quatre échantillons étudiés. Les grandeurs caractéristiques essentielles concernant ces mesures sont résumées dans le tableau 6.1.

Ces mesures confirment qu'il est possible d'obtenir des échantillons de degrés de désordre différents en faisant varier la pression partielle d'oxygène durant le dépôt. Ainsi, les échantillons 1,2 et 3 forment une évolution continue où l'augmentation de la pression d'oxygène conduit à une augmentation de la résistivité maximale ρ^{max} et une diminution de la température critique T_c en-dessous de laquelle l'état supraconducteur de résistivité nulle est atteint. L'échantillon 3* présente une épaisseur différente et ne s'inscrit pas parfaitement dans le faisceau de courbes. Notons par ailleurs, que la jauge de pression d'oxygène utilisée pendant ce dépôt était différente de celle utilisée pour les autres échantillons, rendant la comparaison à partir des pressions P_{O_2} impossible (voir tableau 6.1). Etant données la valeur de sa résistivité et de sa température critique, on peut néanmoins estimer que son degré de désordre est similaire à celui de l'échantillon 3.

Ces courbes partagent un même comportement général où la résistance augmente fortement dès 300 K jusqu'à atteindre un maximum dans la gamme 3-5 K, puis chute brutalement

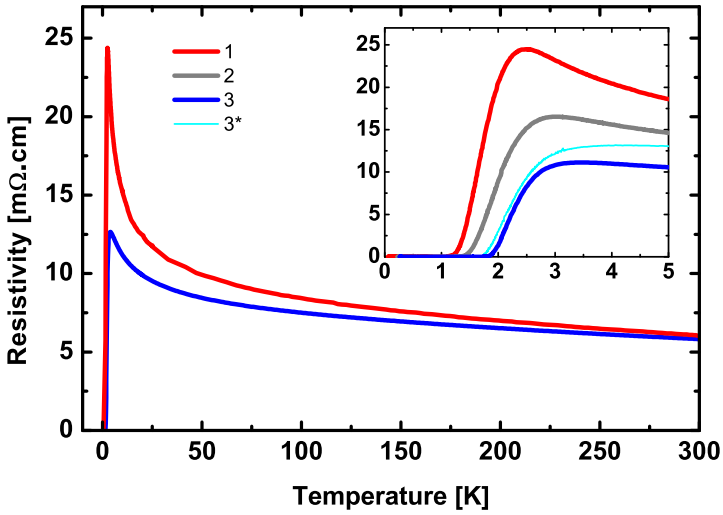


Figure 6.3 *Dépendance en température de la résistivité de films d'InO_x amorphe de 30 nm d'épaisseur. L'insert correspond aux mesures effectuées proche de la transition supraconductrice.*

aux plus basses températures lors de la transition vers l'état supraconducteur. On remarquera notamment que le maximum de résistivité est d'autant plus marqué que le désordre est grand (voir tableau 6.1), jusqu'à atteindre un rapport $\rho^{max}/\rho^{300\,K} = 4$ pour l'échantillon 1, le plus désordonné[2]. Enfin, on remarquera que la valeur de la résistivité à 300 K reste quasiment inchangée ($\rho^{300\,K} \simeq 6\,m\Omega.cm$) pour les paramètres de croissance utilisés.

Label	$\mathbf{T_c}$ **[K]**	$\mathbf{T_{\rho^{max}}}$ **[K]**	$\rho^{\mathbf{max}}/\rho^{\mathbf{300\,K}}$	**e [nm]**	P_{O_2} **[torr]**
1	1.2	2.5	4	30	$1.01 \cdot 10^{-5}$
2	1.4	3	3.1	30	$0.797 \cdot 10^{-5}$
3	1.75	3.5	2.2	30	$0.514 \cdot 10^{-5}$
3*	1.7	4	2.4	15	$1.05 \cdot 10^{-5}$

Table 6.1 *Pour les quatre échantillons de la figure 6.3 : températures critiques définies au pied de la transition T_c, températures correspondant au maximum de résistivité $T_{\rho^{max}}$, rapports entre résistivité maximale et résistivité à température ambiante ρ^{max}/ρ^{300K}, épaisseur du film e et pressions partielles d'oxygène utilisées lors du dépôt P_{O_2}.*

A partir de la valeur de la résistivité à 300 K, il est possible d'estimer la valeur du produit $k_F l_e$ pour nos échantillons. Nous utilisons pour cela, la concentration en porteurs $n = 3.5 \times 10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$ évaluée par des mesures d'effet Hall sur des échantillons similaires et provenant de la même source que la notre [116]. Nous trouvons ainsi pour nos échantillons $k_F l_e \simeq 0.45$. L'application du critère de Ioffe-Regel à nos échantillons montre clairement que ceux-ci sont situés dans le régime localisé de la transition métal-isolant d'Anderson (cf. §4.2). Ils connaissent tout de même une transition supraconductrice à basse température. Nous n'avons pas été en mesures de trouver une loi susceptible de décrire l'évolution de

2. les valeurs de résistivité atteinte dans des échantillons d'InO_x situés proche du désordre critique de la transition supraconducteur-isolant rapportées par les groupes de D. Shahar et V.F. Gantmakher sont très similaires à nos résultats [58, 116].

la conductivité depuis la température ambiante jusqu'à T_c, nous pouvons toutefois faire quelques remarques :

- La conductivité de nos films décroit linéairement de 300 K jusqu'à 130 K environ.
- Aux plus basses températures, entre 50 K et environ 5 K, la conductivité décroit plus rapidement, avec un comportement logarithmique : $\sigma(T) \propto \ln(T)$.

Même s'il est difficile d'extraire un comportement bien déterminé, nous pouvons retenir de ces mesures de transport la forte divergence de la résistance vers un état isolant court-circuitée par l'apparition de la supraconductivité aux plus basses températures (figure 6.3). Ce comportement est la signature de la compétition entre localisation et supraconductivité dans nos échantillons.

6.2 Inhomogénéités spatiales du gap spectral

Les mesures de spectroscopie tunnel menées à 45 mK sur nos films d'oxyde d'indium ont révélé un état supraconducteur très inhabituel : les spectres de conductance tunnel dévoilent en effet de très fortes fluctuations spatiales de la DOS à l'échelle du nanomètre.

6.2.1 Fluctuations de la largeur du gap spectral

La spectroscopie tunnel effectuée sur des films minces d'oxyde d'indium confirme l'existence d'une phase supraconductrice inhomogène qui n'était jusqu'à présent que supposée pour interpréter différentes mesures de transport [57, 82, 115]. Sur toute la surface des différents échantillons (surface examinée à basse température de l'ordre du μm^2), la DOS présente un gap bien marqué. Ainsi, les spectres **A** → **D** représentés sur la figure 6.4 sont des spectres typiques obtenus à $T = 45$ mK à différentes positions de la surface de l'échantillon 3* et possédant des pics de cohérence bien marqués.

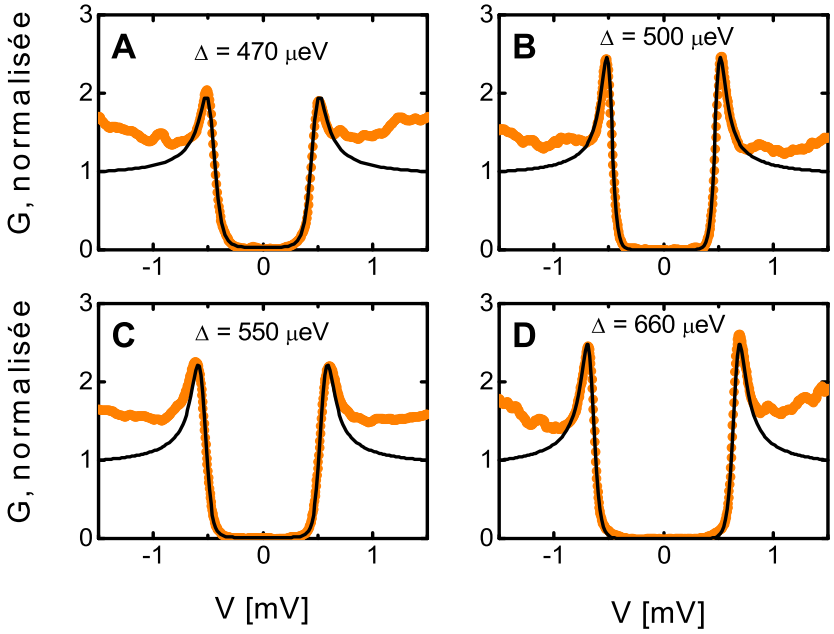


Figure 6.4 *Sélection de spectres obtenus à $T = 45$ mK à différentes positions sur l'échantillon 3* et illustrant les inhomogénéités spatiales du gap spectral dans nos échantillons.*

L'ajustement des données expérimentales avec un densité d'états BCS de symétrie *s* reproduit correctement le gap et les pics de cohérence. Cependant, la DOS à des énergies

supérieures au gap n'est pas plate et suggère la présence d'une contribution de type ZBA [3]. Les quatre spectres illustratifs de la figure 6.4 indiquent déjà des valeurs de gap spectral anormalement élevées ainsi qu'une très forte dispersion de ces valeurs : pour les quatre spectres présentés, on obtient ainsi des rapports tels que [4] :

$$6 \leq \frac{2\Delta}{k_B T_c} \leq 9 \tag{6.1}$$

D'après Bergmann [17], la plupart des matériaux amorphes ont un fort couplage électron-phonon conduisant à des rapports [5] $2\Delta/k_b T_c$ de l'ordre de 4.5. Ces valeurs restent toutefois très inférieures à nos mesures, et il est raisonnable d'attribuer ces valeurs élevées à la proximité de la transition supraconducteur-isolant. De plus, avec l'augmentation du désordre, la température critique des échantillons étudiés diminue progressivement tandis que le gap spectral moyen conserve des valeurs similaires (voir fig. 6.4) conduisant à des rapports Δ/T_c encore plus forts et pouvant atteindre jusqu'à 11.5 pour l'échantillon le plus désordonné.

L'observation à basse température d'inhomogénéités spatiales du gap supraconducteur dans nos échantillons d'a-InO_x de même qu'une augmentation du rapport Δ/T_c à l'approche de la SIT confirment des résultats similaires obtenus sur des films minces désordonnés de nitrure de titane TiN [111]. Ces résultats expérimentaux obtenus sur plusieurs matériaux au désordre homogène (par opposition à granulaire) confirment l'idée de *granularité induite par le désordre* c'est-à-dire qu'un désordre de nature microscopique, à l'échelle atomique, peut donner lieu à des inhomogénéités de l'état supraconducteur à plus grande échelle, typiquement quelques dizaines de nm (voir section §4.3.2). Cette idée introduite initialement pour des films isolants à proximité de la SIT [58, 82] puis soutenue par des calculs numériques [59], était fortement suggérée par de nombreuses mesures de transport. Nos mesures de spectroscopie tunnel permettent d'apporter une preuve expérimentale directe.

6.2.2 Fluctuations de la hauteur des pics de cohérence

En plus des fluctuations de la largeur du gap spectral, nous avons également observé de fortes fluctuations de la hauteur des pics de cohérence d'un spectre à l'autre. Cet effet est déjà visible sur les spectres **A** → **D** de la figure 6.4. Dans certains cas extrêmes, nous avons même observé des spectres caractérisés par une absence totale de pics de cohérence, et ce indépendamment de la valeur du gap spectral. Pour illustrer ce résultat, nous présentons sur la figure 6.5 des spectres typiques obtenus à différentes positions sur l'échantillon 1 : les spectres **A** → **D** ont des valeurs de Δ différentes et présentent tous une forme *rectangulaire*. Dans un premier temps, il ne semble donc pas y avoir de corrélation évidente entre la largeur du gap spectral et la hauteur des pics de cohérence. Nous reviendrons sur ce point de façon plus détaillée dans la section 6.4. Nous rappelons également que toutes ces mesures ont été effectuées à T=45 mK, bien en deça de la température critique de nos échantillons, si bien que l'absence de pics de cohérence ne peut être attribuée à un éventuel manque de résolution énergétique (voir §1.4).

3. Accronyme de Zero Bias Anomaly. Voir discussion à ce sujet en section §6.3.3.
4. Rappel : dans la théorie BCS, on obtient pour le couplage faible un rapport $2\Delta/k_B T_c = 3.52$.
5. Citons quelques exemples de rapport $2\Delta/k_b T_c$ extraits de [17]. $a-Bi$: 4.6, $a-Ga$: 4.6, $Sn_{0.9}Cu_{0.1}$: 4.46, $Pb_{0.9}Cu_{0.1}$: 4.8, $Pb_{0.75}Bi_{0.25}$: 5, $In_{0.8}Sb_{0.2}$: 4.4.

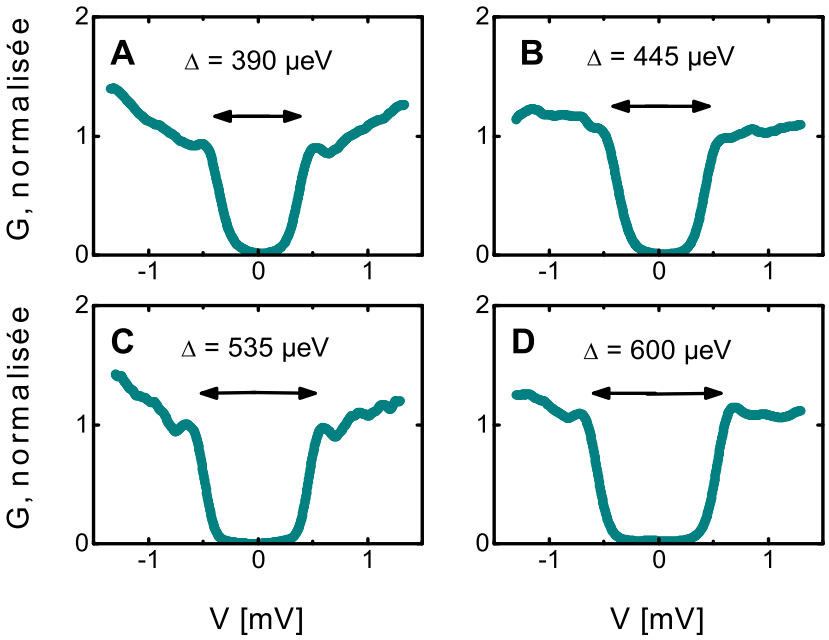


Figure 6.5 *Sélection de spectres sans pics de cohérence obtenus à $T = 45\,mK$ à différentes positions sur l'échantillon 1. La même forme rectangulaire des spectres est conservée pour les différentes valeurs de Δ.*

A ce stade, nous insistons sur le fait que les spectres comportant des pics de cohérence et ceux présentant une forme *rectangulaire* partagent une allure générale très similaire. De même, les valeurs de gap observées sont dans la même gamme d'énergie.

6.2.3 Echelle caractéristique des fluctuations

Après avoir mis en évidence un état supraconducteur très fortement inhomogène, il est naturel de se demander quelle est la répartition spatiale des différents types de spectres, quelle est la taille caractéristique de chaque zone ou encore comment la DOS évolue-t-elle lors du passage d'une zone à l'autre. Il est malheureusement difficile de répondre avec précision et certitude à chacune de ces questions avec nos données expérimentales.

En effet, nos échantillons sont réactifs à l'air, et une fine couche d'oxyde vient couvrir la surface de ceux-ci dès lors qu'ils sont exposés à l'air. Si cette barrière native d'oxyde n'empêche pas d'obtenir de bonnes conditions pour les mesures de spectroscopie tunnel[6], elle rend toutefois très difficile l'imagerie à basse température et à basse tension de polarisation. Ainsi, nous avons mené de nombreuses tentatives de cartographies spatiales de la DOS mais les données obtenues sont délicates à exploiter avec certitude.

Nous présentons toutefois sur la figure 6.6 deux cartographies obtenues sur une même zone de $450 \times 450\,\mathrm{nm}^2$ sur l'échantillon 3*. Celles-ci révèlent des fluctuations de la valeur du gap (à gauche) et de la hauteur des pics de cohérence (à droite) à une échelle de quelques dizaines de nm. La spectroscopie ayant lieu à travers une fine couche d'oxyde, la résolution spatiale peut ne pas être aussi bonne que celle obtenue lorsque la barrière tunnel est entièrement constituée par du vide [86]. Cela peut conduire à une surévaluation de la distance typique sur laquelle le gap et la hauteur des pics de cohérence évoluent et peut également

6. Dans ces conditions, la barrière tunnel entre la pointe et l'échantillon est constituée à la fois par le vide et par la couche d'oxyde présente en surface

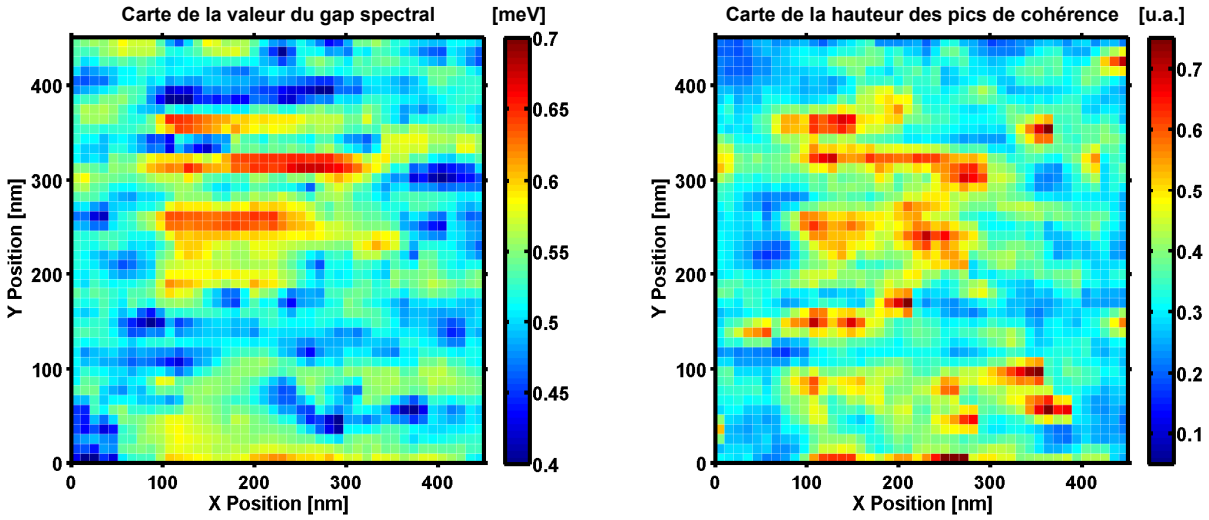


Figure 6.6 *Cartographie de la DOS sur une zone de* $450 \times 450\,\mathrm{nm}^2$ *obtenue sur l'échantillon* 3^**. L'échelle de couleur de la carte de gauche représente les valeurs du gap spectral extraites pour chaque spectre tandis que la carte de droite représente l'évolution spatiale de la hauteur des pics de cohérence. Cette hauteur est définie par le rapport* $(G(\Delta) - G_0)/G(\Delta)$ *où* $G(\Delta)$ *est la conductance au niveau du pic de cohérence et* G_0 *est la conductance minimale atteinte à une énergie supérieure à* Δ*.*

expliquer la présence de *traces* horizontales visibles sur la figure 6.6 correspondant à plusieurs acquisitions successives.

Nous présentons par ailleurs sur la figure 6.7, une ligne de spectres qui permet d'illustrer la disparition progressive des pics de cohérence.

Sur la partie gauche, la vue tridimensionnelle permet de voir l'évolution progressive de la DOS le long d'une ligne de 70 nm. On remarque une zone d'environ 5 nm (cf. flèche noire) dans laquelle les spectres ne présentent quasiment aucun pic de cohérence. Cela fournit une taille caractéristique des fluctuations. Par ailleurs, la DOS évolue avec une augmentation progressive de la hauteur des pics sur une échelle plus grande de l'ordre de 40 nm environ (cf. flèche grise). Si ces résultats peuvent fournir quelques indications sur l'échelle caractéristique des fluctuations spectrales de la DOS, ils ne permettent pas de tirer de conclusion nette. Il faudrait pour cela avoir un état de surface permettant de très bonnes conditions tunnel même à basse température. Cela nécessite l'utilisation d'un STM en dilution couplé à un bâti d'évaporation à ultra-vide. Un tel dispositif expérimental est très lourd à mettre en oeuvre, et plusieurs groupes travaillent actuellement à la mise au point d'un tel équipement.

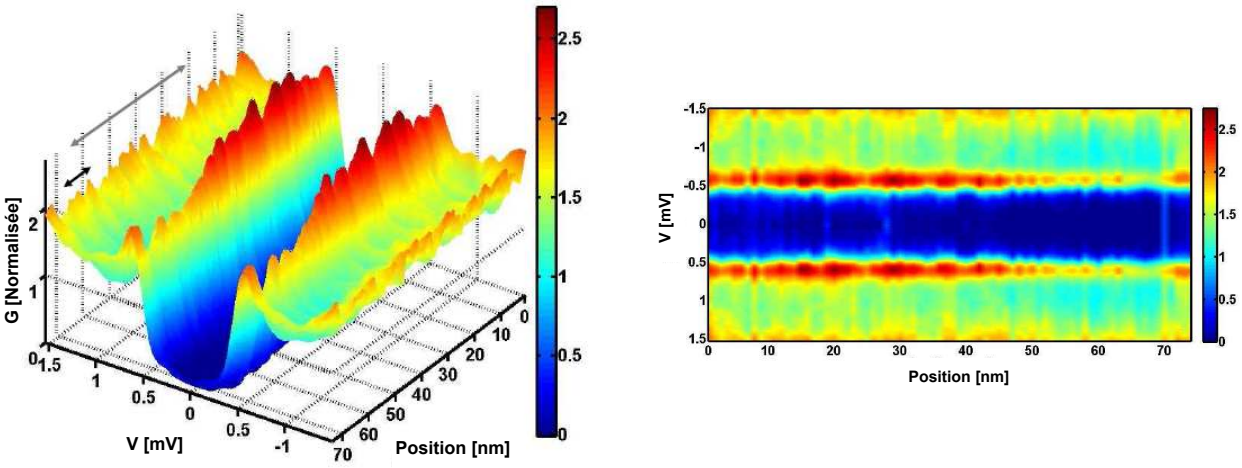


Figure 6.7 *Ligne de spectres extraite à partir d'une carte de* $75 \times 75\,nm^2$ *obtenue sur l'échantillon 2. A gauche, une représentation tridimensionnelle permet de voir l'évolution spatiale de la DOS le long d'une ligne. A droite, une vue de dessus, permet de mieux mesurer l'échelle typique sur laquelle les pics de cohérence disparaissent.*

6.3 Evolution en température de la densité d'états

Les mesures de spectroscopie tunnel permettent de signaler directement la présence locale de paires de Cooper (avec une résolution spatiale inférieure au nm) par l'ouverture d'un gap supraconducteur Δ dans la densité d'états [11, 61]. Dans les supraconducteurs de type BCS, l'affaiblissement de la DOS débute à T_c, le poids spectral des états *perdus* aux énergies inférieures à Δ étant transféré dans les pics de cohérence situés à $E = \pm\Delta$. Une DOS plate à l'échelle du meV, caractéristique d'un métal normal, est retrouvée pour $T \geq T_c$. De nombreux composés supraconducteurs suivent ce comportement. Un exemple a été proposé sur la figure 1.15 du chapitre 1 qui montre l'évolution de la DOS entre 45 mK et T_c obtenue sur un échantillon de rhenium épitaxié.

6.3.1 Evolution en température de la conductance tunnel

Nous présentons figure 6.8 des évolutions en température de la conductance différentielle $G(V,T)$ obtenues sur les échantillons 1 (fig. 6.8a-d), 3* (fig. 6.8b-e) et 3 (fig. 6.8c-f) respectivement. Pour chaque évolution, l'ensemble des spectres a été normalisé par la valeur de la conductance à haute tension mesurée pour la courbe la plus froide $G(V_b, T_{min})$. Les vues bi-dimensionnelles (à droite) correspondent à une sélection de spectres obtenus pour des rapports T/Δ identiques, où Δ est la valeur du gap spectral à 50 mK : respectivement 610 μeV, 560 μeV et 500 μeV (de haut en bas).

Pour chacune des évolutions, l'augmentation de la température conduit à une diminution progressive des pics de cohérence qui disparaissent à $T = T_c$ comme dans un supraconducteur BCS mais qui n'est cependant pas accompagnée par la fermeture du gap dans la densité d'états. Ainsi, les spectres à T_c (représentés en pointillés noirs) possèdent encore un gap marqué mais ne présentent aucun pic de cohérence (ou si faibles qu'ils émergent difficilement du bruit expérimental).

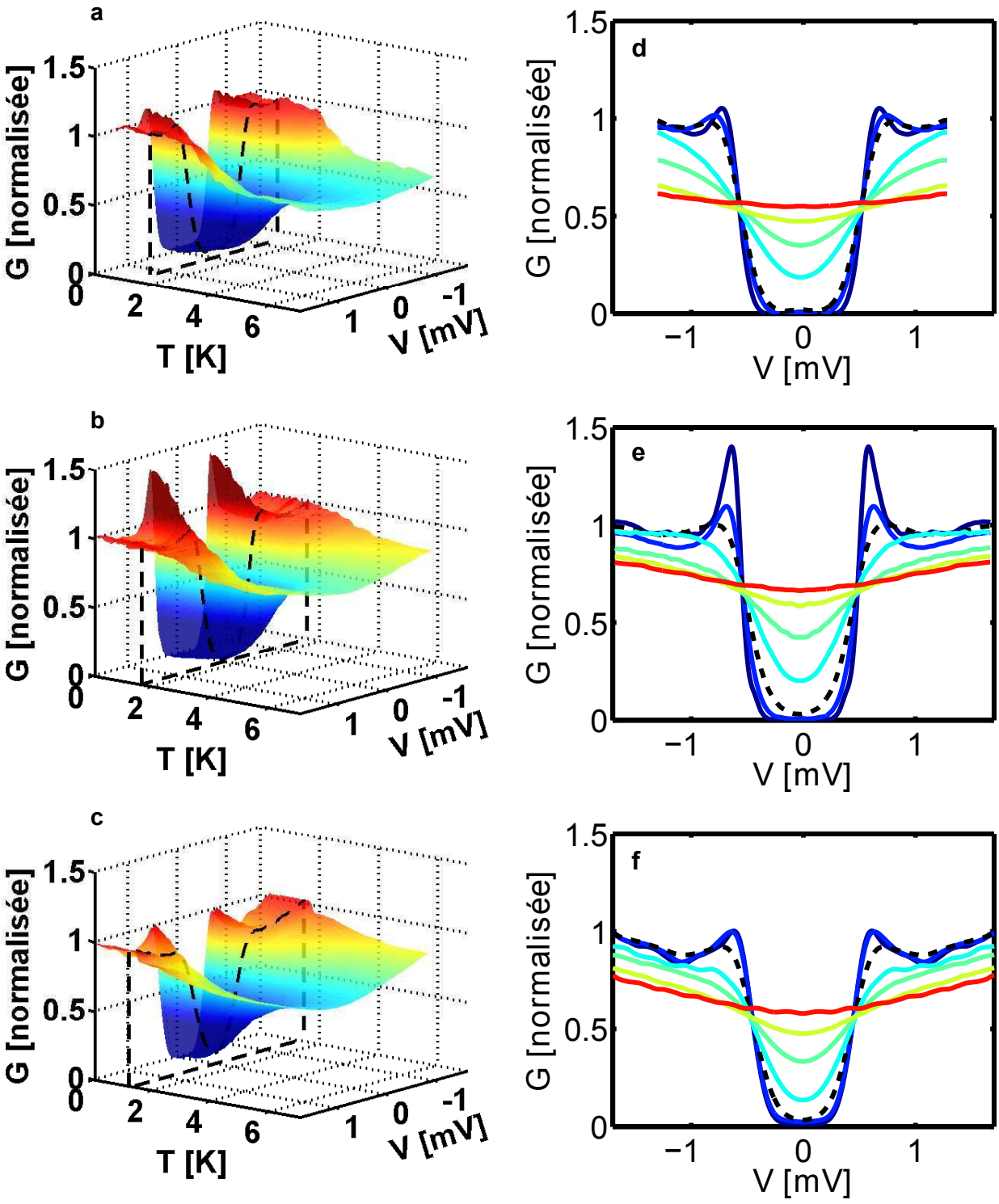


Figure 6.8 *Représentations tri-dimensionnelles (a-c) et bi-dimensionnelles (d-f) de l'évolution en température de la conductance tunnel obtenue à trois positions différentes.*

Aux températures supérieures à T_c, on observe simultanément une augmentation de la conductance à $V = 0$ et une diminution de la conductance à haute tension. Cet effet est marqué aux températures légèrement au-dessus de T_c puis s'adoucit aux températures encore

supérieures. Aux plus hautes températures mesurées, de l'ordre de 6 K [7], la conductance différentielle n'est toujours pas parfaitement plate. On remarquera également que l'amplitude de la baisse de conductance à haute tension peut varier sensiblement : elle est maximum pour l'évolution de la figure 6.8a et minimum pour l'évolution de la figure 6.8c. Nous discutons ce point dans les deux sections suivantes.

6.3.2 Non conservation de la densité d'états

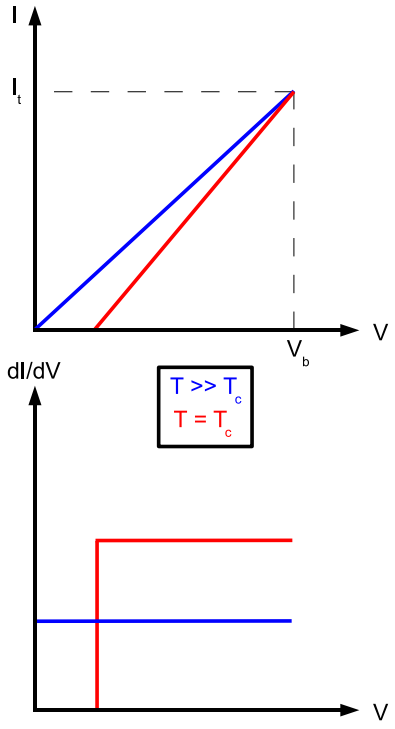


Figure 6.9 *Schéma de principe d'une mesure de caractéristique courant-tension et conductance différentielle d'une DOS présentant un gap rectangulaire.*

Cette baisse de la conductance différentielle à haute tension est une conséquence de la mesure de la DOS par spectroscopie tunnel avec un STM. Pour simplifier, nous avons schématisé sur la figure 6.9 les courbes courant-tension que l'on attendrait pour une évolution entre une DOS plate métallique à haute température (courbe bleue) et une DOS présentant un gap rectangulaire (courbe rouge). Le point clef réside dans le fait que de telles courbes mesurées avec un STM sont obtenues avec une polarisation V_b et un courant tunnel I_t initiaux constants. Ce point $I(V_b) = I_t$, où les courbes se croisent, est le point de fonctionnement du STM. Ainsi, par construction, la pente de la caractéristique courant-tension du gap rectangulaire est supérieure à celle de la caractéristique ohmique. La conductance différentielle mesure alors directement ce changement de pente lié à l'apparition du gap rectangulaire (cf. fig. 6.9). En résumé, cette "anomalie" dans l'évolution en température de la conductance différentielle observée figure 6.8 résulte de la polarisation à courant constant du STM et de la non conservation des états dans la gamme d'énergie $[0, V_b]$.

De façon générale, lorsque qu'une DOS ne conservant pas les états apparaît dans une évolution en température de la conductance tunnel, on peut s'attendre à une variation du niveau moyen de la conductance, et par conséquent, à un problème de normalisation des spectres. La spectroscopie tunnel effectuée avec un STM modifie donc artificiellement la densité d'états en ajustant, entre chaque spectre, la transparence de la barrière tunnel [8]. Mentionnons enfin que l'effet de la non conservation de la DOS sera d'autant plus visible dans les spectres de conductance tunnel que V_b est faible, c'est-à-dire que la gamme d'énergie sondée autour de E_F est restreinte.

Il est important de noter qu'aux températures inférieures à T_c, la conductance tunnel à

7. Au-delà, le chauffage du porte-échantillon peut perturber le régime de dilution et conduire à un réchauffement brutal de tout le système cryogénique.

8. Le courant tunnel initial I_t est proportionnel à la somme des états dans la gamme d'énergie considérée : $I_t \propto \int_0^{V_b} \frac{dI}{dV} dV$. Avec l'abaissement de la température, l'ouverture d'un gap rectangulaire ne conservant pas la DOS, il est nécessaire de réajuster la barrière tunnel afin de conserver le même point de fonctionnement (cf. $I(V_b) = I_t$ sur la figure 6.9).

haute tension de polarisation reste constante. Plus précisément, en inspectant les évolutions en température des spectres figure 6.8, on remarque que les états à l'intérieur du gap, à $eV < \Delta$, sont transférés dans les pics de cohérence lorsque la température diminue en-dessous de T_c. Ainsi, dans le cas où le spectre à basse température ne présente quasiment aucun pic de cohérence, on observera une différence infime entre la conductance différentielle mesurée à 50 mK et celle mesurée à T_c (voir vues bi-dimensionnelles en fig. 6.8d et fig. 6.13d pour les exemples les plus marquants). Ces observations signifient que l'évolution en température de la DOS en dessous de T_c conserve cette fois-ci le nombre d'états dans la fenêtre d'énergie considérée. Rappelons que la loi de conservation des états est respectée dans le cas BCS : les états à l'intérieur du gap supraconducteur sont tous transférés dans les pics de cohérence.

6.3.3 Comparaison avec les films utra-minces de TiN

Nous allons effectuer ici la comparaison entre les résultats obtenus sur a-InO_x et des mesures de DOS par spectroscopie tunnel effectuées dans des films ultra-minces de nitrure de titane (TiN). Notre comparaison est basée sur l'analyse de la dépendance en température de la conductance à haute tension $G(V_b, T)$ dont la variation, nous l'avons vu, est reliée à la non conservation du nombre total d'états dans la gamme d'énergie fixée par V_b.

Les mesures concernant les films de TiN ont été effectuées au laboratoire par B. Sacépé pendant sa thèse. Nous présentons figure 6.10 les évolutions en température de la conductance différentielle $G(V, T)$ obtenues sur trois échantillons de TiN au désordre croissant [110]. Là encore, pour chaque évolution, l'ensemble des spectres a été normalisé par la valeur de la conductance à haute tension et à basse température $G(V_b, T_{min})$ (même procédure de normalisation que pour les données de la figure 6.8).

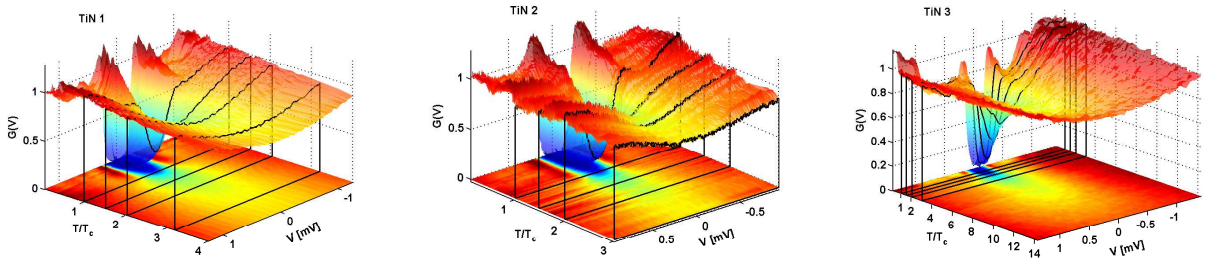


Figure 6.10 *Evolution en température de la conductance tunnel obtenue sur trois échantillons de TiN au désordre croissant. D'après [112].*

Dans chaque cas, les mesures de la DOS révèlent ici un large régime de pseudogap qui s'étend bien au-delà de T_c (jusqu'à plus de $14\,T_c$ pour l'échantillon le plus désordonné). Ce régime de pseudogap est caractérisé par une diminution significative de la conductance tunnel à basse énergie. Dans ces échantillons, l'évolution de la conductance différentielle au niveau de Fermi $G(E_F)$ a pu être convenablement décrite par une loi en $\ln(\ln(T/Tc))$ sur une large gamme de température, en accord avec la théorie des fluctuations supraconductrices pour les systèmes bi-dimensionnels [131]. Ce résultat est conforté par l'analyse des mesures de transport réalisées *in-situ* [112]. Par ailleurs, on peut remarquer que la densité d'états à haute tension n'est pas plate et diminue lorsque T augmente. Toutefois, cette augmentation

est plus continue et moins marquée que celle observée dans les échantillons d'a-InO_x (voir fig. 6.8).

Nous distinguons ici trois contributions qui susceptibles d'affecter la densité d'états dans ces systèmes supraconducteurs désordonnés :

- i) La présence de fluctuations supraconductrices (paires de Cooper au temps de vie fini) crée une diminution de la densité d'états aux faibles énergies accompagnée de deux maxima réminiscents des pics de cohérence observés pour un supraconducteur BCS. Cet effet conserve la densité d'états à basse énergie (voir [15]).
- ii) Le renforcement de l'interaction Coulombienne par le désordre conduit à une renormalisation de la densité d'états proche du niveau de Fermi qui évolue (en dimension $d = 3$) comme la racine carrée de la tension ou de la température : $G(V,T) \propto \sqrt{\bar{\epsilon}}$ où $\bar{\epsilon} = max(eV,T)$ [4]. Cet effet, communément nommé *Zero Bias Anomaly* (ZBA) ne respecte pas la règle de conservation des états à basse énergie.
- iii) La localisation des fonctions d'onde peut conduire à l'ouverture d'un gap de parité dans la densité d'états à une particule qui ne conserve pas non plus la densité d'états et qui peut évoluer brusquement avec $\bar{\epsilon}$ en fonction de la répartition statistique des niveaux d'énergie (voir §4.3.3).

Pour les échantillons de TiN, la contribution des fluctuations supraconductrices est claire [112] : elle conduit à des corrections à la conductivité (cf. transport) et dicte l'évolution en température de la DOS au niveau de Fermi (cf. spectroscopie tunnel). Par ailleurs, la diminution lente et progressive de la conductance à haute tension (fig. 6.10), suggère une non conservation des états résultant d'une contribution de type ZBA liée au renforcement de l'interaction Coulombienne. Notons que l'épaisseur des échantillons de TiN est de 5 nm et que ceux-ci se trouvent donc dans un régime bi-dimensionnel pour lequel les contributions i) et ii) sont renforcées.

Pour les échantillons tri-dimensionnels d'oxyde d'indium, la conductance à haute tension possède une légère pente sur toute la gamme de température étudiée (fig. 6.8) suggérant ainsi également la présence d'une contribution de type ZBA. Cependant, pour les températures juste supérieures à T_c et sur une gamme restreinte de température, la diminution de la conductance tunnel à haute tension est beaucoup plus marquée. Cet effet est trop brutal pour être attribué à une anomalie ZBA et est vraisemblablement reliée à l'apparition d'un gap de parité dans nos échantillons.

Pour bien illustrer ces différences, nous avons analysé l'évolution avec la température de la densité d'états intégrée sur toute la gamme d'énergie $[0, V_b]$. Celle-ci est définie par :

$$DOS^{int}(T) = \frac{\int_0^{V_b} \frac{G(V,T)}{G(V_b,T)} dV}{\int_0^{V_b} G(V,T) dV} \tag{6.2}$$

où $G(V)$ est la conductance différentielle. Le numérateur représente ici la densité d'états intégrée mesurée par spectroscopie tunnel. Le dénominateur est simplement égal au courant de consigne I_t fixé à chaque début de spectre. En effectuant cette division, on évite ainsi d'interpréter une infime variation du courant tunnel initial I_t [9] comme un effet de non conservation de la DOS^{int}.

9. Une fois le courant I_t fixé, la régulation du STM est désactivée pendant un cours instant avant le début

Nous avons représenté l'évolution de la densité d'états intégrée $DOS^{int}(T)$ en fonction du rapport T/Δ pour les trois évolutions obtenues sur TiN et présentées en figure 6.10 (symboles carrés, tons chauds) ainsi que pour les trois évolutions obtenues sur $InOx$ présentées en figure 6.8 (symboles ronds, tons froids). Δ est la valeur du gap mesuré à basse température. La contribution de type ZBA conduit à une augmentation régulière de DOS^{int} en fonction de la température. Cette augmentation est assez faible, comme on peut le voir sur les trois évolutions obtenues sur TiN et sur l'évolution c obtenue sur a-$InOx$ (voir fig. 6.8). En revanche, les évolutions a et b obtenues sur a-$InOx$ (fig. 6.8) montrent une augmentation bien plus marquée de DOS^{int} qui ralentit aux plus hautes températures.

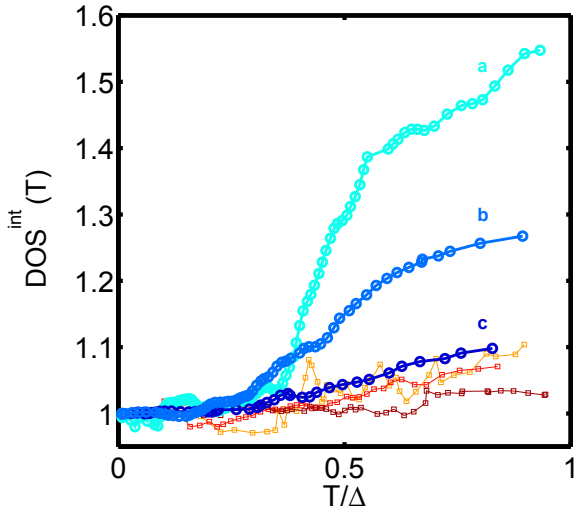


Figure 6.11 *$DOS^{int}(T)/DOS^{int}(50\,mK)$ pour les trois évolutions obtenues sur TiN présentées en fig. 6.10 (tons chauds) et pour les trois évolutions obtenues sur a-InO_x présentées en fig. 6.8 (tons froids).*

La figure 6.11 permet ainsi de distinguer la contribution à la non conservation de la densité d'états totale de type ZBA qui est présente à la fois dans TiN et dans a-InO_x de celle qui résulte d'un effet de parité et qui est uniquement présente dans a-InO_x. En résumé, l'analyse de la conductance tunnel à haute tension nous permet de remonter à l'évolution en température de la densité d'états intégrée à basse énergie et d'isoler ainsi un effet physique présent dans a-InO_x et absent dans TiN. Cette analyse renforce par ailleurs l'idée que la localisation induite par le désordre joue un rôle essentiel dans nos échantillons d'oxyde d'indium.

6.3.4 Energie caractéristique du pseudogap

Nous revenons maintenant au cas spécifique de l'oxyde d'indium. Nous utilisons ici différentes évolutions en température de la conductance tunnel $G(V,T)$ telles que celles présentées en figure 6.8 et effectuées sur les échantillons d'InO_x 1,2 et 3. Pour chaque évolution, nous avons représenté sur la figure 6.12, l'évolution de la conductance tunnel au niveau de Fermi $G(0,T)$ en fonction du rapport T/Δ où Δ est la valeur locale du gap spectral mesuré à basse température. Les courbes présentées sont normalisées par rapport à $G(0,T_{max})$, niveau de conductance à E_F atteint pour la température maximale de chaque évolution. Cette température peut varier sensiblement mais reste comprise entre $\sim 0.8\Delta/k_B$ et $1.1\Delta/k_B$ pour l'ensemble des évolutions présentées.

de l'acquisition d'un spectre. Pendant cet instant, il est possible que le courant tunnel varie légèrement. En pratique, la valeur initiale du courant observée au début de chaque spectre fluctue de $\pm 2\,\%$ autour de la valeur de consigne I_t.

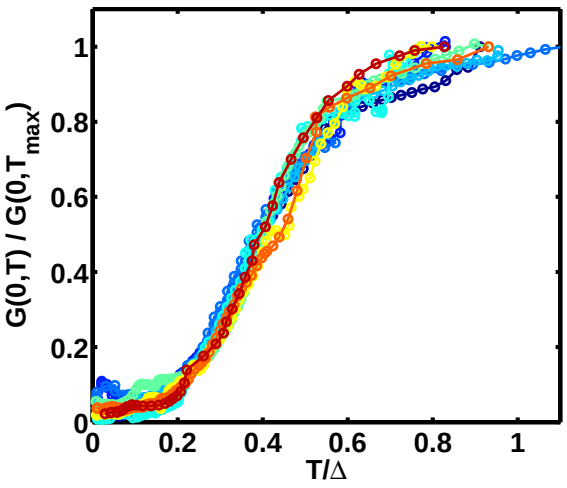


Figure 6.12 *Evolution de la conductance tunnel au niveau de Fermi en fonction du rapport T/Δ.*

On remarque un scaling de toutes les courbes. A basse température, le niveau de conductance $G(0)$ varie peu et reste quasiment nul. Ensuite, on observe un régime d'évolution où $G(0)$ augmente rapidement : cela résulte de l'effet conjoint du remplissage du gap par des quasi-particules (par élargissement de la distribution de Fermi-Dirac) et de la baisse du niveau général de conductance (par effet de non-conservation de DOS^{int} totale). Enfin, à plus haute température, $G(0)$ continue d'augmenter mais de façon plus lente.

Le scaling de toutes les courbes représentées figure 6.12 permet de confirmer l'origine commune des différents types de spectres observés à basse température, qu'ils présentent ou non des pics de cohérence à basse température (voir fig. 6.4 & 6.5).

6.3.5 Paires de Cooper cohérentes et incohérentes

Nous allons maintenant examiner de plus prés l'évolution complète de la densité d'états en fonction de la température et adopter pour cela une nouvelle procédure de normalisation des spectres. Dans un système supraconducteur présentant une densité d'états conservée entre 0 et V_b sur toute la gamme de température explorée, il n'aurait pas été nécessaire de réajuster la barrière tunnel entre chaque acquisition et le niveau de conductance à haute tension G($eV > \Delta$) aurait été *naturellement* constant pour toutes les températures. Il est ainsi possible de normaliser chaque spectre individuellement par sa valeur de conductance à haute tension $G(V_b, T)$. Cela permet d'obtenir *artificiellement* un niveau de conductance à haute tension constant en fonction de T et permet de mieux visualiser le régime de pseudogap observé au-dessus de T_c.

Nous illustrons cela avec la figure 6.13 représentant l'évolution de la conductance tunnel après cette nouvelle normalisation. L'évolution de gauche (fig. 6.13a-c) a été obtenue sur l'échantillon 3∗ et possède un gap spectral à basse température $\Delta = 560\,\mu$eV. L'évolution de droite (fig. 6.13b-d) a été obtenue quant à elle sur l'échantillon 1 et possède un gap spectral à basse température $\Delta = 500\,\mu$eV.

Pour $T > T_c$, les deux évolutions sont similaires avec un affaiblissement de la DOS aux faibles énergies qui est d'autant plus marqué que la température approche T_c. Une distinction entre les deux types de spectres n'apparait qu'en abaissant davantage la température. Des pics de cohérence apparaissent en bord de gap sur l'évolution de la figure 6.13a précisément lorsque la cohérence de phase macroscopique s'établit à T_c. Avec la diminution progressive de la température, ces pics sont de plus en plus marqués, alors que simultanément le nombre d'états dans la DOS pour $eV < \Delta$ tend vers 0. Au contraire, l'évolution présentée figure

6.13b montre l'apparition d'un gap complet dans la densité d'états ne présentant aucun pic de cohérence jusqu'à notre plus basse température de 45 mK.

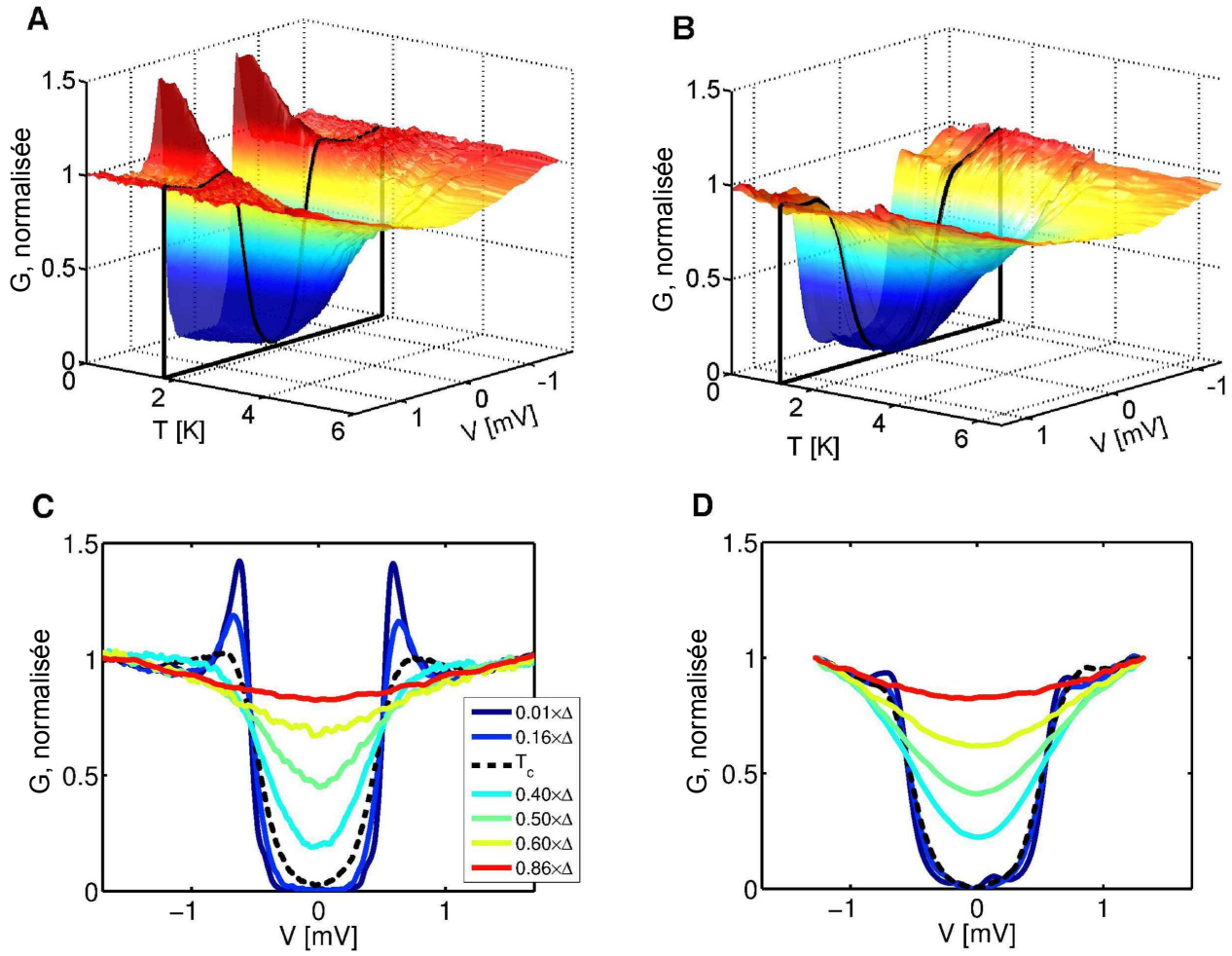


Figure 6.13 *Evolution en température de la DOS pour une région cohérente et une région incohérente. Les spectres en noir ont été obtenus à T_c.*

Insistons sur le fait que ces deux évolutions en température partagent une allure générale très similaire, et que les valeurs de Δ mesurées à basse température sont comparables. L'appariement des électrons en paires de Cooper produisant la forme remarquable de la densité d'états de type BCS est donc également impliqué dans la formation des spectres ne présentant aucun pic de cohérence à basse température.

Ces deux types de spectres, présentant ou non des pics de cohérence, rappellent les résultats obtenus par Ghosal *et al.* [59, 60]. Dans leurs simulations numériques, les spectres sans pics apparaissent dans des régions soumises à de fortes fluctuations du potentiel chimique qui localisent les fonctions d'onde électronique. Les paires de Cooper formées dans ces régions ne peuvent donc pas participer au condensat macroscopique : elles restent localisées sous l'effet du désordre.

Une compréhension plus précise peut être atteinte en utilisant les résultats théoriques développés par Feigel'man *et al.* [47] (voir §4.3.3). Pour $T > T_c$, il n'y a pas de supraconduc-

tivité globale ($h_j = 0$) mais seulement des paires de Cooper préformées : cela se traduit par un régime de pseudogap caractérisé par un gap Δ_p dans la DOS. Pour $T < T_c$, l'apparition progressive des pics de cohérence sur les spectres de la figure 6.13a indique le développement local ($h_j \neq 0$) de corrélations supraconductrices à la position précise où a été effectuée l'évolution en température. A l'inverse, le couplage local h_j reste nul ou quasi-nul à la position où ont été faites les mesures de la figure 6.13c. Les spectres comportant un gap dans la DOS et une absence de pics de cohérence jusqu'aux plus basses températures constituent ainsi la signature spectroscopique de la présence de paires de Cooper préformées qui restent localisées par le fort désordre, et ne participent pas au condensat supraconducteur.

6.4 Localisation des paires de Cooper à l'approche de la TSI

Nous décrivons dans cette section comment les paires de Cooper localisées prolifèrent à l'approche de la transition supraconducteur-isolant induite par le désordre.

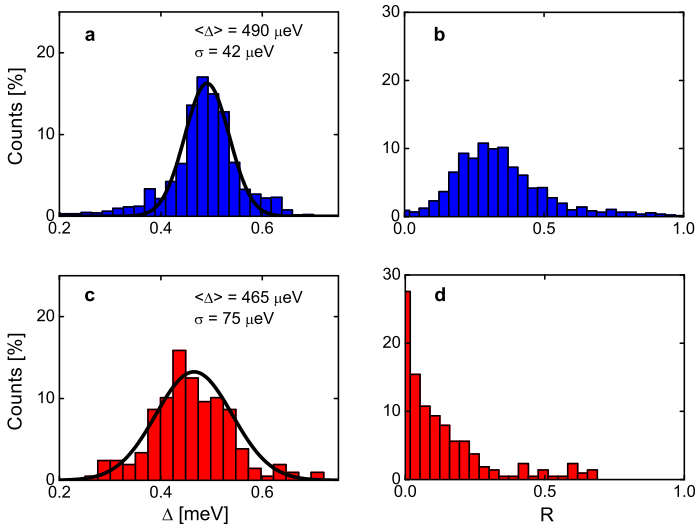


Figure 6.14 *Distributions statistiques de la valeur du gap local Δ et de la hauteur locale des pics de cohérence R. Les histogrammes rouges (bleus) correspondent à l'échantillon le plus (moins) désordonné. le degré relatif de désordre est estimé à partir de la température T_c et de la résistivité de l'échantillon.*

Pour cela, nous allons suivre l'évolution en fonction du désordre des distributions statistiques de la valeur du gap Δ d'une part et de la hauteur des pics de cohérence d'autre part. Cette dernière est définie par le rapport $R = (G_{peak} - G_{min})/G_{min}$ où G_{peak} est la conductance tunnel à l'énergie du pic et G_{min} est la conductance minimale obtenue pour une énergie supérieure au pic [10].
Les résultats présentés figure 6.14 correspondent aux échantillons les plus et moins désordonnés, respectivement 1 et 3* dont les températures critiques respectives sont 1.2 K et 1.7 K. Les analyses statistiques portent sur plusieurs centaines de spectres mesurés à différentes positions à la surface des échantillons, dans une zone de quelques μm^2.

Décrivons d'abord la distribution statistique de Δ. Pour l'échantillon le moins désordonné, Δ suit une distribution gaussienne (ligne noire sur la figure) de valeur moyenne $\bar{\Delta} = 490\,\mu$eV et d'écart-type $\sigma = 42\,\mu$eV. L'augmentation du désordre conduit à une valeur moyenne inférieure $\bar{\Delta} = 465\,\mu$eV avec un écart-type supérieur $\sigma = 75\,\mu$eV. Un élargissement de la distribution des valeurs de Δ avec l'augmentation du désordre a déjà été observé dans

10. Cette définition de G_{min} permet de s'affranchir au maximum des fluctuations de la conductance G aux plus hautes énergies. Voir fig. 6.4 & fig. 6.5.

des films minces de TiN [111]. Dans ce composé toutefois, pour deux échantillons de température critique $T_c = 1.3\,;1.0\,\mathrm{K}$, les fluctuations spatiales de Δ sont moins marquées avec des écarts-types reportés $\sigma = 11\,;13\,\mu\mathrm{eV}$ pour des valeurs moyennes de gap respectivement de $\bar{\Delta} = 265\,;220\,\mu\mathrm{eV}$. Après TiN et $InOx$, il semble raisonnable que d'autres supraconducteurs uniformément désordonnés, ne présentant donc aucune structure cristalline granulaire, puissent suivre des comportements similaires et voir une *granularité supraconductrice induite par le désordre* se développée à l'approche de la TSI.

Nous remarquons également qu'en dépit de fortes inhomogénéités de la supraconductivité dans nos échantillons, la quasi-totalité des spectres mesurés présentent des rapports $2\Delta/T_c$ anormalement élevés (voir fig. 6.14) et qui augmentent avec le désordre. La réduction de T_c de l'ordre de 30% entre l'échantillon le moins désordonné et celui le plus désordonné est accompagnée par une réduction de $\bar{\Delta}$ de seulement 5%. Des résultats similaires ont aussi été observés dans TiN [111].

Si la distribution statistique de Δ évolue de façon modérée avec l'augmentation du désordre, la distribution de la hauteur locale des pics de cohérence R évolue quant à elle de façon plus radicale : alors que l'échantillon le moins désordonné présente une distribution $P(R)$ avec un maximum marqué pour $R \approx 0.3$, celle-ci évolue vers une distribution dont le poids statistique est majoritairement en $R \approx 0$ (voir fig. 6.14b-d). Cela démontre que l'augmentation du degré de désordre induit un changement qualitatif où les spectres possédant des pics de cohérence sont remplacés par des spectres de type *incohérent* présentant une forme *rectangulaire*. Proche de la transition supraconducteur-isolant, l'état supraconducteur est très inhomogène et occupe un faible fraction de l'échantillon. La partie restante est isolante (bien que caractérisée par un gap dans la DOS dû à l'attraction de Cooper) et sa proportion volumique relative augmente avec le désordre.

Ces résultats expérimentaux sont en bon accord qualitatif avec les prédictions théoriques de la théorie fractale de la supraconductivité. Le point essentiel est que les fonctions de distribution des valeurs de gap sont contrôlées par Δ_p^j alors que celles de la hauteur des pics de cohérence sont déterminées par h_j (voir §4.3.3). Insistons de nouveau sur la différence entre Δ_p^j qui est une grandeur déterminée par la configuration locale du désordre alors que h_j bien qu'il puisse fluctuer localement est une grandeur déterminée par des corrélations à longue portée.

6.5 Cohérence de phase dans un supraconducteur fractal

Nous décrivons dans cette section comment s'établit la cohérence de phase dans nos films supraconducteurs désordonnés. Nous avons pour cela effectuer des mesures de l'évolution en température la DOS à différentes positions **r** et sur différents échantillons. A chaque fois que des pics de cohérence étaient présents à basse température, nous avons noté la température $T_{peak}(\mathbf{r})$ à partir de laquelle ils apparaissaient. Nous présentons figure 6.15, la variation du rapport $T_{peak}(\mathbf{r})/T_c$ en fonction de $2\Delta(\mathbf{r})/k_BT_c$ où $\Delta(\mathbf{r})$ est la valeur locale du gap spectral mesurée à basse température.

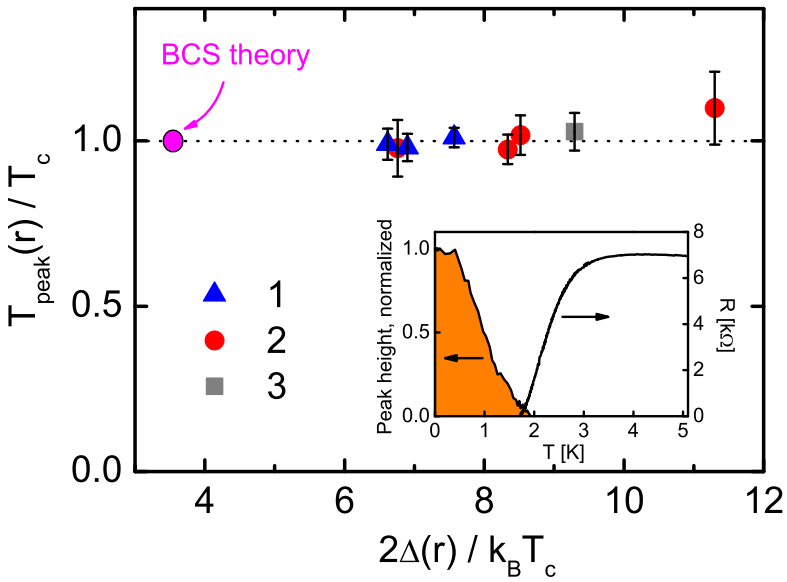


Figure 6.15 *Temperature d'apparition des pics de cohérence en fonction de la valeur du gap spectral à basse température. Le rapport $T_{peak}(\boldsymbol{r})/T_c$ demeure quasi-constant malgré les grandes variations du gap spectral $\Delta(\boldsymbol{r})$.*

On remarque alors que le rapport $T_{peak}(\mathbf{r})/T_c$ reste quasi-constant et égal à 1 pour des valeurs de $2\Delta(\mathbf{r})/k_BT_c$ qui fluctuent entre 6.5 et 11.5. Cela prouve que les pics de cohérence apparaissent uniquement lorsqu'une supraconductivité globale est établie dans l'échantillon, indépendamment de la valeur locale du gap. A cet égard, nos échantillons ont un comportement très différent d'un supraconducteur granulaire pour lequel on attendrait un rapport $2\Delta(\mathbf{r})/k_BT_{peak}(\mathbf{r})$, caractéristique d'une supraconductivité conventionnelle dans chaque grain. La température critique macroscopique T_c d'un tel système résulte alors de la compétition entre l'énergie de charge et le couplage Josephson dans l'assemblée des grains et peut donc être différente de la température $T_{peak}(\mathbf{r})$ [42] (voir section §3.3).

Le fait que les pics de cohérence apparaissent précisément à la température pour laquelle la résistivité s'annule permet une corrélation entre une mesure de spectroscopie locale, microscopique, et une mesure de transport macroscopique, moyennée sur tout l'échantillon. Cela est d'autant plus étonnant que nos échantillons présentent à basse température de fortes fluctuations de la largeur du gap et de la hauteur des pics de cohérence. Ce résultat contre-intuitif où les pics de cohérence poussent simultanément à T_c permet d'écarter un scénario dans lequel des paires de Cooper préformées condenseraient localement à des températures supérieures à T_c et formeraient ainsi des îlots supraconducteurs indépendants.

Dans un tel système, la température critique correspondrait alors simplement à la percolation des différents îlots.

Dans un système désordonné tel que le notre, à cause de leur nature fractale, les fonctions d'onde électronique s'étendent sur de longues distances et interagissent ainsi faiblement avec un grand nombre d'états. A $T = T_c$, ces fonctions d'onde condensent dans un unique état supraconducteur malgré les fluctuations locales du champ d'appariement h_j. De façon analogue, tous les pics de cohérence poussent à T_c mais leur hauteur varie d'une position à l'autre.

Fluctuations de Δ et largeur de la transition supraconductrice

Cette analyse peut être confortée par ailleurs grâce à une comparaison entre les fluctuations de Δ mesurées par spectroscopie tunnel et la largeur de la transition supraconductrice mesurée en transport. Plus précisément, la figure 6.16 permet d'observer que la largeur de la transition supraconductrice que l'on peut définir par l'écart $(T_0 - T_{\rho^{max}})$ (voir tableau 6.1) reste inférieure à la gamme de température correspondant aux fluctuations de la valeur du gap spectral dans la densité d'états (représentée par des symboles pleins sur la fig. 6.16). Par ailleurs, les statistiques présentées dans la section 6.4 montrent que les fluctuations du gap spectral suivent une distribution gaussienne. Ainsi, un système supraconducteur inhomogène de type *granulaire* avec une distribution de gaps similaire à celle que nous avons mesurée présenterait une transition vers l'état supraconducteur déjà bien établie pour la température médiane de la distribution.

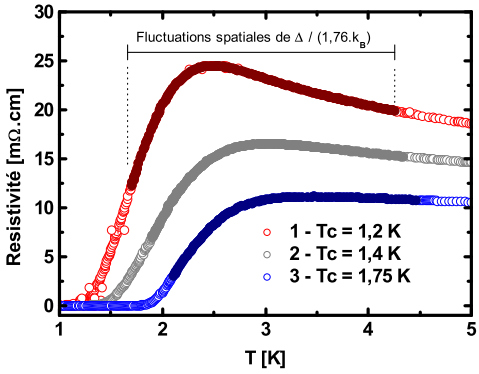


Figure 6.16 *Résistivité en fonction de la température autour de la transition supraconductrice pour les échantillons 1,2 et 3. Des symboles pleins sont utilisés pour représenter la gamme de température correspondant aux fluctuations des valeurs du gap spectral.*

Ainsi, l'hypothèse d'un système formé d'îlots supraconducteurs indépendants percolant à la température critique T_c est également réfutée par la comparaison entre la distribution statistique des valeurs de Δ mesurées en spectroscopie tunnel et la largeur de la transition supraconductrice mesurée en transport.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre des mesures de spectroscopie tunnel à basse température effectuées sur différents films d'oxyde d'indium amorphes proches de la transition supraconducteur-isolant.

Nous avons mis en évidence la présence d'un large régime de pseudogap au-dessus de la température critique T_c définie par les mesures de transport. Ce pseudogap est interprété comme la signature de la présence de paires de Cooper préformées, sans cohérence de phase. Cette cohérence de phase supraconductrice ne s'établit qu'à plus basse température, pour $T < T_c$. Sa signature macroscopique est un état de résistance nulle, tandis qu'à l'échelle locale, elle se traduit par l'apparition de pics de cohérence dans la densité d'états.

Par ailleurs, nous avons mesuré à $T = 45\,\mathrm{mK}$ des spectres de densité d'états présentant un gap d'excitation bien marqué mais ne présentant aucun pic de cohérence. Ces spectres traduisent la présence locale et à très basse température de paires de Cooper sans cohérence de phase, qui restent localisées par le désordre et qui ne participent pas à l'état supraconducteur macroscopique. La comparaison entre plusieurs échantillons de désordre différent montre que ces paires de Cooper localisées prolifèrent à l'approche de la transition supraconducteur-isolant.

Ces résultats montrent que la TSI dans l'oxyde d'indium est gouvernée par la localisation progressive des paires de Cooper et non par leur destruction en électrons individuels. Du côté supraconducteur, proche de la TSI, un désordre *uniforme* conduit à une phase inhomogène à basse température où cohabitent des zones supraconductrices et des zones isolantes. Les zones isolantes sont constituées de paires de Cooper qui restent localisées par le désordre. Les mécanismes de transport possibles du côté isolant restent à explorer, mais ils devront nécessairement inclure des excitations *bosoniques* (sauts thermiquement activés et/ou tunneling de paires de Cooper localisées par exemple) puisque la persistance du gap dans la densité d'états à une particule prouve l'absence d'excitations *fermioniques*.

Chapitre 7

Energie de cohérence supraconductrice dans a-InO_x

Sommaire

Coherence energy in a-InO_x **122**

7.1 Spectroscopie d'Andreev à basse température **124**

7.1.1 Mesures de transport : rappel 124

7.1.2 Du régime tunnel au régime de contact : mode opératoire 125

7.1.3 Détection du signal d'Andreev dans a-InO_x 126

7.1.4 Δ et δ : deux grandeurs indépendantes 130

7.2 Energie d'appariement et cohérence de phase supraconductrice 131

7.2.1 Effets de la température en régime tunnel et en régime de contact 131

7.2.2 Evolution en température du signal d'Andreev $\delta(T)$ 133

7.2.3 Spectroscopie *point-contact* dans l'état résistif 137

7.3 Origine du signal d'Andreev dans a-InO_x **139**

7.3.1 Perturbation locale au niveau du contact S/N 139

7.3.2 Supraconductivité fractale et spectroscopie d'Andreev 142

7.3.3 Discussion 144

Coherence energy in a-InO_x

This chapter presents experimental results of tunneling and Andreev spectroscopy on amorphous indium oxide samples. We first describe evolution between these two regimes and then compare their T-evolution.

Using our experimental setup allows us to do continuous evolution between tunneling and contact regime with very high accuracy simply by adjusting the contact restistance $R_c = V_b/I_t$. Starting from tunneling regime (defined by $R_c \gg R_q = h/e^2$), R_c is progressively decreased either by using STM regulation or by acting directly on tip vertical position. During this continuous decrease of R_c, the coherence peaks observed at $eV = \pm\Delta$ in tunneling spectra smoothly evolve into conductance peaks as expected from BTK theory (fig. 2.5 & 7.2).

However, these evolutions reveal also a new energy scale δ invisible in tunneling regime : indeed, with decreasing R_c, additional conductance peaks progressively appears at a fixed-energy $eV = \pm\delta$. A total of eleven evolutions obtained on three different samples demonstrate that these additional conductance peaks can not arise from contact-specific properties. It also shows that the Andreev energy δ revealed in contact regime is independant from the spectral gap Δ observed in tunneling regime : while Δ strongly fluctuates from point to point, δ conversely remains almost constant at values close to 200 μeV (fig. 7.7).

We next compare T-evolution of conductance G obtained in tunneling regime (high R_c) and in contact regime (low R_c) (fig. 7.8). Tunneling spectra present a pseudogap regime that persists until $T \simeq 3\,T_c$. The phase coherence established at the critical temperature T_c is locally signaled by the growth of coherence peaks. Contact spectra evolve in a very different manner : the additional conductance peaks at $\pm\delta$ are progressively shifted to lower energy and emerge into a single unresolved zero-bias conductance peak (ZBCP). From $T = T_c$, this ZBCP broadens rapidly and disappears at $T \simeq 1.3\,T_c$ resulting in a flat metallic-like conductance curve (fig. 7.9). The observation of a non-zero Andreev signal for $T \geq T_c$, in a temperature range where the DOS exhibits a pseudogap behavior, is a strong indication of the presence of preformed incoherent Cooper pairs above the critical temperature (fig. 7.11). We have been able to reproduce qualitatively these T-evolution with a modified BTK-model containing two contributions $\Delta(T)$ and $\delta(T)$ (fig. 7.10 & tab. 7.1). Interestingly, the energy difference $(\Delta(T) - \delta(T))$ is kept constant during the whole temperature range.

We then propose a discussion about the microscopic origin of this energy scale δ only revealed by *point-contact spectroscopy*. Its independence from both the contact resistance value and the position, together with its temperature dependence allows us to rule out scenarios involving a local perturbation in the contact area : neither the proximity effect in the tip, nor the presence of a weakened superconducting region in the sample are consistent with our observations (fig. 7.13).

However, our experiments are in agreement with the two-gaps scenario proposed in the fractal theory where the spectral gap results from two contributions $E_{gap}(T) = \delta_{SC}(T) + \Delta_p$ where E_{gap} is the single-particle excitation gap, δ_{SC} is related to the collective superconducting state and Δ_p is a T-independant parity gap (chapter 4). Indeed, in the intermediate transparency regime, these authors predict two pairs of peaks in *point-contact* conductance

curve : the first peaks at $eV_1 = \pm(\delta_{SC} + \Delta_p)$ arise from single-particle tunneling while the second at $eV_2 = \pm\delta_{SC}$ are due to Andreev reflexion. The latter recquires a good transparency and is only visible in contact regime. These two peaks behave differently as a function of temperature and position : eV_1 is expected to fluctuate from point to point and to remain finite above the critical temperature T_c while on the contrary, eV_2 should not depend on the location and should be suppressed at T_c.

We conclude this chapter with a discussion introduced in the chapter 2 about the pairing energy $E_{pairing}$ and the coherence energy $E_{coherence}$ related to a superconducting state. Experimentally, tunneling and contact spectroscopy measurements in our disordered a-InO_x samples revealed two distinct energy scales, respectively Δ and δ. The first association $\Delta = E_{pairing}$ seems to be reasonnable and corresponds to the minimal energy (per particle) required to break a pair, thus creating a single particle-excitation, which is measured in the density of states. However, the second association is more delicate and a physical interpretation for the Andreev energy could be the minimal energy recquired to create a collective pair excitation.

Thus, the simple question of the definition and measurement of the superconducting order parameter, which seems obvious for BCS superconductors, can become very subtle because of disorder from both theoretical and experimental point of view.

Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons présenté des mesures de transport et de spectroscopie tunnel obtenues sur des échantillons d'oxyde d'indium amorphes proches de la transition supraconducteur-isolant. Les courbes de résistivité prouvent la proximité immédiate de nos échantillons avec une phase électronique isolante. Les mesures de spectroscopie tunnel à basse température révèlent quant à elles un état supraconducteur fortement inhomogène caractérisé par un gap spectral moyen anormalement élevé conduisant à des rapports $\bar{\Delta}/T_c$ bien au-delà du résultat usuel pour les supraconducteurs conventionnels. L'évolution en température de la densité d'états révèle par ailleurs que le gap spectral ne se ferme pas à la température critique mais évolue en un régime de pseudogap persistant bien au-delà de T_c. Cela montre clairement que dans nos films désordonnés la spectroscopie tunnel ne permet pas de mesurer le paramètre d'ordre associé à la phase supraconductrice.

Ces résultats constituent une forte invitation à mener des mesures de spectroscopie d'Andreev afin de mieux caractériser l'état supraconducteur inhabituel de nos échantillons. Nous présentons ainsi dans ce chapitre des mesures de spectroscopie *point-contact* réalisées sur trois échantillons différents. Nous décrirons d'abord les évolutions continues entre le régime tunnel et le régime de contact obtenues à basse température. Nous examinerons ensuite la dépendance en température du signal d'Andreev avant de conclure par une comparaison entre les mesures de spectroscopie tunnel, de spectroscopie locale d'Andreev et de transport électronique.

7.1 Spectroscopie d'Andreev à basse température

Nous avons effectué des mesures de spectroscopie *point-contact* sur les échantillons d'oxyde d'indium labellisés 1, 2 et 3 dans la présentation du chapitre précédent (voir section 6.1). Ces trois échantillons amorphes de 30 nm d'épaisseur proviennent d'une même série et possèdent des températures critiques respectives de 1.2 K, 1.4 K et 1.75 K.

7.1.1 Mesures de transport : rappel

Nous rappelons tout d'abord les mesures de transport caractérisant ces différents échantillons. Nous choisissons d'utiliser ici la résistance par carré définie par $R_\square = \rho/e$ où ρ est la résistivité, et e l'épaisseur des films. Nous pourrons ainsi comparer directement $R_\square$ à la résistance de contact R_c entre la pointe normale et l'échantillon supraconducteur.

La figure 7.1 présente l'évolution de $R_\square$ en fonction de T pour les différents échantillons. Il s'agit de mesures 4-points réalisées *in-situ* qui permettent donc une détermination précise du comportement en transport de chacun des échantillons étudiés en spectroscopie locale.

L'insert de la figure 7.1 présente des mesures effectuées entre 300 K et 1.6 K pour les échantillons 1 et 3 lors d'un second refroidissement. On rappelle ici la principale caractéristique de ces courbes : lorsque la température diminue, la résistance diverge de plus en plus fortement avant de chuter brusquement à zéro au niveau de la transition supraconductrice. Ces mesures illustrent de façon directe la compétition entre un état isolant et un état supraconducteur aux plus basses températures.

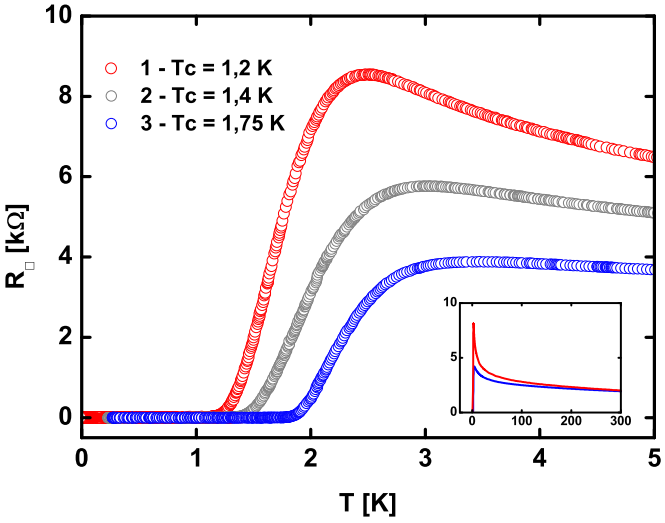


Figure 7.1 *Dépendance en température de la résistance par carré $R_\square$ pour les films d'oxyde d'indium 1, 2 et 3. L'insert présente des mesures de transport depuis la température ambiante effectuées lors d'un second refroidissement pour les échantillons 1 et 3.*

7.1.2 Du régime tunnel au régime de contact : mode opératoire

Nous présentons maintenant le mode opératoire permettant un passage continu entre la spectroscopie tunnel locale de la densité d'états et la mesure de la conductance locale en spectroscopie d'Andreev. La transition progressive entre le régime tunnel et le régime de contact est contrôlée par la résistance de contact R_c définie par $R_c = V_{bias}/I_t$ où (V_{bias}, I_t) est le point de fonctionnement du microscope : la régulation du STM ajuste la distance pointe-échantillon de façon à obtenir un courant de valeur I_t lorsqu'une différence de potentiel V_{bias} est appliquée entre la pointe et la surface de l'échantillon.

En régime de spectroscopie tunnel sur des systèmes supraconducteurs, l'exploration d'une gamme d'énergie de l'ordre du meV avec un courant tunnel tel que $I_t \sim 0.1-1\,\mathrm{nA}$ implique que la résistance de contact est telle que $R_c \sim 1-10\,\mathrm{M\Omega}$.

Pour un contact balistique entre deux électrodes impliquant un seul canal de conductance, le régime tunnel est séparé du régime de contact par le quantum de résistance $R_q = h/e^2 \simeq 25.8\,\mathrm{k\Omega}$. En pratique, nous verrons que la transition entre ces deux régimes de conduction est toujours de l'ordre de R_q, montrant ainsi que les contacts réalisés à l'aide de notre pointe STM implique un faible nombre de canaux de conductance en parallèle.

Enfin, le régime de bon contact est obtenu pour des valeurs typiques de $R_c \simeq 5-10\,\mathrm{k\Omega}$, du même ordre de grandeur que la résistance par carré de nos films. Ce résultat est généralement observé dans les expériences de spectroscopie *point-contact* [37]. [1]

Pour décrire continûment la transition entre régime tunnel et régime de contact, nous avons utilisé notre amplificateur de courant tunnel modifié (voir section §1.2.2) de façon à travailler dans une gamme de résistance de contact telle que $R_c \sim 0.5-500\,\mathrm{k\Omega}$. En partant du régime tunnel, et en stabilisant la position latérale de la pointe à la surface de l'échantillon, on effectue alors des mesures de spectroscopie successives pour des valeurs croissantes du courant tunnel de consigne. La régulation du STM permet un réglage fin de la résistance de contact tant que $R_c \gtrsim R_q$. Pour les plus faibles valeurs de R_c, le courant tunnel ne dépend plus exponentiellement de la distance pointe-échantillon et il est plus commode de désactiver la boucle de régulation du STM pour agir directement sur la position de

1. La résistance totale des fils de mesure du courant tunnel vaut $150\,\Omega$ à basse température et peut être négligée jusque dans le régime de contact.

la pointe : en allongeant graduellement le tube, on diminue progressivement R_c jusqu'à atteindre le régime de meilleur contact. Au total, une évolution continue entre le régime tunnel et le régime de contact est constituée d'une centaine de spectres de conductance, tous acquis à la même position et à la même température.

7.1.3 Détection du signal d'Andreev dans a-InO_x

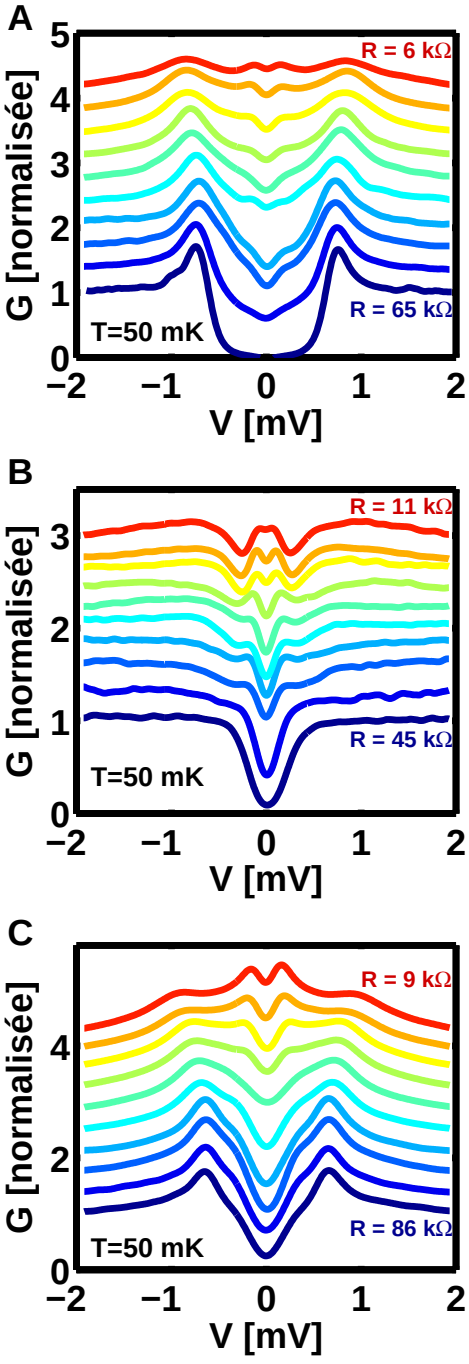


Figure 7.2 *Evolutions de la conductance différentielle normalisée G entre le régime tunnel (couleurs froides) et le régime de contact (couleurs chaudes) mesurées à trois positions différentes sur l'échantillon InO_x-2. Les spectres sont décalés verticalement d'une valeur constante pour une meilleure visibilité. Les résistances de contact R_c extrémales sont indiquées pour chaque évolution. Pour toutes ces mesures, la température d'acquisition est maintenue à $T = 60 \pm 10\, mK$.*

Nous présentons figure 7.2 trois évolutions de la conductance différentielle $G = dI/dV$ entre le régime tunnel et le régime de contact obtenues à basse température ($T = 60 \pm 10\,\mathrm{mK}$) pour des positions distantes de l'ordre du micron à la surface de l'échantillon InO_x-2. La résistance de contact R_c est progressivement diminuée via l'augmentation du courant de consigne I_t tandis que la position latérale de la pointe est maintenue constante.

Sur la figure 7.2A, le spectre enregistré pour $R_c = 65\,\mathrm{k\Omega}$ est proche de celui obtenu en véritable régime tunnel : il présente un gap et des pics de cohérence bien marqués aux énergies $eV = \pm\Delta$. Avec la diminution de R_c, les pics de cohérence diminuent progressivement en amplitude et évoluent en pics de conductance, conformément au modèle BTK. De plus, la transition entre régime tunnel et régime de contact révèle une nouvelle énergie caractéristique δ aux énergies inférieures à Δ. Celle-ci est d'abord signalée par des points d'inflexion dans un régime de contact intermédiaire puis augmente en intensité pour donner des pics de conductance additionnels pour $R_c = 6\,\mathrm{k\Omega}$.

Les évolutions présentées figure 7.2B et C présentent un spectre en régime tunnel qui diffère significativement de celui présenté figure 7.2A, à la fois par leur forme générale et par la valeur de Δ. Pourtant, dans ces deux cas, les spectres de conductance obtenus en régime d'Andreev présentent également des pics de conductance additionnels à basse énergie. La valeur de δ déduite de la position des pics de conductance, de l'ordre de $200\,\mu\mathrm{eV}$, est similaire pour ces mesures effectuées en trois positions différentes.

Ces évolutions entre régime tunnel et régime de contact mettent donc en évidence une nouvelle énergie caractéristique δ, inférieure au gap spectral Δ mesuré en régime tunnel.

Les résultats de spectroscopie tunnel présentés dans le chapitre précédent ont révélé de fortes fluctuations spatiales de la densité d'états locale affectant à la fois la largeur du gap spectral Δ et la hauteur des pics de cohérence. La figure précédente 7.2 suggère au contraire que l'échelle d'énergie δ n'est pas sujette à de telles fluctuations. Pour vérifier ce résultat, nous avons effectuer au total onze évolutions entre régime tunnel et régime de contact sur trois échantillons différents. Nous présentons avec les deux figures suivantes des cas particulier instructifs :

La figure 7.3 présente ainsi une évolution obtenue sur l'échantillon 3 effectuée à une position où le gap spectral Δ mesuré en régime tunnel est faible avec $\Delta/k_B T_c \approx 3$ (voir statistiques présentées en section 6.4).

Dans ce cas, la diminution progressive de R_c provoque l'évolution des pics de cohérence détectés en régime tunnel en pics de conductance mais leur position respective en énergie sont ici similaires : $\Delta \gtrsim \delta$. Cette évolution est similaire aux prédictions du modèle BTK introduit au chapitre 2 pour décrire les supraconducteurs conventionnels. Contrairement aux évolutions précédentes, on montre donc ici une évolution où le gap mesuré en régime tunnel et l'énergie caractéristique mesurée en régime de contact sont quasi-identiques.

La figure 7.4 présente une seconde évolution instructive : en régime tunnel, on observe ici un large gap accompagné de pics de cohérences à $eV = \pm\Delta$ (spectre bleu foncé). En régime intermédiaire, les pics additionnels à $eV = \pm\delta$ apparaissent progressivement mais ne sont pas résolus et restent mélangés avec les pics à $eV = \pm\Delta$. Les spectres de conductance montrent alors une forme caractéristique "*en V*" qui n'apparaît pas dans un simple modèle BTK.

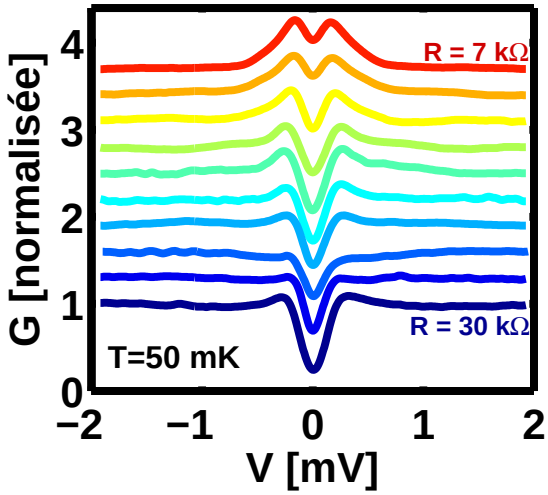


Figure 7.3 *Evolution de la conductance G entre le régime tunnel et le régime de contact obtenue sur l'échantillon InO_x-3 à $T \simeq 50\,mK$. La position des mesures est caractérisée par un gap spectral Δ mesuré en régime tunnel très faible. On observe dans ce cas une évolution correctement décrite par le modèle BTK (voir fig. 2.5a.)*

Avec la diminution de R_c, les pics de conductance à basse énergie voient leur amplitude augmentée progressivement jusqu'à devenir prépondérants en régime de contact (spectre rouge). La comparaison directe des spectres de conductance obtenus pour $R_c = 120\,k\Omega$ et $R_c = 6\,k\Omega$ permet de bien distinguer entre le gap Δ mesuré en régime tunnel et l'énergie δ révélée en régime de contact.

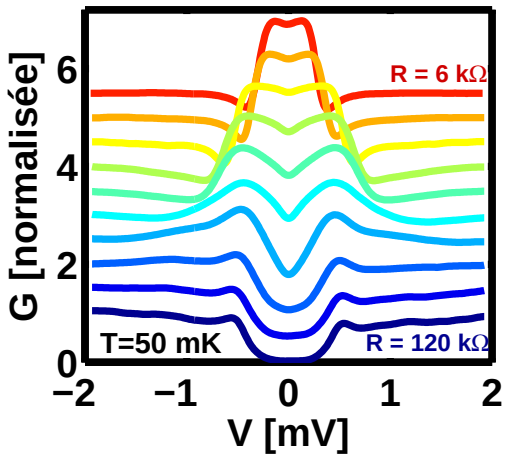


Figure 7.4 *Conductance différentielle G entre régime tunnel et régime de contact. L'intensité du signal d'Andreev à $eV = \delta$ augmente avec la diminution de R_c et masque le signal émanant des pics de cohérence à $eV = \Delta$.*

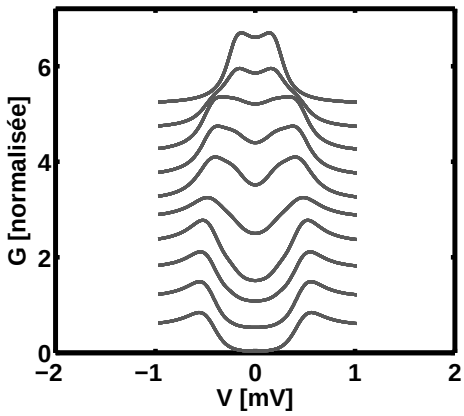


Figure 7.5 *Simulations avec un modèle BTK à deux gaps entre régime tunnel et régime de contact. La forme caractéristique "en V" obtenue dans le régime intermédiaire est bien reproduite.*

Ce scénario est corroboré par les résultats d'une simulation numérique présentée en figure 7.5. Il s'agit d'un modèle BTK modifié comprenant deux contributions avec des valeurs de gap distinctes fixées à $460\,\mu$eV et $230\,\mu$eV. Ces valeurs sont maintenues constantes pour reproduire l'ensemble des courbes présentées. Le paramètre de transparence de barrière Z, commun aux deux contributions, varie entre 50 (régime tunnel) et 0.28 (régime de contact). Enfin, le poids relatif est déplacé progressivement de la contribution à $460\,\mu$eV vers celle à $230\,\mu$eV lorsque Z diminue.

Etant donné leur caractère phénoménologique, nous n'attendons pas un accord quantitatif entre les résultats de ces simulations et les données expérimentales. Néammoins, l'accord qualitatif est correct, et la forme caractéristique "*en V*" observée en régime intermédiaire est bien reproduite démontrant que la présence de deux échelles d'énergie distinctes est à l'origine de cette évolution entre régime tunnel et régime de contact.

On remarque par ailleurs que les données expérimentales obtenues pour de faibles valeurs de R_c (spectres jaune à rouge figure 7.4) présentent un creu de conductance à une énergie légèrement supérieure à celle marquant l'augmentation de conductance. De tels creux de conductance ne sont pas reproduits par notre modèle BTK modifié et sont régulièrement observés dans des mesures de spectroscopie d'Andreev [10]. Ils sont en général attribués à l'apparition d'une zone résistive dans l'électrode supraconductrice. En effet, en régime diffusif et pour les faibles valeurs de R_c, les densités de courant au niveau du contact sont élevées et peuvent dépasser la densité de courant critique du supraconducteur qui transite alors brusquement dans l'état normal, provoquant ainsi une diminution de la conductance du système. Une analyse détaillée montre que ce phénomène peut induire des rapports $G_{NS}/G_{NN} \geq 2$ dans le cas où l'état normal du matériau supraconducteur est fortement résistif [119]. Nous avons parfois observé ce phénomène dans nos mesures. Néanmoins, dans la plupart des cas, l'apparition de ces creux de conductance ne conduit qu'à une légère renormalisation des paramètres Z et Δ utilisés pour ajuster les données expérimentales à l'aide d'un modèle BTK.

Avant de continuer plus en avant pour tenter de comprendre ces résultats, permettons nous ici trois commentaires importants de nature expérimentale :

- Tout d'abord, ces pics de conductance additionnels à faible énergie ont été observés pour toutes les évolutions et dans une large gamme de résistance de contact R_c. Par ailleurs, leur position en énergie ne dépend pas de la résistance de contact. En d'autres termes, ce signal additionnel n'émerge pas des pics de cohérence ou d'un signal à énergie nulle par exemple, pour se décaler progressivement en énergie. Ce signal d'Andreev possède au contraire une énergie caractéristique δ, et c'est son amplitude qui augmente avec la diminution progressive de R_c. Il n'est donc pas raisonnable de l'attribuer à des propriétés uniquement relatives au contact entre la pointe et l'échantillon. Celles-ci entraîneraient en effet une variation de δ en fonction de R_c (liée aux modifications de la zone effective de contact), et également en fonction de la position. Nous rediscuterons plus en détails ce point dans la section 7.3

- L'allure des spectres obtenus pour les faibles valeurs de R_c prouve que le régime de contact est atteint. Ainsi, comme suggéré plus haut, la transition entre le régime tunnel et le régime de contact est systématiquement observée pour une résistance de contact de l'ordre du quantum de résistance, soit $R_c \sim R_q$. Cela confirme la nature ponctuelle des contacts réalisés avec notre pointe STM qui n'impliquent donc qu'un faible nombre de canaux de conductance. Il nous est alors possible de déterminer quel régime de conduction est le plus plausible pour nos contacts : en choisissant $R_c = R_q$, on obtient pour la taille du contact respectivement $a = 0.30\,\text{nm}$ en utilisant la formule de Sharvin et $a = 1.16\,\text{nm}$ en utilisant la formule de Maxwell (voir chapitre 2). Pour ces calculs, on a utilisé $\rho = 6\,\text{m}\Omega.\text{cm}$ extraite des mesures de transport, et

$n = 3.5 \times 10^{21}\text{cm}^{-3}$, d'après [116]. Puisque nos échantillons se situent dans un régime localisé où $k_F l_e \simeq 0.45$ (voir section §6.1), il n'est pas évident de comparer ces valeurs à un éventuel libre parcours moyen élastique[2]. Toutefois, on peut raisonnablement réfuter l'hypothèse d'un régime balistique dans un matériau aussi désordonné que l'oxyde d'indium. Les spectres de conductance présentant par ailleurs des caractéristiques nettes à des énergies bien déterminées, on peut légitimement écarter le régime thermique pour lequel aucune signature spectroscopique n'est attendue. Les contacts réalisés se trouvent donc dans un régime diffusif.

– Enfin, l'utilisation du STM nous a donné la possibilité de réguler finement la valeur de R_c en ajustant le courant tunnel I_t et d'obtenir ainsi une évolution continue depuis le régime tunnel jusqu'au régime de contact. Cette transition, bien que simple à réaliser en pratique, n'a pas à notre connaissance été reportée auparavant dans la littérature. Des mesures de nano-jonctions de Pt/Rh ont été réalisées en 1992 avec un STM et montraient qu'une grande gamme de résistance de contact étaient accessibles grâce au STM (voir figure 7.6). La zone de transition n'était par contre pas détaillée pour ce contact réalisé entre un métal normal et un supraconducteur conventionnel [3] (cf. cercle rouge).

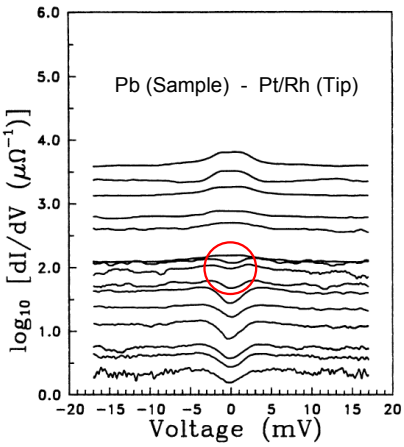


Figure 7.6 *Conductance pour un contact ponctuel Normal / Supraconducteur réalisé avec un STM. Noter l'échelle logarithmique pour l'échelle des abscisses. D'après [3].*

7.1.4 Δ et δ : deux grandeurs indépendantes

Nous avons présenté jusque-là différentes évolutions de la conductance différentielle en fonction de la résistance de contact R_c. Si l'allure exacte des spectres obtenus peut varier, une caractéristique commune est l'apparition de pics de conductance additionnels en régime de contact à une énergie δ inférieure à la valeur du gap spectral Δ mesuré en régime tunnel. Nous résumons les résultats des évolutions effectuées sur trois échantillons différents sur la figure 7.7 où nous représentons l'énergie δ caractéristique du signal d'Andreev en fonction du gap Δ observé dans la densité d'états.

Cette figure appelle plusieurs commentaires. Premièrement, nous n'observons pas de corrélation entre ces deux énergies caractéristiques qui apparaissent ici comme deux grandeurs indépendantes. Deuxièmement, alors que Δ est sujet à de fortes fluctuations spatiales à l'échelle du nanomètre, les valeurs détectées pour δ dans des zones de taille micrométrique ne fluctuent que faiblement. Ainsi, alors que les rapports $\Delta/k_B T_c$ varient entre 2 et 5.5, les valeurs de $\delta/k_B T_c$ restent elles comprises entre 1.3 et 1.7.

La ligne rouge correspondant à $\Delta = \delta$ a été ajoutée sur la figure 7.7 : elle correspond au résultat attendu pour un supraconducteur conventionnel où les techniques de spectro-

2. A partir de $k_F l_e = 0.45$, nous pouvons extraire $l_e \simeq 0.1\,\text{nm}$ qui est proche de a dans ce cas, mais la définition du libre parcours moyen élastique est délicate pour $k_F l_e < 1$.

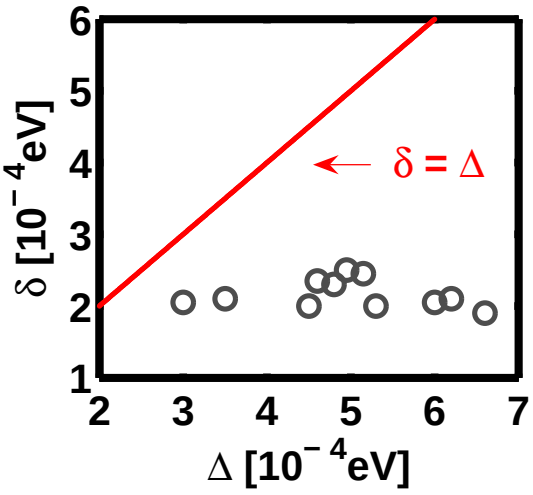


Figure 7.7 *Energie caractéristique du signal d'Andreev δ en fonction du gap spectral Δ mesuré en régime tunnel pour 11 évolutions obtenues sur 3 échantillons différents. La taille de symbole utilisée est comparable à l'imprécision sur la détermination des deux énergies caractéristiques. La ligne rouge correspond à $\delta = \Delta$, résultat attendu dans le cas d'un supraconducteur BCS.*

scopie tunnel d'une part, et de spectroscopie d'Andreev d'autre part, permettent d'accéder à la même valeur du paramètre d'ordre en mesurant respectivement l'énergie de liaison des paires de Cooper et l'énergie de cohérence entre paires. Ce comportement n'est clairement pas valable pour nos échantillons où les deux techniques mettent en évidence deux échelles d'énergie distinctes. La question est donc maintenant de savoir si l'énergie caractéristique δ mise en évidence dans les mesures de spectroscopie d'Andreev correspond à l'énergie de cohérence supraconductrice et s'il est possible de l'identifier au paramètre d'ordre supraconducteur. Les deux sections suivantes sont dévolues à ces questions.

7.2 Energie d'appariement et cohérence de phase supraconductrice

Après avoir comparer l'évolution en température de la conductance entre régime tunnel et régime de contact, nous nous concentrerons sur le comportement du signal d'Andreev.

7.2.1 Effets de la température en régime tunnel et en régime de contact

Nous établissons ici une comparaison entre la dépendance en température de la conductance différentielle obtenue en régime tunnel d'une part et en régime de contact d'autre part. Nous présentons ainsi sur la figure 7.8 des vues tri-dimensionnelles représentant deux évolutions de la conductance différentielle G en fonction de la température normalisée T/T_c. Ces mesures ont été effectuées sur le même échantillon InO_x-3. A gauche, l'évolution présentée a été obtenue dans le régime tunnel pour une résistance de contact $R_c = 700\,\mathrm{k}\Omega$ à une position où le gap spectral vaut $\Delta = 500\,\mu\mathrm{eV}$. A droite, il s'agit d'une évolution obtenue en régime de contact avec $R_c = 6\,\mathrm{k}\Omega$ pour $T < T_c$. Pour chaque évolution, l'ensemble des spectres a été normalisé par la valeur de conductance à haute tension mesurée pour la courbe la plus froide $G(V_b, T_{min})$ (même procédure qu'en fig. 6.8).

L'évolution de la densité d'états obtenue en régime tunnel est similaire à celles présentées dans le chapitre précédent : entre 0 et T_c, on observe une diminution progressive des pics

de cohérence à $eV = \pm\Delta$ alors que le gap demeure quasiment inchangé. Un régime de pseudogap est observé à partir de T_c et persiste jusqu'à $T/T_c \gtrsim 3$.

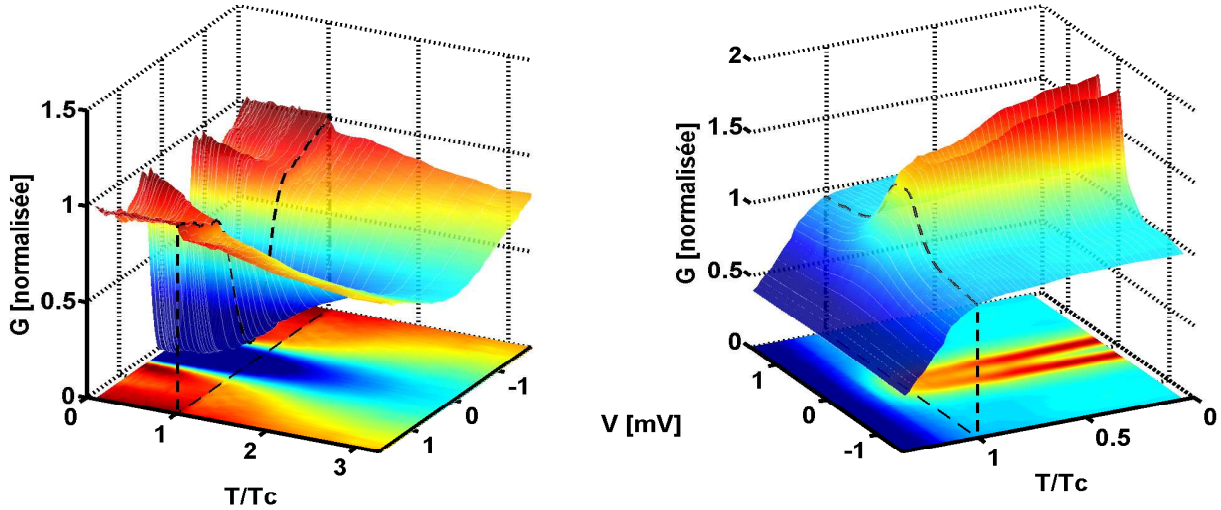


Figure 7.8 *Evolution de la conductance G en fonction de la température normalisée T/T_c. A gauche : l'évolution en régime tunnel ($R_c = 700\,\mathrm{k}\Omega$ pour $T < T_c$) révèle un régime de pseudogap persistant jusqu'à $T/T_c \gtrsim 3$. A droite : l'évolution en régime contact ($R_c = 6\,\mathrm{k}\Omega$ pour $T < T_c$) révèle la diminution progressive de δ et la disparition du signal d'Andreev à $T/T_c \simeq 1.3$. Les lignes pointillées noires correspondent aux spectres obtenus à $T = T_c$.*

Sur la partie droite de la figure 7.8, l'évolution du signal d'Andreev obtenue en régime de contact est très différente : avec l'augmentation de la température, les pics de conductance à $eV = \pm\delta$ se décalent vers les basses énergies et leur amplitude diminue progressivement. A $T = T_c$, on ne détecte plus qu'un pic de conductance arrondi autour de E_F qui disparaît très rapidement ensuite pour aboutir à une courbe de conductance plate à $T/T_c \simeq 1.3$.

Nous mettons ainsi clairement en évidence que les échelles d'énergie Δ et δ, mesurées sur un même échantillon, n'évoluent pas dans la même gamme de température. Ce comportement est en forte contradiction avec les simulations numériques du modèle BTK présentées sur la figure 2.5 du chapitre 2. Nous avions en effet vu que l'évolution de la conductance d'une jonction N/S avait lieu entre $T = 0$ et $T = T_c$, quelque soit la transparence de barrière à l'interface. Ici, au contraire, on remarque que le signal d'Andreev disparaît à une température proche de T_c, tout comme les pics de cohérence (voir fig. 6.15). Il s'agit de deux mesures sensibles à la cohérence de phase supraconductrice. Au contraire, le gap mesuré en régime tunnel ne dépend pas de cette cohérence et persiste, lui, à des températures bien supérieures. Ainsi, la comparaison entre ces deux évolutions en température confirme l'idée que dans nos échantillons, le désordre conduit à une différenciation entre l'énergie d'appariement des électrons et l'énergie de cohérence supraconductrice.

Permettons nous ici un commentaire important. Sur l'évolution de la conductance de la figure 7.8, partie droite, nous observons une chute brutale de la conductance pour les températures $T \geq T_c$. Cet effet est à bien distinguer de celui observé en régime tunnel. Nous avions attribué la diminution de la conductance tunnel à haute tension à un effet de non-conservation de la densité d'états au-dessus de T_c dans la gamme d'énergie $[0,V_b]$ et à

la technique de mesure STM qui réajuste la barrière tunnel entre chaque acquisition (voir section §6.3).

En régime de contact au contraire, la régulation du STM est maintenue désactivée et la distance pointe-échantillon reste par conséquent identique pour toute l'évolution en température. Autrement dit, contrairement aux mesures effectuées en régime tunnel, la barrière tunnel n'est pas réajustée ici entre chaque spectre. A partir de T_c, c'est la transition de l'échantillon dans un état résistif qui entraîne une baisse de la conductance globale du système. L'effet est très visible car la résistance par carré $R_\square$ de nos échantillons est du même ordre de grandeur que la résistance de contact [3].

La comparaison des évolutions en température obtenues pour différentes valeurs de R_c est instructive : les gammes de température distinctes pour les évolutions de $\Delta(T)$ et $\delta(T)$ permettent de confirmer la différence entre l'énergie de liaison des paires électroniques (mesurée en régime tunnel) et l'énergie de cohérence supraconductrice (mesurée en régime contact).

7.2.2 Evolution en température du signal d'Andreev $\delta(T)$

Dans le chapitre 6, les évolutions en température de spectroscopie tunnel ont révélé un comportement fortement inhabituel avec un large régime de pseudogap et une non-conservation de la densité d'états locale à basse énergie. Ce comportement atypique nous a permis d'identifier les gaps *rectangulaires* observés à basse température comme étant la signature locale de la présence de paires de Cooper localisées. Nous allons maintenant examiner la dépendance en température du signal d'Andreev détecté dans nos films d'a-InO_x.

Nous présentons figure 7.9 la dépendance en température de la conductance différentielle G obtenue en régime de contact à des positions différentes sur les échantillons InO_x-2 (○) et InO_x-3 (□,◊). La forme exacte des spectres diffère mais un comportement général peut être décrit de la façon commune suivante :

En débutant par les plus basses températures, on observe d'abord que la position en énergie des pics de conductance reste quasiment stable alors que leur intensité diminue progressivement avec l'augmentation de T. Ensuite, les pics de conductance se décalent continûment vers les plus basses énergies jusqu'à former un pic de conductance unique centré à $V = 0$. Ce pic est toujours observé à $T = T_c$ mais son amplitude est variable (spectres pointillés noirs). Il disparaît rapidement aux températures supérieures à T_c pour aboutir finalement à une courbe de conductance plate vers $T/T_c \approx 1.3$. Ces trois évolutions mettent ainsi clairement en évidence la diminution de l'énergie caractéristique δ du signal d'Andreev lorsque la température évolue entre 0 et T_c.

Nous avons tenté de reproduire ce comportement pour l'évolution en température de la conductance G à partir du modèle BTK modifié déjà utilisé à basse température (voir figure 7.5). Ainsi, les symboles présentés sur la figure 7.9 (en bas, à droite) sont obtenus à partir d'ajustements théoriques et représentent l'évolution de l'énergie d'Andreev $\delta(T)$.

3. La transition dans un état résistif implique aussi une chute de potentiel au niveau de l'échantillon et vient diminuer la tension effective aux bornes de la jonction pointe-échantillon. Nous discutons ce point dans la section suivante.

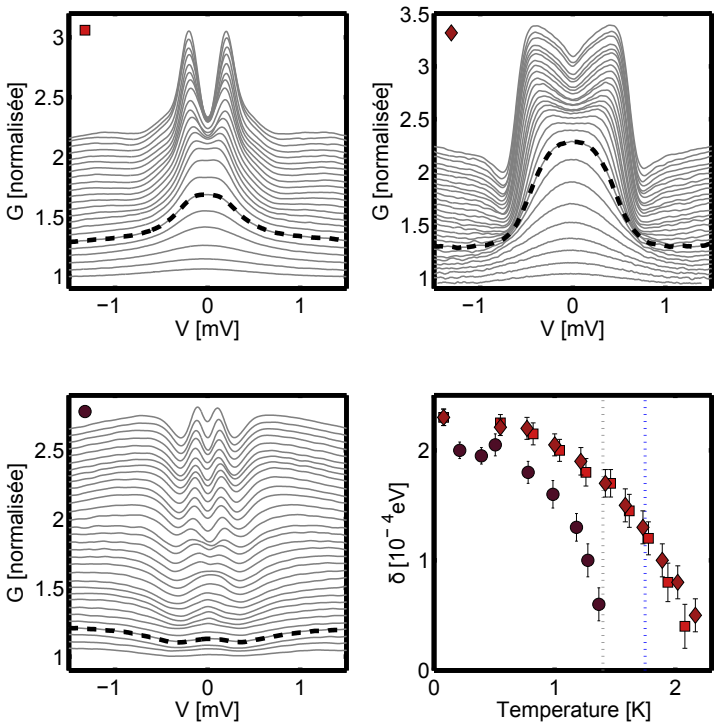


Figure 7.9 *Dépendance en température de la conductance différentielle G obtenue à différentes positions sur les échantillons InO_x-2 (○) et InO_x-3 (□,◊). Les spectres sont décalés verticalement d'une valeur constante par souci de clarté. Les spectres obtenus à $T = T_c$ sont représentés en pointillés noirs. En bas à droite : évolution de l'énergie d'Andreev $\delta(T)$. Les lignes pointillées verticales indiquent les températures critiques respectives 1.4 K et 1.75 K des deux échantillons. Les barres d'erreurs correspondent à l'indétermination sur les valeurs de δ extraites à partir des ajustements théoriques. Celles-ci augmentent avec la température à cause de l'élargissement thermique.*

Celle-ci rappelle qualitativement la fermeture d'un gap BCS observée pour les supraconducteurs conventionnels, cependant, il n'y a pas d'accord quantitatif strict pour deux raisons : d'une part, on remarque que le signal d'Andreev est encore détectable à T_c (indiquées par les lignes pointillées verticales) c'est-à-dire que $\delta(T = T_c) \neq 0$. D'autre part, le rapport $\delta_0/k_BT_c = 1.51$ (où δ_0 est la valeur extraite à très basse température) est inférieur au rapport attendu dans le cas BCS : $\Delta_{BCS}/k_BT_c = 1.76$.

Sur la figure 7.10, nous présentons les ajustements théoriques ayant permis d'extraire les évolutions $\delta(T)$ obtenues sur l'échantillon InO_x-3. L'accord qualitatif est correct mais toutes les caractéristiques des spectres ne sont pas reproduites. En particulier, les creux de conductance observés sur les spectres de la figure 7.10 de droite n'apparaissent pas avec notre modèle BTK modifié (voir discussion section §7.1). Leur attribution à un effet de courant critique au niveau du contact est cohérente avec l'observation qu'ils sont absents pour $T \geq T_c$. Par ailleurs, ces creux de conductance sont absents sur la figure de gauche et présents sur la figure de droite et pourtant, les valeurs et la dépendance en température de $\delta(T)$ sont similaires (fig. 7.9). Ces artéfacts de courant critique qui apparaissent à forts courants ne perturbent donc pas la détermination de δ à plus basse tension.

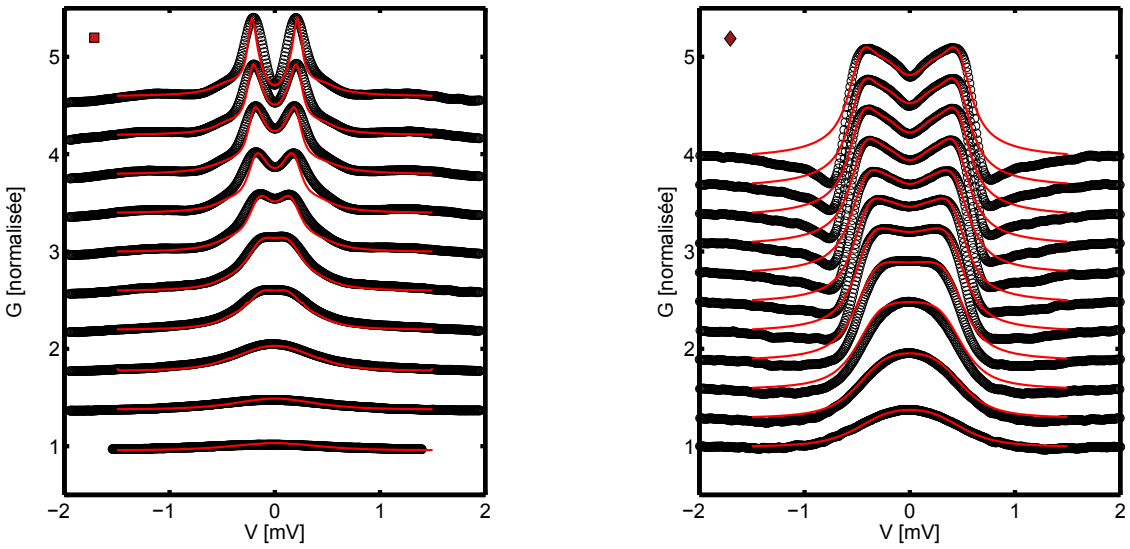


Figure 7.10 *Ajustement théorique (courbes rouges) des données expérimentales (symboles noirs) obtenues sur l'échantillon InO_x-3 à l'aide d'un modèle BTK modifié (voir texte).*

	Evolution □	**Evolution ◊**
$\Delta(T)$ [μeV]	500 → 310	510 → 330
$\delta(T)$ [μeV]	230 → 40	230 → 50
$\Delta - \delta$ [μeV]	270	280
Z	0.41 ± 0.08	0.34 ± 0.02
α_Δ / α_δ [%]	20 / 80	70 / 30

Table 7.1 *Paramètres utilisés pour les ajustements théoriques des données expérimentales présentés figure 7.10.*

Nous avons également reporté dans le tableau 7.1, les paramètres utilisés pour obtenir les courbes théoriques avec ce modèle BTK à deux contributions Δ et δ. On remarque notamment que la valeur de Z est commune pour les deux contributions et reste quasi-constante sur toute la gamme de température. De même, le poids relatif α des contributions associées à Δ et δ est gardé constant pour reproduire l'ensemble des courbes. Ceci est attendu puisque ces évolutions sont obtenues à barrière tunnel constante (régulation du STM désactivée).

Ces ajustements théoriques indiquent de manière intéressante que la fermeture progressive de $\delta(T)$ avec l'augmentation de la température est accompagnée par une diminution simultanée de $\Delta(T)$ conduisant à une différence $\Delta_p = \Delta(T) - \delta(T)$ indépendante de la température. Nous commenterons ce point dans la section suivante §7.3 en établissant une comparaison avec les résultats de spectroscopie tunnel du chapitre 6.

Comparaison des évolutions □ et ◊

Nous poursuivons ici notre analyse des évolutions □ et ◊ (fig. 7.9) obtenues à deux positions différentes sur le même échantillon avec la figure 7.11 où nous présentons la dépendance en température de deux grandeurs extraites à partir des mesures de conductance. Nous suivons ainsi l'évolution de la résistance de contact $R_c(T)$, ainsi que du rapport G_0/G_N où G_0 désigne la conductance au niveau de Fermi et G_N désigne la conductance dans l'état normal évaluée à la tension maximale V_b. L'axe des températures est normalisé à $T_c = 1.75\,\mathrm{K}$ indiquée par la ligne verticale pointillée.

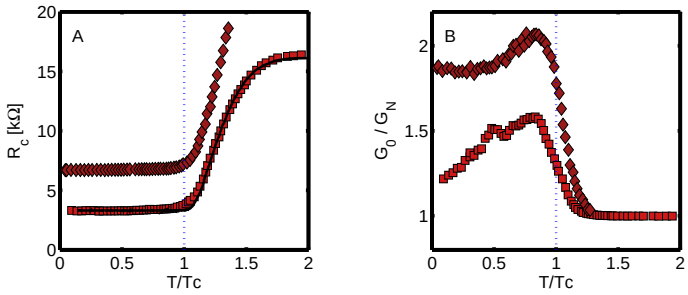


Figure 7.11 *Pour les deux évolutions obtenues sur le même échantillon InO_x-3, nous représentons ici l'évolution de R_c (A) et du rapport G_0/G_N (B) en fonction de la température normalisée T/T_c. G_0 est la conductance au niveau de Fermi et G_N désigne la conductance normale évaluée à la tension maximale V_b.*

Sur la figure 7.11A, la dépendance en température de la résistance de contact $R_c(T)$ est similaire pour les deux évolutions : R_c reste quasi-constante tant que $T \lesssim T_c$ puis augmente brusquement à partir de T_c. Ces résultats rappellent les mesures de transport réalisées *in-situ* (voir figure 7.1). Ainsi, on peut supposer que la résistance de contact R_c possède une composante R_{c0} liée uniquement à l'interface entre la pointe et l'échantillon, et une seconde composante liée à la résistance $R_\square$ de l'échantillon lui-même. On peut proposer alors une évolution pour la résistance de contact du type :

$$R_c(T) = R_{c0} + \lambda \times R_\square(T) \tag{7.1}$$

où λ est une constante sans dimension et indépendante de T traduisant simplement le nombre effectif de carrés de résistance entre le point d'application de la tension V_{app} à la surface de l'échantillon et la position exacte de la pointe. Pour les évolutions □ et ◊, on évalue à basse température respectivement $R_{c0} = 3.3\,\mathrm{k\Omega}$ et $R_{c0} = 6.7\,\mathrm{k\Omega}$. De plus, l'évolution □ a été poursuivie assez loin en température pour pouvoir évaluer le nombre effectif de carrés pour cette position de la pointe, soit $\lambda = 3.2$. Cette valeur est plausible d'après la forme géométrique de nos échantillons. La courbe correspondante déterminée à partir de l'équation 7.1 est représentée en trait plein noir sur la figure 7.11A. Elle reproduit parfaitement l'évolution de $R_c(T)$. Par ailleurs, cette analyse justifie *a posteriori* que la baisse de conductance observée en régime de contact est bien dûe à la transition de l'échantillon dans un état résistif.

La comparaison des figures 7.9 et 7.11 appelle un autre commentaire important : on remarque en effet que l'évolution □ présente une résistance de contact R_c inférieure à celle de l'évolution ◊ mais présente cependant une moins bonne transparence (évaluée par l'allure générale des courbes, et par les valeurs de Z utilisées pour les ajustements théoriques, voir tableau 7.1). Ce résultat contre-intuitif s'explique simplement en rappelant que R_c dépend non seulement de Z mais aussi du nombre de canaux de conductance impliqués au niveau du contact : ainsi l'évolution □ a été vraisemblablement obtenue avec un plus grand nombre

de canaux en parallèle présentant une moins bonne transparence que ceux impliqués pour l'évolution ◊.

L'examen de la figure 7.11B présente, quant à elle, les évolutions du rapport G_0/G_N en fonction de la température et révèle dans les deux cas un comportement non-monotone. Nous avions évoqué un tel comportement lors de la présentation de simulations numériques du modèle BTK en régime de transparence intermédiaire (voir figure 2.5). Cette observation résulte de façon non triviale de la diminution progressive de $\delta(T)$, et de l'élargissement thermique de la distribution de Fermi-Dirac.

Par ailleurs, la figure 7.11B permet de révéler directement la persistance du signal d'Andreev entre $T/T_c = 1$ et $T/T_c \simeq 1.3$. Ainsi, pour les deux évolutions présentées, bien que les spectres de conductance obtenus exactement à T_c diffèrent significativement (voir spectres pointillés noirs figure 7.9), dans les deux cas, le signal d'Andreev disparaît à une même température supérieure à la température de transition. L'observation de ce régime où le signal d'Andreev persiste au-delà de T_c est particulièrement remarquable puisque l'on sait que, simultanément, la spectroscopie tunnel révèle localement un régime de pseudogap dans la densité d'états. Ainsi, à l'échelle microscopique, une diminution de la densité d'états électroniques autour du niveau de Fermi se traduit par une augmentation locale de la conductance à basse tension. Ce résultat contre-intuitif conforte le scénario impliquant des paires de Cooper préformées proposé dans le chapitre 6.

En résumé, nous avons décrit ici la dépendance en température de l'énergie caractéristique du signal d'Andreev δ : cette évolution révèle une diminution progressive de δ lorsque T augmente rappelant qualitativement la dépendance en température du paramètre d'ordre associé à un supraconducteur BCS. Cependant, l'énergie δ demeure non nulle à T_c et disparaît rapidement vers $T/T_c \simeq 1.3$.

7.2.3 Spectroscopie *point-contact* dans l'état résistif

Avant de discuter l'origine possible de ce signal d'Andreev, il convient de préciser la situation expérimentale dans laquelle ces mesures de spectroscopie *point-contact* en fonction de la température ont été conduites. En effet, à très basse température, nos films d'a-InO_x sont supraconducteurs, et la différence de potentiel imposée entre la surface de l'échantillon et la pointe STM est entièrement réalisée au niveau de l'interface S/N. Avec l'augmentation de la température, l'échantillon transite dans un état fortement résistif dont la résistance par carré augmente rapidement jusqu'à $R_\square \sim 5 - 10\,\mathrm{k}\Omega$ pour $T > T_c$ (voir mesures de transport présentées en figure 7.1). Cela produit un effet négligeable sur les mesures de spectroscopie tunnel, car la résistance de contact élevée de la jonction N/S reste telle que $R_c \gg R_\square$ (typiquement, $R_c \sim 1\mathrm{M}\Omega$).

En régime de spectroscopie d'Andreev la situation est très différente puisque la résistance de contact R_c nécessaire à l'obtention d'un régime de bonne transparence est précisément de l'ordre de $R_\square$. Dans cette situation, la transition de l'échantillon dans un état résistif a deux conséquences directes sur les courbes mesurées :

– La première a été présentée dans la section précédente : pour $T \geq T_c$, la résistance qui apparaît au niveau de l'échantillon vient diminuer la conductance globale du système N/S. Cela se traduit à partir de T_c par une diminution globale de la conductance différentielle en référence à la conductance mesurée à basse température.

– La seconde conséquence concerne l'aspect spectroscopique de la mesure c'est-à-dire sa résolution en énergie : en effet, la chute de potentiel au niveau de l'échantillon n'est pas négligeable dans ces mesures et vient réduire la différence de potentiel effective V_{eff} au niveau de l'interface N/S. Celle-ci doit être corrigée selon :

$$V_{eff} = V_{app} - [R_c(T) - R_{c0}] \times I(V_{app}) \tag{7.2}$$

où $R_{c0} = R_c(T < T_c)$ est la résistance du contact à très basse température, V_{app} est la différence de potentiel appliquée entre la surface de l'échantillon et la pointe et V_{eff} est la différence de potentiel effective au niveau du contact pointe-échantillon. La différence entre V_{app} et V_{eff} est liée à la chute de potentiel au niveau de l'échantillon (précisément entre le point d'application de tension et la position de la pointe). Elle est nulle tant que l'échantillon est supraconducteur et augmente avec la résistivité de l'échantillon au-dessus de T_c. Cette correction en tension dépend également linéairement du courant $I(V_{app})$, elle est donc nulle à E_F et maximale pour $V = V_b$. En pratique, on utilisera donc les caractéristiques $I - V$ mesurées pour corriger les courbes de conductance $dI/dV - V$.

Pour illustrer ce second effet, nous présentons figure 7.12 une évolution de la conductance différentielle avec et sans correction de tension. Sur la partie gauche, il s'agit des données brutes où l'on considère $V_{eff} = V_{app}$, c'est-à-dire que l'on néglige la chute de potentiel au niveau de l'échantillon. Sur la partie droite, on a pris en compte la dépendance en température de R_c et corriger la tension effective selon l'équation 7.2.

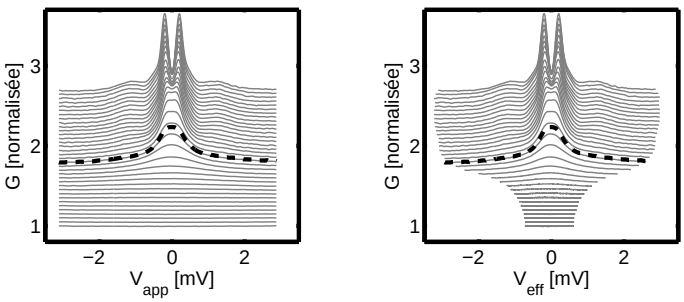


Figure 7.12 *Dépendance en température de la conductance différentielle G obtenue en régime de contact sur InO_x-3 avec (à droite) et sans (à gauche) correction de tension. Les spectres sont décalés verticalement d'une valeur constante par souci de clarté. Les spectres obtenus à $T = T_c$ sont représentés en pointillés noirs. La correction est importante seulement pour $T \gg T_c$ et à haute énergie.*

On peut vérifier que la correction des tensions est nulle pour $T < T_c$ et devient plus importante lorsque la résistance de l'échantillon augmente pour $T \geq T_c$. Cela se traduit par une réduction progressive de la plage d'énergie effectivement balayée par V_{eff} [4] (voir fig. 7.12). En revanche, même pour $T \geq T_c$ et que la correction diminue la plage balayée par

4. L'effet est amplifié par la représentation graphique car les différentes courbes présentées ne sont pas équiréparties en température.

V_{eff}, les motifs à basse énergie sont peu affectés car les courants qui circulent sont alors faibles.

Nous retiendrons finalement que la spectroscopie d'Andreev en fonction de la température requiert une certaine attention lorsque l'échantillon initialement supraconducteur transite dans un état resistif. Même si les corrections nécessaires à basse tension sont faibles et impactent peu la détermination de $\delta(T)$, nous pouvons tout de même les effectuer de manière précise grâce aux caractéristiques I-V et aux mesures de transport réalisées *in situ*.

7.3 Origine du signal d'Andreev dans a-InO_x

Nous rappelons tout d'abord les principales caractéristiques du signal d'Andreev mis en évidence par les mesures de spectroscopie *point-contact* réalisées sur trois échantillons d'oxyde d'indium amorphe :

- i) Ce signal est invisible dans les mesures de spectroscopie tunnel et n'apparaît que pour des régimes de bonne transparence. Son intensité augmente progressivement lorsque la résistance de contact est diminuée.

- ii) A basse température, l'énergie caractéristique du signal d'Andreev ne dépend pas de la résistance de contact et reste quasiment constante quelle que soit la position. En particulier, l'énergie du signal d'Andreev n'est pas corrélée avec la valeur du gap spectral observé à la même position en spectroscopie tunnel et qui est sujette à de fortes inhomogénéités spatiales.

- iii) Avec l'augmentation de la température, le signal d'Andreev se décale progressivement vers les plus basses énergies jusqu'à ce que les pics de conductance symétriques en énergie ne soient plus résolus et forment ensemble un unique pic de conductance au niveau de Fermi. L'énergie d'Andreev demeure non nulle à la température de transition supraconductrice et tombe rapidement à zéro vers $T/T_c \simeq 1.3$.

Nous allons maintenant examiner quel(s) mécanisme(s) pourrai(en)t conduire à de tels résultats.

7.3.1 Perturbation locale au niveau du contact S/N

Des régimes de conduction non idéaux peuvent intervenir au niveau des contacts N/S et provoquer l'apparition de signaux *parasites* dans les spectres de conductance différentielle par rapport au régime idéal décrit par le modèle BTK et ses extensions. Il existe deux possibilités : la première suppose l'apparition d'une zone supraconductrice par proximité au niveau de la pointe normale en contact avec l'échantillon supraconducteur. La seconde fait l'hypothèse au contraire d'une zone normale dans l'échantillon supraconducteur au niveau du contact.

Apparition d'un gap induit dans N

Lorsqu'un métal normal est amené en bon contact avec un supraconducteur, le processus de réflexion d'Andreev (voir description chapitre 2) permet aux paires de Cooper de diffuser

dans le métal normal et induit ainsi par *effet de proximité* un affaiblissement dans la densité d'états du métal normal au niveau de Fermi [35].

La théorie du transport de charges dans des jonctions métal diffusif / supraconducteur a été examinée en détail par Tanaka *et al.* [124]. En utilisant les résultats de la *circuit theory* développée par Nazarov, ces auteurs calculent la conductance d'une jonction entre un métal normal et un supraconducteur [97, 98]. Plusieurs situations sont détaillées en fonction de quatre paramètres principaux : la résistance R_d et l'énergie de Thouless E_{Th} caractérisant le métal diffusif ainsi que la valeur du paramètre Z et la résistance R_b associées aux propriétés de la barrière isolante. On note encore une fois que ces deux derniers paramètres sont indépendants, c'est-à-dire que la barrière n'est complètement déterminée que lorsqu'à la fois le nombre de canaux de conductance en parallèle et leur transparence associée sont donnés.

En explorant différentes zones de l'espace des paramètres, ces auteurs reproduisent les résultats obtenus en régime balistique avec le modèle BTK (caractérisé par $R_d = 0$ et $E_{Th} = \Delta$) ainsi que ceux obtenus dans le régime fortement diffusif prédisant l'apparition d'un pic de conductance additionnel au niveau de Fermi ZBCP (lorque $E_{Th} \ll \Delta$ et $R_d/R_b \ll 1$) [133].

Lorsque le métal diffusif possède une énergie de Thouless finie, ce ZBCP se sépare pour former deux pics de conductance additionnels à $eV = \pm E_{th}$, en plus de ceux à $eV = \pm\Delta$ liés à la supraconductivité. Toutefois, ce modèle ne peut expliquer nos résultats car l'apparition de ces pics additionnels n'est possible que pour un métal fortement diffusif et pour des faibles transparences de barrière (Z élevé). Dans notre situation, la pointe en Pt/Ir constitue au contraire un bon métal, et l'observation d'un signal d'Andreev nécessite une bonne transparence de barrière (Z faible). De plus, associer une énergie de Thouless finie à l'électrode métallique implique l'existence d'une seconde barrière dans la pointe elle-même : une telle micro-constriction serait nécessairement dépendante de la pointe et certainement aussi de R_c.

Une autre idée pour expliquer des pics de conductance additionnels est de supposer l'existence d'une discontinuité du gap à l'interface N/S : l'observation de cet effet dans des mesures de spectroscopie *point-contact* a été reportée pour la première fois par Nishino *et al.*, puis a été analysée de manière détaillée par Klapwijk *et al.* [70, 99].

Dans les deux cas, des jonctions N/S réalisées à partir de Silicium dopé et de Niobium ont été mesurées à basse température et présentaient des spectres de conductance différentielle comportant deux échelles d'énergies distinctes Δ_{SC} et Δ_N^0. La première correspond à la valeur du gap du Niobium, tandis que la seconde, plus petite, est attribuée à un gap induit par proximité dans la couche de Silicium dopé. C'est le fort désaccord des vitesses de Fermi entre Nb et Si qui provoque une discontinuité du gap à l'interface (voir fig. 7.13). L'amplitude de cette discontinuité est d'autant

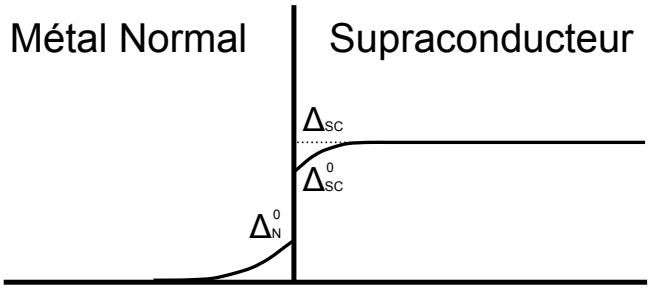


Figure 7.13 *Schéma représentant la variation discontinue du paramètre d'ordre supraconducteur au niveau de l'interface N/S dûe au désaccord électronique.*

plus grande que la transparence de barrière est faible. Ce modèle ne correspond donc pas à nos observations où l'apparition progressive du signal d'Andreev se produit à une énergie donnée qui reste inchangée lorsque la résistance de contact R_c et donc la hauteur de barrière Z diminuent progressivement.

Création d'une zone normale dans S

L'apparition d'une zone normale dans l'échantillon au niveau du contact peut être causée par la pointe métallique qui affaiblit localement la supraconductivité par effet de proximité inverse.

Tant que la taille de cette zone reste inférieure à la longueur de cohérence supraconductrice $a < \xi_{SC}$, la spectroscopie d'Andreev reste possible [37]. La suppression du gap supraconducteur n'est alors pas brutale au niveau de l'interface (*approximation d'Andreev*) mais se fait sur une distance typique de l'ordre de a. Un tel scénario est très probable dans la plupart des expériences de spectroscopie d'Andreev, mais il n'entrave pas la spectroscopie (le courant d'excès est cependant légèrement diminué, voir chapitre 2) et ne provoque certainement pas l'apparition de pics de conductance additionnels.

Si au contraire la taille de la zone normale créée est telle que $a > \xi_{SC}$ alors peuvent apparaître des effets de chauffage au niveau du contact [119] : ceux-ci seraient très importants dans notre cas puisque l'état normal d'a-InO_x est fortement résistif et conduiraient sans doute à un régime de conduction de Maxwell (voir chapitre 2) où l'information spectroscopique est perdue, ce qui n'est vraisemblablement pas le cas. Par ailleurs, pour une même valeur de la résistance de contact R_c, une zone de contact de surface aussi importante impliquerait nécessairement une barrière très faiblement transparente : ceci est de nouveau en contradiction avec l'observation d'un signal d'Andreev. Même si nous avions signalé la présence de creux de conductance (voir fig. 7.4) pour des énergies $eV \gtrsim \Delta$ en les attribuant à un effet de courant critique, ceux-ci ne peuvent pas expliquer l'apparition de pics de conductance additionnels à une énergie inférieure δ.

Enfin, l'apparition d'une zone normale dans le supraconducteur pourrait également résulter de la pression mécanique exercée par la pointe sur la surface de l'échantillon. La taille d'une telle zone dépendrait nécessairement de l'action de la pointe, et donc de la résistance de contact R_c. Cela conduirait à une énergie de Thouless associée qui évoluerait en fonction de la résistance de contact, ce qui est de nouveau en contradiction avec nos observations expérimentales.

En conclusion, nous avons tenté ici d'expliquer nos résultats obtenus par spectroscopie d'Andreev à l'aide de modèles faisant simplement intervenir des perturbations locales au niveau du contact N/S. Puisqu'aucun de ces modèles ne s'est révélé satisfaisant, nous allons maintenant considérer le cas où c'est l'état supraconducteur S lui-même qui ne peut pas être décrit par les modèles usuels. Ceci est fortement suggéré par la proximité de nos échantillons avec la transition supraconducteur-isolant et par les comportements inhabituels révélés en spectroscopie tunnel.

7.3.2 Supraconductivité fractale et spectroscopie d'Andreev

En se rappelant les résultats de spectroscopie tunnel analysés au chapitre 6, il est naturel de tenter d'expliquer les mesures de spectroscopie d'Andreev présentées dans ce chapitre à l'aide des théories traitant de la localisation et de la supraconductivité.

Nous avons vu qu'à la fois les simulations numériques de Ghosal *et al.* et le modèle semi-analytique de Feigel'Man *et al.* prédisaient une dichotomie entre le gap spectral mesuré en spectroscopie tunnel et le paramètre d'ordre supraconducteur [47, 59, 60]. Dans ce dernier modèle (voir section §4.3.3), le gap spectral observé en régime tunnel est la somme de deux contributions suivant l'équation $E_{gap}(T) = \delta_{SC}(T) + \Delta_p$ où le premier terme décrit une excitation de type BCS associée à l'état collectif supraconducteur tandis que le second terme correspond au gap de parité associé à l'appariement de deux électrons occupant un même état orbital localisé.

Dans un tel état supraconducteur, lorsque $\Delta_p \geq \delta_{SC}(T)$, une situation particulière se produit puisque le gap d'énergie pour les excitations à une particule E_{gap} est alors inférieur au gap d'excitations à deux particules donné simplement par $2\delta_{SC}$. En effet, le gap de parité Δ_p n'intervient pas dans le gap d'excitation à deux particules mais est uniquement impliqué lorsqu'une paire doit être brisée pour créer des excitations à une particule.

Dans une telle situation, l'énergie E_{gap} est mesurée par la spectroscopie tunnel qui n'implique que des processus de transfert à une particule. La seconde échelle d'énergie δ_{SC} peut, quant à elle, être révélée par des mesures impliquant des processus où des paires entières sont transférées via des réflexions d'Andreev. Il s'agit précisément de la technique de spectroscopie *point-contact*.

Par conséquent, les spectres mesurés par spectroscopie *point-contact* peuvent présenter, en régime de transparence intermédiaire, deux paires de pics de conductance : les premiers pics situé à une énergie $eV_1 = \pm E_{gap} = \pm(\delta_{SC} + \Delta_p)$ sont dûs aux processus tunnel à une particule. Les seconds pics sont situés à une énergie inférieure $eV_2 = \pm\delta_{SC}$ et résultent des processus de réflexion d'Andreev. A cause de la contribution du gap de parité $\Delta_p(\mathbf{r})$, indépendante de T, l'énergie associée au premier pic $eV_1(T, \mathbf{r})$ fluctue spatialement et n'est pas réduite à zéro lorsque $T = T_c$. Au contraire, la seconde énergie $eV_2(T)$ est prédite comme indépendante de la position et diminue avec la température jusqu'à disparaître à la transition supraconductrice pour $T = T_c$.

Ces prédictions sont en bon accord qualitatif avec les mesures de spectroscopie tunnel et de spectroscopie d'Andreev présentées dans les chapitres 6 et 7. Le gap dans la densité d'états Δ mesuré en régime tunnel est alors associé au gap d'excitation à une particule E_{gap}, tandis que l'énergie d'Andreev δ correspond à δ_{SC} qui caractérise l'état macroscopique supraconducteur. Un argument important soutenant cette description impliquant deux échelles distinctes d'énergie est l'observation de spectres de conductance présentant des pics simultanément à Δ et δ (voir figure 7.2A par exemple). Ceci écarte notamment l'hypothèse d'une unique échelle d'énergie qui évoluerait continûment lors du passage entre régime tunnel et régime de contact. La description proposée permet donc de retrouver toutes les caractéristiques de l'énergie d'Andreev déduites expérimentalement et énumérées au début de cette section 7.3.

Lien avec la spectroscopie tunnel

La description proposée ci-dessus indique qu'un gap spectral à basse température tel que $\Delta(T) = \delta_{SC}(T) + \Delta_p$ doit diminuer progressivement jusqu'à la température de transition pour laquelle on obtient : $\Delta(T \geq T_c) = \Delta_p$. Ce comportement est en accord avec les paramètres utilisés pour les ajustements théoriques proposés en figure 7.10. On peut se demander ce qu'il en est concernant les mesures de spectroscopie tunnel. Ne disposant pas de théorie adéquate pour décrire quantitativement le régime de pseudogap, nous avons choisi de présenter des simulations numériques. Ainsi, la figure 7.14 présente des calculs de l'évolution de la conductance tunnel pour des mêmes valeurs de gap total $\Delta_0 = \Delta(T = 0) = 550\,\mu$eV mais dont les contributions δ_{SC} et Δ_p sont différentes.

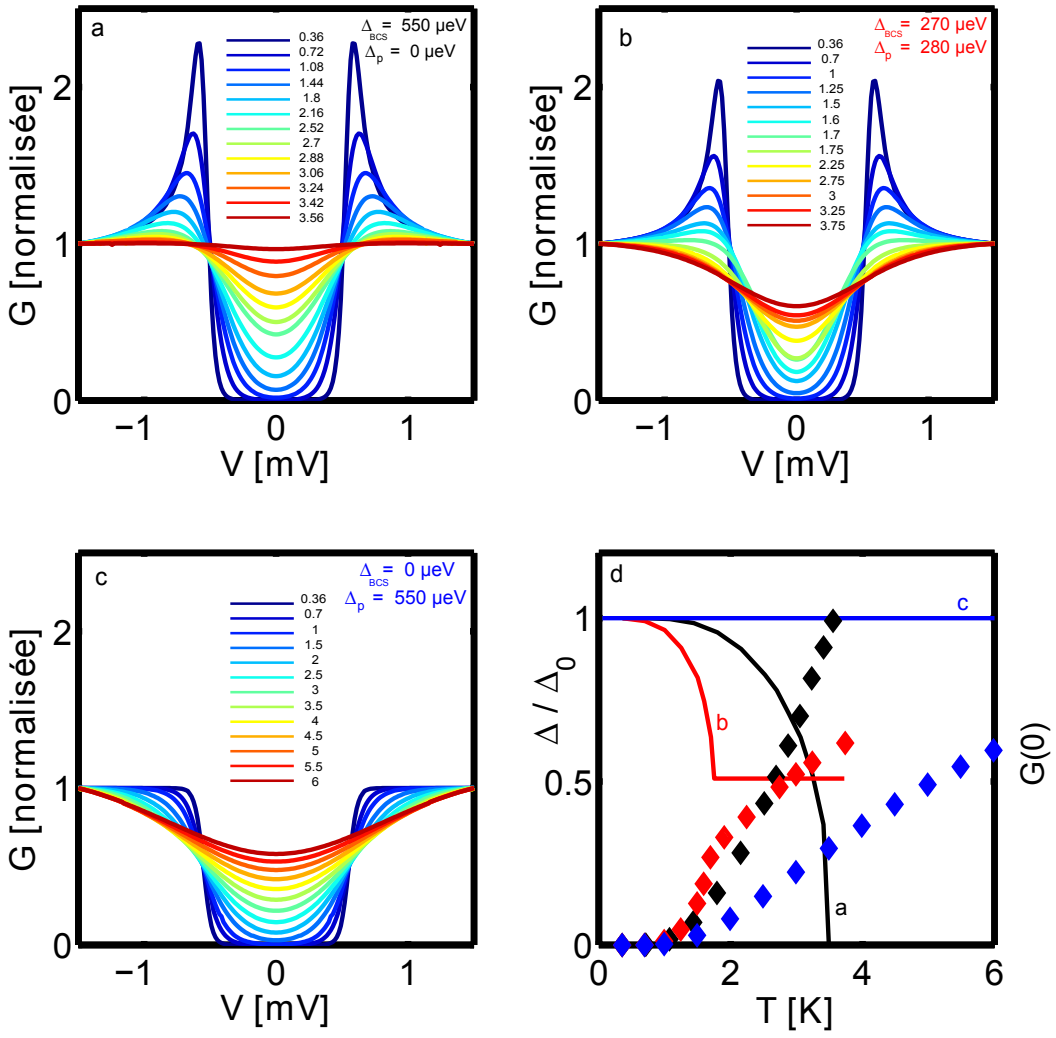


Figure 7.14 *a-c) Evolution de la conductance tunnel $G(V,T)$ pour trois contributions de gap différentes. Les températures sont sélectionnées de façon à représenter l'évolution du gap et sont indiquées dans les légendes. d) Evolution avec T du gap total Δ (traits pleins) et de la conductance au niveau de Fermi $G(0)$ (symboles) pour les configurations a,b et c (en noir, rouge et bleu respectivement).*

En figure 7.14a, il s'agit d'un cas BCS usuel avec $\Delta_{BCS} = 550\,\mu$eV qui diminue progressivement et devient nul pour $T_c = \Delta_{BCS}/(1.76k_B) = 3.6\,$K. Ici, le poids spectral des états à $|eV| < \Delta$ est intégralement reporté au niveau des pics de cohérence.

En figure 7.14c, il s'agit d'un gap *rectangulaire* $\Delta_p = 550\,\mu$eV sans composante de type BCS et qui ne conserve donc pas la densité d'états. Nous avons supposé ce gap constant sur toute la gamme de température. L'évolution de la conductance tunnel résulte donc ici uniquement du remplissage du gap par des quasi-particules suite à l'élargissement thermique de la distribution de Fermi-dirac. Dans ce cas, l'évolution en température a été calculée jusqu'à 6 K, température la plus élevée atteinte au cours de nos expériences. Cette simulation est similaire à l'évolution du gap sans pic de cohérence présentée en figure 6.13.

Le cas de la figure 7.14b est intermédiaire : le gap total $\Delta = 550\,\mu$eV comprend une composante $\Delta_{BCS} = 270\,\mu eV$ qui disparaît pour $T = \Delta_{BCS}/(1.76k_B) = 1.75\,$K (en accord avec BCS) et une composante $\Delta_p = 280\,\mu$eV qui, elle, est indépendante de la température. A basse température, les pics de cohérence sont plus faibles que pour la figure 7.14a car seuls les états à $|eV| < \Delta_{BCS}$ y contribuent. Cette évolution est qualitativement très proche de celles obtenues expérimentalement et présentées au chapitre 6. La forme générale des spectres est dominée par leur composante Δ_p indépendante de la température, et dans ces conditions, l'élargissement thermique masque la décroissance de la composante supraconductrice Δ_{BCS} avec la température pourtant présente dans notre modèle phénoménologique (cf. spectre obtenu à $T = 1.75\,$K par exemple, dont le gap vaut seulement $280\,\mu$eV).

Pour bien distinguer les trois situations considérées, nous avons également représenté sur la figure 7.14d, l'évolution avec la température du gap total Δ normalisé à sa valeur à basse température Δ_0 pour les trois configurations proposées (traits pleins). Sur cette même figure, est tracée en fonction de T et pour chacune des situations proposées, la conductance au niveau de Fermi $G(0)$ (symboles $\diamond$). Dans le cas BCS, $G(0)$ est stable aux plus basses températures puis augmente linéairement jusqu'à atteindre le niveau de conductance normale pour $T = T_c$ (en noir). Dans le cas où $\Delta_p = 550\,\mu$eV, la conductance augmente ici plus lentement avec la température, la création de quasi-particules n'étant cette fois-ci pas accompagnée d'une fermeture du gap (en bleu). Enfin, dans le cas intermédiaire, la conductance est stable aux plus basses températures, puis se succèdent deux régimes où l'augmentation de $G(0)$ est d'abord rapide jusqu'à $T = \Delta_{BCS}/(1.76k_B) = 1.75\,$K sous l'effet conjoint de la diminution de Δ et de la hausse de température, puis plus lente, lorsque Δ_{BCS} est nul et que seul le gap Δ_p subsiste (en rouge). Ces deux régimes ont clairement été observés expérimentalement (voir fig. 6.12), ce qui renforce le lien entre les mesures de spectroscopie tunnel et de spectroscopie d'Andreev.

7.3.3 Discussion

Nous abordons dans cette dernière partie quelques points non évoqués jusqu'à présent et qui vont nous permettre de préciser le lien entre l'énergie de cohérence supraconductrice, le paramètre d'ordre supraconducteur et le signal d'Andreev mesuré dans a-InO_x.

Pics de cohérence à Δ et signal d'Andreev à δ

L'évolution de la conductance différentielle en fonction de R_c présentée en figure 7.2B

constitue un cas intéressant : en effet, le spectre mesuré en régime tunnel présente un gap Δ sans pic de cohérence. Toutefois, à la même position, la diminution de R_c fait progressivement apparaître un signal d'Andreev à l'énergie δ se manifestant par des pics de conductance de plus en plus marqués à l'intérieur du gap initial. L'absence de pics dans la densité d'états tunnel signale localement l'absence de cohérence ce qui est *a priori* contradictoire avec la détection d'un signal d'Andreev non nul, qui nécessite au contraire une cohérence de phase supraconductrice. Cette observation est délicate à interpréter dans l'état actuel de nos connaissances. D'un point de vue théorique, la question serait donc de déterminer comment une cohérence de phase *fragile* pourrait donner lieu localement à un signal d'Andreev non nul à $\pm\delta$ sans produire pour autant de pics de cohérence à $\pm\Delta$.

Une explication possible, de nature expérimentale, est de noter que la taille de la zone supraconductrice sondée par la spectroscopie peut augmenter lors du passage entre régime tunnel et régime de contact. Ainsi, il est possible qu'une mesure de spectroscopie tunnel sonde localement des paires électroniques sans cohérence de phase produisant un gap rectangulaire dans la densité d'états, et qu'avec la diminution progressive de R_c, la spectroscopie sonde une zone de plus en plus grande jusqu'à entrer en contact avec une région cohérente autorisant alors l'apparition du signal d'Andreev.

Autour de la température de transition

Nous avons conclu le chapitre 6 en montrant que les pics de cohérence (quand ils existent) apparaissent dans les spectres tunnel à la température critique déterminée par les mesures de transport macroscopique indépendamment de la valeur locale du gap spectral. Dans ce chapitre 7, nous avons vu que le signal d'Andreev persistait localement au-delà de T_c dans un régime où l'échantillon macroscopique est déjà dans une phase résistive.

La recherche d'un signal d'Andreev pour $T \geq T_c$ avait été proposée il y a une dizaine d'année afin de déterminer si la présence de paires de Cooper préformées pouvait être à l'origine de la phase de pseudogap observée dans de nombreux supraconducteurs non conventionnels [30]. Plusieurs groupes ont alors mené des expériences de spectroscopie dans le régime de pseudogap de différents cuprates sans observer toutefois de signal d'Andreev au-dessus de la transition [29, 33]. Très récemment, des résultats obtenus sur un échantillon supraconducteur de type ferropnictide montrent la persistance d'un fort signal d'Andreev à T_c qui disparaît rapidement ensuite pour aboutir à une courbe de conductance plate vers $T \simeq 1.3\,T_c$ [118]. Ces résultats expérimentaux similaires aux nôtres, sont attribués à la présence de paires de Cooper sans cohérence de phase. La recherche systématique d'un signal d'Andreev au-dessus de T_c pour différents cuprates pourrait permettre de distinguer un régime de pseudogap à basse énergie lié à la supraconductivité d'un second régime de pseudogap situé à plus haute énergie et qui ne serait lui pas directement lié à la supraconductivité [138].

Dans le cas d'a-$InOx$, le signal d'Andreev observé au-dessus de T_c pourrait résulter de la présence de paires de Cooper préformées, sans cohérence de phase c'est-à-dire de paires de Cooper dont le temps de vie est infini mais qui ne possèdent pas de cohérence de phase [30]. Une autre possibilité est la présence de fluctuations supraconductrices dynamiques, c'est-à-dire, de paires de Cooper au temps de vie fini. De telles fluctuations supraconductrices sont observées dans les échantillons de TiN proches de la transition supraconducteur-isolant par des mesures de transport électronique, et de spectroscopie tunnel [112] et dans $NbSi$ par des

mesures d'effet Nernst [107]. Pour ces deux composés, les fluctuations sont renforcées par le caractère bi-dimensionnel des échantillons étudiés. Pour nos échantillons tri-dimensionnels d'a-InO_x, l'effet Nernst anormal et les mesures de spectroscopie tunnel présentées au chapitre 6, soutiennent plutôt la proposition impliquant des paires de Cooper préformées, sans cohérence de phase [123].

Paramètre d'ordre supraconducteur et signal d'Andreev

Nous avons évoqué dans la section §2.3 une situation où l'énergie d'appariement et l'énergie de cohérence supraconductrice pouvaient différer et conduire à deux déterminations distinctes du gap supraconducteur en spectroscopie tunnel et en spectroscopie d'Andreev.

Dans un supraconducteur de type BCS, ces deux grandeurs sont égales, et l'une ou l'autre peut être utilisée en tant que paramètre d'ordre supraconducteur. Dans le cas où deux échelles d'énergies doivent être distinguées, il est naturel d'utiliser l'énergie de cohérence supraconductrice comme paramètre d'ordre puisqu'elle seule est nulle pour $T \geq T_c$. Elle correspond à l'énergie minimale requise pour une excitation collective des paires.

Par ailleurs, nos mesures conjointes de spectroscopie tunnel et spectroscopie contact ont effectivement mis en évidence deux échelles d'énergie distinctes. D'après nos résultats, il semblerait naturel d'attribuer respectivement le gap spectral Δ à l'énergie d'appariement des électrons, et l'énergie d'Andreev δ à l'énergie de cohérence supraconductrice.

Si la première association est correcte puisque Δ correspond effectivement à l'énergie requise (par particule) pour briser une paire électronique et créer une excitation de type quasi-particule, la seconde association est plus délicate dans un système désordonné tel que le nôtre. Une interprétation physique de l'énergie mesurée par la technique de spectroscopie d'Andreev dans le cadre de la théorie fractale de la supraconductivité nous a été donnée par ses auteurs [47, 49]. Elle correspondrait dans leur modèle à l'énergie minimale nécessaire pour créer une excitation collective de paires *délocalisées*. En d'autre termes, il s'agit de l'énergie qu'il faut procurer à une paire électronique pour qu'elle puisse diffuser dans l'échantillon. Avec cette définition, l'énergie d'Andreev est uniforme spatialement de façon intrinsèque.

Ainsi, nous pouvons affirmer que nos mesures sont en bon accord avec la théorie fractale de la supraconductivité, mais que des questions aussi simples que la définition du paramètre d'ordre supraconducteur ou encore de la nature des grandeurs expérimentalement mesurées deviennent beaucoup plus délicates que dans le cadre de la théorie BCS.

Nous terminerons cette partie par une question ouverte soulevée par nos mesures : si nous avons compris ce qui fixait l'énergie d'Andreev, c'est l'énergie requise pour créer une excitation de paires délocalisées, nous n'avons pas évoqué ce qui fixait l'intensité du signal observé à cette énergie. Autrement dit, la question est de savoir comment sont déterminées les intensités relatives du signal à une particule observé à $eV_1 = \pm\Delta$ et du signal à deux particules observé à $eV_2 = \pm\delta$.

Expérimentalement, nous avons constaté qu'avec l'augmentation du désordre, le signal d'Andreev était de plus en plus difficile à détecter. Ceci est illustré sur la figure 7.15 où nous comparons la conductance G obtenue en régime de contact pour les trois échantillons de désordre différent. Ainsi, malgré des résistances de contact similaires, ces spectres présentent des différences. On remarque notamment que le pic de conductance additionnel à $eV_2 = \pm\delta$ a une intensité nettement plus faible que le pic $eV_1 = \pm\Delta$ lorsque le désordre est grand

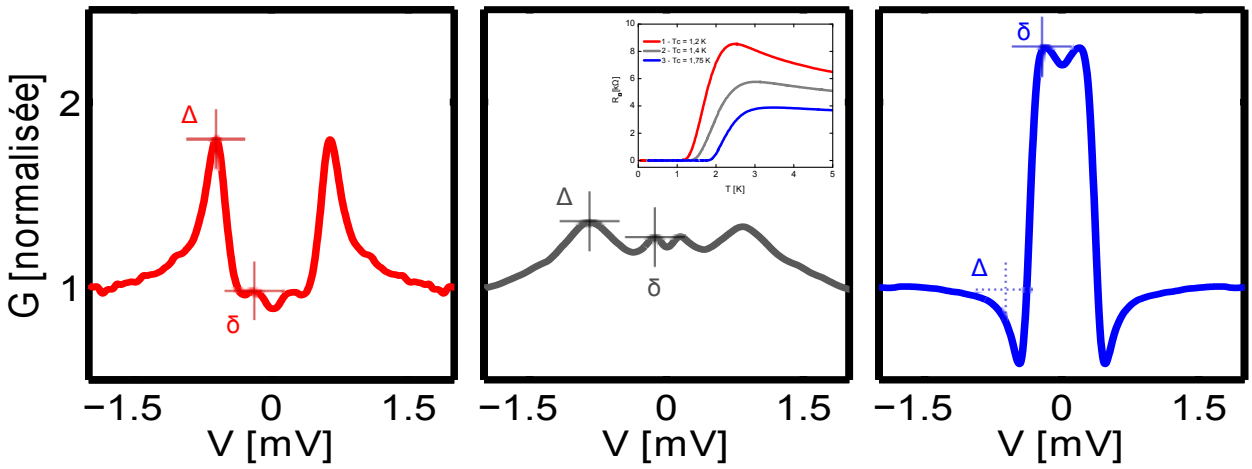


Figure 7.15 *Conductance en régime de contact pour trois échantillons d'a-InO_x. Les résistances de contact sont respectivement $R_{c1} = 5.5\,\mathrm{k\Omega}$, $R_{c2} = 6.4\,\mathrm{k\Omega}$ et $R_{c3} = 6.0\,\mathrm{k\Omega}$. Les valeurs de Δ et δ sont indiquées pour chaque spectre. L'insert est un rappel des mesures de transport.*

(courbe rouge). Pour un désordre intermédiaire (courbe grise), les deux pics ont une intensité relative quasi-équivalente et pour l'échantillon le moins désordonné (courbe bleue), le signal d'Andreev à $\pm\delta$ est si fort qu'il masque le pic de conductance à une particule à $\pm\Delta$.

Puisque la résistance de contact R_c et la transparence de la barrière sont deux paramètres indépendants, la comparaison entre ces différents spectres est délicate. Aussi, ces résultats sont préliminaires et une étude plus systématique serait nécessaire pour caractériser précisément comment le désordre influe sur l'intensité relative des deux pics de conductance à $\pm\Delta$ et $\pm\delta$. D'un point de vue théorique, il semblerait naturel de relier ceci aux statistiques sur les pics de cohérence (voir figure 6.14). En effet, avec une grande probabilité de trouver des spectres tunnel comportant des pics de cohérence, il sera aisé de créer une excitation de paire qui puisse se propager de façon cohérente et le signal d'Andreev sera alors facilement détectable. A l'inverse, si la plupart des spectres tunnel sont *rectangulaires*, sans pics de cohérence, alors il sera difficile de créer une excitation de paire délocalisée, et les courbes de conductance différentielle ne présenteront qu'un très faible signal à deux particules. Ces idées appellent de nouveaux travaux à la fois théoriques et expérimentaux.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre des mesures de spectroscopie locale à basse température effectuées sur différents films d'oxyde d'indium amorphes proches de la transition supraconducteur-isolant.

En utilisant notre STM, nous avons pu décrire l'évolution continue de la conductance locale entre le régime tunnel et le régime de contact. Aux bonnes transparences, nous avons ainsi mis en évidence une énergie caractéristique δ signalée par l'apparition progressive de pics de conductance additionnels à $eV = \pm\delta$ résultant du processus de réflexion d'Andreev. Nous avons montré que cette nouvelle échelle d'énergie, invisible en régime tunnel, était indépendante des fluctuations locales de la densité d'états.

Nous avons également mesuré la dépendance en température de $\delta(T)$, qui diminue pro-

gressivement entre $T = 0$ et $T = T_c$ démontrant ainsi le lien entre l'échelle d'énergie δ et la cohérence de phase supraconductrice. Enfin, la persistance locale d'un signal d'Andreev non nul entre $T = T_c$ et $T \simeq 1.3\,T_c$ constitue un nouvel argument pour soutenir le scénario impliquant la présence de paires de Cooper préformées sans cohérence de phase.

Ces mesures constituent les premiers résultats de spectroscopie d'Andreev proche de la transition supraconducteur-isolant. Il s'agit aussi des premières mesures combinant *in-situ* spectroscopie tunnel, spectroscopie *point-contact* et transport électronique. Par conséquent, nous avons pu caractériser de façon détaillée l'état supraconducteur apparaissant dans nos films d'oxyde d'indium : la compétition entre le désordre et la supraconductivité conduit à un état supraconducteur contrastant fortement avec celui décrit par la théorie BCS puisqu'il présente une dichotomie entre énergie de cohérence et énergie d'appariement. La première est caractéristique de l'état supraconducteur macroscopique impliquant un grand nombre d'électrons et reste quasiment constante pour un échantillon donné. Au contraire, la seconde caractérise le simple appariement local de deux électrons : elle est anormalement élevée et sujette à de fortes fluctuations spatiales.

Conclusion générale

Nous avons présenté dans ce manuscrit une étude de spectroscopie tunnel à balayage et de spectroscopie d'Andreev en mode *point-contact* combinée à des mesures de transport sur plusieurs films supraconducteurs d'oxyde d'indium. Nos échantillons ont été préparés dans le groupe de D. Shahar (Weizmann Institute of Science) qui étudie ce même composé depuis de nombreuses années. Nous avons ainsi pu obtenir une série de films amorphes supraconducteurs et étudier les effets d'une augmentation graduelle du désordre sur les propriétés électroniques à la fois à l'échelle macroscopique et microscopique. Les mesures de transport permettent d'identifier le degré de désordre d'un échantillon à partir des valeurs de sa résistivité et de sa température critique. Les mesures de spectroscopie locale donnent accès à deux propriétés fondamentales de l'état supraconducteur avec une résolution spatiale nanométrique. La spectroscopie tunnel mesure l'énergie d'appariement électronique tandis que la spectroscopie d'Andreev est sensible à l'énergie de cohérence supraconductrice.

Ce travail s'inscrit dans la problématique de la transition supraconducteur-isolant (TSI). Il s'agit d'une transition de phase quantique qui a rigoureusement lieu a température nulle et qui résulte de la compétition entre le désordre et la supraconductivité. Depuis trois décennies, des travaux expérimentaux ont révélé de nombreux phénomènes physiques anormaux à l'approche de la TSI. Citons l'exemple frappant où un échantillon supraconducteur à basse température peut transiter dans un état fortement résistif par simple application d'un champ magnétique perpendiculaire et donner ainsi lieu à un pic de magnétorésistance géante. Du point de vue théorique, la transition supraconducteur-isolant est particulièrement complexe à décrire puisqu'elle concentre plusieurs problématiques physiques aussi riches les unes que les autres : elle s'inscrit en effet dans le cadre de la transition d'Anderson, à laquelle il faut ajouter, d'une part le rôle de l'interaction Coulombienne, et d'autre part l'instabilité supraconductrice.

Les deux précédentes thèses effectuées au laboratoire ont permis à la fois de capitaliser une grande expérience et de démontrer l'utilité de la spectroscopie tunnel dans le contexte de la TSI. Ainsi, nous avons su identifier une problématique plus spécifique en lien avec la TSI et qui concerne la compétition entre la localisation quantique des fonctions d'onde électronique et la supraconductivité. Notre étude dédiée à cette question et effectuée sur plusieurs échantillons tout en combinant plusieurs sondes expérimentales constitue une première.

Résultats

Nos mesures de spectroscopie tunnel effectuées à basse température sur des échantillons amorphes tri-dimensionnels d'oxyde d'indium ont mis en évidence un régime de pseudogap

au-dessus de la température critique T_c définie par les mesures de transport. L'établissement de la cohérence de phase supraconductrice pour $T < T_c$ se traduit par un état macroscopique de résistance nulle et est signalé localement par l'apparition de pics de cohérence dans la densité d'états (DOS).

A très basse température ($T = 45\,\mathrm{mK}$), nous avons mis en évidence des inhomogénéités spatiales de la DOS affectant à la fois la largeur du gap spectral Δ et la hauteur des pics de cohérence. Nous avons ainsi détecté des spectres présentant un gap d'excitation sans pics de cohérence qui révèlent la présence locale de paires de Cooper incohérentes. Celles-ci sont localisées par le désordre et ne participent pas à l'état supraconducteur macroscopique. La comparaison entre plusieurs échantillons montre que ces paires de Cooper localisées prolifèrent avec l'augmentation du désordre.

Ceci prouve que la TSI dans l'oxyde d'indium est gouvernée par la localisation progressive des paires de Cooper et non par leur destruction en électrons individuels. Par ailleurs, l'état supraconducteur qui apparaît dans nos échantillons est inhabituel et diffère fortement de celui décrit par la théorie BCS : un désordre uniforme conduit ici à l'existence de paires de Cooper préformées qui condensent partiellement à plus basse température pour former un système inhomogène où cohabitent des régions supraconductrices et des régions isolantes constituées de paires de Cooper localisées.

L'utilisation de la technique de spectroscopie d'Andreev confirme que le désordre provoque une dichotomie entre l'énergie de liaison caractérisant l'appariement électronique d'une part et l'énergie de cohérence caractéristique de l'état supraconducteur macroscopique d'autre part. Avec notre STM, nous avons en effet pu décrire l'évolution continue de la conductance locale entre le régime tunnel et le régime de contact. Nous avons ainsi révélé une énergie caractéristique δ résultant du processus de réflexion d'Andreev et uniquement visible en régime de contact. Une étude systématique sur plusieurs échantillons nous a permis de mettre en évidence que cette nouvelle échelle d'énergie était indépendante des fluctuations spatiales de la DOS mesurées en régime tunnel.

La dépendance en température du signal d'Andreev montre que $\delta(T)$ diminue progressivement entre $T = 0$ et $T = T_c$ et disparaît très rapidement ensuite, ce qui prouve le lien entre ce signal d'Andreev et la cohérence de phase supraconductrice. Par ailleurs, la persistance d'un signal d'Andreev non nul au-dessus de T_c alors même que la densité d'états présente un régime de pseudogap constitue un nouvel argument probant pour le scénario impliquant des paires de Cooper préformées sans cohérence de phase.

Nous avons pu analyser ces différents résultats à l'aide des théories traitant de la compétition entre le phénomène de localisation des fonctions d'onde électronique et la supraconductivité. En particulier, nous avons vérifié expérimentalement qu'un désordre uniforme pouvait engendrer un état inhomogène comportant à la fois des zones supraconductrices et des zones isolantes constituées de paires de Cooper localisées. Nous avons également constaté qu'avec l'augmentation du désordre, le gap spectral mesuré en spectroscopie tunnel ne coïncide plus au paramètre d'ordre supraconducteur.

Par ailleurs, la majorité de nos résultats expérimentaux sont en bon accord avec la théorie récemment développée par Feigel'Man *et al.*. Ces auteurs ont construit une théorie de la supraconductivité en prenant en compte la nature fractale des fonctions d'onde électronique dans la région critique de la transition d'Anderson : ils prédisent ainsi l'existence d'un état

supraconducteur inhomogène spatialement caractérisé par un gap spectral anormalement élevé : $E_{gap}(T) = \delta_{SC}(T) + \Delta_p$. Le premier terme décrit une excitation de type BCS associée à l'état collectif supraconducteur et est mesuré en spectroscopie d'Andreev. Le second terme correspond à l'appariement de deux électrons occupant un même état localisé. Il n'est pas lié au développement d'un état macroscopique supraconducteur et conduit aux fluctuations spatiales de la DOS mesurées en spectroscopie tunnel. D'après nos analyses, nos échantillons se trouvent dans un régime où les deux contributions au gap spectral sont du même ordre de grandeur : $\delta_{SC} \sim \Delta_p$.

Perspectives

Ces résultats constituent la première observation directe expérimentale d'une dichotomie entre énergie de liaison et énergie de cohérence dans un supraconducteur conventionnel désordonné. Une étude systématique combinant spectroscopie tunnel et spectroscopie d'Andreev dans d'autres types de matériaux serait très intéressante pour comprendre le rôle exact joué par le désordre. On peut penser en particulier aux supraconducteurs à haute-température critique. Par ailleurs, les échantillons bi-dimensionnels de TiN situés dans un régime diffusif plus éloigné de la transition d'Anderson sont le siège de fortes fluctuations supraconductrices qui conduisent là encore à un régime de pseudogap mesuré en spectroscopie tunnel. La spectroscopie d'Andreev pourrait confirmer ces résultats et permettre de mieux caractériser les différents types de pseudogap.

Par ailleurs, nos résultats suggèrent fortement que les échantillons isolants d'oxyde d'indium situés à proximité de la TSI seront principalement composés de paires de Cooper localisées. L'observation directe par spectroscopie tunnel de paires de Cooper localisées dans un échantillon macroscopique isolant constituerait une première. D'un point de vue expérimental, cela nécessite un amplificateur de courant permettant l'utilisation d'un courant tunnel de l'ordre du pA de façon à conserver une résistance tunnel bien supérieure à celle de l'échantillon étudié.

L'étude de l'état isolant induit par l'application d'un champ magnétique perpendiculaire à un échantillon initialement supraconducteur est également très intéressante pour déterminer la nature exacte de la phase électronique conduisant au pic de magnétorésistance géante. Expérimentalement, cela nécessite l'utilisation d'un STM en dilution couplé à une bobine permettant d'atteindre des champs magnétiques de plusieurs Tesla.

Enfin, pour toutes ces études, il serait très avantageux de bénéficier d'un meilleur état de surface autorisant une cartographie spatiale précise de la densité d'états à l'échelle du nanomètre. Cela nécessite soit des échantillons dont la surface est chimiquement inerte (ex : diamant dopé au bore à proximité d'une transition de Mott-Anderson), soit l'utilisation d'un STM en dilution couplé à un bâti d'évaporation sous ultra-vide. Avec une telle configuration, il serait par exemple possible d'examiner précisément dans quelle gamme de désordre autour de la région critique de la transition d'Anderson les fonctions d'onde électronique acquièrent effectivement une structure fractale.

Bibliographie

[1] Abrahams, E., Anderson, P. W., Licciardello, D. C., and Ramakrishnan, T. V. Scaling theory of localization : Absence of quantum diffusion in two dimensions. *Phys. Rev. Lett. 42*, 10 (1979), 673–676.

[2] Abrikosov, A. A. *Sov. Phys. JETP 5* (1957), 1174.

[3] Agrait, N., Rodrigo, J. G., and Vieira, S. Transition from the tunneling regime to point contact and proximity-induced josephson effect in lead–normal-metal nanojunctions. *Phys. Rev. B 46*, 9 (Sep 1992), 5814–5817.

[4] Altshuler, B. L., and Aronov, A. G. *Electron-Electron Interaction in Disordered Conductors*. edited by A.L. Efros and M. Pollak (Amsterdam : Elsevier Scientific Publishing), 1985.

[5] Anderson, P. W. *Phys. Rev. 102* (1958), 1008.

[6] Anderson, P. W. Random-phase approximation in the theory of superconductivity. *Phys. Rev. 112*, 6 (Dec 1958), 1900–1916.

[7] Anderson, P. W. *J. Phys. Chem. Solid 11* (1959), 26.

[8] Andreev, A. *Sov. Phys. JETP 19*, 1228 (1964).

[9] Ashcroft, N., and Mermin, N. *Solid State Physics*. CBS Publishing, 1975.

[10] Baltz, V., Naylor, A. D., Seemann, K. M., Elder, W., Sheen, S., Westerholt, K., Zabel, H., Burnell, G., Marrows, C. H., and Hickey, B. J. Conductance features in point contact andreev reflection spectra. *Journal of Physics : Condensed Matter 21*, 9 (2009), 095701.

[11] Bardeen, J., Cooper, L. N., and Schrieffer, J. R. Theory of superconductivity. *Phys. Rev. 108*, 5 (Dec 1957), 1175–1204.

[12] Baturina, T. I., Islamov, D. R., Bentner, J., Strunk, C., Baklanov, M. R., and Satta, A. Superconductivity on the localization threshold and magnetic-field-tuned superconductor-insulator transition in TiN films. *JETP Lett. 79* (2004), 337–341.

[13] Baturina, T. I., Mironov, A. Y., Vinokur, V. M., Baklanov, M. R., and Strunk, C. Localized superconductivity in the quantum-critical region around the disorder-driven superconductor-insulator transition. *Cond-mat/0705.1602* (2007).

[14] Baturina, T. I., Strunk, C., Baklanov, M. R., and Satta, A. Quantum metallicity on the high-field side of the superconductor-insulator transition. *Physical Review Letters 98*, 12 (2007), 127003.

[15] Belogolovskii, M. A., Khachaturov, A. I., and Chernyak, O. I. Effects of fluctuations on the tunneling conductance of tin films. *Sov. J. Low Temp. Phys. 12*, 6 (1986), 357.

[16] Bergeal, N., Dubost, V., Noat, Y., Sacks, W., Roditchev, D., Emery, N., Hérold, C., Marêché, J.-F., Lagrange, P., and Loupias, G. Scanning tunneling spectroscopy on the novel superconductor CaC_6. *Phys. Rev. Lett. 97*, 7 (Aug 2006), 077003.

[17] Bergmann, G. Amorphous metals and their superconductivity. *Physics Reports 27* (1976), 159–185.

[18] Berthod, C. Vorticity and vortex-core states in type-ii superconductors. *Phys. Rev. B 71*, 13 (Apr 2005), 134513.

[19] Beschoten, B., Sadewasser, S., Güntherodt, G., and Quitmann, C. Coexistence of superconductivity and localization in $Bi_2Sr_2Ca_z, Pr_{1-z}Cu_2O_{8+y}$. *Phys. Rev. Lett. 77*, 9 (Aug 1996), 1837–1840.

[20] Bielejec, E., Ruan, J., and Wu, W. Anisotropic magnetoconductance in quench-condensed ultrathin beryllium films. *Phys. Rev. B 63*, 10 (Feb 2001), 100502.

[21] Binnig, G., and Rohrer, H. Scanning tunneling microscopy—from birth to adolescence. *Rev. Mod. Phys. 59*, 3 (1987), 615–625.

[22] Binnig, G., Rohrer, H., Gerber, C., and Weibel, E. Surface studies by scanning tunneling microscopy. *Phys. Rev. Lett. 49*, 1 (Jul 1982), 57–61.

[23] Bishop, D. J., Spencer, E. G., and Dynes, R. C. The metal-insulator transition in amorphous nb :si. *Solid-State Electronics 28*, 1-2 (1985), 73 – 79.

[24] Black, C. T., Ralph, D. C., and Tinkham, M. Spectroscopy of the superconducting gap in individual nanometer-scale aluminum particles. *Phys. Rev. Lett. 76*, 4 (Jan 1996), 688–691.

[25] Blonder, G. E., and Tinkham, M. Metallic to tunneling transition in cu-nb point contacts. *Phys. Rev. B 27*, 1 (Jan 1983), 112–118.

[26] Blonder, G. E., Tinkham, M., and Klapwijk, T. M. Transition from metallic to tunneling regimes in superconducting microconstrictions : Excess current, charge imbalance, and supercurrent conversion. *Phys. Rev. B 25*, 7 (Apr 1982), 4515–4532.

[27] Bordoloi, A. *J. Phys. F. Met. Phys. 13* (1983), 2101–2105.

[28] Castellani, C., and L., P. Multifractal wavefunction at the localisation threshold. *Journal of Physics A : Mathematical and General 19*, 8 (1986), L429.

[29] Chang, H.-S., Lee, H.-J., and Oda, M. Observation of the andreev reflection in the *c*-axis transport of $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+x}$ single crystals near T_c and the search for the preformed-pair state. *Phys. Rev. B 64*, 13 (Aug 2001), 134504.

[30] Choi, H.-Y., Bang, Y., and Campbell, D. K. Andreev reflections in the pseudogap state of cuprate superconductors. *Phys. Rev. B 61*, 14 (Apr 2000), 9748–9751.

[31] Crommie, M. F., Lutz, C. P., and Eigler, D. M. Confinement of electrons to quantum corrals on a metal surface. *Science 262* (1993), 218–220.

[32] Cuevas, E., and Kravtsov, V. E. Two-eigenfunction correlation in a multifractal metal and insulator. *Phys. Rev. B 76*, 23 (Dec 2007), 235119.

[33] Dagan, Y., Kohen, A., Deutscher, G., and Revcolevschi, A. Absence of andreev reflections and andreev bound states above the critical temperature. *Phys. Rev. B 61*, 10 (Mar 2000), 7012–7016.

[34] Daghero, D., and Gonnelli, R. TOPICAL REVIEW : Probing multiband superconductivity by point-contact spectroscopy. *Superconductor Science Technology 23*, 4 (Apr. 2010), 043001–+.

[35] de Gennes, P. G. *Superconductivity in Metals and Alloys*. Benjamin, New York, 1966.

[36] Deutscher, G. Coherence and single-particle excitations in the high-temperature superconductors. *Nature 397*, 410 (1999).

[37] Deutscher, G. Andreev–saint-james reflections : A probe of cuprate superconductors. *Rev. Mod. Phys. 77*, 1 (Mar 2005), 109–135.

[38] Deutscher, G., and Nozières, P. Cancellation of quasiparticle mass enhancement in the conductance of point contacts. *Phys. Rev. B 50*, 18 (Nov 1994), 13557–13562.

[39] Dubi, Y., Meir, Y., and Avishai, Y. Theory of the magnetoresistance of disordered superconducting films. *Phys. Rev. B 73*, 5 (2006), 054509.

[40] Dynes, R. C., Narayanamurti, V., and Garno, J. P. Direct measurement of quasiparticle-lifetime broadening in a strong-coupled superconductor. *Phys. Rev. Lett. 41*, 21 (1978), 1509–1512.

[41] Eagles, D. M. Possible pairing without superconductivity at low carrier concentrations in bulk and thin-film superconducting semiconductors. *Phys. Rev. 186*, 2 (Oct 1969), 456–463.

[42] Efetov, K. B. Phase-transition in granulated superconductors. *Sov. Phys. JETP 51*, 1015 (1980).

[43] Escoffier, W. *Étude de la cohérence quantique dans les systèmes supraconducteur-métal normal par microscopie et spectroscopie à effet tunnel*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2004.

[44] Eskildsen, M. R., Kugler, M., Tanaka, S., Jun, J., Kazakov, S. M., Karpinski, J., and Fischer, O. Vortex imaging in the π band of magnesium diboride. *Phys. Rev. Lett. 89*, 18 (Oct 2002), 187003.

[45] Evers, F., and Mirlin, A. D. Anderson transitions. *Rev. Mod. Phys. 80*, 4 (Oct 2008), 1355–1417.

[46] Fazio, R., and van der Zant, H. Quantum phase transitions and vortex dynamics in superconducting networks. *Physics Reports 355*, 4 (2001), 235 – 334.

[47] Feigelman, M. V., Ioffe, L. B., Kravtsov, V. E., and Cuevas, E. Fractal superconductivity near localization threshold. *Annals of Physics 325*, 7 (2010), 1390 – 1478. July 2010 Special Issue.

[48] Feigel'man, M. V., Ioffe, L. B., Kravtsov, V. E., and Yuzbashyan, E. A. Eigenfunction fractality and pseudogap state near the superconductor-insulator transition. *Phys. Rev. Lett. 98*, 2 (2007), 027001.

[49] Feigel'man, M. V., Ioffe, L. B., and Mézard, M. Superconductor-Insulator transition and energy localization. *ArXiv e-prints* (June 2010).

[50] Finkel'stein, A. M. Superconducting transition temperature in amorphous films. *JETP Lett. 45*, 1 (1987), 46.

[51] Finkel'stein, A. M. Suppression of superconductivity in homogeneously disordered systems. *Physica B 197* (1994), 636–648.

[52] Fiory, A. T., Hebard, A. F., and Glaberson, W. I. Superconducting phase transitions in indium/indium-oxide thin-film composites. *Phys. Rev. B 28*, 9 (Nov 1983), 5075–5087.

[53] Fischer, O., Kugler, M., Maggio-Aprile, I., Berthod, C., and Renner, C. Scanning tunneling spectroscopy of high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys. 79*, 1 (2007), 353–419.

[54] Fisher, M. P. A. Quantum phase transitions in disordered two-dimensional superconductors. *Phys. Rev. Lett. 65*, 7 (1990), 923–926.

[55] Frydman, A. The superconductor insulator transition in systems of ultrasmall grains. *Physica C : Superconductivity 391*, 2 (2003), 189 – 195.

[56] Gantmakher, V. F., Golubkov, M. V., Dolgopolov, V. T., Shashkin, A. A., and Tsydynzhapov, G. E. Observation of the parallel-magnetic-field-induced superconductor-insulator transition in thin amorphous InO films. *JETP Lett. 71* (2000), 473.

[57] Gantmakher, V. F., Golubkov, M. V., Dolgopolov, V. T., Tsydynzhapov, G. E., and Shashkin, A. A. Destruction of localized electron pairs above the magnetic-field-driven superconductor-insulator transition in amorphous In-O films. *JETP Lett. 68* (1998), 363.

[58] Gantmakher, V. F., Golubkov, M. V., Lok, J. G. S., and Geim, A. K. Giant negative magnetoresistance in semi-insulating amorphous indium oxide films in strong magnetic fields. *JETP 82* (1996), 951.

[59] Ghosal, A., Randeria, M., and Trivedi, N. Role of spatial amplitude fluctuations in highly disordered *s*-wave superconductors. *Phys. Rev. Lett. 81*, 18 (1998), 3940–3943.

[60] Ghosal, A., Randeria, M., and Trivedi, N. Inhomogeneous pairing in highly disordered s-wave superconductors. *Phys. Rev. B 65*, 1 (2001), 014501.

[61] Giaever, I. Energy gap in superconductors measured by electron tunneling. *Phys. Rev. Lett. 5*, 4 (Aug 1960), 147–148.

[62] Giazotto, F., Heikkilä, T. T., Luukanen, A., Savin, A. M., and Pekola, J. P. Opportunities for mesoscopics in thermometry and refrigeration : Physics and applications. *Rev. Sci. Instrum. 78* (2006), 217.

[63] Golubov, A. A., and Hartmann, U. Electronic structure of the abrikosov vortex core in arbitrary magnetic fields. *Phys. Rev. Lett. 72*, 22 (1994), 3602–3605.

[64] Graybeal, J. M., and Beasley, M. R. Localization and interaction effects in ultrathin amorphous superconducting films. *Phys. Rev. B 29*, 7 (1984), 4167–4169.

[65] Graybeal, J. M., Beasley, M. R., and Green, R. L. *Physica B + C 126* (1984), 731.

[66] Hass, N., Ilzycer, D., Deutscher, G., Desgardin, G., Monot, I., and Weger, M. *J. Supercond 5*, 191 (1992).

[67] Haviland, D. B., Liu, Y., and Goldman, A. M. Onset of superconductivity in the two-dimensional limit. *Phys. Rev. Lett. 62*, 18 (1989), 2180–2183.

[68] Hebard, A., and Nakahara, S. Structural phase transitions of indium/indium oxide thin films composites. *App. Phys. Lett. 41*, 12 (1982).

[69] Hebard, A. F., and Paalanen, M. A. Magnetic-field-tuned superconductor-insulator transition in two-dimensional films. *Phys. Rev. Lett. 65*, 7 (1990), 927–930.

[70] Heslinga, D. R., Shafranjuk, S. E., van Kempen, H., and Klapwijk, T. M. Observation of double-gap-edge andreev reflection at si/nb interfaces by point-contact spectroscopy. *Phys. Rev. B 49*, 15 (Apr 1994), 10484–10494.

[71] Hess, H. F., Robinson, R. B., Dynes, R. C., Valles, J. M., and Waszczak, J. V. Scanning-Tunneling-Microscope observation of the abrikosov flux lattice and the density of states near and inside a fluxoid. *Phys. Rev. Lett. 62*, 2 (1989), 214–216.

[72] Hsu, S.-Y., Chervenak, J. A., and Valles, Jr., J. M. Magnetic field enhanced order parameter amplitude fluctuations in ultrathin films near the superconductor-insulator transition. *Phys. Rev. Lett. 75*, 1 (1995), 132–135.

[73] Hsu, S.-Y., and Valles, J. M. Magnetic-field-induced pair-breaking effects in granular pb films near the superconductor-to-insulator transition. *Phys. Rev. B 48*, 6 (Aug 1993), 4164–4167.

[74] Hufner, S., Hossain, M., Damascelli, A., and Sawatzky, G. Two gaps make a high temperature superconductor ? *Reports on Progress in Physics 71*, 6 (2008), 062501.

[75] Imry, Y. *Introduction to Mesoscopic Physics*. Oxford University Press, 1997.

[76] IndiumCorporation. Indium oxide (indium sesquioxide) in_2o_3. *Product datasheet* (2008).

[77] Ioffe, A. F., and Regel, A. R. *Prog. Semicond. 4* (1960), 237.

[78] Ioffe, L. B., and Larkin, A. I. Properties of superconductors with a smeared transition temperature. *Sov. Phys. JETP 54* (1981), 378.

[79] Kapitulnik, A., and Kotliar, G. Anderson localization and the theory of dirty superconductors. *Phys. Rev. Lett. 54*, 5 (1985), 473–476.

[80] Kohlrausch. *Ann. Phys. Leipzig 1*, 132 (1900).

[81] Kotliar, G., and Kapitulnik, A. Anderson localization and the theory of dirty superconductors. II. *Phys. Rev. B 33* (1986), 3146.

[82] Kowal, D., and Ovadyahu, Z. Disorder induced granularity in an amorphous superconductor. *Solid State Commun. 90* (1994), 783.

[83] Kramer, B., and MacKinnon, A. Localization : theory and experiment. *Reports on Progress in Physics 56*, 12 (1993), 1469.

[84] Kravtsov, V. E., and Muttalib, K. A. New class of random matrix ensembles with multifractal eigenvectors. *Phys. Rev. Lett. 79*, 10 (Sep 1997), 1913–1916.

[85] le Sueur, H., and Joyez, P. Room-temperature tunnel current amplifier and experimental setup for high resolution electronic spectroscopy in millikelvin scanning tunneling microscope experiments. *Rev. Sci. Instrum. 77* (2006), 123701.

[86] le Sueur, H., Joyez, P., Pothier, H., Urbina, C., and Esteve, D. Phase controlled superconducting proximity effect probed by tunneling spectroscopy. *Phys. Rev. Lett. 100*, 19 (May 2008), 197002.

[87] Lee, P. A., and Ramakrishnan, T. V. Disordered electronic systems. *Rev. Mod. Phys. 57* (1985), 287–337.

[88] Liu, Y., Haviland, D. B., Nease, B., and Goldman, A. M. Insulator-to-superconductor transition in ultrathin films. *Phys. Rev. B 47*, 10 (Mar 1993), 5931–5946.

[89] Ma, M., and Lee, P. A. Localized superconductors. *Phys. Rev. B 32* (1985), 5658.

[90] Maekawa, S., Ebisawa, H., and Fukuyama, H. *J. Phys. Soc. Jpn. 52* (1983), 1352.

[91] Maekawa, S., and Fukuyama, H. *J. Phys. Soc. Jpn. 51* (1982), 1380.

[92] Matveev, K. A., and Larkin, A. I. Parity effect in ground state energies of ultrasmall superconducting grains. *Phys. Rev. Lett. 78* (1997), 3749.

[93] McElroy, K., Lee, D.-H., Hoffman, J. E., Lang, K. M., Lee, J., Hudson, E. W., Eisaki, H., Uchida, S., and Davis, J. C. Coincidence of checkerboard charge order and antinodal state decoherence in strongly underdoped superconducting $Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+\delta}$. *Phys. Rev. Lett. 94*, 19 (2005), 197005.

[94] McMillan, W. L. Scaling theory of the metal-insulator transition in amorphous materials. *Phys. Rev. B 24*, 5 (Sep 1981), 2739–2743.

[95] Mott, N. F. .the basis of the electron theory of metals, with special reference to the transition metals. *Proc. Phys. Soc. (London) A*, 62 (1949), 416 – 422.

[96] Moussy, N., Courtois, H., and B., P. A very low temperature stm for the local spectroscopy of mesoscopic structures. *Rev. Sci. Inst. 72* (2001), 128.

[97] Nazarov, Y. V. Circuit theory of andreev conductance. *Phys. Rev. Lett. 73*, 10 (Sep 1994), 1420–1423.

[98] Nazarov, Y. V. Novel circuit theory of Andreev reflection. *Superlattices and Microstructures 25* (May 1999), 1221–1231.

[99] Nishino, T., Hatano, M., Hasegawa, H., Kure, T., and Murai, F. Carrier reflection at the superconductor-semiconductor boundary observed using a coplanar-point-contact injector. *Phys. Rev. B 41*, 10 (Apr 1990), 7274–7276.

[100] Onnes, K. H. Nobel lectures, physics 1901-1921. Investigations into the Properties of Substances at Low Temperatures, which Have Led, amongst Other Things, to the Preparation of Liquid Helium.

[101] Ovadyahu, Z. Some finite temperature aspects of the anderson transition. *Journal of Physics C : Solid State Physics 19*, 26 (1986), 5187.

[102] Ovadyahu, Z., and Imry, Y. On the role of the correlation length near the onset of non-metallic conduction. *J. Phys. C 16* (1983), L471.

[103] Ovadyahu, Z., and Imry, Y. Conductivity power-law temperature dependence of thin indium oxide films. *J. Phys. C 18* (1985), L19.

[104] Paasschens, J. C. J., de Jong, M. J. M., Brouwer, P. W., and Beenakker, C. W. J. Reflection of light from a disordered medium backed by a phase-conjugating mirror. *Phys. Rev. A 56*, 5 (Nov 1997), 4216–4228.

[105] Pan, S. H., Hudson, E. W., and Davis, J. C. ^{3}He refrigerator based very low temperature scanning tunneling microscope. *Rev.Sci. Inst. 70* (1999), 1459.

[106] Petiton, H., and Payet-Burin, P. *Pilotage par microcontrôleur des moteurs piézoélectriques d'un microscope à force atomique*. Rapport de stage, INPG-ENSERG, Grenoble, 1997.

[107] Pourret, A., Aubin, H., Lesueur, J., Marrache-Kikuchi, C. A., Berge, L., Dumoulin, L., and Behnia, K. Observation of the nernst signal generated by fluctuating cooper pairs. *Nat Phys 2*, 10 (2006), 683.

[108] Pushp, A., Parker, C. V., Pasupathy, A. N., Gomes, K. K., Ono, S., Wen, J., Xu, Z., Gu, G., and Yazdani, A. Extending universal nodal excitations optimizes superconductivity in bi2sr2cacu2o8+delta. *Science 324*, 5935 (2009), 1689–1693.

[109] Ralph, D. C., Black, C. T., and Tinkham, M. Spectroscopic measurements of discrete electronic states in single metal particles. *Phys. Rev. Lett. 74*, 16 (Apr 1995), 3241–3244.

[110] Sacepe, B. *Spectroscopie tunnel dans des films minces proches de la transition supraconducteur-isolant*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2007.

[111] Sacépé, B., Chapelier, C., Baturina, T. I., Vinokur, V. M., Baklanov, M. R., and Sanquer, M. Disorder-induced inhomogeneities of the superconducting state close to the superconductor-insulator transition. *Phys. Rev. Lett. 101*, 15 (Oct 2008), 157006.

[112] Sacepe, B., Chapelier, C., Baturina, T. I., Vinokur, V. M., Baklanov, M. R., and Sanquer, M. Fluctuation-induced pseudogap in thin conventional superconducting films. *ArXiv e-prints* (June 2009).

[113] Sacépé, B., Chapelier, C., Marcenat, C., Kačmarčik, J., Klein, T., Bernard, M., and Bustarret, E. Tunneling spectroscopy and vortex imaging in boron-doped diamond. *Phys. Rev. Lett. 96*, 9 (2006), 097006.

[114] Sadovskii, M. V. Superconductivity and localization. *Phys. Rep. 282* (1997), 225.

[115] Sambandamurthy, G., Engel, L. W., Johansson, A., and Shahar, D. Superconductivity-related insulating behavior. *Phys. Rev. Lett. 92*, 10 (2004), 107005.

[116] Shahar, D., and Ovadyahu, Z. Superconductivity near the mobility edge. *Phys. Rev. B 46*, 17 (1992), 10917–10922.

[117] Shapira, Y., and Deutscher, G. Semiconductor-superconductor transition in granular al-ge. *Phys. Rev. B 27*, 7 (Apr 1983), 4463–4466.

[118] Sheet, G., Mehta, M., Dikin, D. A., Lee, S., Bark, C. W., Jiang, J., Weiss, J. D., Hellstrom, E. E., Rzchowski, M. S., Eom, C. B., and Chandrasekhar, V. Phase-incoherent superconducting pairs in the normal state of $BaFe_{1-x}Co_x2As_2$. *ArXiv e-prints* (Apr. 2010).

[119] Sheet, G., Mukhopadhyay, S., and Raychaudhuri, P. Role of critical current on the point-contact andreev reflection spectra between a normal metal and a superconductor. *Phys. Rev. B 69*, 13 (Apr 2004), 134507.

[120] Skvortsov, M. A., and Feigel'man, M. V. Superconductivity in disordered thin films : Giant mesoscopic fluctuations. *Phys. Rev. Lett. 95*, 5 (2005), 057002.

[121] Smith, R. A., Reizer, M. Y., and Wilkins, J. W. Suppression of the order parameter in homogeneous disordered superconductors. *Phys. Rev. B 51*, 10 (1995), 6470–6492.

[122] Sonier, J. E., Brewer, J. H., and Kiefl, R. F. μSR studies of the vortex state in type-II superconductors. *Rev. Mod. Phys. 72*, 3 (2000), 769–811.

[123] Spathis, P., Aubin, H., Pourret, A., and Behnia, K. Nernst effect in the phase-fluctuating superconductor inox. *EPL (Europhysics Letters) 83*, 5 (2008), 57005.

[124] Tanaka, Y., Golubov, A. A., and Kashiwaya, S. Theory of charge transport in diffusive normal metal/conventional superconductor point contacts. *Phys. Rev. B 68*, 5 (Aug 2003), 054513.

[125] Tersoff, J., and Hamann, D. R. Theory and application for the scanning tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett. 50*, 25 (Jun 1983), 1998–2001.

[126] Thouless, D. J. Electrons in disordered systems and the theory of localization. *Phys. Rep. 13* (1974), 93.

[127] Tiedje, T., and Brown, A. Performance limits for the scanning tunneling microscope. *J. Appl. Phys. 68* (1990), 649.

[128] Valles, J. M., Dynes, R. C., and Garno, J. P. Superconductivity and the electronic density of states in disordered two-dimensional metals. *Phys. Rev. B 40*, 10 (1989), 6680–6683.

[129] Van den dries, L., Van Haesendonck, C., Bruynseraede, Y., and Deutscher, G. Two-dimensional localization in thin copper films. *Phys. Rev. Lett. 46*, 8 (Feb 1981), 565–568.

[130] van der Zant, H. S. J., Elion, W. J., Geerligs, L. J., and Mooij, J. E. Quantum phase transitions in two dimensions : Experiments in josephson-junction arrays. *Phys. Rev. B 54*, 14 (Oct 1996), 10081–10093.

[131] Varlamov, A. A., Balestrino, G., Milani, E., and Livanov, D. V. The role of density of states fluctuations in the normal state properties of high T_c superconductors. *Adv. Phys. 48*, 6 (1999), 655–783.

[132] Vinet, M. *Étude par STM de nanostructures supraconductrices par proximité*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2001.

[133] Volkov, A., Zaitsev, A., and Klapwijk, T. Proximity effect under nonequilibrium conditions in double-barrier superconducting junctions. *Physica C : Superconductivity 210*, 1-2 (1993), 21 – 34.

[134] Walsh, A. e. a. Nature of the band gap of In_2O_3 revealed by first-principles calculations and x-ray spectroscopy. *Phys. Rev. Lett. 100*, 16 (Apr 2008), 167402.

[135] Wexler, G. The size effect and the non-local boltzmann transport equation in orifice and disk geometry. *Proceedings of the Physical Society 89*, 4 (1966), 927.

[136] Wu, W. Magnetoconductance near the superconductor-insulator transition in quench-condensed be. *AIP Conference Proceedings 850*, 1 (2006), 955–956.

[137] Wu, W., and Bielejec, E. Measuring the localization length through the superconductor-insulator transition in ultrathin amorphous beryllium films. *ArXiv Condensed Matter e-prints* (2005).

[138] Yang, K., Huang, K., Chen, W., Rice, T. M., and Zhang, F. Andreev and Single Particle Tunneling Spectroscopies in Underdoped Cuprates. *ArXiv e-prints* (May 2010).

[139] Yanson, Y. K., and Bogatina, N. I. Experimental observation of phonon generation in point contacts. *ZhETF Pis. Red. 16*, 7 (1972), 395–398.