



**HAL**  
open science

**Microdispositifs en couches minces  
d'oxydes supraconducteurs (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>) et  
manganites (La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>)**

Laurence Méchin

► **To cite this version:**

Laurence Méchin. Microdispositifs en couches minces d'oxydes supraconducteurs (YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>) et manganites (La<sub>0,7</sub>Sr<sub>0,3</sub>MnO<sub>3</sub>). Micro et nanotechnologies/Microélectronique. Université de Caen, 2005. tel-00138167

**HAL Id: tel-00138167**

**<https://theses.hal.science/tel-00138167>**

Submitted on 23 Mar 2007

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

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

Mémoire en vue de l'obtention du  
Diplôme d'Habilitation à Diriger des Recherches  
de l'Université de Caen

Présenté par Laurence Méchin  
Chargée de Recherches du CNRS, section 8 – STIC  
GREYC (UMR 6072), ENSICAEN & Université de Caen

**Microdispositifs en couches minces d'oxydes  
supraconducteurs ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ )  
et manganites ( $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ )**

Soutenue le 12 décembre 2005

Composition du jury:

D. Bloyet, professeur émérite, GREYC ENSICAEN (directeur)  
C. Fermon, CEA Saclay (rapporteur)  
A.-M. Haghiri-Gosnet, IEF Orsay (rapporteur)  
P. Agnese, CEA Grenoble  
Ch. Simon, CRISMAT ENSICAEN  
J.C. Villégier, CEA Grenoble



# Table des matières

<b>Introduction .....</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre I - YBCO et LSMO: Propriétés structurales et couches minces.....</b>	<b>5</b>
A) Introduction.....	7
B) YBCO et LSMO: Structures cristallographiques .....	7
1- Le matériau $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO).....	7
2- Le matériau $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ (LSMO).....	8
C) Elaboration de couches minces d'oxyde épitaxiées.....	11
1- Croissance épitaxiale.....	11
2- Choix du substrat.....	11
3- Techniques de dépôt de couches minces.....	14
a) Introduction.....	14
b) Dépôt par ablation laser pulsée (Grenoble et Caen).....	14
c) Dépôt par pulvérisation cathodique DC on-axis sous haute pression (Cambridge)...	17
d) Dépôt par pulvérisation cathodique RF off-axis (Twente).....	18
e) Comparaison des techniques de dépôt .....	18
<b>Chapitre II - Microdispositifs à base de couches minces d'YBCO.....</b>	<b>21</b>
A) Introduction.....	23
B) Couches d'YBCO sur substrats et bicristaux de $\text{SrTiO}_3$ (Caen, Cambridge).....	26
1- YBCO sur (100) $\text{SrTiO}_3$ [ <a href="#">A10_99</a> , <a href="#">A11_99</a> , <a href="#">A13_03</a> ].....	26
2- YBCO sur substrats bicristallins de $\text{SrTiO}_3$ à 24° et 30° (Caen) [ <a href="#">A14_03</a> , <a href="#">A16_04</a> ].....	28
3- YBCO sur substrat bi-cristallin de $\text{SrTiO}_3$ à 4° (Cambridge) [ <a href="#">A7_98</a> , <a href="#">A8_98</a> ].....	33
C) YBCO sur substrats vicinaux (100) $\text{SrTiO}_3$ (Cambridge).....	35
1- Croissance des couches d'YBCO sur substrats vicinaux [ <a href="#">A9_98</a> ].....	35
2- Etude de l'ancrage des vortex dans les films vicinaux YBCO/STO.....	41
D) Micro-dispositifs YBCO sur substrats de silicium.....	42
1- Croissance des couches minces d'YBCO sur Si.....	42
a) Intérêts de l'utilisation des substrats de silicium.....	42
b) Difficultés de la croissance épitaxiale d'YBCO sur Si.....	42
c) Couches tampons $\text{SrTiO}_3$ (Twente) [ <a href="#">A12_99</a> ].....	44
d) Couches tampons $\text{CeO}_2/\text{YSZ}$ (thèse au CEA-Grenoble et GREYC) [ <a href="#">thèse_96</a> , <a href="#">A1_96</a> , <a href="#">A6_98</a> ].....	49
e) Ellipsométrie spectroscopique et de réflectivité de rayons X [ <a href="#">A5_98</a> ].....	55
2- Microbolomètres sur membranes (Grenoble) [ <a href="#">thèse_96</a> , <a href="#">A2_96</a> , <a href="#">A3_97</a> , <a href="#">A4_97</a> ].....	58
a) Contraintes pour la réalisation des microbolomètres YBCO.....	58
b) Procédés de gravure.....	58
c) Caractérisations des ponts suspendus .....	64
d) Géométries de détecteurs optimisés.....	68
3- Fabrication monolithique YBCO/PMOS sur Si (Caen) [ <a href="#">Huot_04</a> , <a href="#">A15_04</a> , <a href="#">A20_04</a> ].....	72
a) Objectifs et intérêts.....	72
b) Challenges technologiques .....	72
c) Modification de la métallisation des composants p-MOS.....	74
d) Intégration monolithique.....	78



<b>Chapitre III - Microdispositifs à base de couches minces de LSMO (période oct. 2001-2005)</b> .....	81
A) Introduction.....	83
B) Propriétés locales des couches: morphologie, domaines magnétiques, domaines électriques, réflectivité optique modulée.....	87
1- Morphologie des couches de LSMO déposées sur STO.....	87
2- Influence de la dimension des motifs sur la taille des domaines magnétiques dans les couches de LSMO sur STO: études préliminaires.....	92
3- Etude de l'anisotropie d'aimantation d'une couche de LSMO sur substrat LSAT.....	95
4- Propriétés ferromagnétiques et ferroélectriques locales des super-réseaux La <sub>0,7</sub> Ca <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub> / BaTiO <sub>3</sub> [A29, A30, A31].....	100
5- Etude de la dépendance spatiale et en température de la densité des porteurs [A25_05].....	104
C) Dépendance du bruit en 1/f dans les couches de LSMO en fonction de la largeur des pistes [A27].....	109
1- Echantillons.....	109
2- Mesures de bruit.....	110
3- Résultats .....	112
4- Conclusions sur les mesures de bruit.....	116
D) Applications en bolométrie à température ambiante [A26_05, A28].....	117
1- Thermométrie [A28].....	117
2- Performances bolométriques du LSMO [A26_05].....	122
 <b>Conclusion générale</b> .....	 125
 <b>Annexes administratives</b> .....	 141
Curriculum Vitae.....	143
Liste exhaustive des publications.....	145
Liste des collaborations.....	157
Liste des enseignements.....	159
Liste des encadrements.....	161
Liste des contrats.....	163

# Introduction

L'ensemble de mes activités de recherche a principalement concerné le développement de microdispositifs en couches minces d'oxydes supraconducteurs à haute température critique (SHTC) de type  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ , noté YBCO, et de manganites de type  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ , noté LSMO. Ces deux oxydes présentent une structure pérowskite à base d'éléments de transition et des exigences similaires pour le dépôt en couches minces. Leurs propriétés sont complexes et de nombreux phénomènes demeurent encore mal expliqués. Cependant, de nombreuses applications sont envisagées à partir de leurs propriétés remarquables.

Du côté de l'application, remplacer une technologie établie sur un marché existant est toujours très difficile. De nouveaux matériaux ne s'imposent que si leur technologie de fabrication ne bouleverse pas l'existant actuellement basé sur le silicium<sup>1</sup> (problèmes principalement liés au coût associé), si leurs conditions d'utilisation sont proches de leurs concurrents, ou encore si, malgré leurs inconvénients de fabrication ou d'utilisation, leurs performances sont inégalées (cas des marchés des domaines militaire et spatial).

Du côté du chercheur, l'utilisation de nouveaux matériaux en électronique impose de connaître la physique mise en jeu, de mettre en forme ces matériaux (couches minces et micro- ou nano-technologies), de concevoir des géométries optimisées et enfin de caractériser les performances du dispositif. Réaliser un retour permanent entre les conditions d'élaboration des couches minces, la caractérisation des propriétés structurales et physiques des matériaux, les technologies de fabrication et les performances des dispositifs est indispensable afin d'atteindre reproductibilité et performances.

Le résumé temporel de mon parcours scientifique est représenté schématiquement dans le diagramme de la page 3. Mon curriculum vitae et la liste exhaustive de mes publications sont donnés en annexe. De formation initiale en instrumentation électronique, j'ai acquis lors de ma thèse et de mes post-docs des compétences dans le dépôt de couches minces d'oxydes épitaxiés et dans les techniques de microtechnologies en salle blanche. Mon activité se base donc sur une approche multidisciplinaire qui me permet d'envisager le développement d'un

---

1 ITRS: *International Technology Roadmap for Semiconductors* - <http://public.itrs.net/>

microdispositif dans son ensemble. Cela explique qu'une partie de mes activités a concerné l'élaboration et la caractérisation structurale des couches minces (diffraction de rayons X, réflectivité spéculaire de rayons X, microscopies à force atomique et à effet tunnel). Une autre partie a concerné la caractérisation des propriétés électriques et magnétiques des couches minces (résistance en fonction de la température, bruit en  $1/f$ , aimantation, domaines magnétiques et électriques) et une dernière la conception, la fabrication et la caractérisation de dispositifs (principalement de micro-bolomètres).

Le premier chapitre rappelle les principales propriétés structurales d'YBCO et de LSMO. Quelques notions communes aux deux matériaux en matière de croissance épitaxiale en couches minces et des commentaires sur les différentes techniques de dépôt que j'ai utilisées terminent le chapitre. Les chapitres II et III décrivent successivement mes travaux sur les micro-dispositifs à base d'YBCO puis de LSMO. Une des particularités réside dans l'utilisation de substrats de silicium pour la réalisation de microbolomètres supraconducteurs YBCO sur membrane et pour l'intégration monolithique de composants PMOS et YBCO. Concernant LSMO, j'ai particulièrement étudié le bruit en  $1/f$  et mis en évidence des effets de géométrie, puis démontré les potentialités de ce matériau pour la réalisation de microbolomètres non refroidis. Une conclusion générale termine le mémoire.

Tableau récapitulatif de mes activités de recherche:

Année	93	94	95	96	97	98	99	00	01	02	03	04	05
Statut	Thèse (Contrat de Formation par la Recherche du CEA)				Post-doc n°1	Post-doc n°2	Maître de conférences ENSICAEN (63 <sup>ème</sup> section)			Chargée de recherches CNRS (section 8 – STIC)			
Lieu	CEA Grenoble LETI <sup>2</sup> et DRFMC <sup>3</sup>				Cambridge <sup>4</sup> (UK)	Twente <sup>5</sup> (NL)	GREYC - ENSICAEN						
Sujets	Microbolomètres YBCO sur membrane Si				YBCO sur substrats vicinaux et sur bicristaux 4°	YBCO sur SrTiO <sub>3</sub> / Si	Mise en place du banc de dépôt laser	Thermomètres YBCO (Thèse B. Guillet)			Intégration YBCO-PMOS sur Si (Thèse G. Huot)		
								Jonctions et SQUIDS YBCO sur substrats bicristallins					
								Mesures de bruit en 1/f dans LSMO et bolométrie (Thèse F. Yang) <i>ATIP<sup>6</sup> CNRS + Post-doc CNRS 04-05 (S. Mercone)</i>			Super-réseaux YBCO/LAO (Coll. CRISMAT)		
											Bicouches YBCO/ LSMO (Coll. CRISMAT)		
Imagerie MOKE (Thèse M. Saïb)			<i>ACI Nanomemox<sup>7</sup></i>										

2 LETI: Laboratoire d'Electronique de Technologie de l'Information

3 DRFMC: Département de Recherche Fondamentale sur la Matière Condensée

4 Université de Cambridge, Department of Materials Science, Device Materials Group

5 Université de Twente, Low Temperature Division

6 ATIP Jeunes Chercheurs CNRS 2002: « Micro-capteurs en couches minces de manganites sur silicium »

7 NANOMEMOX: « Nanostructuration d'un oxyde à haute polarisation de spin Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> et étude de la magnétorésistance de parois de domaines magnétiques contraintes par des nanodéfauts » soutenue dans le cadre d'une Action Concertée Nanosciences (n°03 2238) obtenue en 2003 (Coordinateur IEF-Orsay, Partenaires : LPMC-Toulouse, CRISMAT-Caen)



**Chapitre I**  
**YBCO et LSMO:**  
**Propriétés structurales et couches minces**



## **A) Introduction**

Ce court chapitre introductif a pour objectif de présenter les principales propriétés structurales des oxydes supraconducteurs à haute température critique de type  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) et des manganites de type  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) (paragraphe B). Je décrirai ensuite l'élaboration sous forme de couches minces épitaxiées, avec les problèmes liés au choix du substrat et je comparerai les trois techniques de dépôt que j'ai utilisées (paragraphe C).

## **B) YBCO et LSMO: Structures cristallographiques**

### **1- Le matériau $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)**

La découverte de la supraconductivité dans les cuprates par Bednorz et Müller en 1986 [Bednorz86] a été doublement remarquable. Elle a permis le développement d'applications utilisant la supraconductivité à des températures supérieures à celle de l'hélium liquide et d'un point de vue plus fondamental, elle remet en cause la théorie BCS<sup>8</sup>. La proposition de nouvelles théories microscopiques de la supraconductivité fait toujours partie des enjeux actuels de la physique du solide. On peut d'ailleurs trouver des analogies intéressantes entre la physique des SHTC et des manganites [Dagotto05], qui sont tous les deux des systèmes à corrélation forte. Dans la famille des cuprates, l'YBCO n'est pas le composé qui présente la plus haute température critique. Il est cependant celui qui a été le plus utilisé pour le développement d'applications en électronique car sa préparation sous forme de couches minces est relativement plus facile [Leridon99].

La figure I-1 présente la structure cristallographique du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  de température critique 92 K. La cellule élémentaire est une triple maille perovskite  $\text{ABO}_3$  déficitaire en oxygène, où les atomes de baryum et d'yttrium occupent les positions au centre de chaque cube et les atomes de cuivre les sommets. Les dimensions de la maille élémentaire sont  $a = 0,38856$  nm,  $b = 0,38185$  nm et  $c = 1,16804$  nm. Les paramètres  $a$  et  $b$  sont très peu différents, ce qui rend généralement impossible la croissance d'un film non maclé. Il faut noter que la structure orthorhombique d'YBCO est particulière au sein de la famille des cuprates.

---

<sup>8</sup> BCS: Théorie microscopique de la supraconductivité proposée en 1957 par Bardeen, Cooper et Schrieffer [Bardeen57]



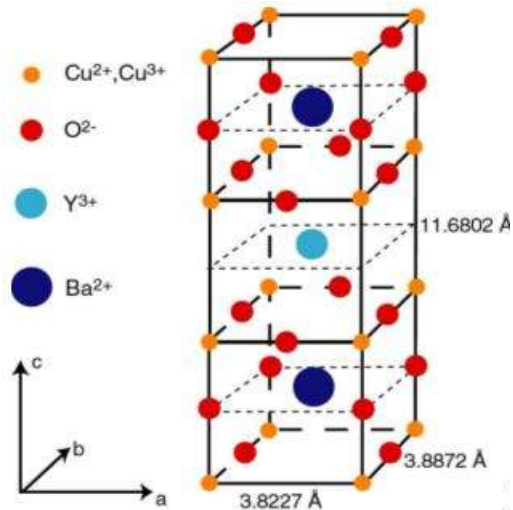


Figure I-1: Représentation schématique de la maille élémentaire du composé  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  (YBCO)

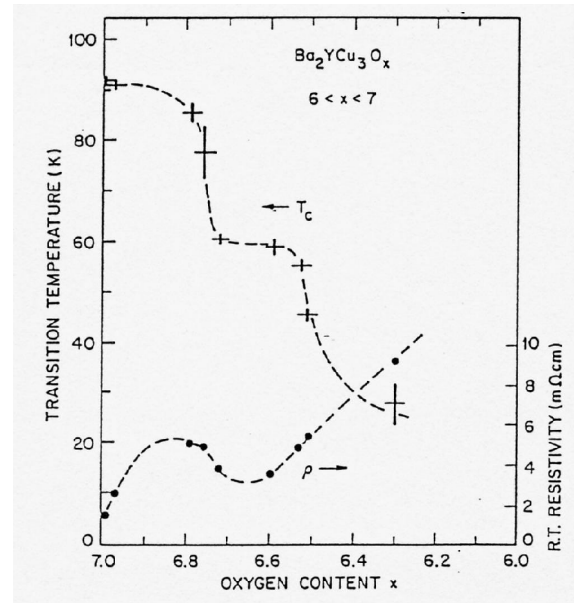


Figure I-2: Evolution de la température critique et de la résistivité de l' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en fonction de sa teneur  $x=7-\delta$  en oxygène [Batlogg87]

Les propriétés supraconductrices sont attribuées aux plans  $CuO_2$ . Pour rendre ces plans conducteurs, il faut les doper par des trous en incorporant de l'oxygène.  $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  n'est supraconducteur qu'à partir d'un seuil correspondant à  $x = 7-\delta = 0,65$ . Comme le montre la figure I-2, la température critique est maximale pour  $x$  proche de zéro. L'oxygénation d'YBCO est un paramètre critique notamment pour le dépôt sous forme de couches minces épitaxiées de température critique maximale.

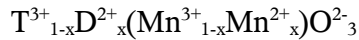
## 2- Le matériau $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO)

Les travaux sur les manganites ont débuté en 1950 avec les résultats de Jonker et Van Santen qui ont rapporté l'existence du ferromagnétisme dans des cristaux mélangeant  $LaMnO_3$ - $CaMnO_3$ ,  $LaMnO_3$ - $SrMnO_3$  et  $LaMnO_3$ - $BaMnO_3$  [Jonker50]. Searle et Wang [Searle69] avaient réalisé des études de magnétorésistance dans  $La_{1-x}Pb_xMnO_3$  dès 1969, mais le grand intérêt pour les manganites est réellement apparu après l'observation d'une très grande magnétorésistance, appelée maintenant colossale (CMR<sup>9</sup>), en 1989 par Kusters *et al.* dans  $Nd_{0.5}Pb_{0.5}MnO_3$  [Kusters89] et en 1993 par von Helmut *et al.* dans  $La_{2/3}Ba_{1/3}MnO_3$  [von Helmut93]. Ce renouveau d'intérêt s'explique également par les progrès considérables qui

9 CMR: Colossal MagnetoResistance

avaient été réalisés pour le dépôt de couches minces d'oxydes épitaxiés SHTC (avec notamment le développement de la technique de dépôt par ablation laser) et qui ont directement profité aux manganites.

La formule chimique générale des manganites est  $T_{1-x}D_xMnO_3$ , où T est une terre rare trivalente, D est un élément alcalin divalent. L'oxygène est dans un état  $O^{2-}$ . La substitution partielle de l'élément T par des ions D conduit à l'apparition d'une valence mixte du manganèse  $Mn^{4+}$  et  $Mn^{3+}$ , qui est fixée par x. On peut écrire la formule chimique comme:



Nous avons choisi de travailler sur le composé ferromagnétique  $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$  qui présente la température de Curie la plus élevée des manganites (360 K) et qui permet d'envisager le développement d'applications fonctionnant à la température ambiante. Selon la taille des cations des sites A et B de la structure pérovskite, la maille subit une distortion, qui modifie l'angle de la liaison Mn-O-Mn. Cet angle est proche de  $180^\circ$  dans le cas du couple (La, Sr), ce qui autorise un maximum de délocalisation des porteurs et d'échange et qui explique la température de Curie élevée. Enfin, il faut noter que pour une même composition, la valeur de x modifie les propriétés comme le montre le diagramme de phase de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  à la figure I-3 [Tokura96].

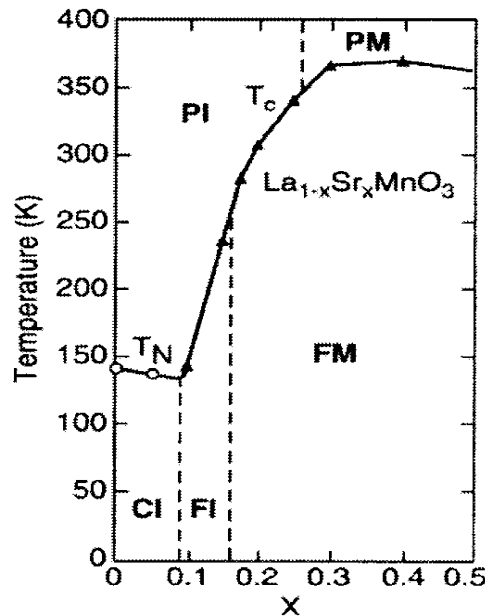


Figure I-3: Diagramme de phase du  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  avec l'évolution de la température de transition en fonction de la concentration du dopage  $x$ .  $T_N$  est la température de Néel,  $T_C$  est la température de Curie.

Les notations correspondent à CI: Charge-ordered Insulating, FI: Ferromagnetic Insulating, PI: Paramagnetic Insulating, FM: Ferromagnetic Metallic et PM: Paramagnetic Metallic [Tokura96].

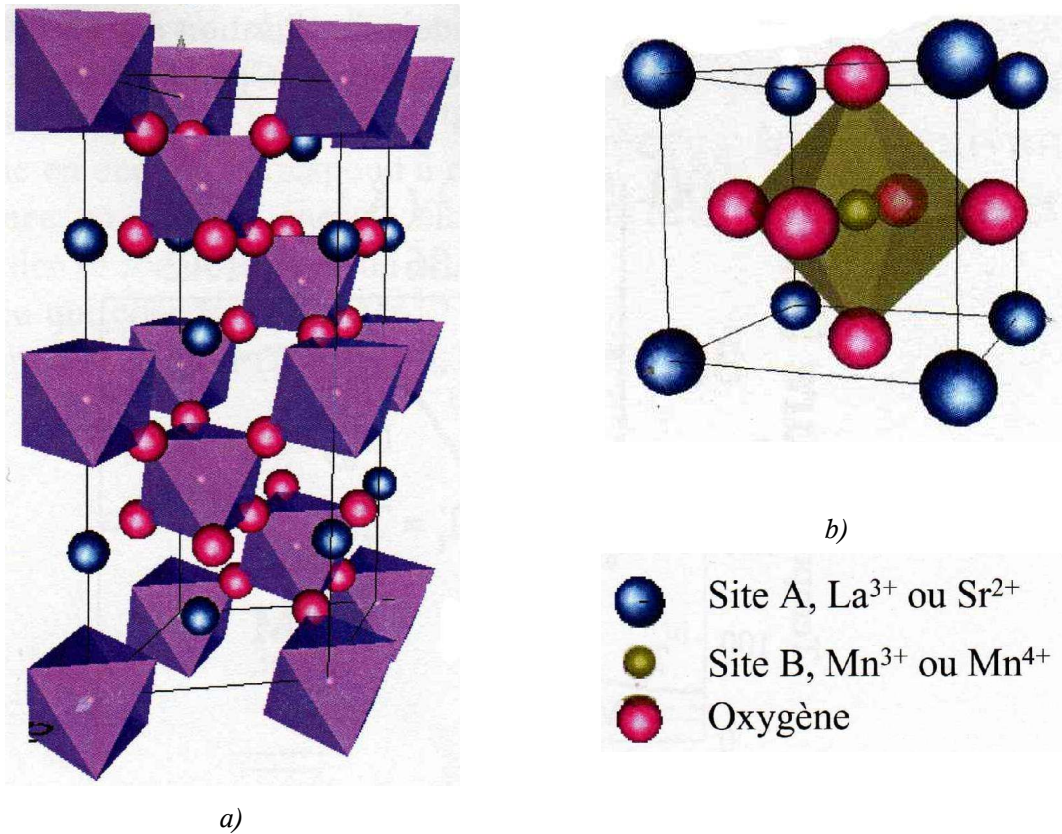


Figure I-4: Représentation schématique de maille de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . a) Multiple de la maille rhomboédrique élémentaire; b) maille cubique pérovskite de type  $\text{ABO}_3$ , où le site A est occupé par  $\text{La}^{3+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$  et le site B par  $\text{Mn}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{4+}$  [Lyonnet01].

La figure I-4 donne la représentation schématique de la maille de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . Pour LSMO, avec  $x = 0,3$ , la structure est rhomboédrique, avec  $a = 0,549$  nm et  $c = 1,3356$  nm (figure I-4-a). Déposé sous forme de couche mince, sa structure devient pseudo-cubique avec  $a = 0,3889$  nm. La maille cubique possède une structure pérovskite de type  $\text{ABO}_3$  (figure I-4-b). Le site A situé au sommet du cube est un cation trivalent Lanthane (La) ou divalent Strontium (Sr). Le site B situé au centre du cube est occupé par le manganèse (Mn). Au centre de chaque face est placé un atome d'oxygène.

## **C) Elaboration de couches minces d'oxyde épitaxiées**

### **1- Croissance épitaxiale**

L'obtention des propriétés optimales des oxydes SHTC ou des manganites sous forme de couches minces impose de conférer une structure texturée et orientée aux couches et de conserver la stoechiométrie du matériau, et notamment celle en oxygène, lors du transfert de la cible vers le substrat. Par abus de langage, j'utiliserai le terme « épitaxiées » pour des couches texturées et orientées. Pour réussir la croissance de couches d'oxydes épitaxiées, nous devons prendre en compte les principaux paramètres énumérés ci-dessous:

- Technique de dépôt
- Accord de maille entre film et substrat
- Qualité du substrat
- Température de dépôt
- Pression d'oxygène
- Composition chimique
- Vitesse de dépôt

Selon la technique de dépôt choisie, il faut également contrôler l'énergie, la focalisation, la fréquence des tirs dans le cas du dépôt par ablation laser, et la puissance, la pression partielle Ar/O<sub>2</sub> dans le cas de la pulvérisation cathodique par exemple.

### **2- Choix du substrat**

La nature et la qualité du substrat influencent de façon évidente très fortement la croissance épitaxiale des films. Pendant le dépôt, le substrat agit comme une matrice qui impose les dimensions du paramètre de maille et les directions de croissance du film. Il faut donc qu'il existe un bon accord entre les paramètres de maille, les sites de coïncidence et les orientations cristallographiques de la couche et du substrat. D'autre part, il faut éviter les interdiffusions entre couche et substrat qui peuvent entraîner la présence d'espèces indésirables dans la couche et entraîner une forte dégradation de leurs propriétés. Si les compatibilités cristalline ou chimique ne sont pas assurées, il est possible d'insérer des couches intermédiaires dites tampons pour accorder progressivement les mailles et limiter les réactions à l'interface couche-substrat. La qualité de la surface du substrat est également un facteur primordial, notamment les irrégularités de la surface au niveau atomique et au niveau

micrométrie peuvent induire la nucléation et la croissance de germes texturés différemment selon des directions non prévisibles. Ces irrégularités à la surface peuvent provenir d'un mauvais polissage ou d'une coupe des substrats hors d'une direction cristallographique prévue. Enfin, il est préférable que les coefficients de dilatation du substrat et de la couche soient proches; en effet, les couches sont déposées à des températures de l'ordre de 1100 K et peuvent être testées parfois jusqu'à des températures de l'ordre de 4,2 K. Il faut noter que des couches minces ont une plus grande capacité à supporter les contraintes que des couches épaisses.

En résumé, le substrat idéal pour la croissance d'un film épitaxié devrait réunir les critères suivants :

- (i) le meilleur accord de maille possible dans le plan de l'interface,
- (ii) une bonne compatibilité chimique à la température de dépôt (faible interdiffusion),
- (iii) une bonne qualité de surface,
- (iv) une faible différence entre les coefficients de dilatation des deux matériaux.

Nous avons résumé dans le tableau I-1 les principaux substrats et couches tampons utilisés pour la croissance d'YBCO et de LSMO, ainsi que leurs paramètres de maille. On définit le désaccord de maille  $\delta$  en fonction des paramètres de mailles du substrat  $a_{\text{substrat}}$  et du film  $a_{\text{film}}$  selon l'expression suivante:

$$\delta = \frac{a_{\text{substrat}} - a_{\text{film}}}{a_{\text{substrat}}} \quad (\text{I-1})$$

Si  $\delta > 0$ , la maille du film a tendance à être étirée dans le plan, et si  $\delta < 0$ , à être en compression dans le plan.

	Structure cristalline	Paramètre de maille (nm)	Désaccord $\delta$ avec YBCO	Désaccord $\delta$ avec LSMO
SrTiO <sub>3</sub>	cubique	0,3905	0,0136	0,0041
LaAlO <sub>3</sub>	rhomboédrique	0,5357 $\alpha = 60^{\circ}6'$	0,2809 -0,0169*	0,2740 -0,0267*
MgO	cubique	0,421	0,0850	0,0762
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	hexagonal	a = 0,476 c = 1,299	0,1907	0,1830
NdGaO <sub>3</sub>	orthorhombique	a,b = 0,3863 c = 0,3854	0,0028	- 0,0067
Y:ZrO <sub>2</sub> (YSZ) <sup>10</sup>	cubique	0,523	0,2635 -0,0416 *	0,2564 -0,0516
LSAT <sup>11</sup>	cubique	0,7742	0,0049**	0,0033
CeO <sub>2</sub>	cubique	0,541	0,2880 -0,0070*	0,2811 -0,0166
Si	cubique	0,543	0,2906 -0,0032*	0,2838 -0,0129
YBCO	orthorhomb	a = 0,38856 b = 0,38185 c = 1,16804	-	-
LSMO	cubique	0,3889	-	-

*\*selon [110]; \*\* paramètre de maille divisé par deux;*

*Tableau I-1: Paramètres de maille et quelques propriétés des principaux substrats ou couches tampons utilisés pour la croissance d'YBCO et LSMO.*

10 YSZ: *Ytria-Stabilised-Zirconia*

11 LSAT = (LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>(Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>)<sub>0.7</sub>

### 3- Techniques de dépôt de couches minces

#### a) Introduction

Les principales techniques utilisées pour le dépôt de couches minces d'oxyde épitaxiés sont l'ablation laser pulsée (PLD<sup>12</sup>), la pulvérisation cathodique, l'épitaxie par jet moléculaire (MBE<sup>13</sup>), l'évaporation, les techniques de dépôt chimiques en phase vapeur dont MOCVD<sup>14</sup>. Je ne détaillerai ci-dessous que l'ablation laser pulsée que j'ai utilisée lors de ma thèse à Grenoble et mise en place à Caen, et la pulvérisation cathodique que j'ai utilisée à Cambridge et Twente. Les deux techniques permettent de conserver la stoechiométrie de la cible lors du transfert vers le substrat, ce qui est un grand avantage pour les matériaux multi-éléments tels que YBCO et LSMO. Seul l'oxygène n'est pas transmis en proportion suffisante. Il faut donc en ajouter pendant les dépôts. Les conditions requises pour YBCO et LSMO sont très voisines: dépôts à des températures de 650 à 800 °C en atmosphère oxygénée.

#### b) Dépôt par ablation laser pulsée (Grenoble et Caen)

Les premières expériences de dépôt par ablation laser ont eu lieu dès 1965, mais cette technique n'était guère utilisée avant son application aux dépôts de films minces d'oxydes SHTC réalisés par l'équipe de Venkatesan à Bellcore en 1987 [Dijkamp87]. Une description très complète de cette technique est faite dans le livre de Chrisey et Hubler [Chrisey94]. J'ai utilisé l'ablation laser pulsée lors de ma thèse au CEA Grenoble [Chabaud-Villard92, Schwerdtfeger93]. J'ai choisi de mettre en place cette technique lors de mon arrivée à Caen, car elle est notamment bien adaptée aux dépôts d'oxydes épitaxiés sur silicium. L'ensemble a été opérationnel en janvier 2000 (figure I-5).

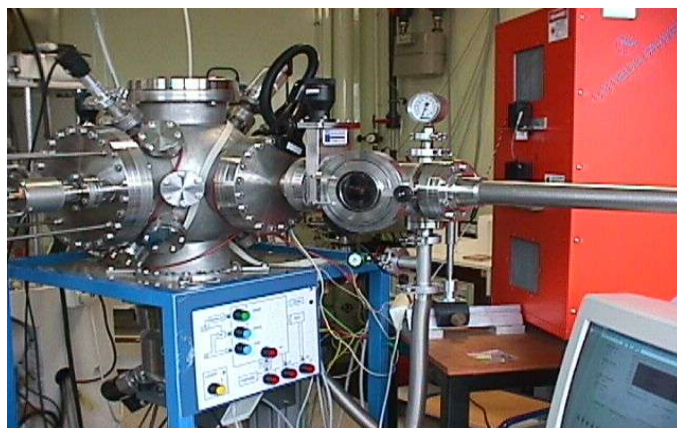


Figure I-5: Photographie du banc de dépôt par ablation laser mis en place au GREYC.

12 PLD: Pulsed Laser Deposition

13 MBE: Molecular Beam Epitaxy

14 MOCVD: Metal Organic Chemical Vapor Deposition

Le principe de l'ablation laser est assez simple. Un faisceau laser pulsé (durée d'impulsion de quelques dizaines de nanosecondes) pulvérise le matériau (cible) et la matière éjectée est recueillie sur un substrat placé en face du point d'impact (figure I-5). Le plasma créé par l'impact du laser est appelé la plume (figure I-6). Il est très directionnel et limite la surface de dépôt à environ 10 mm × 10 mm. Le système caennais est actuellement semi-automatisé. Il comprend:

- l'enceinte de dépôt, équipée d'un sas pour l'introduction des substrats,
- un laser à excimères de type KrF (Lambda Physics / Compex 102) émettant un rayonnement ultra-violet (248 nm). Le faisceau laser est focalisé sur la cible, à l'aide d'une lentille externe, sur une surface de quelques mm<sup>2</sup>. L'énergie du laser est contrôlée par un calorimètre interne. Il faut cependant contrôler régulièrement l'énergie à l'extérieur du laser, et prendre garde à l'opacification du hublot d'entrée qui peut entraîner une dérive importante des propriétés des couches déposées,
- un carrousel porte-cible motorisé comportant cinq cibles. La distance entre la cible et le substrat peut être choisie entre 3,5 cm et 8 cm. La cible est mise en rotation continue sur elle-même et subit un mouvement oscillant pour ablater toute sa surface uniformément,
- le système de pompage, et les contrôles de pression (débitmètre et contrôleur de type PID),
- le porte-substrat chauffant, le contrôle de température associé et l'alimentation de puissance.

Le choix du mode de chauffage est un point critique de l'appareillage. Le substrat doit pouvoir être chauffé jusqu'à 700 – 800 °C sous vide ou sous oxygène [Clark97]. Le problème posé n'est pas simple et j'ai choisi de mettre en place à Caen un système de chauffage par rayonnement en face arrière sur le modèle du four que j'avais utilisé à Grenoble (Figure I-7-a). L'élément chauffant est logé sous forme de serpent dans un bloc d'alumine (Figure I-7-b). Il est constitué d'un filament de NIKROTHAL<sup>15</sup> qui permet un chauffage sous vide ou sous atmosphère oxygénée. Les substrats sont placés sur un support en inconel dans un logement percé. Le support est introduit dans l'enceinte à vide par l'intermédiaire du bras de chargement. La température est lue par un thermocouple fixe qui entre dans la plaquette porte-substrat. La température n'est donc pas exactement celle du substrat (inférieure de 50 à 150 °C), mais ce mode de mesure est très reproductible. Le système mis en place en janvier 2000 est robuste puisque toujours en service en septembre 2005.

---

15 NIKROTHAL: alliage de nickel, chrome et fer, de marque déposée de la société KANTHAL



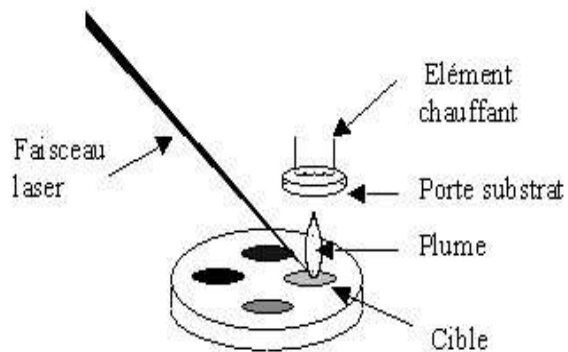


Figure I-5: Schéma de principe simplifié de l'ablation laser

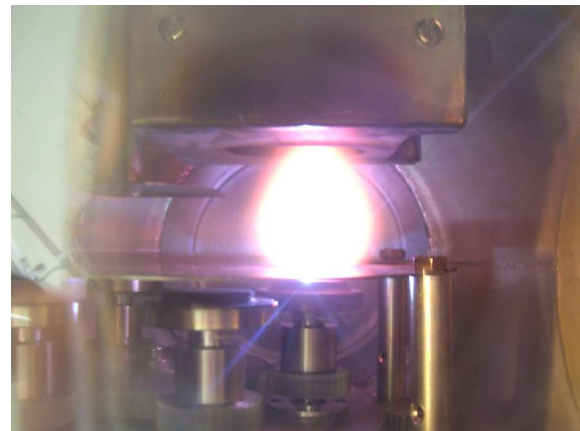
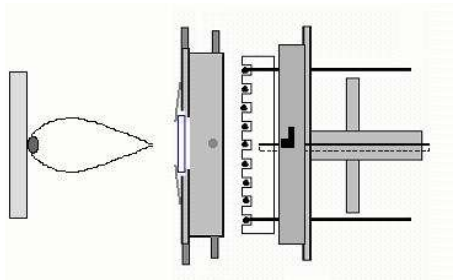
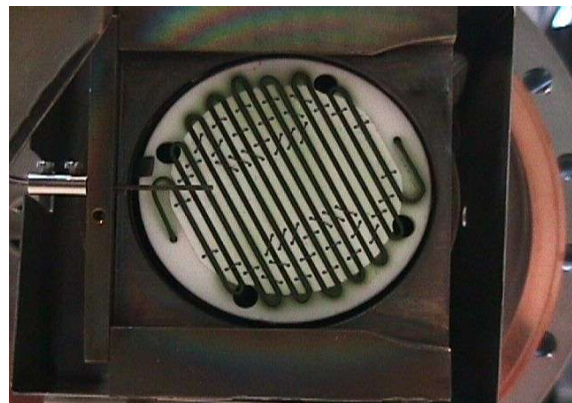


Figure I-6: Photographie de la plume de matière éjectée lors de l'impact du laser sur la cible, ici YBCO (bâti du GREYC).



a)



b)

Figure I-7: Système de chauffage du substrat par rayonnement en face arrière. a) Vue schématique où on distingue la cible, la plume, le porte-substrat, le bloc d'alumine et son serpentin chauffant; b) Photographie du serpentin de NIKROTHAL installé dans la plaquette d'alumine. On remarque le thermocouple qui s'insère dans la plaque porte-substrat non visible (bâti du GREYC).

c) *Dépôt par pulvérisation cathodique DC on-axis sous haute pression (Cambridge)*

A l'université de Cambridge, j'ai utilisé un banc de dépôt par pulvérisation cathodique continue (ou DC) plane (ou *on-axis*) sous haute pression (figure I-8). Le principe général de la pulvérisation cathodique est de créer un plasma de gaz ionisé (Ar ou Ar/O<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>) qui vient bombarder la cible et éjecter la matière à déposer en couche mince. Le champ électrique qui ionise le gaz peut être continu (DC) ou alternatif à des fréquences radiofréquences (RF). Dans le cas des oxydes, il faut ajouter de l'oxygène dans l'atmosphère de dépôt pour conserver la stoechiométrie optimale. Un gros défaut de la pulvérisation DC est alors que l'oxygène s'ionise négativement et a tendance à pulvériser le film en cours de croissance. Pour contourner ce problème, les dépôts dans le système de Cambridge étaient réalisés sous haute pression (environ 260 Pa). Dans d'autres systèmes, des géométries particulières de cathode ont été utilisées, telles que par exemple les cathodes creuses à Grenoble [Pourtier-Marty94] ou en configuration perpendiculaire (*off-axis*) à Twente (voir paragraphe suivant). Le système de chauffage était de type radiatif. Il utilisait un ruban de Fecralloy<sup>16</sup> maintenu à ses deux extrémités entre deux pièces métalliques, qui réalisaient également les contacts électriques. Ces endroits étaient les points faibles du système car si le serrage n'était pas homogène, un point chaud pouvait se créer et entraîner la rupture du ruban.

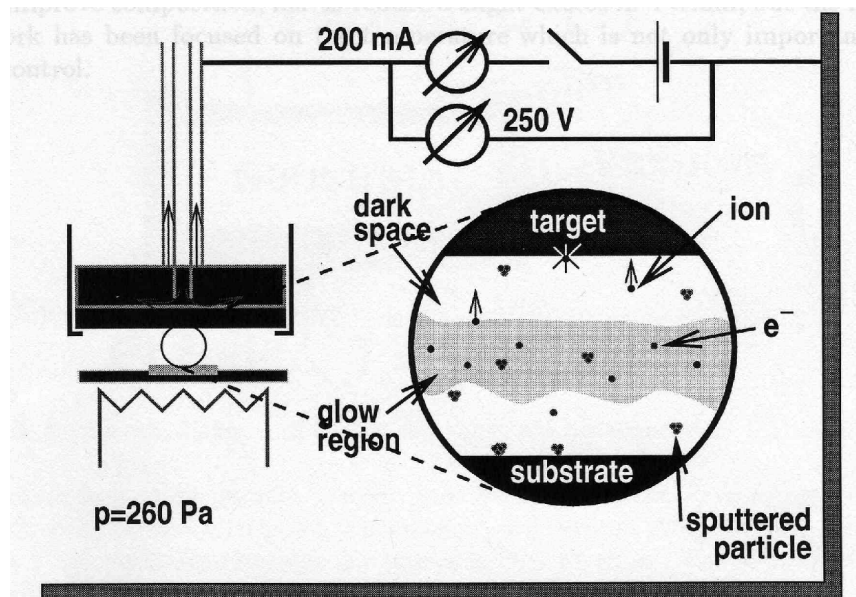


Figure I-8: Représentation schématique du bâti de dépôt par pulvérisation cathodique DC on-axis sous haute pression utilisée à l'Université de Cambridge (Department of Materials Science).

16 Fecralloy: alliage fer/chrome

#### d) Dépôt par pulvérisation cathodique RF off-axis (Twente)

Le système de dépôt que j'ai utilisé à Twente était la pulvérisation cathodique RF *off-axis* (figure I-9). Comme expliqué dans le paragraphe précédent, la configuration perpendiculaire permet de réduire la pulvérisation de la couche en cours de croissance par les anions  $O^2$ . Dans ce système, le substrat était collé avec de la laque argent sur une plaque métallique en contact avec l'élément de chauffage. Un petit réservoir d'eau était disponible dans l'enceinte de dépôt pour améliorer l'oxygénation des couches. Le bâti était couplé à un bâti de gravure ionique qui permettait des gravures *in situ* lorsque cela était nécessaire, notamment pour le nettoyage de la surface des substrats.

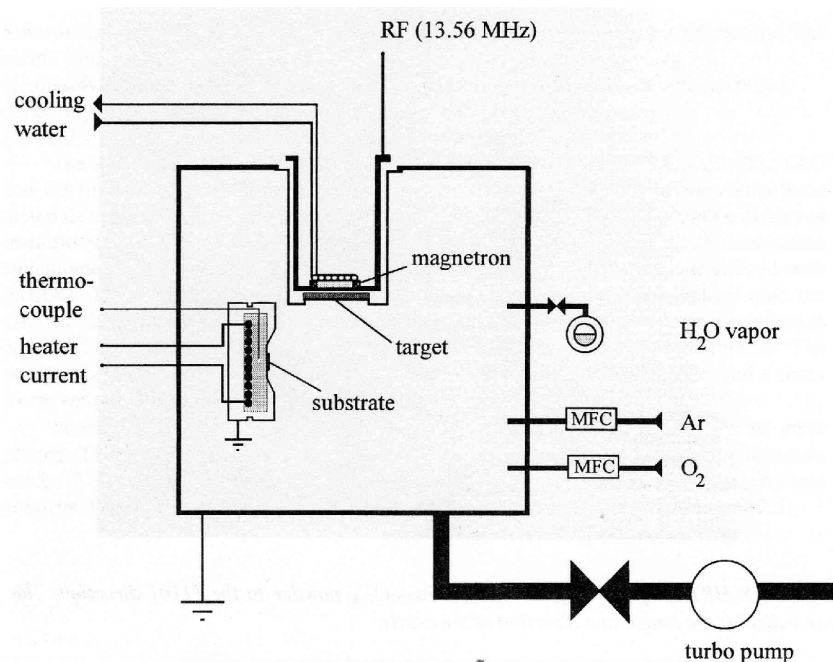


Figure I-9: Représentation schématique du bâti de dépôt par pulvérisation cathodique RF off-axis utilisée à l'Université de Twente (Low Temperature Division).

#### e) Comparaison des techniques de dépôt

Chaque technique de dépôt a ses propres avantages et inconvénients. L'ablation laser permet la production rapide de film de très bonne qualité (vitesse d'environ  $800 \text{ nm.h}^{-1}$ ). Mais à cause de la nature très énergétique de l'impact laser sur le matériau de cible, des gouttelettes apparaissent à la surface des films. Cela peut représenter un gros problème dans la perspective de réaliser des structures multicouches. Différentes techniques ont été proposées pour réduire ce nombre de gouttelettes: insérer un homogénéiseur de faisceau, mettre un cache entre la cible et le substrat de façon à ne pas utiliser le centre de la plume (le plus énergétique) [Chrissey94], utiliser des lasers de durée d'impulsion de l'ordre de dizaines de femtosecondes plutôt que de

dizaines de nanosecondes [Venkatakrishnan02]. Un autre inconvénient majeur de l'ablation laser est la petite surface de dépôt homogène que l'on peut réaliser. Des développements de bâtis utilisant par exemple le déplacement de l'échantillon et/ou du faisceau, des cibles cylindriques [Schey98] ont été menés afin d'agrandir la surface de dépôt. Les techniques appelées laser-MBE, dans lesquelles un système de pompage différentiel permet à la fois de déposer des oxydes dans une atmosphère d'oxygène et d'analyser la surface pendant la croissance par RHEED<sup>17</sup> constituent des outils très performants. Le contrôle de la croissance pendant le dépôt se fait alors couche atomique par couche atomique et conduit à des couches proches de la perfection structurale [Klein00].

La pulvérisation cathodique permet de produire des films de qualité structurale identique à l'ablation laser, et des films notablement moins rugueux (notamment sans goutellettes). Selon la taille de la cible, des échantillons de relativement grande surface peuvent être réalisés. Cependant, cette technique présente une vitesse de dépôt relativement lente (de l'ordre de 20 à 100 nm.h<sup>-1</sup>), souvent à cause des géométries indirectes que l'on utilise pour minimiser le bombardement (haute pression, cathodes perpendiculaires, cathodes creuses, etc).

Les techniques d'évaporation et de MBE sont plus difficiles à mettre en oeuvre mais sont souvent utilisées dans les laboratoires car elles permettent d'utiliser des techniques *in-situ* telles que le RHEED qui donnent la possibilité de mieux contrôler la croissance. Les techniques MOCVD et leurs variations sont potentiellement intéressantes pour les dépôts sur des grandes surfaces.

L'ablation laser est très répandue dans la communauté des laboratoires étudiant les oxydes épitaxiés en couches minces. Pour les besoins particuliers nécessités par mes travaux à Caen, je pense que l'ablation laser est particulièrement bien adaptée car elle permet d'utiliser facilement de nombreux matériaux. Il suffit en effet que le matériau soit absorbant à la longueur d'onde du laser. La plus grande rapidité du dépôt permet de réduire les interactions entre film et substrat aux températures de dépôt élevées (particulièrement critique sur silicium). Enfin, le choix de l'atmosphère de dépôt est entièrement libre. En effet, contrairement à la pulvérisation cathodique où il faut injecter de l'argon pour créer le plasma, l'ablation laser peut se faire sous vide lorsque cela est nécessaire (cas du dépôt sur silicium pour réduire l'oxyde natif à la surface du substrat, voir paragraphe II-D-1).

---

<sup>17</sup> RHEED: *Reflection High Energy Electron Diffraction*



## **Chapitre II**

### **Microdispositifs à base de couches minces d'YBCO**



## **A) Introduction**

Les propriétés des SHTC et leurs applications en électronique sont résumées par Léridon et Contour [Léridon99]. Les jonctions Josephson sont des éléments clé dans la recherche sur la supraconductivité. Le couplage de deux supraconducteurs au travers d'une barrière isolante ou normale est en effet régi par la cohérence de phase de la fonction d'onde des paires de Cooper, signature quantique de la supraconductivité. La maîtrise de la fabrication de jonctions Josephson SHTC permet à la fois de sonder les propriétés intrinsèques de l'ordre supraconducteur et de réaliser des dispositifs: SQUID, détection millimétrique, logique RSFQ<sup>18</sup>. Les jonctions Josephson SHTC sont très souvent réalisées sur des substrats bicristallins [Mannhart02]. En effet, les propriétés spécifiques des SHTC<sup>19</sup> (faible longueur de cohérence et comportement de type II extrême dû à une longueur de pénétration élevée), imposent des technologies de fabrication différentes des supraconducteurs à basse température critique (technologies tricouches Supra-Isolant-Supra). D'autres techniques telles que les gravures de marches [Gross97], la réduction de la taille d'une piste par FIB<sup>20</sup> [Ben Assayag96], ou encore un endommagement local par faisceau d'électrons (120 keV) [Pauza95] ont été explorées. Une technique très prometteuse utilisant l'irradiation ionique vient d'être publiée par l'équipe de J. Lesueur à l'ESPCI<sup>21</sup> [Bergeal05].

Dans le domaine des applications en électronique, les jonctions Josephson sont les éléments de base pour la fabrication des SQUID [Gallop03, Bloyet96]. La très grande sensibilité de ces derniers leur a permis de trouver des applications dans le biomagnétisme et le contrôle non destructif [Wiksw095, Pizella01], dans la réalisation de microscopes à SQUID opérant à 77 K [Chatraphom00]. Enfin, il faut noter que, outre les basses températures nécessaires à leur fonctionnement (azote liquide pour les SHTC), la mise en oeuvre des SQUID est délicate car ils sont très sensibles à leur environnement extérieur. Il faut utiliser des chambres blindées ou des techniques particulières de réduction de bruit [Lam96], ou encore, par exemple, concevoir des géométries de concentrateurs réduisant le flux piégé [Jansman98].

---

18 RSFQ: *Rapid Single Flux Quantum*

19 SQUID: *Superconducting Quatum Interference Device*

20 FIB: *Focused Ion Beam*

21 ESPCI: Ecole Supérieure de Physique et de Chimie Industrielles



La faible résistance de surface des supraconducteurs permet également de concevoir des dispositifs passifs pour les applications en micro-onde (filtres, résonateurs, antennes, ...). Pour ma part, j'ai principalement étudié les potentialités des SHTC pour la fabrication de microbolomètres. Un microbolomètre est un détecteur thermique. L'absorption du rayonnement incident dans la partie sensible du détecteur provoque une élévation de température, que l'on mesure par un thermomètre résistif. Les SHTC sont alors très attractifs lorsqu'ils sont utilisés dans la gamme de température comprenant la transition supraconducteur - normal car la résistance est alors très sensible à la température. Des valeurs de dérivée relative de la résistance en fonction de la température (TCR<sup>22</sup>) de l'ordre de 1 - 3 K<sup>-1</sup> sont couramment obtenus pour YBCO au voisinage de 90 K. Pour comparaison, ce coefficient TCR vaut 0,04 K<sup>-1</sup> pour le platine, couramment utilisé pour la fabrication de thermomètres.

Le substrat le plus adapté à la croissance d'YBCO est le SrTiO<sub>3</sub> orienté (100). Au cours de mes post-docs et de mon travail à Caen, j'ai ainsi élaboré de nombreuses couches d'YBCO sur SrTiO<sub>3</sub> pour le besoin de différents projets, et notamment sur substrats bicristallins à Cambridge et à Caen (paragraphe II-B) et sur substrats vicinaux, mon principal sujet d'étude à Cambridge (paragraphe II-C).

Une grosse partie de mes travaux à base de couches minces d'YBCO a concerné le développement de micro-dispositifs sur substrats de silicium. Mon sujet de thèse au CEA-Grenoble a consisté à concevoir, fabriquer et caractériser des microbolomètres YBCO sur membrane de silicium (paragraphe II-D-2). J'ai alors utilisé un bâti d'ablation laser pulsée et mis au point les conditions de dépôt d'YBCO sur silicium. J'ai ensuite cherché à adapter les techniques classiques de micro-usinage au cas d'YBCO puis j'ai caractérisé les détecteurs aux géométries optimisées après une étude du comportement électro-thermique des membranes. Dans le cadre de la thèse de G. Huot [Huot04], nous avons démontré la faisabilité technologique de la fabrication monolithique d'un capteur YBCO et d'une électronique PMOS sur un même substrat de silicium (paragraphe II-D-3). Cela faisait d'ailleurs partie du programme de recherche que j'ai présenté lors de ma candidature au concours de Chargé de Recherches de 2<sup>ème</sup> classe du CNRS en 2001<sup>23</sup>.

---

22 TCR: *Temperature Coefficient of the Resistance*

23 Dossier de candidature au concours de Chargé de Recherche de 2<sup>ème</sup> classe « Micro-capteurs en couches minces d'oxydes: Fabrication monolithique sur Si avec circuit semi-conducteur intégré, Bolomètres et

Les résultats résumés dans ce chapitre ont donc été obtenus au CEA Grenoble, à Cambridge, à Twente et à Caen depuis octobre 1998. Ils sont rassemblés par thème et non par ordre chronologique.

---

magnétomètres à base de couches minces de manganites » (2001).

## B) Couches d'YBCO sur substrats et bicristaux de SrTiO<sub>3</sub> (Caen, Cambridge)

### 1-YBCO sur (100) SrTiO<sub>3</sub> [A10\_99, A11\_99, A13\_03]

Les conditions de dépôt d'YBCO dépendent du bâti de dépôt utilisé. Elles sont évidemment similaires mais, par exemple, les températures et les pressions de dépôt ne peuvent être directement comparées car leurs valeurs dépendent de la géométrie du four, de la position du thermocouple par rapport au substrat (qui n'est jamais la température réelle du substrat, sauf si on utilise un pyromètre) ou encore de la position des vannes d'introduction des gaz dans l'enceinte, du débit du pompage, etc.

Je vais donner dans ce paragraphe les conditions de dépôt par ablation laser d'YBCO sur (100) SrTiO<sub>3</sub> utilisées à Caen à titre d'exemple (figure II-1):

- Température du porte-substrat: 700 °C (correspondant à une température réelle du substrat d'environ 750 °C).
- Pression dynamique O<sub>2</sub> : 0,5 mbar.
- Vitesse: 0,06 nm / coup (200 nm pour 3000 coups).
- Laser : 220 mJ / 3 Hz.
- Plateau de 30 minutes à 500 °C pendant le refroidissement.
- Distance cible-substrat = 5 cm.

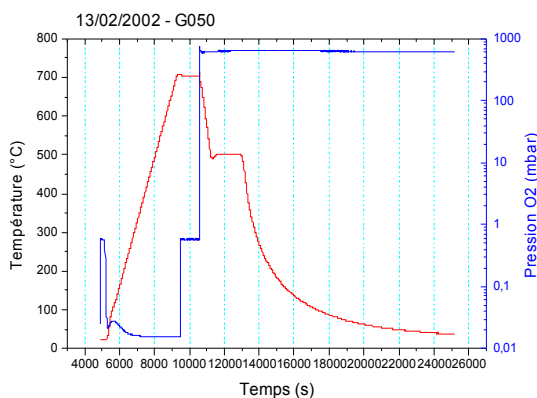


Figure II-1: Profils de température (axe de gauche)/et de pression O<sub>2</sub> (axe de droite) typiques pour le dépôt d'YBCO sur (100) SrTiO<sub>3</sub> par ablation laser.

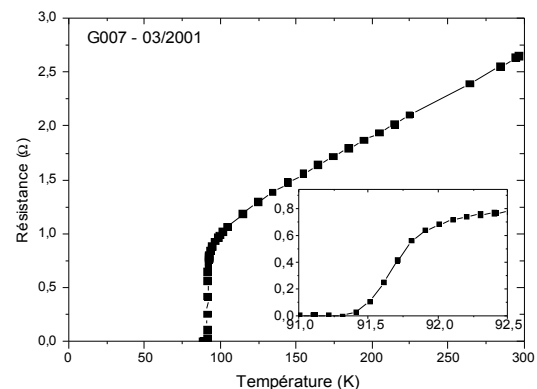


Figure II-2: Caractéristique R(T) typique d'une couche d'YBCO d'épaisseur 260 nm sur (100) SrTiO<sub>3</sub>. L'encadré montre le détail de la transition.

Elles ont été optimisées et sont constamment ajustées (typiquement de +/- 10 °C et +/- 10 mJ) grâce aux caractérisations systématiques par diffraction de rayons X et aux mesures de la résistance de la couche en fonction de la température. Celles-ci sont effectuées sur les couches non gravées en utilisant un système de quatre pointes en ligne qui sont mises en contact sur la couche grâce à des ressorts. Le banc de mesure a été développé au GREYC grâce à la collaboration de S. Lebargy qui a développé une carte de conversion analogique/numérique (14 bits) mettant en oeuvre un amplificateur d'instrumentation (AD620), le port série d'un PC et un microcontrôleur.

Les diffractogrammes de rayons X en configuration  $\theta$ - $2\theta$  permettent de s'assurer de la croissance de type « axe c » des couches et de l'absence de phases parasites. La valeur typique de la largeur à mi-hauteur (FWHM<sup>24</sup>) du pic (005) YBCO du diffractogramme en configuration  $\omega$ -scan est égale à 0,25°. Les meilleures caractéristiques électriques obtenues sont une température critique de 91,5 K, avec une résistivité à 300 K de 3  $\mu\Omega$ .m (figure II-2) et un courant critique de  $6,4 \times 10^5$  A.cm<sup>-2</sup> à 86K. Les caractérisations de la topologie de surface par microscopie à force atomique (AFM<sup>25</sup>) indiquent une rugosité RMS<sup>26</sup> typique de l'ordre de 2-4 nm. La figure II-3 montre un exemple d'image AFM en mode *tapping* révélant les structures pyramidales caractéristiques d'YBCO, principales responsables de la rugosité des couches.

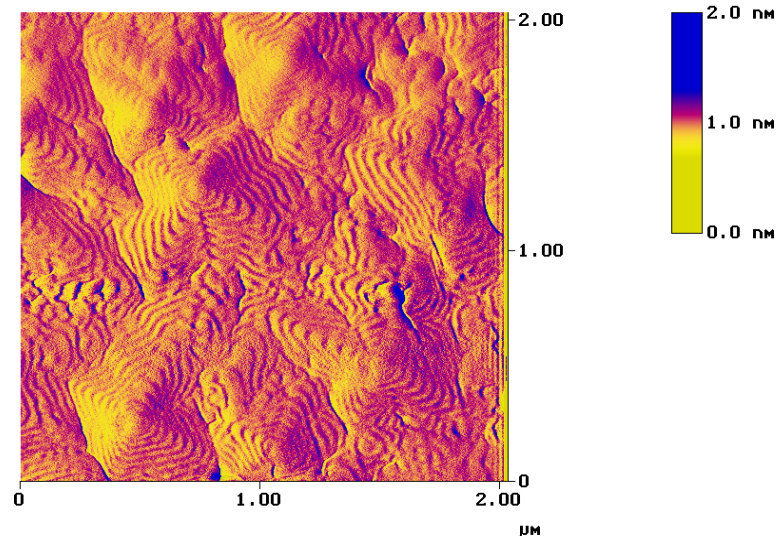


Figure II-3: Image AFM en mode *tapping* d'une couche d'YBCO déposée sur (100) SrTiO (Cambridge).

24 FWHM: Full Width at Half Maximum

25 AFM: Atomic Force Microscopy

26 RMS: Root Mean Square

Outre les études décrites ci-dessus, les couches d'YBCO sur (100) SrTiO<sub>3</sub> ainsi optimisées ont été utilisées à Cambridge pour diverses autres mesures [A10\_99, A11\_99] et à Caen pour la réalisation de thermomètres à bord de transition dans la thèse de B. Guillet [Guillet03, A13\_03].

## 2- YBCO sur substrats bicristallins de SrTiO<sub>3</sub> à 24° et 30° (Caen) [A14\_03, A16\_04]

Pendant la croissance en couches minces, YBCO réplique la structure cristalline du substrat. Dans le cas de substrats bicristallins, il y a donc formation d'un joint de grain macroscopique dans la couche d'YBCO correspondant à celui du substrat [Nicoletti96]. Pour des angles de désorientation compris entre 10° et 45°, la caractéristique courant-tension de la jonction Josephson ainsi réalisée est de type RSJ<sup>27</sup>. Les conditions de dépôt utilisées sur les substrats bicristallins sont généralement celles définies pour les substrats monocristallins.

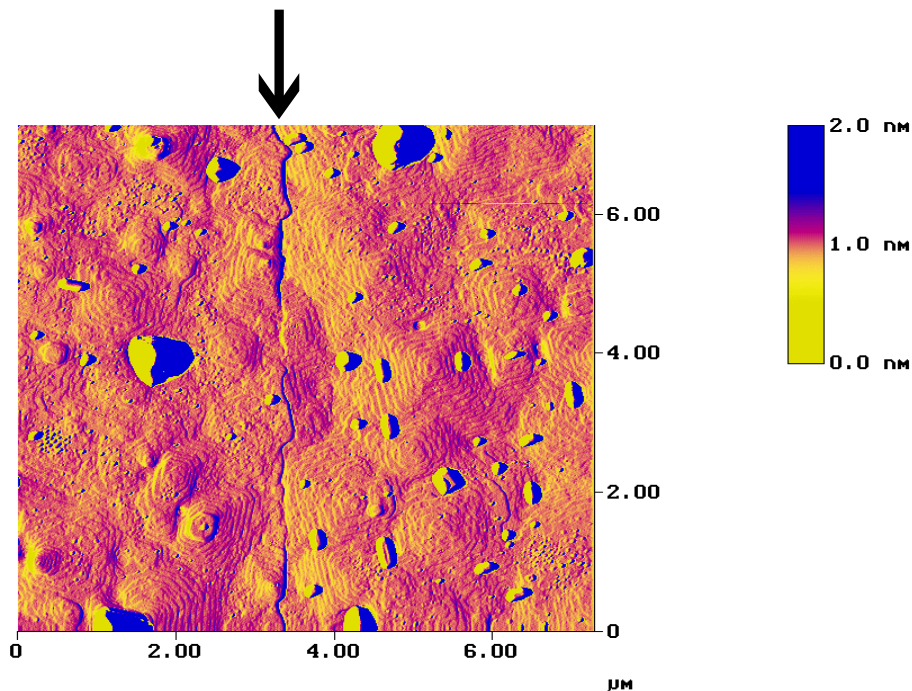


Figure II-4: Image AFM en mode tapping d'une couche d'YBCO déposée sur un substrat bicristallin désorienté de 24°. La flèche indique la position du joint de grain (Cambridge).

<sup>27</sup> RSJ: Resistively Shunted Junction

La figure II-4 montre une image AFM en mode *tapping* révélant le joint de grain présent dans la couche d'YBCO déposée sur un substrat bi-cristallin d'angle de désorientation 24 °. On peut remarquer que les structures pyramidales d'un côté du joint sont désorientées par rapport à celles de l'autre côté du joint de l'angle de désorientation du substrat (ici 24°). On observe sur cette image que le joint n'est pas très rectiligne à l'échelle du micromètre. Cela constitue un élément d'explication quant à la non reproductibilité systématique des propriétés des jonctions réalisées sur substrats bicristallins. Une autre explication est le manque de contrôle de la fabrication des bicristaux par les fournisseurs de substrats, qui entraîne une non reproductibilité de la croissance d'YBCO au niveau du joint. Un autre inconvénient des substrats bicristallins pour la fabrication collective de SQUID reste la localisation forcée des jonctions sur la ligne du joint.

La figure II-5 montre un exemple des propriétés supraconductrices de la couche d'YBCO à travers et de chaque côté du joint de grain avant gravure des futurs motifs de SQUID. La superposition des transitions résistives de chaque côté du joint révèle la bonne homogénéité de la couche. La température critique de l'ordre de 89,25 K hors et à travers le joint indique la bonne qualité de la couche. On remarque la double transition dans le cas de la résistance à travers le joint de grain (GB<sup>28</sup>).

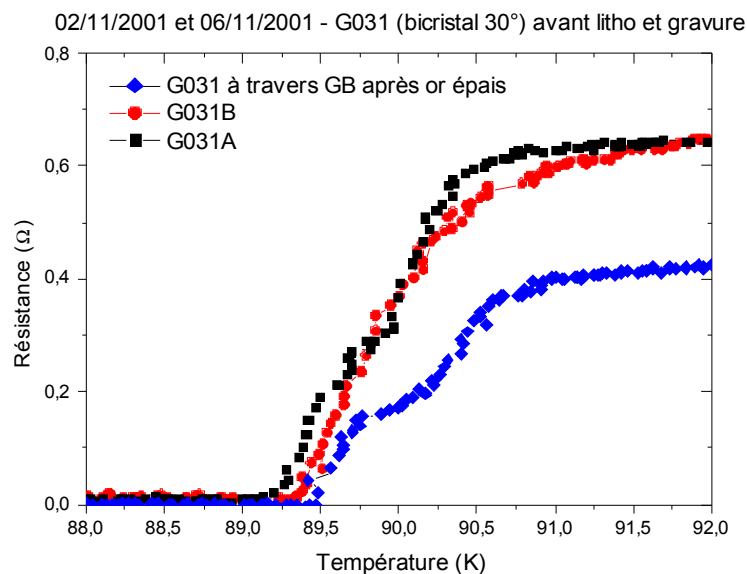


Figure II-5: Transitions résistives d'un film d'YBCO d'épaisseur 200 nm déposé sur un substrat bicristallin désorienté de 30° avant gravure des SQUID.

28 GB: Grain Boundary

Les couches d'YBCO sur bicristaux ont ensuite été gravées selon les besoins des différents programmes de recherche (que je ne détaillerai pas ici) au GREYC ou à l'Université de Tuebingen en Allemagne à l'occasion d'une collaboration en cours avec D. Koelle et D. Doenitz. Au GREYC, au cours de la thèse de X. Ridereau [Ridereau03], une étude de l'importance de la présence de vortex proches de la boucle du SQUID sur le bruit en  $1/f$  a été menée. Il fallait pour cela fabriquer au moins deux SQUID aux caractéristiques les plus identiques possibles sur un même concentrateur afin de comparer directement leurs réponses et leur bruit excédentaire à basse fréquence. La figure II-6 montre la géométrie du masque utilisé et la figure II-7 donne les statistiques sur les valeurs des densités de courant critique et des réponses en tension des 16 SQUID fabriqués à partir de trois couches d'YBCO différentes (de taille  $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ ). Le concentrateur a une surface de  $250\text{ }\mu\text{m} \times 1800\text{ }\mu\text{m}$ , les largeurs des jonctions de chaque SQUID valent  $10\text{ }\mu\text{m}$  et la fente du SQUID est de largeur  $5\text{ }\mu\text{m}$  et de longueur  $85\text{ }\mu\text{m}$ . La figure II-7 montre la dispersion des valeurs que l'on rencontre malheureusement régulièrement pour des SQUIDs sur bicristaux. Il est également étonnant de ne pas trouver de lien évident entre les valeurs de densités de courant critique et les réponses en tension des SQUID.

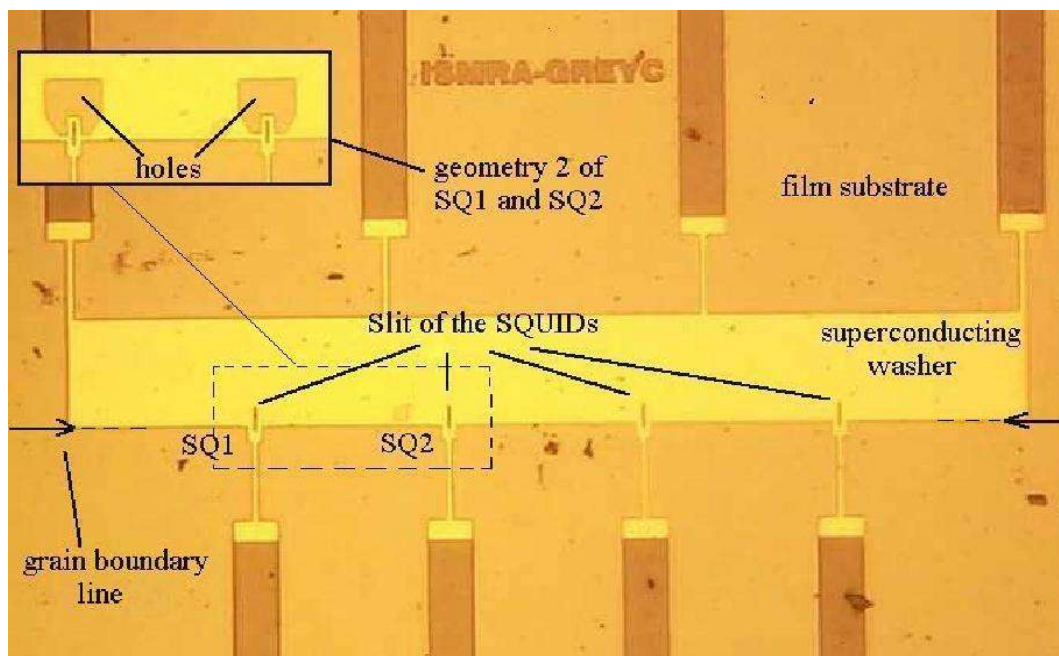


Figure II-6: Photographie au microscope optique d'un des 4 concentrateurs comportant 4 SQUIDs.



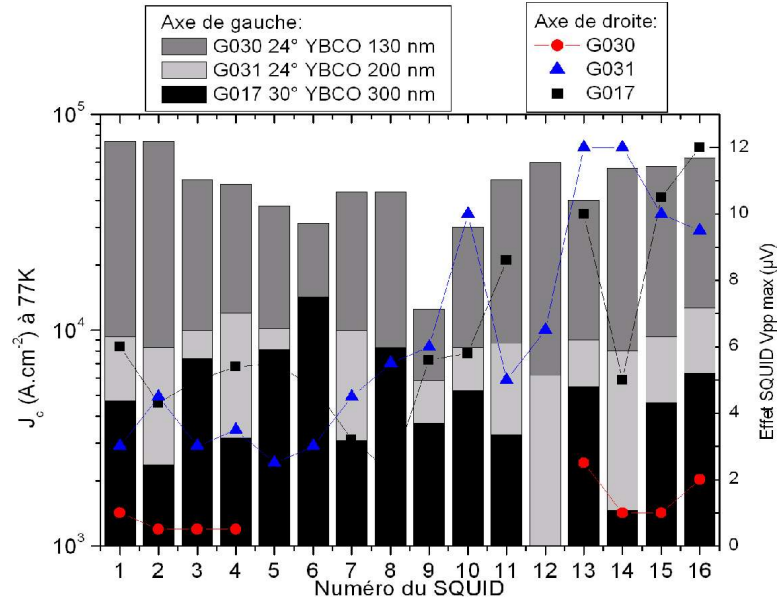
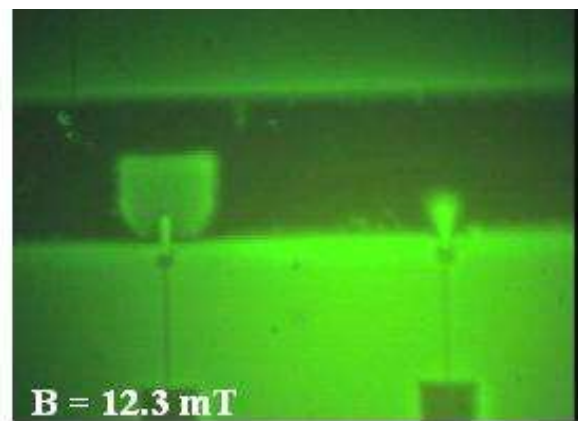
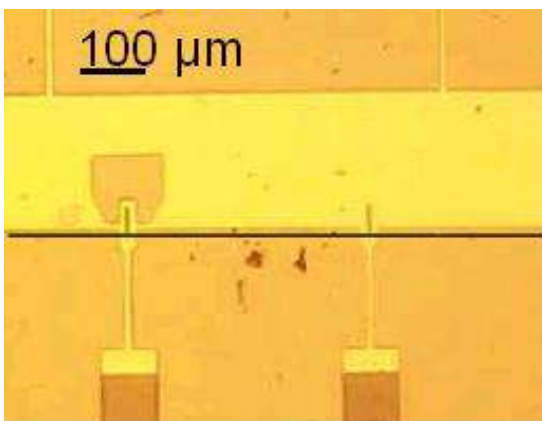


Figure II-7: Densités de courant critique et réponse en tension des 16 SQUID de chaque couche.

Nous avons cependant finalement trouvé des couples de SQUID aux caractéristiques suffisamment proches pour pouvoir comparer le niveau de bruit selon la forme du concentrateur autour de la boucle de capture. L'élimination de la présence des vortex par la gravure supplémentaire (visible à la figure II-8-a) a conduit à une réduction du bruit en 1/f. Cette amélioration a été confirmée par observation magnéto-optique Faraday sur les deux types de concentrateur (figure II-8-b) menée dans le cadre de la thèse de Warsito [Warsito03] et qui montre l'absence de pénétration dans le cas du concentrateur modifié [A14\_03, A16\_04].





La figure II-9 est une photographie au microscope optique des 14 SQUID gravés et étudiés à l'université de Tuebingen à partir d'une couche d'YBCO que j'ai déposée à Caen sur un substrat bi-cristallin  $\text{SrTiO}_3$   $24^\circ$ . La figure II-10 donne le détail d'un SQUID. La largeur d'une jonction est de  $1\ \mu\text{m}$ . On ne distingue pas la ligne du joint de grain horizontale au milieu de l'image. Les statistiques sur les valeurs de courants critiques  $I_c$ , de résistance normale  $R_n$  et produits  $R_n I_c$  de chacun des 14 SQUID sont présentées à la figure II-11. Dans cette série 3 SQUID sont inutilisables en raison de problèmes survenus lors de la gravure. La dispersion observée peut être attribuée à des défauts dans le joint de grain, mais aussi à la petite largeur des jonctions étudiées. Cette étude est toujours en cours à l'université de Tuebingen sur plusieurs autres échantillons et n'a pas encore mené à publications.

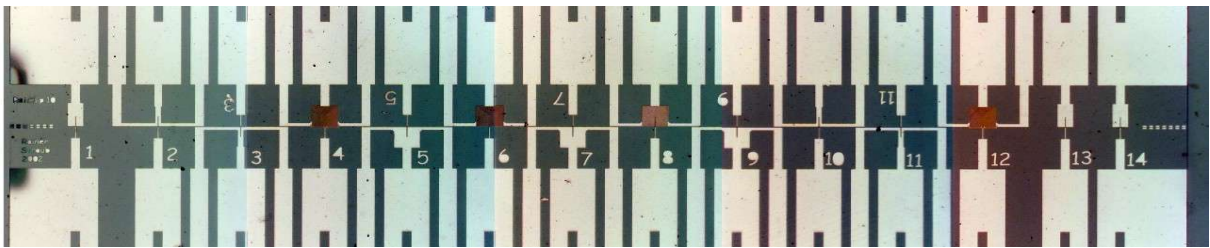


Figure II-9: Photographie au microscope optique des 14 SQUID gravés dans une couche d'YBCO à l'Université de Tuebingen. La dimension latérale de l'image est la largeur du substrat (égale à 10 mm).

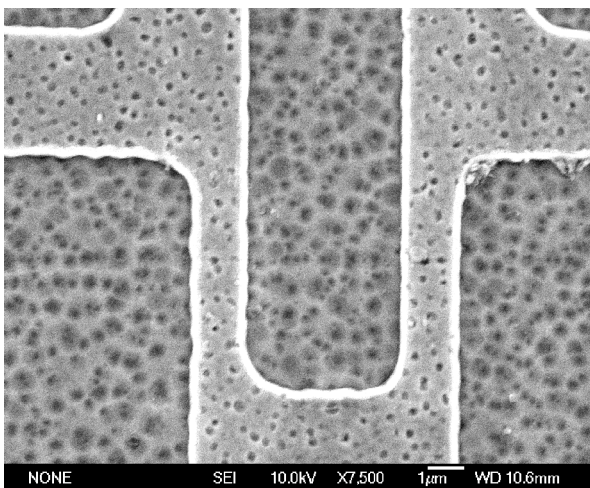


Figure II-10: Photographie au microscope électronique à balayage d'un SQUID (Université de Tuebingen).

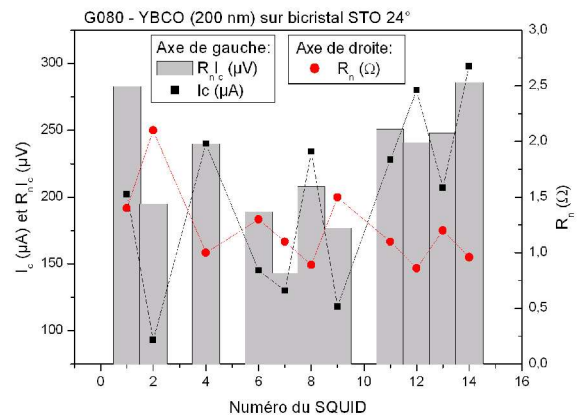


Figure II-11: Courant critique  $I_c$ , résistance normale  $R_n$  et produit  $R_n I_c$  de chacun des 14 SQUID gravés (à l'Université de Tuebingen) dans une couche d'YBCO d'épaisseur 200 nm déposée sur un bicristal  $24^\circ$ .

### 3- YBCO sur substrat bi-cristallin de SrTiO<sub>3</sub> à 4° (Cambridge) [A7\_98, A8\_98]

Lors de mon post-doc à l'université de Cambridge (1996/97), j'ai travaillé avec A. Diaz sur l'étude de l'ancrage des vortex dans un joint de grain, réalisé dans une couche d'YBCO d'épaisseur 160 nm déposée sur un substrat bicristallin de SrTiO<sub>3</sub> à 4° [A7\_98, A8\_98]. Les joints de grain de faible angle de désorientation créent en effet dans YBCO des réseaux de dislocations. L'ancrage des vortex dans ces dislocations a été mis en évidence par des mesures de courant critique. Celui-ci est effectivement un bon indicateur de l'ancrage car quand un vortex se déplace, les électrons dans le coeur normal interagissent avec le réseau et sont la source de dissipation dans le supraconducteur. Une augmentation du courant critique traduit donc directement l'ancrage des vortex.

Le courant critique dans la couche a été mesuré à travers et hors du joint de grain en fonction d'un champ magnétique appliqué dans un plan perpendiculaire à la direction de circulation du courant et formant un angle  $\theta$  avec la normale à la surface de la couche. La figure II-12 montre les géométries de mesure et les principaux résultats. On retrouve bien dans les deux cas un pic étroit de courant critique à l'angle  $\theta=90^\circ$  qui correspond à l'ancrage intrinsèque des vortex dans les plan (a, b) d'YBCO. Dans le cas du joint de grain (figure II-12-a), on observe un pic supplémentaire à  $\theta = -8^\circ$ , que l'on a attribué à l'ancrage lié aux dislocations. Il a été montré par ailleurs [Alarco95] que le coeur des dislocations peut être incliné par rapport à l'axe c, ce qui peut expliquer l'angle avec la normale.

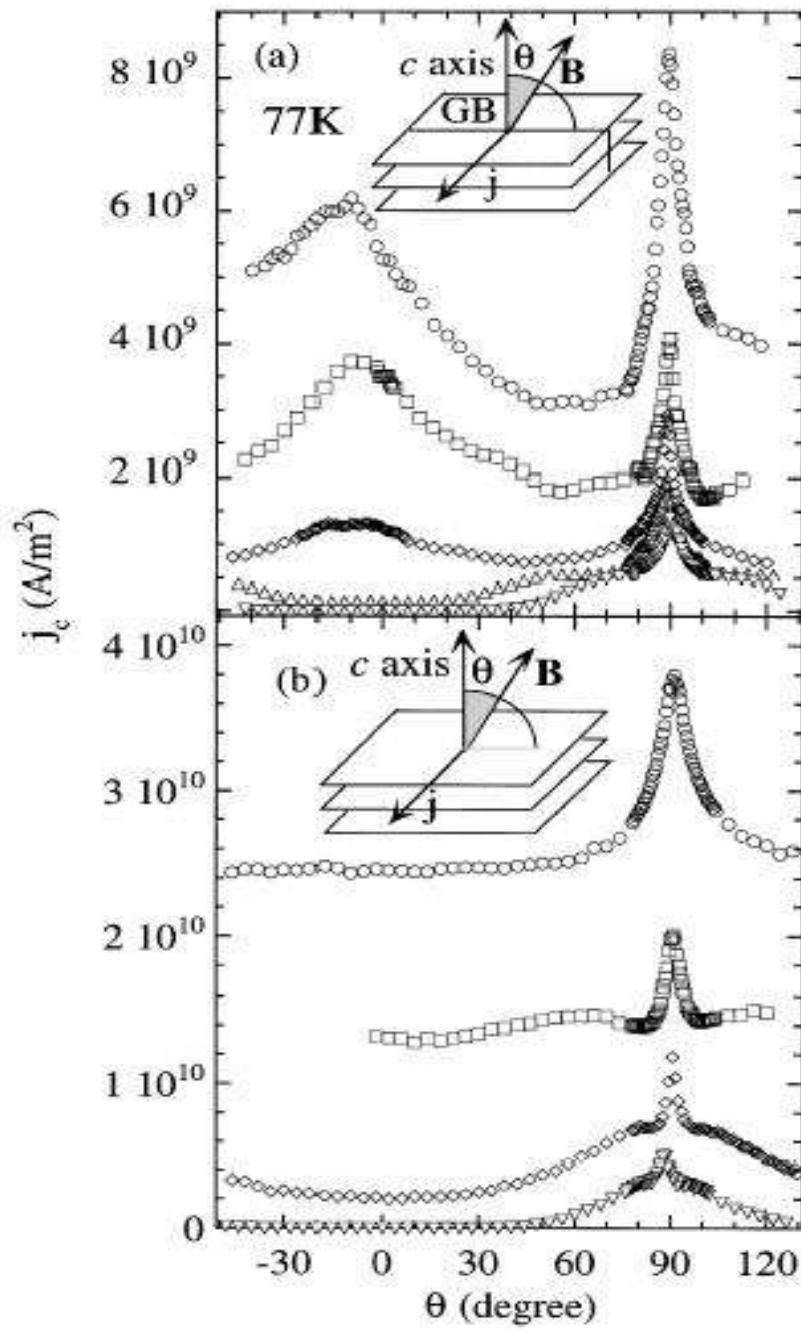


Figure II-12: Evolution de la densité de courant critique en fonction de l'angle  $\theta$  entre le champ magnétique et la normale à la surface de la couche à travers (a) et hors du joint de grain (b) pour diverses valeurs de  $\mu_0 H$ : 0,25 T (○), 1 T (◻), 3 T (◊), 5 T (△), 7 T (▽); (Coll. A. Diaz, Univ. Cambridge) [A7\_98, A8\_98].

## C) YBCO sur substrats vicinaux (100) SrTiO<sub>3</sub> (Cambridge)

### 1- Croissance des couches d'YBCO sur substrats vicinaux [A9\_98]

Mon thème de recherche principal lors de mon post-doc à l'Université de Cambridge (1996/97) dans l'équipe de J.E. Evetts (Materials Science Department) a concerné la croissance d'YBCO sur des substrats vicinaux (100) SrTiO<sub>3</sub>, c'est à dire dont la normale à la surface est légèrement désorientée (figure II-13) [A9\_98]. La croissance sur substrats vicinaux présente l'intérêt majeur de modifier le mode de croissance des couches d'YBCO. Ce sujet était très d'actualité en 1996/1997 et l'est resté si on en juge le nombre de publications sur le sujet ces dernières années: [Maurice03, Durrell03, Cantoni05, Nie05]. La croissance habituelle d'YBCO sur (100) SrTiO<sub>3</sub>, de paramètre de maille bien adapté avec YBCO, est de type « croissance en îlots » (voir figure II-3) et présente des macles à cause du très faible écart entre les paramètres a et b qui rend possible un échange entre ces deux orientations. La croissance sur substrat vicinal a été proposée très tôt après la découverte d'YBCO pour pallier ces problèmes. On peut en effet espérer transformer la croissance de type îlots en une croissance de type *step flow* si la largeur des marches est inférieure à la longueur de diffusion surfacique d'YBCO à la température de dépôt envisagée [Lowndes92, Pennycook92, Dam98]. Un avantage est alors la réduction notable de la rugosité de couches en vue des technologies multicouches. Les macles peuvent être éliminées en faisant le bon choix de l'angle et des conditions de dépôt, de façon à modifier les contraintes à l'interface film-substrat [Brötz98, Dekkers03].

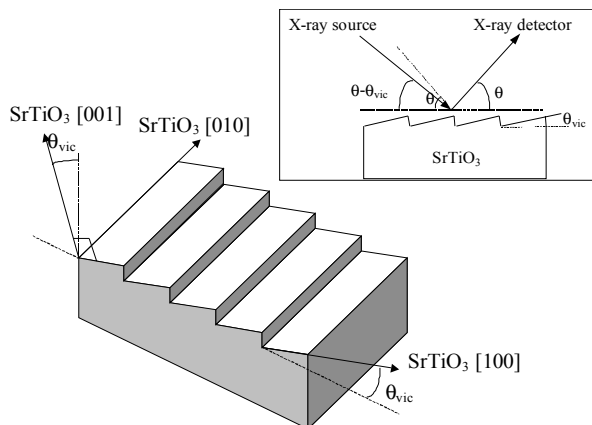


Figure II-13: Représentation schématique d'un substrat vicinal et définition des conditions de caractérisation par diffraction de rayons X en configuration  $\theta$ - $2\theta$  (encadré).

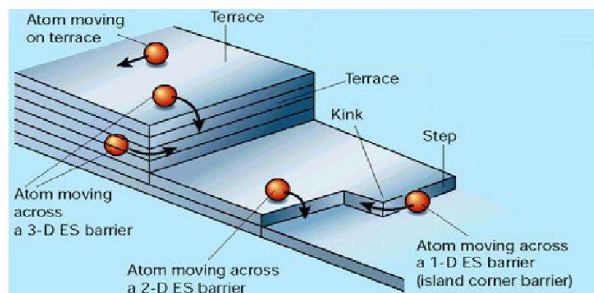


Figure II-14: Représentation schématique de la croissance sur substrat vicinal, d'après [Néel03].

En réalité, la croissance sur substrat vicinal est très complexe, et est le résultat de plusieurs mécanismes combinés (figure II-14). De plus, la situation idéale représentée à la figure II-15-a) n'existe que très rarement, et la surface réelle d'un substrat vicinal est plutôt représentée par les cas (b) et (c) de la figure II-15. Les conditions de recuit avant le dépôt peuvent provoquer des rassemblements de marches ou leur déformation, selon la stabilité de la surface du substrat. Un autre problème rencontré dans le cas particulier d'YBCO sur  $\text{SrTiO}_3$  est représenté à la figure II-16. En effet, la maille d'YBCO peut être considérée schématiquement comme trois cellules élémentaires BCO/YCO/BCO. Leurs tailles sont similaires mais pas strictement identiques, et également légèrement différentes de la maille de  $\text{SrTiO}_3$ . Une conséquence importante est la formation de dislocations verticales (*antiphase boundaries*) dans YBCO à partir des marches du substrats. C'est un des gros problèmes de ce type de croissance.

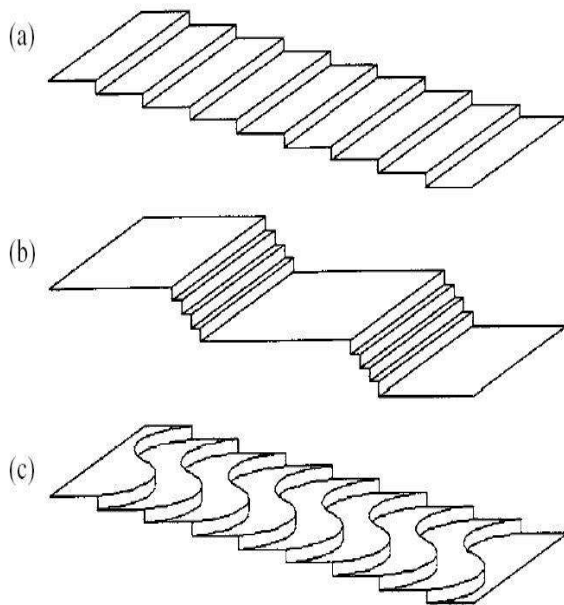


Figure II-15: Différents arrangements de marches possibles sur une surface vicinale: (a) réseau régulier de marche (cas idéal); (b) agglomération de marches (step bunching); (c) courbure de marches, d'après [Minoda03]

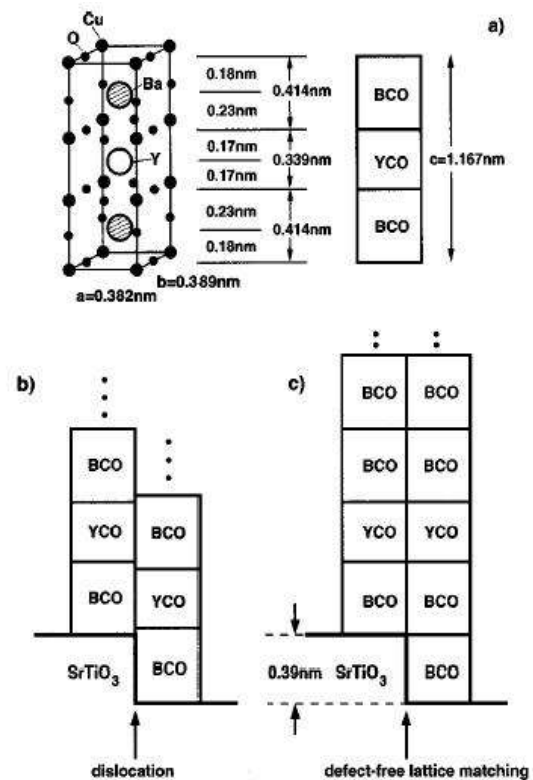


Figure II-16: Représentation schématique des défauts de type dislocation verticale (Antiphase Boundaries), d'après [Haage97].

Pour cette étude à l'université de Cambridge, je disposais d'un bâti de dépôt par pulvérisation cathodique DC (avec une cathode plane et sous haute pression d'Ar/O<sub>2</sub>, d'environ 260 Pa). J'ai étudié les propriétés des films d'YBCO déposés sur des substrats vicinaux (100) SrTiO<sub>3</sub> en fonction de leur température de dépôt, des conditions de préparation des substrats avant le dépôt et de l'angle de vicinalité (2°, 4°, 6°). J'ai mesuré les températures et courants critiques des couches, et j'ai particulièrement caractérisé leur cristallinité par diffraction de rayons X, leur rugosité par AFM, la morphologie de la surface et la dimension des marches par STM<sup>29</sup>.

Un exemple de diagramme de diffraction de rayons X en configuration  $\theta-2\theta$  d'une couche d'YBCO déposée sur un substrat vicinal d'angle 2° est donné en figure II-17. Tous les diagrammes ont été mesurés en ajoutant un *offset* correspondant à l'angle de vicinalité défini en figure II-13. L'obtention des pics de la structure (00l) indique que les couches d'YBCO ont bien été déposées avec les plans (a, b) parallèles aux marches du substrat (donc inclinés par rapport à la surface globale de l'échantillon). Cette remarque est confirmée par les diagrammes en configuration  $\omega$ -scan de la figure II-18. Le décalage de l'angle de vicinalité montre que l'inclinaison des plans (a, b) a bien été réalisée pour chacun des angles 2°, 4° et 6°. Les largeurs des pics à mi-hauteur du pic (005) YBCO sont de 0,45° sur les substrats vicinaux et 0,14° sur un substrat (100) SrTiO<sub>3</sub> standard. Cette augmentation révèle une dégradation générale de la qualité des couches sur substrats vicinaux, qui peut s'expliquer par la présence de plus de défauts.

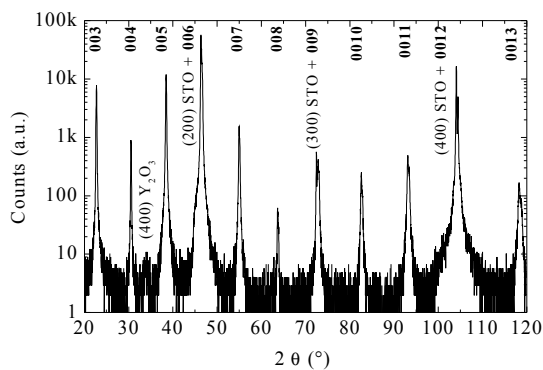


Figure II-17: Diagramme de diffraction de rayons X en configuration  $\theta-2\theta$  typique des couches d'YBCO mesuré en ajoutant un *offset* correspondant à l'angle de vicinalité.

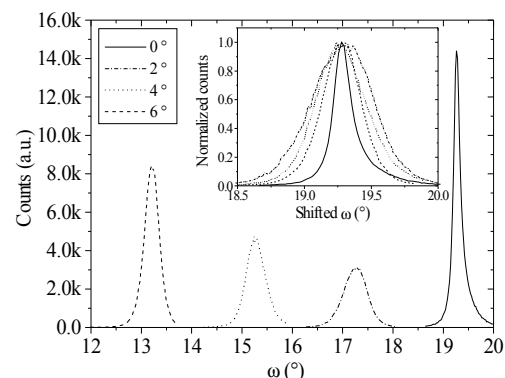


Figure II-18: Diagrammes de diffraction de rayons X en configuration  $\omega$ -scan de couches d'YBCO déposées sur des substrats de différents angles de vicinalité.

29 STM: Scanning Tunnelling Microscopy

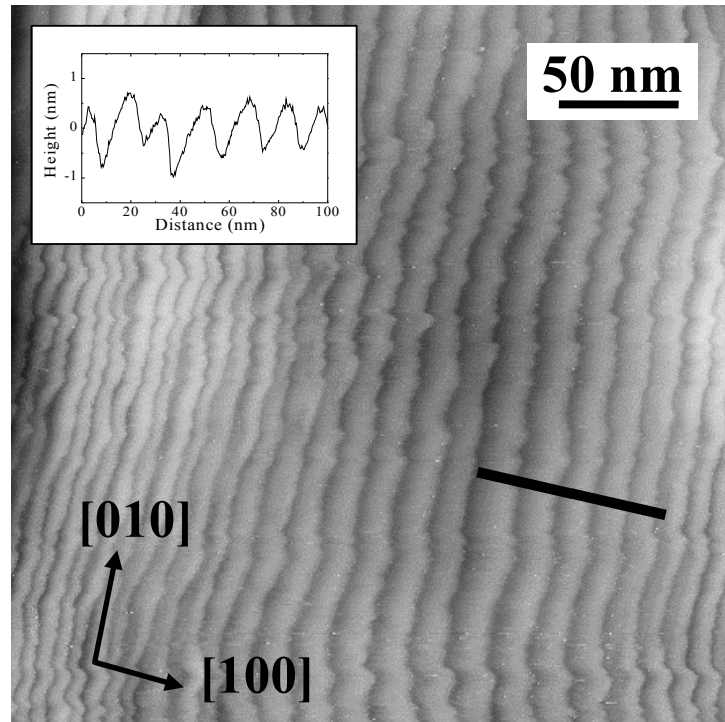


Figure II-19: Image au microscope à effet tunnel de la surface d'un film d'YBCO déposé sur substrat vicinal de  $\text{SrTiO}_3$  d'angle  $6^\circ$  (échelle verticale en z: 20 nm; courant tunnel: 450 pA; tension pointe-échantillon: 80 mV). L'encadré montre le profil obtenu le long de la ligne noire.

Selon la température de dépôt, la morphologie de surface des couches étaient complètement différentes. La figure II-19 montre une image de taille  $300 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$  de la surface d'une couche d'YBCO sur substrat vicinal  $\text{SrTiO}_3$  d'angle  $6^\circ$  obtenue par microscopie à effet tunnel dans l'air (*Nanoscope III, Digital Instruments*). Les terrasses sont alignées avec la direction [010] du substrat et, dans cette zone réduite, sont régulières et rectilignes. Le profil enregistré le long de la ligne noire indique une largeur de terrasses moyenne d'environ 10,4 nm et une hauteur de marche de 1,1 nm. Les largeurs de terrasse et hauteurs de marche ont été mesurées pour les autres angles. Les hauteurs de marche  $h$  sont de l'ordre du paramètre  $c$  d'YBCO (1,2 nm). Cela est positif car il indique un nombre réduit de dislocations verticales s'étendant de l'interface film-substrat à la surface. La largeur des terrasses  $w$  dépend de l'angle de vicinalité  $\theta_{\text{vic}}$  selon la formule géométrique:  $\tan(\theta_{\text{vic}}) = h/w$ . Cette évolution de la largeur de terrasse est reportée à la figure II-20 et est complétée par des données issues de la littérature [Haage97]. Ces valeurs de largeurs indiquent qu'une terrasse est composée en moyenne de plusieurs mailles d'YBCO: 25 dans le cas  $6^\circ$ , 60 dans le cas  $4^\circ$  et 100 dans le cas  $2^\circ$ , comme cela était représenté à la figure II-15-(b).

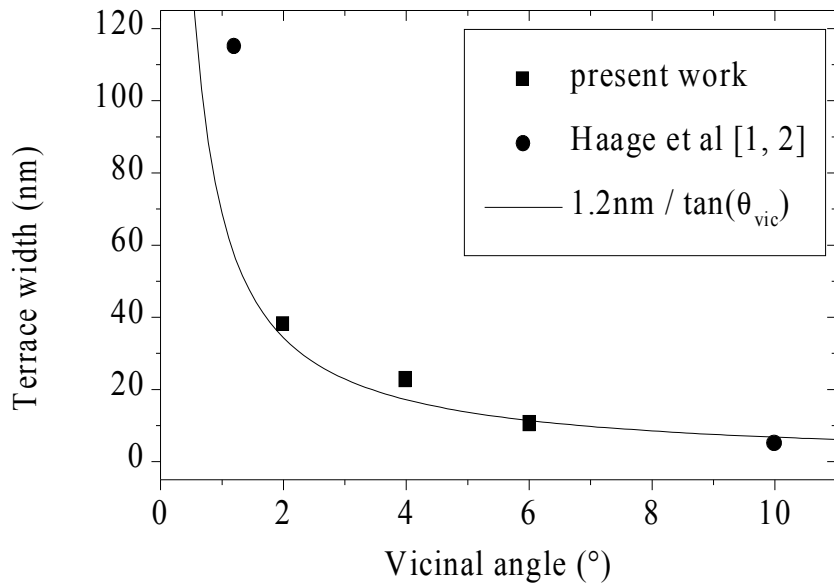


Figure II-20: Relation entre la largeur des terrasses et l'angle de vicinalité du substrat

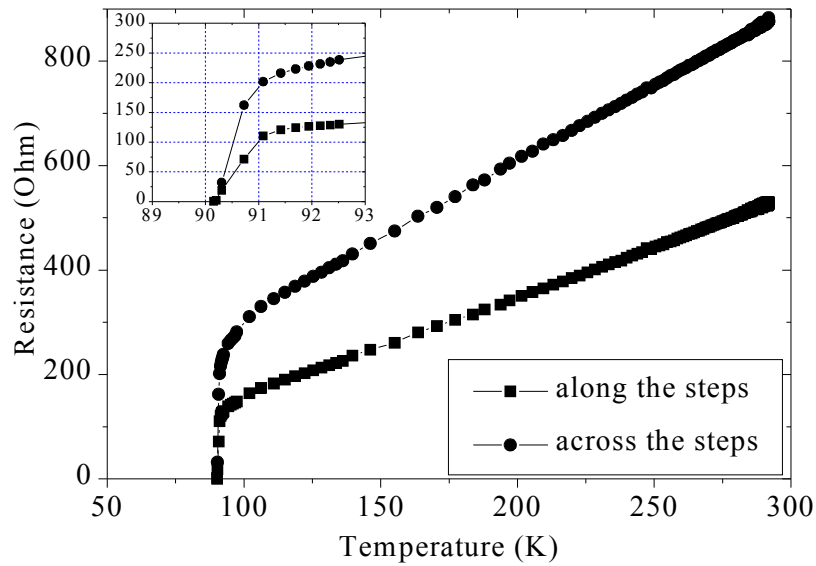


Figure II-21: Caractéristiques  $R(T)$  d'une couche d'YBCO d'épaisseur 160 nm déposée sur substrat vicinal  $\text{SrTiO}_3$  d'angle  $2^\circ$  mesurées le long et perpendiculairement aux marches.



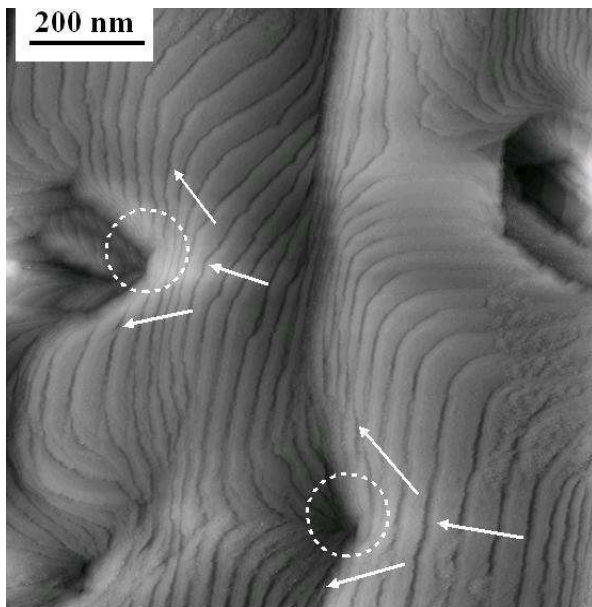


Figure II-22: Image au microscope à effet tunnel de la surface d'un film d'YBCO déposé sur substrat vicinal de  $\text{SrTiO}_3$  d'angle  $6^\circ$  montrant la présence de trous (échelle verticale en  $z$ : 50 nm; courant tunnel: 450 pA; tension pointe-échantillon: 80 mV).

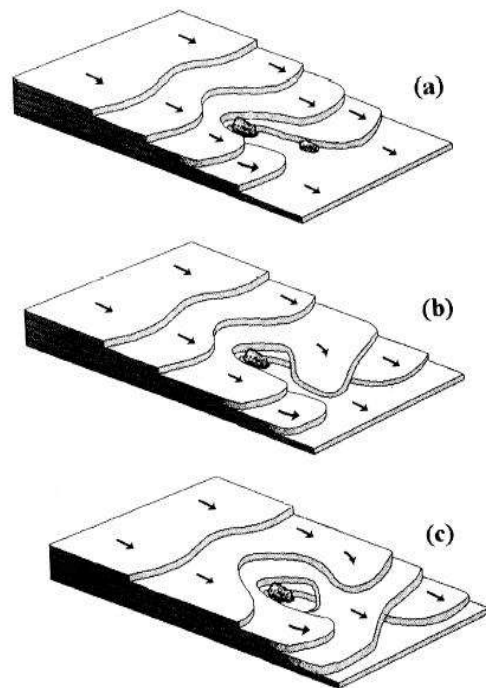


Figure II-23: Modèle proposé pour expliquer les trous observés dans les couches d'YBCO déposées sur substrats vicinaux [Stäuble-Pumpin95].

Un gros problème de la croissance de couches d'YBCO sur les substrats vicinaux est la présence de trous dans les couches (figure II-22). Ceux-ci peuvent s'expliquer par la présence de défauts à la surface qui empêchent la progression normale du flot et forment les trous (figure II-23) [Stäuble-Pumpin95]. Ce problème reste non résolu actuellement [Jackson04, Chakalova04].

Enfin, la rugosité des couches d'YBCO a été mesurée par AFM. Comme on l'espérait, elle a été réduite de 3,5 nm sur  $\text{SrTiO}_3$  standard à 1,5 nm sur les substrats vicinaux. La température critique des couches optimisée était très élevée (90 K) comme le montre la figure II-21. Seule la résistivité dépendait de la direction du courant (le long ou à travers les marches). Ces couches qui présentaient globalement de bonnes qualités [A9\_98] ont été gravées pour les études d'ancrage de vortex décrites au paragraphe suivant.

## 2- Etude de l'ancrage des vortex dans les films vicinaux YBCO/STO

Les échantillons sur substrats vicinaux de  $\text{SrTiO}_3$  décrits dans le paragraphe précédent ont permis l'étude de l'ancrage des vortex dans les couches minces d'YBCO par P. Berghuis à Cambridge [Berghuis97]. La dissymétrie induite par la vicinalité du substrat permet en effet de distinguer la surface de la couche des plans (a, b) ou plans  $\text{CuO}_2$  (confondus dans le cas des substrats (100)  $\text{SrTiO}_3$ ) et ainsi de distinguer éventuellement les effets d'ancrage de vortex à la surface des effets d'ancrage intrinsèque dans les plans (a, b). La configuration de mesure du courant critique réalisée est reproduite schématiquement dans l'encadré de la figure II-24. Les plans (a, b) sont dessinés et forment un angle  $\theta_{ab}$  avec la normale à la surface. L'évolution du courant critique en fonction champ magnétique formant un angle  $\theta_H$  avec la normale à la surface du film est représenté à la figure II-24. Le maximum est enregistré pour la configuration où le champ est aligné avec le courant, où la résistance au passage du courant est minimum. A  $\theta = \theta_{ab}$  (lorsque le champ est aligné avec les plans (a, b)), on observe un minimum de courant critique qui a été expliqué par le fait que seul l'ancrage des chaînes de vortex dans les défauts contribue au courant critique. Hors de ces deux angles particuliers, l'ancrage des vortex est attribué aux interactions fortes entre défauts situés dans les plans  $\text{CuO}_2$ .

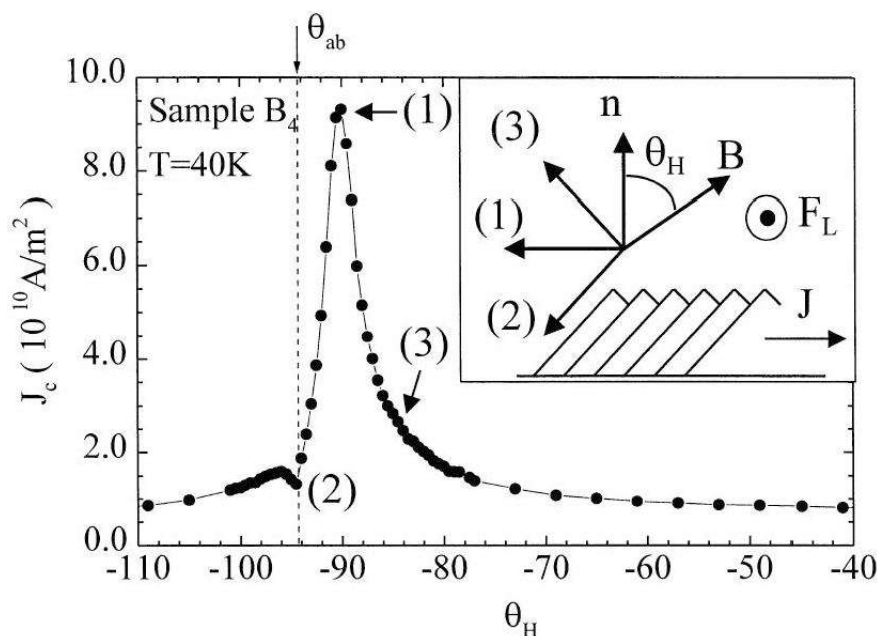


Figure II-24: Dépendance du courant critique d'une ligne gravée dans une couche d'YBCO déposée sur un substrat vicinal de STO d'angle  $4^\circ$  en fonction de l'angle  $\theta_H$  formé entre le champ magnétique appliqué et la normale à la surface comme représenté schématiquement dans l'encadré (Coll. P. Berghuis, Univ. Cambridge) [Berghuis97].

## **D) Micro-dispositifs YBCO sur substrats de silicium**

### **1- Croissance des couches minces d'YBCO sur Si**

#### *a) Intérêts de l'utilisation des substrats de silicium*

De façon générale, le développement d'une électronique supraconductrice à haute température critique sera favorisée par l'utilisation de substrats standards de la microélectronique à semiconducteurs: le silicium. Comme décrit au paragraphe II-C-2, un intérêt majeur du silicium pour les applications bolométriques repose sur les nombreuses techniques de micro-usinage permettant la fabrication de structures membranaires [thèse\_96, A2\_96, A3\_97, A4\_97]. L'utilisation de substrats de silicium pour la croissance d'YBCO offre également la possibilité d'intégrer des éléments semiconducteurs avec les composants YBCO. Lors de la thèse de G. Huot [Huot\_04], nous avons réalisé un démonstrateur comprenant un transistor p-MOS et une couche YBCO sur un substrat de silicium fonctionnant séparément à 77 K [A15\_04, A20\_04] (voir paragraphe II-C-3).

#### *b) Difficultés de la croissance épitaxiale d'YBCO sur Si*

Le silicium n'est pas un matériau naturellement bien adapté à la croissance épitaxiale d'YBCO car trois des critères de sélection du substrat énoncés au paragraphe I-C-2 ne sont pas satisfaits. Le désaccord de maille (critère (i)) de 40,6 % entre YBCO et Si n'est pas un vrai problème car si on considère la diagonale de la maille (a, b) d'YBCO qui vaut 0,545 nm, on se rapproche de la maille du silicium. Le problème de la compatibilité chimique (critère (ii)) est probablement le plus critique. En effet, Si et YBCO interdiffusent à la température de dépôt d'YBCO. Il apparaît notamment que l'élément barium forme facilement le composé  $\text{BaSiO}_4$  [Mogro-Campero88, Komatsu88]. La stoechiométrie nécessaire à l'YBCO n'est plus respectée et les films déposés directement sur silicium ne présentent pas de bonnes propriétés supraconductrices [Lee88, Venkatesan88, Alnot88, Fenner89]. Parmi les différentes solutions envisagées pour contourner le problème, seul l'ajout d'une couche tampon faisant office de barrière entre les deux matériaux permet d'obtenir des couches supraconductrices d'YBCO de bonne qualité. Une autre idée serait de réduire la température de dépôt ou de réaliser un recuit rapide. Cette voie est attrayante afin d'être compatible avec la technologie des semiconducteurs mais des transitions au-dessus de 77 K n'ont jamais été obtenues pour des températures de dépôt proches de 450 °C. La plus haute température critique (85 K) a été obtenue par co-évaporation lors d'un procédé de dépôt ne dépassant pas la température de 650 °C, ce qui reste de toute façon élevé pour la technologie des semiconducteurs [Berberich88].

Une grande variété de matériaux a été utilisée pour former cette couche tampon: SrTiO<sub>3</sub> [A12\_99, Razumov01], MgO [Fork91C], NdGaO<sub>3</sub> [Razumov01], CeO<sub>2</sub> [Razumov01], CoSi<sub>2</sub> [Belousov01], Al [Hontsu99], Pt [Taki00], Zr<sub>1-x</sub>Ce<sub>x</sub>O<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Khodan00A], CeAlO<sub>x</sub> [Yan03], BaSiO<sub>4</sub> [Belousov95], Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> [Bouteloup88], ZrO<sub>2</sub> [Mogro-Campero88, Krasnosvobodtsev91], YSZ [Fork90B, Ogale90, Myoren90, A1\_96, Wang00, Yang01], Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/YSZ [Pechen93], YSZ/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Matthee92], BaTiO<sub>3</sub>/MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> [Wu89], MgO/TiN [Sharma99], CeO<sub>2</sub>/YSZ/CoSi<sub>2</sub> [Li96], Eu<sub>2</sub>CuO<sub>4</sub>/YSZ [May03], CeO<sub>2</sub>/YSZ [Copetti93, Haakenaasen94, Aguiar94, Vasiliev95, A1\_96, Linzen97, Kang02, Chen02]. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les couches tampons à base d'YSZ: températures critiques de 86 à 88 K et densités de courant critique de  $2,2 \times 10^6$  A / cm<sup>2</sup> à 77 K.

Les bons résultats obtenus préférentiellement avec les couches d'YSZ s'expliquent par sa nature réductrice. Le second problème posé par les substrats de silicium est en effet la présence d'une couche d'oxyde amorphe à sa surface qui empêche a priori le démarrage d'une croissance épitaxiale sur le substrat (critère (iii) non satisfait). Il est facile de graver cette couche dans des solutions à base de HF, mais il faut également réussir à passiver cette surface entre la fin de la gravure et l'introduction dans la chambre de gravure. Il existe des techniques de passivation par hydrogénation par exemple [Fenner89] mais elles ne sont pas faciles à mettre en œuvre (chauffage du substrats au dessus de 800 °C dans un très bon vide notamment). Lorsqu'YSZ est utilisé, il n'est pas nécessaire de graver la couche d'oxyde amorphe. On utilise alors les propriétés réductrices de Zr [Matthee92]. Lors des premiers instants du dépôt sous vide, le Zr métallique arrive sur le substrat et réagit avec le SiO<sub>2</sub> selon la réaction suivante:  $Zr + 2 SiO_2 \rightarrow ZrO_2 + 2 SiO$ . Le composé SiO formé étant plus volatile que SiO<sub>2</sub>, il s'évapore et laisse une surface de silicium libre pour démarrer la croissance épitaxiale d'YSZ. On peut ensuite augmenter la pression d'oxygène de façon à conserver une stoechiométrie correcte.

Enfin, le dernier critère (iv) n'est pas satisfait puisque le silicium et l'YBCO ont des coefficients de dilatation très différents (respectivement  $3,8 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup> et  $13 \times 10^{-6}$  °C<sup>-1</sup> en moyenne sur (a,b)). Cela impose une épaisseur limite aux couches déposées afin de garder une bonne élasticité et d'éviter l'apparition de craquellements dans la couche. On trouve dans la littérature par exemple 50 nm [Fork90B].

### c) Couches tampons SrTiO<sub>3</sub> (Twente) [A12\_99]

Mon projet à l'Université de Twente (1997/98) constituait la première partie d'un programme sur 4 ans financé par Philips, concernant la réalisation de capacités de forte valeur sur des substrats de silicium. L'oxyde Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>TiO<sub>3</sub> (BST) avait été choisi pour former la couche diélectrique en raison de sa grande constante diélectrique et devait être déposé de façon épitaxiée afin de réduire les courants de fuite dans la capacité. Le groupe de Twente avait proposé d'utiliser l'YBCO dans son état normal pour former les électrodes, car ce matériau est métallique à 300 K et présente des caractéristiques cristallographiques compatibles avec la croissance épitaxiale de BST.

La technique de dépôt par pulvérisation cathodique RF magnétron était imposée par Philips. D'autre part, le laboratoire avait choisi SrTiO<sub>3</sub> comme couche tampon sur Si avec pour objectif de transposer directement toute la technologie de l'YBCO déjà maîtrisée sur les substrats de SrTiO<sub>3</sub> vers le silicium. C'est ce qu'il avait déjà réalisé sur substrats de saphir.

Les premiers essais de dépôt ont montré que les propriétés réductrices de SrTiO<sub>3</sub> n'étaient pas suffisantes pour permettre les réactions avec la couche de SiO<sub>2</sub> native à la surface du silicium, comme cela a été montré dans le cas de YSZ. J'ai donc entrepris une étude des conditions de nettoyage de la surface avant le dépôt par gravures chimiques (tableau II-1) sur la proportion de matériau orienté (110) par rapport à (100) dans les couches (notée F<sub>110</sub>) et sur la largeur à mi-hauteur du pic (200) SrTiO<sub>3</sub> en configuration  $\omega$ -scan (notée FWHM (200) SrTiO<sub>3</sub>). Je cherchais en même temps les conditions de température optimales conduisant au minimum de F<sub>110</sub> (idéalement 0 correspondant à une orientation totale selon (100)) et au minimum de FWHM (200) SrTiO<sub>3</sub>. La figure II-25 obtenue pour une pression de 2.5×10<sup>-2</sup> mbar d'un mélange (70% Ar / 30% O<sub>2</sub>) révèle des minima pour une température de dépôt de 700 °C et le nettoyage « HF10 ». Le mélange de gaz a ensuite été optimisé et fixé à (50% Ar / 50 % O<sub>2</sub>). L'augmentation de la proportion d'O<sub>2</sub> a conduit à une réduction du FWHM (200) SrTiO<sub>3</sub>. Au dessus de 50 %, il n'était plus possible de maintenir un plasma de dépôt stable. La plus petite proportion de matériau orienté (110) par rapport à (100) obtenue a finalement été égale à 3% avec un FWHM (200) SrTiO<sub>3</sub> relativement large puisque égal à 2,7°.

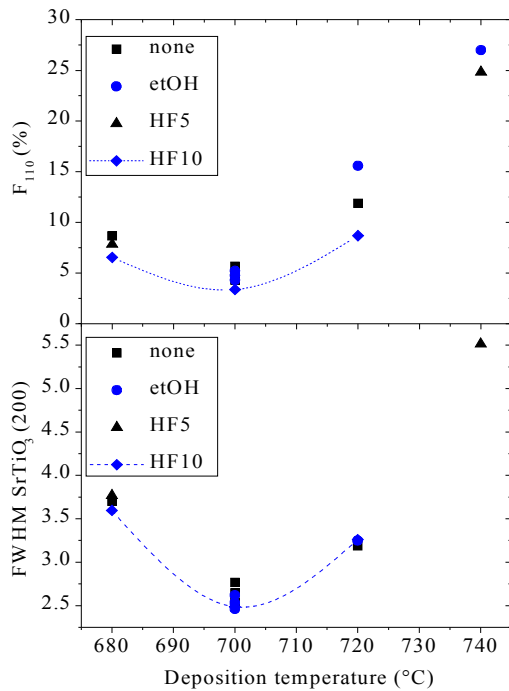


Figure II-25: Effet de la température de dépôt de STO sur Si et des conditions de nettoyage du substrat avant dépôt sur  $F_{110}$  et sur FWHM (200)  $SrTiO_3$ . La ligne relie les points obtenus avec le nettoyage « HF10 ». La pression pendant le dépôt était de  $2.5 \times 10^{-2}$  mbar (70% Ar / 30%  $O_2$ ) et la durée du dépôt était fixée à une heure.

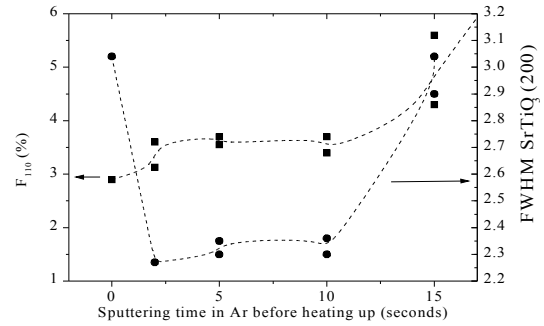
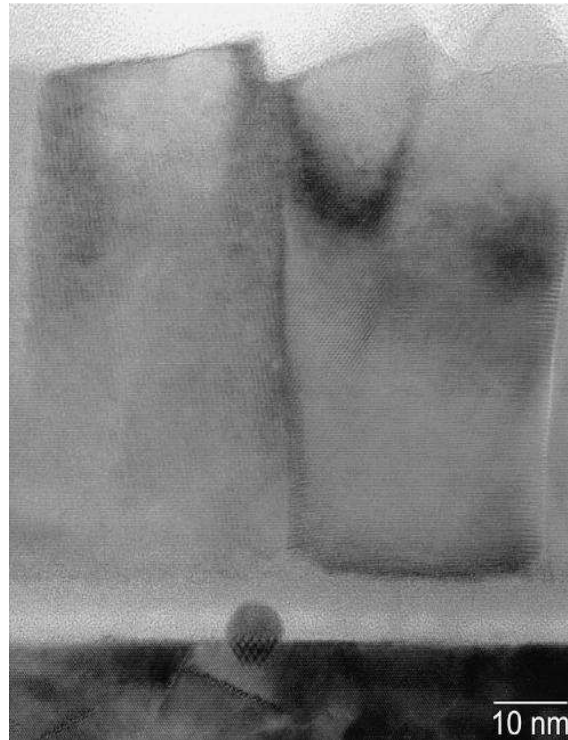


Figure II-26: Effet de la durée de dépôt en atmosphère pure d'argon au début du dépôt de  $SrTiO_3$  sur  $F_{110}$  (carrés) et sur la largeur à mi-hauteur du pic (200)  $SrTiO_3$  (ronds) en configuration  $\omega$ -scan.

Nom	Etape de nettoyage des composants organiques	Gravure du $SiO_2$
EtOH	$H_2O_2$ : $H_2SO_4$ (1:2) (5 min) $H_2O_2$ : $H_2SO_4$ (1:4) (5 min) + rinçage dans l'eau déionisée (5 min)	HF : $H_2O$ : ethanol (1:1:10) (1 min) + rinçage dans l'eau déionisée (5 min)
HF10	$H_2O_2$ : $H_2SO_4$ (1:2) (5 min) $H_2O_2$ : $H_2SO_4$ (1:4) (5 min) + rinçage dans l'eau déionisée (5 min)	HF : $H_2O$ (1:9) (1 or 2 min) + rinçage dans l'eau déionisée (5 min)
HF5	$H_2O_2$ : $H_2SO_4$ (1:2) (5 min) $H_2O_2$ : $H_2SO_4$ (1:4) (5 min) + rinçage dans l'eau déionisée (5 min)	HF : $H_2O$ (1:19) (1 or 2 min) + rinçage dans l'eau déionisée (5 min)

Tableau II-1: Conditions de nettoyage chimique des substrats de Si avant dépôt de STO.



*Figure II-27: Image de microscopie électronique en transmission d'une couche de  $\text{SrTiO}_3$  d'épaisseur 80 nm déposée sur (100) Si dans les conditions: 700 °C, (50% Ar / 50%  $\text{O}_2$ ), HF10 (Coll. E.G. Keim, Univ. Twente)*

La figure II-27 montre une image obtenue par microscopie électronique en transmission (TEM<sup>30</sup>) d'une couche de  $\text{SrTiO}_3$  déposée sur (100) Si dans les conditions optimales définies précédemment (700°C, (50%Ar/50%O<sub>2</sub>), HF10). Elle confirme la nature polycristalline des couches, avec des joints de grain verticaux traversant la couche depuis le substrat jusqu'à la surface de la couche, et révèle la présence d'une couche amorphe d'épaisseur 7 nm à l'interface film-substrat, probablement responsable de la mauvaise qualité cristalline des couches.

Afin de déterminer l'origine de cette couche amorphe, nous avons également observé par TEM une couche déposée dans des conditions identiques, mais où une étape de gravure ionique du substrat in-situ pendant une minute a été effectuée juste avant le dépôt. La couche amorphe était identique, ce qui suggère qu'elle croît pendant le dépôt de  $\text{SrTiO}_3$ . Des mesures de réflectivité spéculaire de rayons X à petits angles sur les deux échantillons n'ont pas révélé de différences notables et nous ont indiqué que la couche amorphe était composée de (Si,O) et (Ti,O) à l'interface  $\text{SrTiO}_3/\text{Si}$ .

---

30 TEM: *Transmission Electron Microscopy*

Afin de réduire la valeur du FWHM (200) SrTiO<sub>3</sub> sur (100) STO, j'ai modifié la composition du gaz au tout début du dépôt (2s, 5s, 10s, 15s et 2min) en espérant limiter la formation d'oxyde amorphe à l'interface. La figure II-26 reproduit les résultats. Dans la gamme 2 - 10 s, l'amélioration est visible puisque le FWHM (200) SrTiO<sub>3</sub> vaut maintenant environ 2,3°, mais la proportion d'orientation (110) n'a pas été réduite. Il était intéressant de constater que pour un temps de dépôt sous argon de 2 minutes, des couches complètement orientées selon (110) ont été obtenues. Cette solution a été abandonnée.

Finalement, des couches de DyBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>, noté DBCO (aux propriétés similaires à YBCO) d'épaisseur 50 nm ont été déposées à 770 °C (condition habituelle pour DBCO sur substrat de SrTiO<sub>3</sub>) et à 720 °C sur des couches SrTiO<sub>3</sub>/ Si optimales d'épaisseur 80 nm sans procédure particulière in-situ. La figure II-28 montre les profils de spectroscopie Auger mesurés le long de l'épaisseur depuis la surface de la couche vers le substrat. A 770 °C, il apparaît nettement que l'élément Barium a traversé toute l'épaisseur des couches DBCO/SrTiO<sub>3</sub>, pour se retrouver à l'interface Si/SrTiO<sub>3</sub>. Les diffusions sont absentes à température plus réduite (720 °C). Les figures II-29 et II-30 rapportent les diagrammes de diffraction X en configuration  $\theta-2\theta$  de différentes couches de DBCO déposées sur SrTiO<sub>3</sub>/Si à différentes températures et pour différentes épaisseurs de SrTiO<sub>3</sub>. Aux plus basses températures (qui correspondent à l'absence de diffusion), on observe malheureusement des pics (200) correspondant à une fraction de couche orientée selon l'axe a. Par contre, l'étude en fonction de l'épaisseur de SrTiO<sub>3</sub> menée pour une température de dépôt de DBCO de 720 °C montre l'existence d'une épaisseur optimale de SrTiO<sub>3</sub> autour de 26 nm pour laquelle on n'observe pas de pic (200). Malheureusement, une étude supplémentaire par spectroscopie Auger nous a indiqué dans ce cas la présence de Barium à l'interface SrTiO<sub>3</sub>/Si.

En conclusion, je ne suis pas arrivée à faire converger tous les paramètres de façon à obtenir des couches de DBCO aux propriétés satisfaisantes sur SrTiO<sub>3</sub>/Si [A12\_99]. De plus, je pense que la pulvérisation cathodique n'est pas la technique la mieux adaptée. La vitesse de dépôt est en effet relativement faible, ce qui oblige à maintenir le substrat à haute température (750 °C) pendant plus d'une heure et accentue les phénomènes de diffusion entre les couches et le substrat. Nous allons voir dans le paragraphe suivant que de meilleurs résultats peuvent être obtenus sur silicium en utilisant une couche tampon CeO<sub>2</sub>/YSZ déposée par ablation laser pulsée.



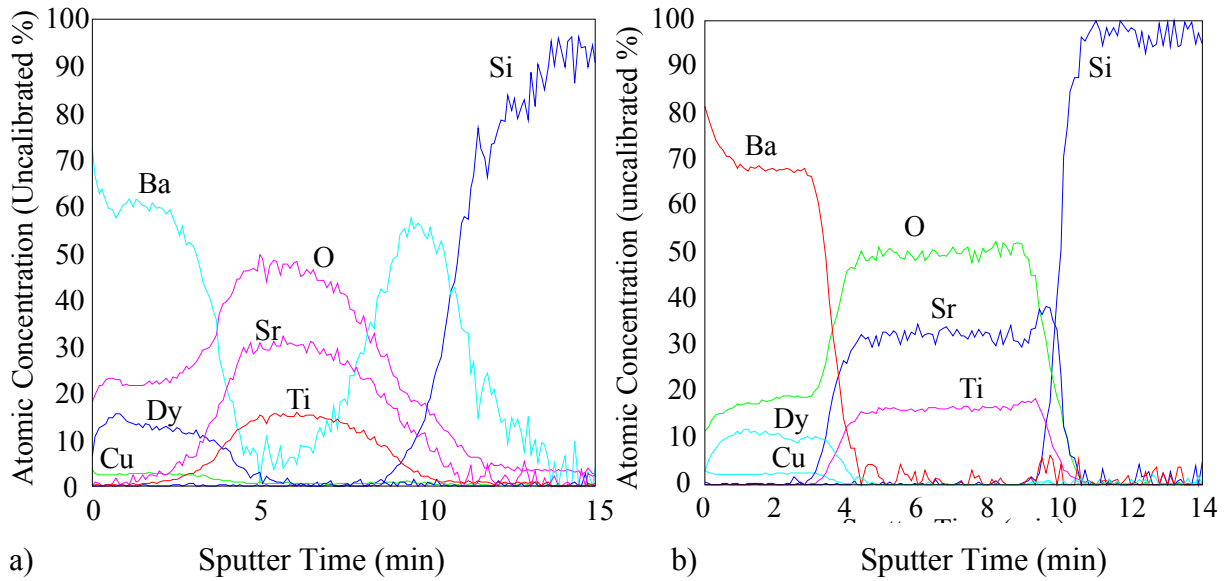


Figure II-28: Profils de spectroscopie Auger mesurés le long de l'épaisseur depuis la surface de la couche vers le substrat de deux couches de DBCO d'épaisseur 50 nm déposées à deux température différentes (a) 770 °C and (b) 720 °C sur une couche de SrTiO<sub>3</sub> d'épaisseur 80 nm sur (100) Si (Coll. E.G. Keim, Univ. Twente).

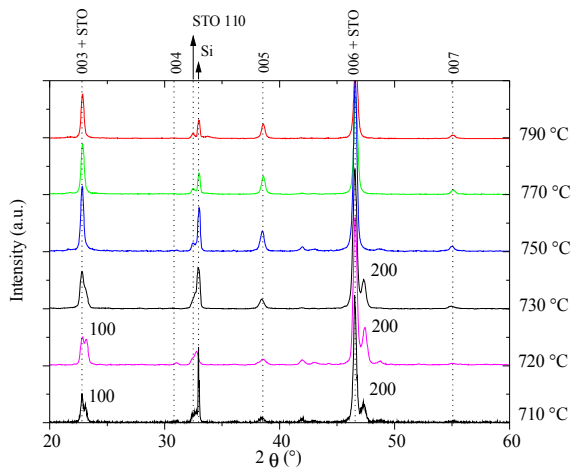


Figure II-29: Diagrammes de diffraction de rayons X en configuration  $\theta$ - $2\theta$  de couches de DBCO d'épaisseur 50 nm déposées à différentes températures sur des couches de SrTiO<sub>3</sub> d'épaisseur 80 nm sur Si.

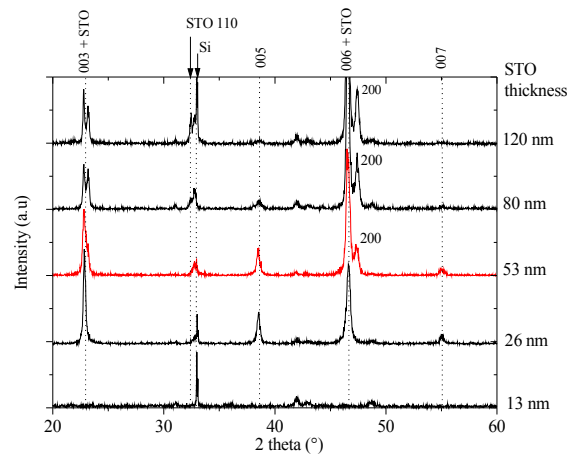


Figure II-30: Diagrammes de diffraction de rayons X en configuration  $\theta$ - $2\theta$  de couches de DBCO d'épaisseur 50 nm sur SrTiO<sub>3</sub>/Si pour différentes épaisseurs de SrTiO<sub>3</sub> (de 13 à 120 nm).

d) Couches tampons  $\text{CeO}_2$  /YSZ (thèse au CEA-Grenoble et GREYC) [thèse \_96, A1\_96, A6\_98]

Mon sujet de thèse était la conception, la fabrication et la caractérisation de microbolomètres YBCO sur membranes de silicium. J'ai donc commencé par établir les conditions de dépôts de couches épitaxiales d'YBCO sur silicium par ablation laser pulsée. J'ai tout d'abord choisi YSZ (Yttria-Stabilized-Zirconia) comme élément de la couche tampon en contact avec le substrat de silicium, de façon à bénéficier de ses propriétés réductrices et ainsi permettre l'élimination de la couche d'oxyde amorphe  $\text{SiO}_2$  toujours présente à la surface du silicium. Comme on le verra plus loin dans ce paragraphe, un deuxième matériau ( $\text{CeO}_2$ ) a du être introduit pour améliorer l'adaptation de maille avec YBCO et donc pour n'obtenir qu'une seule orientation dans le plan. J'ai ensuite dû adapter les résultats obtenus à Grenoble sur le banc de dépôt par ablation laser de Caen à l'occasion des travaux concernant la fabrication monolithique de capteurs YBCO et d'une électronique semi-conductrice sur silicium dans le cadre de la thèse de G. Huot [Huot\_04]. Je reproduis dans ce paragraphe l'ensemble des résultats en dégagant les notions communes aux deux expériences.

Les conditions de dépôt optimisées sont reportées à la figure II-31. Ce sont celles utilisées à Caen. Les différences que l'on trouvera avec celles utilisées à Grenoble ne concernent que les valeurs absolues de température et pression, celles-ci étant liées à chaque bâti. Les points communs sont:

- Les substrats de silicium d'orientation (100) sont nettoyés avant les dépôts dans trois bains avec ultra-sons successifs de toluène, acétone et alcool. Ils ne subissent aucun autre traitement chimique et sont donc introduits dans l'enceinte de dépôt avec leur oxyde natif.
- Le début du dépôt d'YSZ (30 secondes) est réalisé dans une pression résiduelle de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar sans introduction d'oxygène. Cette basse pression permet la réaction  $\text{Zr} + 2\text{SiO}_2 \rightarrow \text{ZrO}_2 + 2\text{SiO}$ , donc la réduction de l'oxyde amorphe  $\text{SiO}_2$  à la surface du Si.
- La pression pendant le dépôt d'YSZ est ensuite augmentée jusqu'à environ  $10^{-4}$  mbar en introduisant de l'oxygène par une microfuite tout en conservant le pompage secondaire. Lorsque les couches d'YSZ sont déposées entièrement sous vide, elles sont complètement orientées selon la direction (111), ce qui n'est pas adapté à la croissance ultérieure d'YBCO.
- Les conditions de dépôts de  $\text{CeO}_2$  et d'YBCO utilisées ensuite sont standards.
- Les épaisseurs d'YBCO doivent être inférieures à 80 nm pour éviter des craquellements. Les épaisseurs d'YSZ sont comprises entre 70 et 200nm et celles de  $\text{CeO}_2$  entre 10 et 20nm.

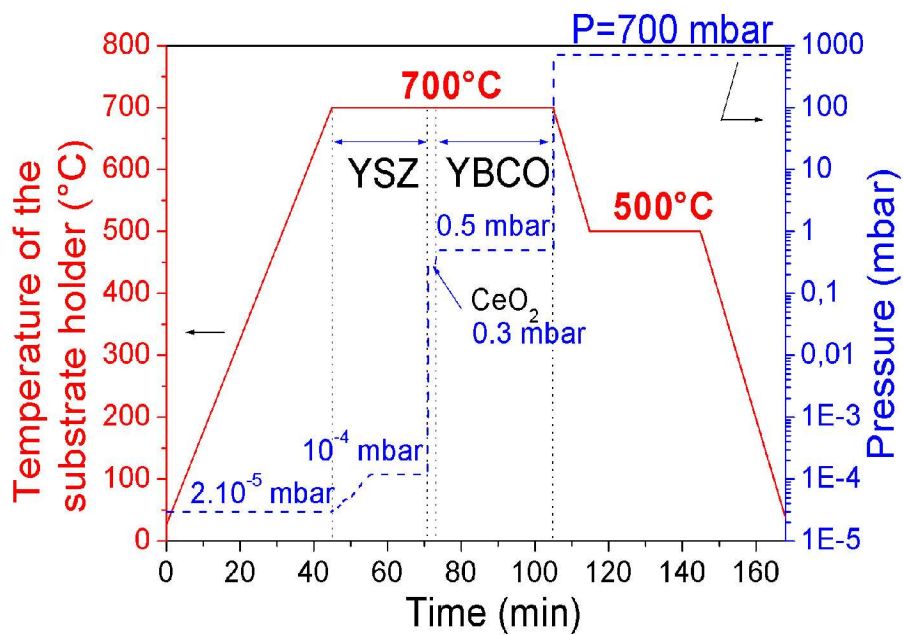


Figure II-31: Conditions de dépôt optimisées en température et pression des couches d'YBCO sur  $CeO_2/YSZ/Si$  par ablation laser pulsée.

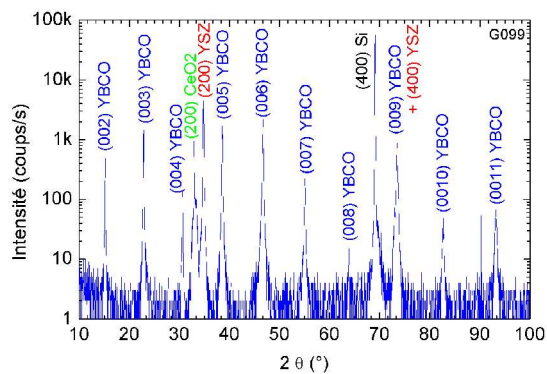


Figure II-32: Diagramme de diffraction de rayons X en configuration  $\theta$ - $2\theta$  obtenu typiquement pour les couches d'YBCO d'épaisseur 80 nm déposées sur  $CeO_2/YSZ/(100)Si$  dans les conditions de la figure II-31.

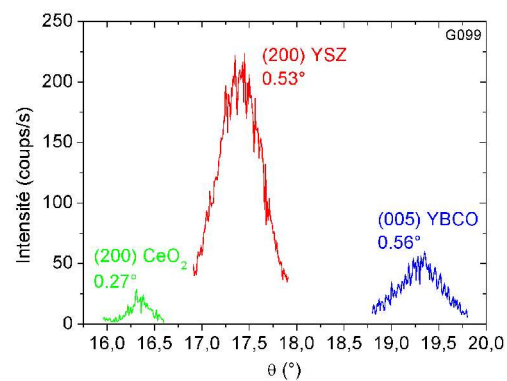


Figure II-33: Diagrammes de diffraction de rayons X en configuration  $\omega$ -scan obtenus pour une couche d'YBCO d'épaisseur 80 nm déposée sur  $CeO_2/YSZ/(100)Si$  dans les conditions de la figure II-31.

La figure II-32 représente le diagramme de diffraction de rayons X en configuration  $\theta$ - $2\theta$  obtenu typiquement pour les couches d'YBCO déposées sur  $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/(100)\text{Si}$  dans les conditions de la figure II-31. Dans ces conditions optimisées, aucune phase parasite n'est détectable, et on ne trouve que les pics (00l) d'YBCO correspondant à la croissance selon l'axe c et les pics (h00) des structures cubiques de  $\text{CeO}_2$  et YSZ. Les largeurs des pics à mi-hauteur en configuration  $\omega$ -scan sont données à la figure II-33. Elles valent respectivement  $0,56^\circ$ ,  $0,27^\circ$  et  $0,53^\circ$  pour YBCO,  $\text{CeO}_2$  et YSZ. Ces valeurs sont bonnes pour des dépôts d'oxydes sur silicium, même si elles peuvent paraître élevées comparées notamment aux valeurs inférieures à  $0,2^\circ$  qui sont couramment obtenues pour YBCO sur  $\text{SrTiO}_3$ .

La figure II-35 montre les diagrammes de diffraction de rayons X en configuration  $\phi$ -scan de couches d'YBCO déposées sur  $\text{YSZ}/\text{Si}$ , et  $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}$  mesurées par C. Dubourdiou au LMGP à Grenoble. Ils correspondent aux relations d'épitaxie entre les différentes couches YBCO/ $\text{YSZ}/\text{Si}$  et YBCO/ $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}$  représentées schématiquement à la figure II-34. Le meilleur accord de maille réalisé entre  $\text{CeO}_2$  de maille  $0,541 \text{ nm}$  et la diagonale du plan (a,b) d'YBCO  $0,38 \text{ nm} \times \sqrt{(2)} = 0,541 \text{ nm}$  permet de n'obtenir qu'une seule orientation dans le plan de la couche d'YBCO (maille tournée de  $45^\circ$  par rapport à  $\text{CeO}_2$ ).

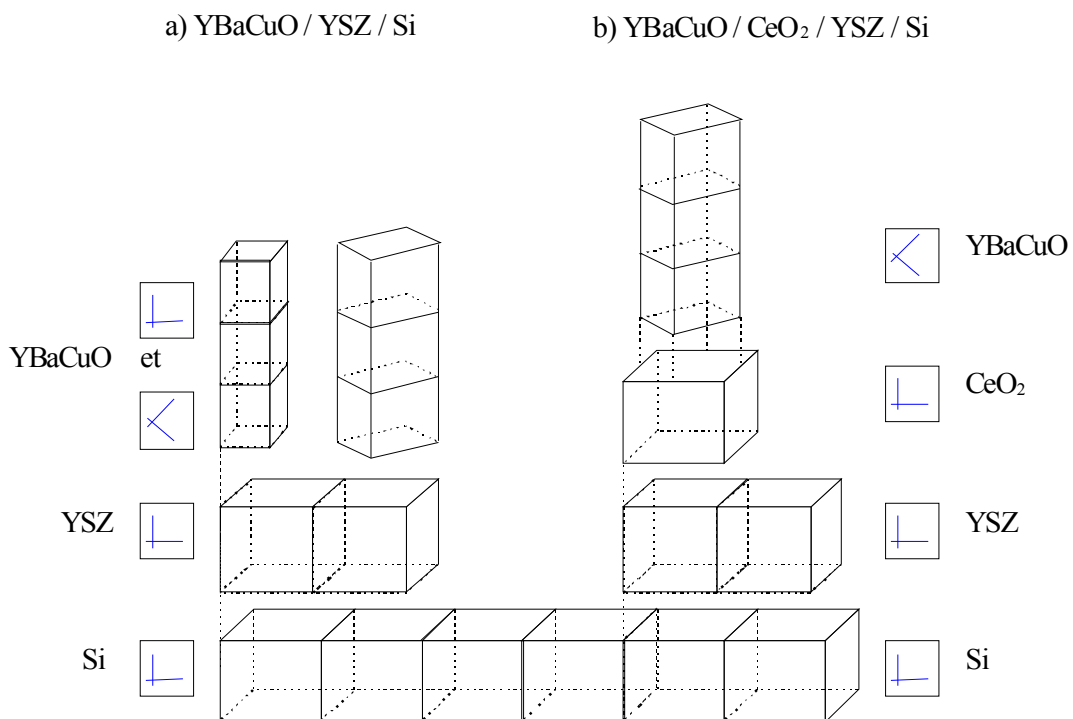


Figure II-34: Représentation schématique des relations d'épitaxie entre les différentes couches (YBCO,  $\text{CeO}_2$ , YSZ et Si) déduites des mesures de  $\phi$ -scan.

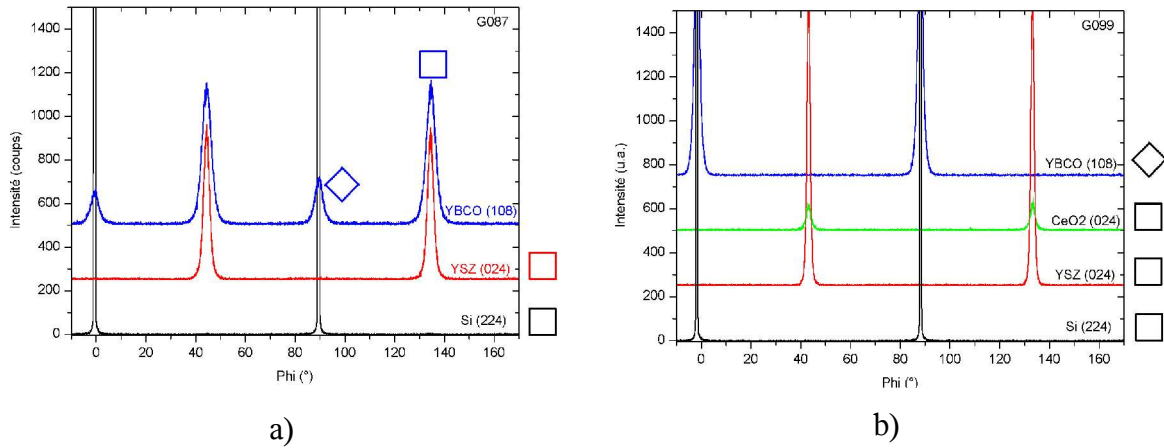


Figure II-35: Diagrammes de diffraction de rayons X en configuration  $\phi$ -scan de couches d'YBCO d'épaisseur 80nm déposées sur (a) YSZ/Si et (b)  $\text{CeO}_2$ /YSZ/Si (Coll. C. Dubourdieu, LMGP, Grenoble)

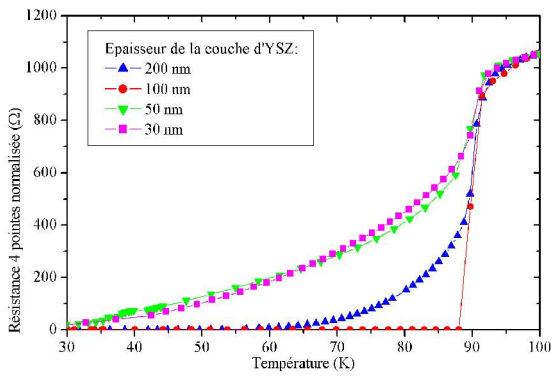


Figure II-36:  $R(T)$  d'YBCO sur YSZ/Si pour différentes épaisseurs d'YSZ.

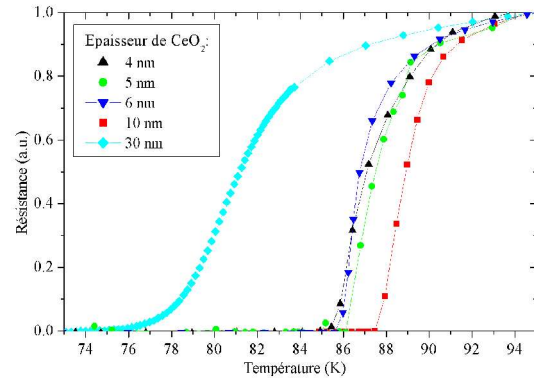


Figure II-37:  $R(T)$  d'YBCO sur YSZ/Si pour différentes épaisseurs de  $\text{CeO}_2$  (4 à 30 nm).

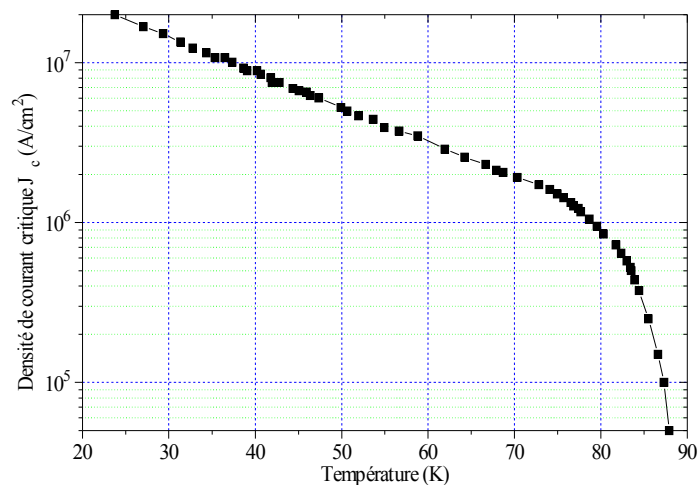


Figure II-38: Evolution de la densité de courant critique avec la température mesurée sur un film d'YBCO d'épaisseur 40 nm déposé sur  $\text{CeO}_2$  (10 nm) / YSZ (70 nm) / (100) Si.

Les figures II-36 et II-37 montrent l'influence des épaisseurs des couches tampon sur les propriétés électriques. Dans chaque cas, une gamme d'épaisseurs relativement réduite permet l'obtention de bonnes propriétés supraconductrices avec des températures de l'ordre de 88 K [A1\_96]. L'évolution de la densité de courant critique (critère en champ électrique = 0,2 V.m<sup>-1</sup>) en fonction de la température d'une ligne de largeur 10 μm et de longueur 50 μm gravée dans une couche optimisée d'épaisseur 40 nm est donnée à la figure II-38. Des densités de courant supérieures à 10<sup>6</sup> A.cm<sup>-2</sup> ont été mesurées à 77 K. Ces couches d'YBCO sur CeO<sub>2</sub>/YSZ/Si ont également permis une étude de la réponse de lignes d'YBCO à des impulsions électriques par J.-P. Maneval à l'Ecole Normale Supérieure de Paris [A6\_98], ainsi que des mesures d'impédance de surface à 23,9 GHz et 48,2 GHz par E. Silva à l'université de Rome [A22\_05].

Enfin, les figures II-39 et II-40 sont des images AFM en mode *tapping* de couches d'YSZ sur Si et d'YBCO sur CeO<sub>2</sub>/YSZ/Si. De très faibles rugosités (0,3 nm) ont été obtenues pour YSZ confirmant la très bonne qualité des couches. Les rugosités des couches d'YBCO sont de l'ordre de celles obtenues couramment sur SrTiO<sub>3</sub> (4 nm). On remarque les structures pyramidales caractéristiques du mode de croissance d'YBCO, et dans le cas de l'image de la figure II-39 la rotation des mailles d'YBCO de 45° par rapport aux bords de l'image, qui étaient alignés le long du cube de la maille du silicium, confirmant ainsi les mesures de  $\phi$ -scans.

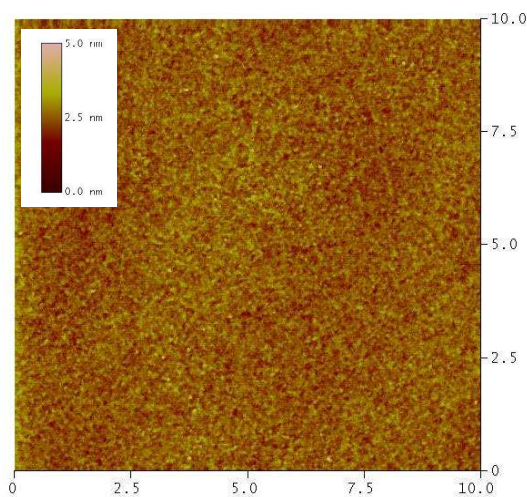


Figure II-39: Image AFM (10 μm × 10 μm) en mode tapping d'une couche d'YSZ sur Si (rugosité RMS = 0,3 nm).

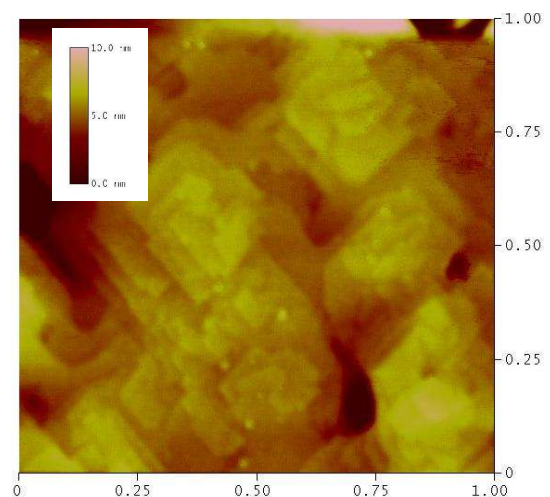


Figure II-40: Image AFM (1 μm × 1 μm) en mode tapping d'une couche d'YBCO d'épaisseur 80 nm sur CeO<sub>2</sub>/YSZ/Si (rugosité RMS = 4 nm).



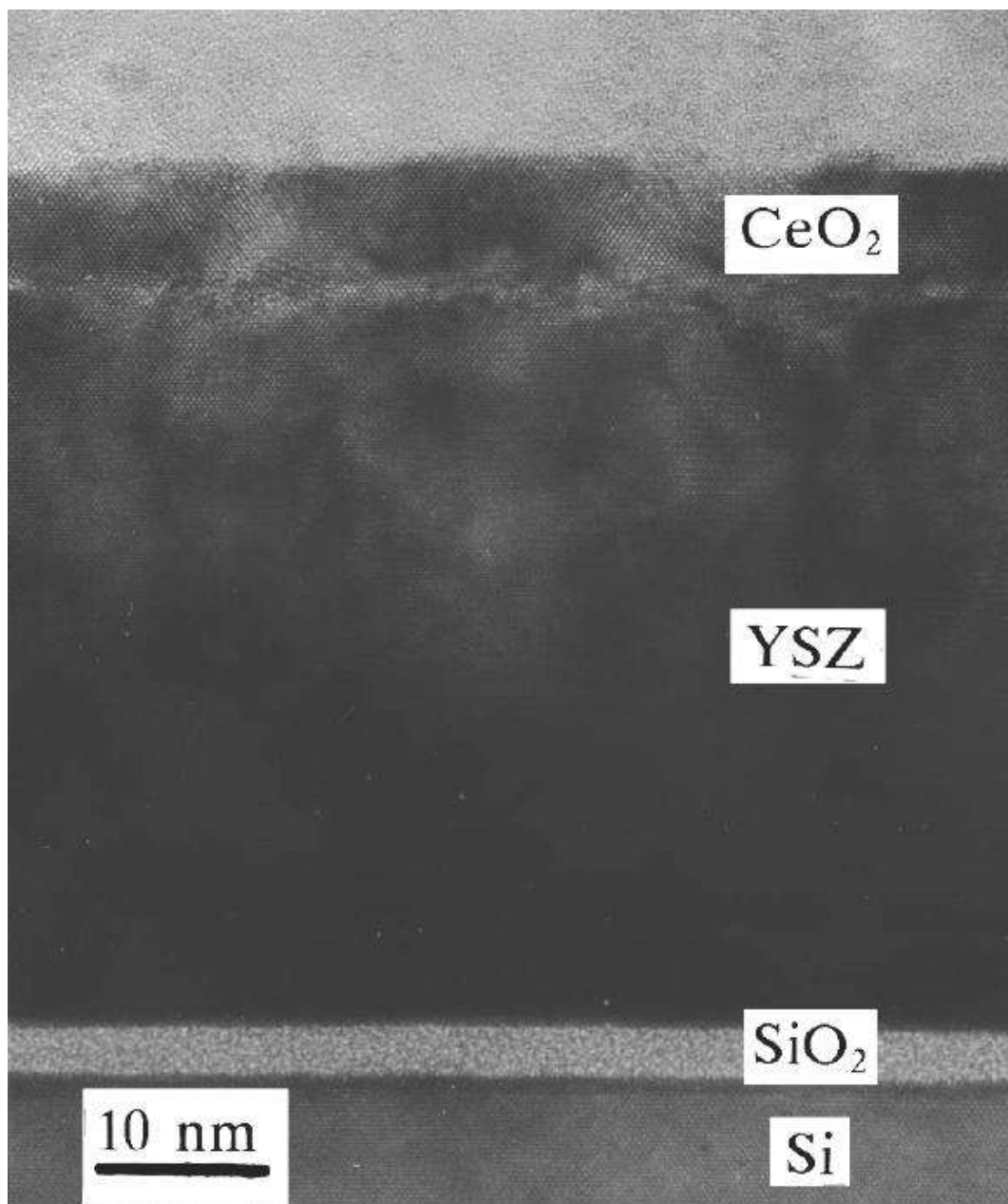


Figure II-41: Image de microscopie électronique en transmission d'une couche de CeO<sub>2</sub>/YSZ/Si  
(Coll. C. Vannuffel, CEA-Grenoble)

Les observations en microscopie électronique à transmission (TEM) ont été réalisées durant ma thèse par C. Vannuffel au CEA-Grenoble. Elles avaient pour but de caractériser les différentes interfaces, substrat-YSZ, YSZ-CeO<sub>2</sub> et CeO<sub>2</sub>-YBCO, ainsi que le suivi de la croissance à travers les couches. Nous l'avons également utilisée pour valider la mesure d'épaisseur des couches tampons que nous avons mise en place en conjuguant les mesures par ellipsométrie et par réflectivité de rayons X (voir paragraphe II-C-2-e).

Une vue en coupe de l'empilement YBCO/CeO<sub>2</sub>/YSZ/Si est montrée à la figure II-41. Les trois couches déposées sont régulières et il existe une couche d'oxyde amorphe de 3,8 nm entre le silicium et l'YSZ. L'ordre de grandeur de l'épaisseur de cette couche est celle de l'oxyde natif du silicium. Cependant, il est étonnant de constater que malgré sa présence, les couches supérieures ont poussé en respectant la structure du silicium. Il est probable que cette couche soit du SiO<sub>2</sub>, plutôt que SiZrO<sub>4</sub>, et qu'elle se soit formée après le dépôt des couches à cause du grand coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'YSZ. Cela serait cohérent avec l'hypothèse que nous avons formulée au début du paragraphe, selon laquelle l'oxyde natif disparaît par combinaison avec Zr juste avant le dépôt d'YSZ, permettant ainsi le démarrage de l'épitaxie sur une surface de silicium non oxydée.

*e) Ellipsométrie spectroscopique et de réflectivité de rayons X [A5\_98].*

Les mesures par ellipsométrie spectroscopique ont été réalisées pendant ma thèse par F. Bertin et A. Chabli du CEA-Grenoble. Cette méthode permet la mesure d'épaisseurs inférieures à 1 µm et d'indices de matériaux en couches minces. Elle utilise le changement de polarisation d'un faisceau lumineux, de longueur d'onde comprise entre 0,25 et 1,7 µm, lors de sa réflexion à l'interface entre deux matériaux d'indices différents. L'épaisseur est déduite d'une modélisation utilisant les indices des matériaux. L'épaisseur d'une couche peut être mesurée si elle est transparente, d'indice connu et différent de celui du substrat. A l'inverse, si l'épaisseur de la couche est connue, l'indice d'un matériau peut être déterminé.

Nous n'avons pas eu de problème pour mesurer l'épaisseur de l'YSZ car les indices des matériaux ZrO<sub>2</sub> et d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> étaient connus. Pour ce type de mesure, l'utilisation du silicium est favorable, car son indice est très différent de ceux des oxydes étudiés. Le spectre ellipsométrique d'une simple couche d'YSZ déposée sur Si a été exploité en utilisant une loi de mélange (Bruggemann) des indices de ZrO<sub>2</sub> et Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, qui avaient été mesurés auparavant. Le résultat de la régression, représenté sur la figure II-42, montre que l'accord entre les points expérimentaux et le modèle est satisfaisant. Dans le cas présenté ici, nous avons déduit une épaisseur de 41,5 nm et une concentration volumique égale à 5 % d'Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dans ZrO<sub>2</sub>. A ce stade de l'étude, la mesure de l'épaisseur de CeO<sub>2</sub> par ellipsométrie n'était pas encore possible car, à notre connaissance, l'indice de CeO<sub>2</sub> n'était pas publié dans la littérature. Nous avons alors eu recours à la méthode de mesure par réflectométrie de rayons X, récemment



développée dans le Service de Caractérisation Physique des Matériaux du LETI (CEA-Grenoble) par M. Burnin.

La figure II-43 représente la réflectivité de rayons X mesurée sur la même couche d'YSZ que celle étudiée par ellipsométrie de façon à vérifier la cohérence des deux méthodes de mesures. La méthode consiste à étudier la variation de l'intensité d'un faisceau de rayons X réfléchi à la surface d'un échantillon en fonction de l'angle d'attaque [Kiessig31]. On parle de rayons X rasants car cet angle  $2\theta$  est compris entre  $0,1^\circ$  et  $3^\circ$ . En dessous d'un certain angle d'incidence  $\theta_c$ , le rayonnement incident est totalement réfléchi. Sur la figure II-43, la réflectivité est égale à l'unité jusqu'à  $0,25^\circ$ . Au dessus de  $\theta_c$ , une fraction du faisceau incident traverse la couche et est partiellement réfléchi à la surface du substrat. L'intensité réfléchi présente des oscillations qui résultent d'interférences entre les différents dioptrés: air-couche et couche-substrat, et qui permettent de déduire l'épaisseur de la couche par simulation (REFSIM de Siemens). L'épaisseur d'YSZ est évaluée à 40 nm. Cette valeur est très proche de celle mesurée par ellipsométrie. Nous avons poursuivi l'étude en enregistrant la réflectivité de rayons X d'une bi-couche  $\text{CeO}_2$  / YSZ déposée sur silicium. Dans le cas de multicouches, on doit observer plusieurs périodes qui correspondent à l'épaisseur de chaque couche. Sur la figure II-44, nous observons effectivement un battement. Les épaisseurs d'YSZ et de  $\text{CeO}_2$  sont alors estimées à 38,2 nm et 5,5 nm. La simulation est encore meilleure si une fine couche de  $\text{SiO}_2$  de 3,5 nm est introduite entre Si et YSZ, confirmant ainsi les résultats de TEM.

La décroissance de l'enveloppe des oscillations et de leur amplitude en fonction de l'angle renseignent sur la rugosité des couches et des interfaces. Les figure II-43 et figure II-44 montrent de nombreuses oscillations, qui nous indiquent que les couches et les interfaces sont peu rugueuses. Connaissant finalement les épaisseurs des deux matériaux constituant la bi-couche, nous avons mesuré son spectre ellipsométrique. La régression permet alors de déduire les indices. L'indice du  $\text{CeO}_2$ , représenté sur la figure II-45, a pu être modélisé par une loi d'oscillateur [A5\_98].

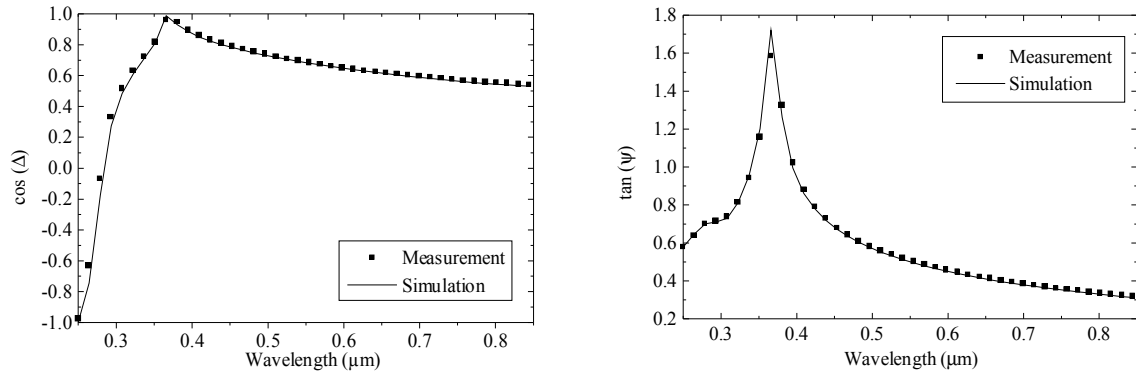


Figure II-42: Résultat de la régression réalisée sur les paramètres  $\cos(\delta)$  et  $\tan(\psi)$  servant à la détermination des épaisseurs en ellipsométrie.

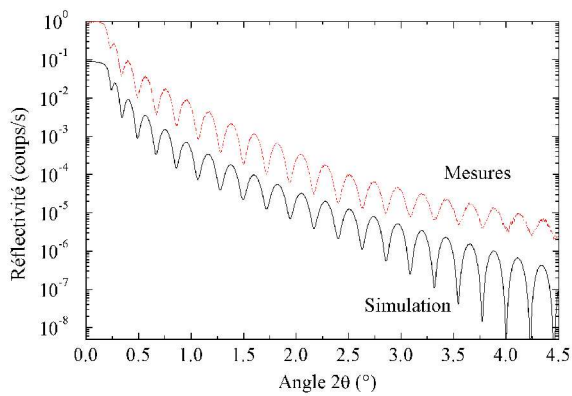


Figure II-43: Mesures et simulation de la réflectivité mesurée sur une simple couche d'YSZ sur silicium

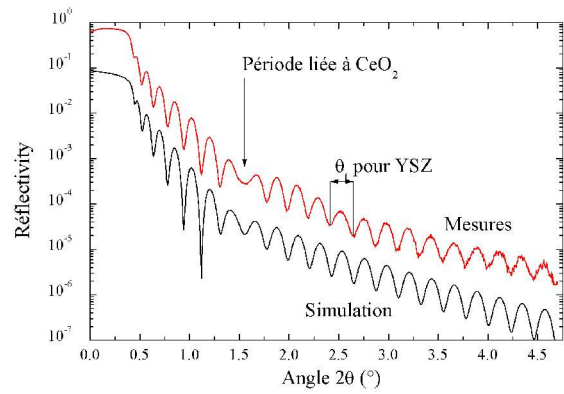


Figure II-44: Mesures et simulation de la réflectivité mesurée sur une bi-couche  $\text{CeO}_2$  / YSZ sur silicium.

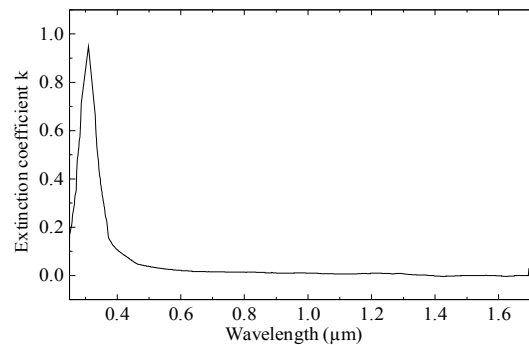
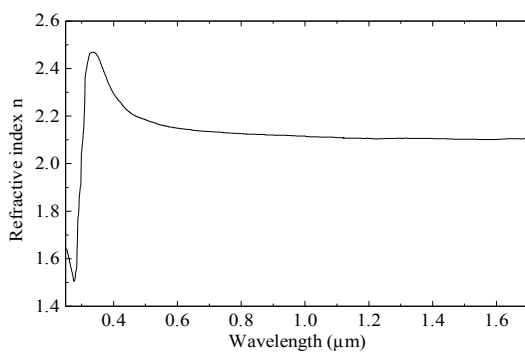


Figure II-45: Loi d'indice du  $\text{CeO}_2$  déduite des mesures combinées en ellipsométrie spectroscopique et X-rasants.

## 2- Microbolomètres sur membranes (Grenoble) [thèse\_96, A2\_96, A3\_97, A4\_97]

### a) Contraintes pour la réalisation des microbolomètres YBCO

Un microbolomètre est un détecteur thermique [Richards94]. On rappelle que sa sensibilité en tension  $\mathfrak{R}_V$  ( $V.W^{-1}$ ) s'écrit dans le cas d'une polarisation en courant I:

$$\mathfrak{R}_V = \frac{\eta \times I}{G_{eff} + jC\omega} \times \frac{dR}{dT} \quad (II-1)$$

avec  $\eta$  le coefficient d'absorption (sans dimension), I le courant de polarisation (A), R la résistance électrique ( $\Omega$ ),  $G_{eff}$  la conductance thermique effective ( $W.K^{-1}$ ) définie comme  $G_{eff} = G - I^2 \times (dR/dT)$  où G est la conductance thermique géométrique, C la capacité calorifique ( $J.K^{-1}$ ),  $\omega$  la pulsation du rayonnement incident ( $s^{-1}$ ). La conductance thermique effective du bolomètre dépend des conditions de polarisation. La constante de temps  $\tau_{eff}$  (s) est égale à:

$$\tau_{eff} = \frac{C}{G_{eff}} \quad (II-2)$$

On peut retenir que pour fabriquer un détecteur à la fois sensible et rapide, il faut minimiser la conductance thermique G et la capacité calorifique C. Ces critères peuvent être satisfaits par l'utilisation de membranes qui permettent d'isoler thermiquement l'élément sensible (pour accentuer l'échauffement) et de réduire la capacité calorifique (par minimisation du volume mis en jeu). Il faut de plus que l'élément sensible (thermomètre) présente la variation de résistance en fonction de la température la plus élevée possible et un faible bruit électronique. On a choisi un matériau supraconducteur sous forme de couche mince épitaxiée, et plus précisément l'YBCO pour un fonctionnement à température modérément refroidie (90 K) et le substrat de silicium pour lequel existe de nombreuses techniques de micro-usinage [Gardner, Madou, Frank, Ristic, Sze, Wolf, Permy, Estève, Danel].

### b) Procédés de gravure

Les couches d'YBCO utilisées dans la fabrication des microbolomètres sur membranes pendant ma thèse au CEA-Grenoble ont été déposées sur des couches tampons de type  $CeO_2/YSZ$  dans les conditions optimisées décrites au paragraphe II-B-2-d. J'ai étudié trois procédés de fabrication incluant trois techniques de micro-usinage du substrat de silicium: gravure anisotrope humide KOH, gravure ionique réactive et gravure de substrat SOI<sup>31</sup>.

---

31 SOI: Silicon-On-Insulator

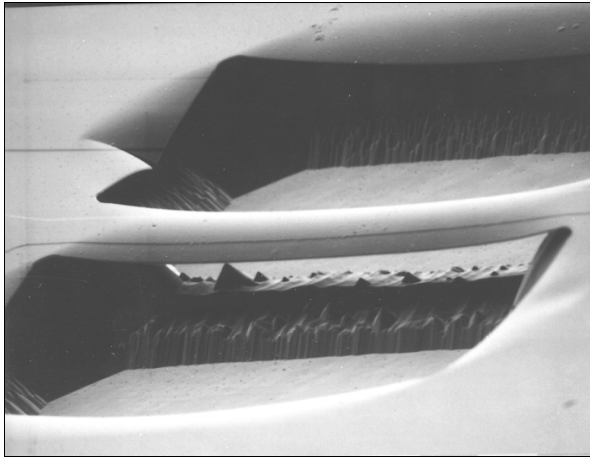


Figure II-46: Photographie MEB d'un pont fabriqué par gravure KOH (ligne d'YBCO en relief de largeur 8 μm et de longueur 100 μm).

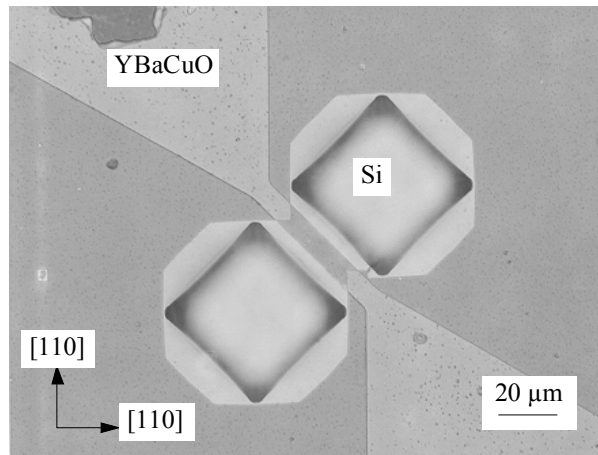


Figure II-47: Photographie au microscope optique où les deux gravures latérales se sont rejointes, laissant le pont suspendu (8 μm × 60 μm).

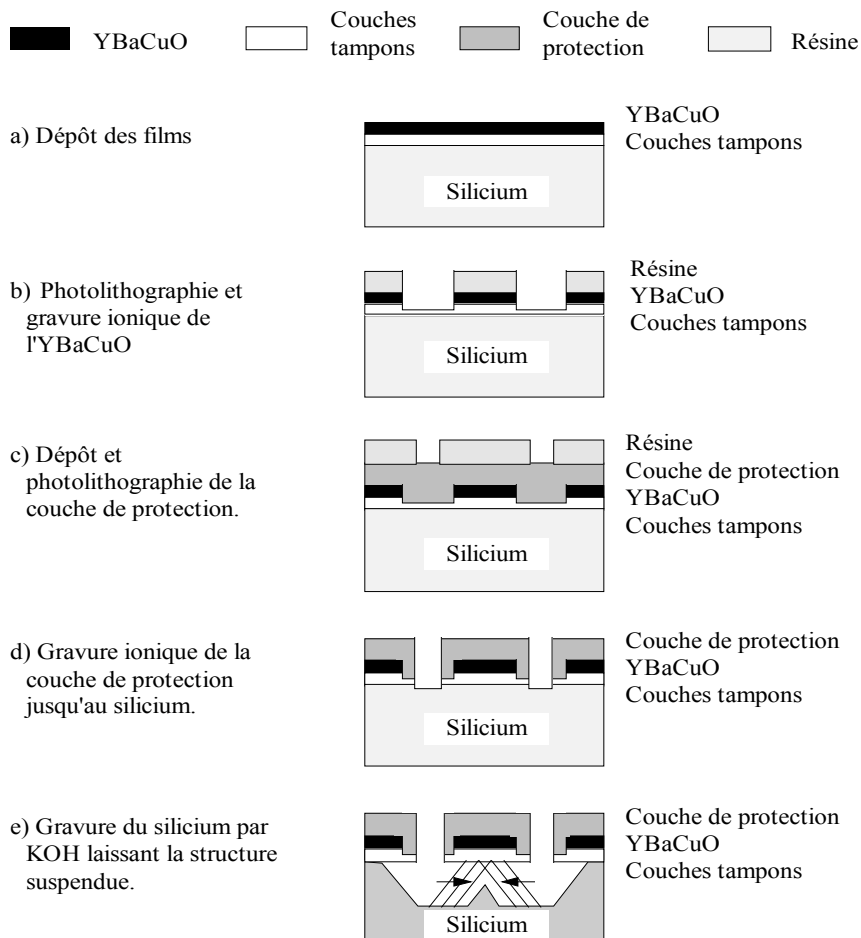


Figure II-48: Séquence de fabrication des structures YBCO/CeO<sub>2</sub>/YSZ/Si suspendues par gravure KOH.

- **Gravure chimique anisotrope par KOH**

Le micro-usinage de substrats de silicium dans des solutions de KOH est la technique la plus répandue actuellement pour la fabrication des micro-systèmes. Une des principales caractéristiques est que la gravure par KOH est anisotrope. La vitesse de gravure du silicium selon la direction [110], correspondant à la projection des plans (111) est pratiquement nulle alors qu'elle est proche de  $1 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$  dans la direction [100]. Pour fabriquer une structure suspendue, il faut désorienter les motifs par rapport à la direction [110]. On peut alors obtenir des ponts suspendus comme le montrent les figures II-46 et II-47. On peut reconnaître les directions [110] correspondant à l'arrêt de la gravure.

La séquence de fabrication des structures suspendues YBCO par gravure KOH est représentée à la figure II-48. Après le dépôt des trois couches et des plots de contacts à travers un masque mécanique, les motifs des bolomètres sont définis par photolithographie, puis par gravure ionique. La gravure doit s'arrêter dans la couche d'YSZ (figure II-48-b). Après avoir retiré la résine avec de l'acétone, nous déposons une nouvelle couche qui servira à protéger l'YBCO pendant la gravure KOH. Nous définissons des ouvertures par une nouvelle photolithographie, alignée à la première, et une gravure ionique jusqu'au silicium (figure II-48-c et d). L'échantillon est ensuite plongé dans la solution de KOH, et le silicium est gravé en profondeur et latéralement laissant les structures suspendues (figure II-48-e).

- **Gravure ionique réactive (GIR ou RIE<sup>32</sup>) [A3\_97]**

Les paramètres de gravure ont été choisis de façon à privilégier la gravure chimique par rapport aux effets mécaniques de bombardement (pression de gaz SF<sub>6</sub> = 1,5 Pa, débit = 40 sccm, Puissance Plasma = 30 W). Ainsi, la vitesse de gravure latérale du Si est de l'ordre de  $0,5 \mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$ , et la gravure en profondeur vaut le double. La figure II-49 montre le profil de gravure obtenu. La séquence de fabrication des structures suspendues par gravure ionique réactive est décrite à la figure II-50. Après le dépôt des trois couches et des plots de contact à travers un masque mécanique, nous définissons les motifs des bolomètres par photolithographie, puis nous gravons l'échantillon par bombardement ionique jusqu'au silicium (figure II-50-b). L'échantillon, toujours recouvert du même masque de résine, est ensuite introduit dans la chambre de gravure RIE, où le silicium est gravé en profondeur et latéralement. Puisque l'YSZ n'est absolument pas gravé par ce procédé, la gravure progresse sous l'empilement des deux côtés du motif. Après un temps suffisant, les deux gravures se rejoignent et laissent la structure suspendue (figure II-50-c).

---

32 RIE: *Reactive Ion Etching*

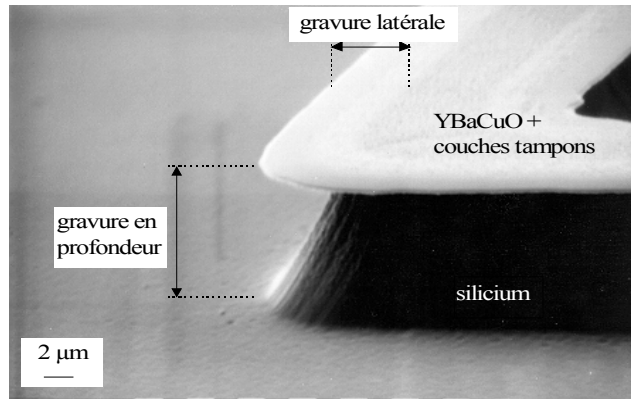


Figure II-49: Photographie au microscope électronique à balayage du profil de gravure par RIE.

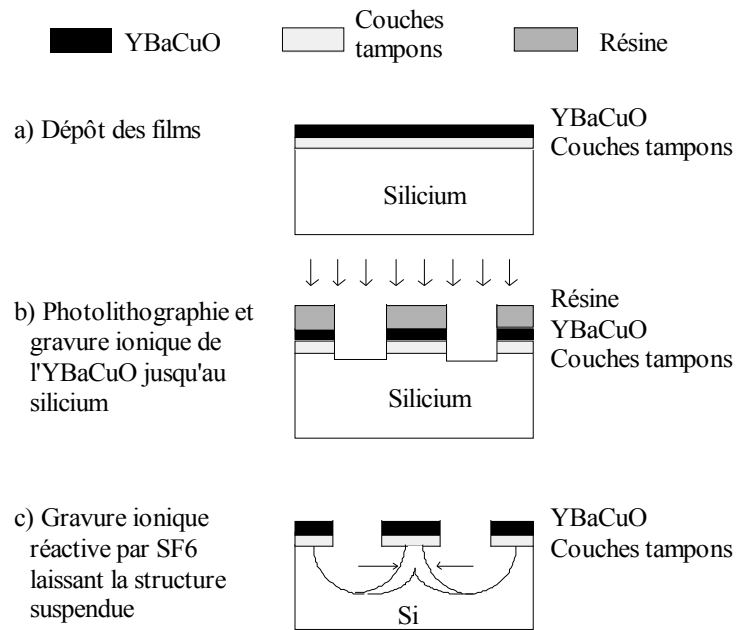
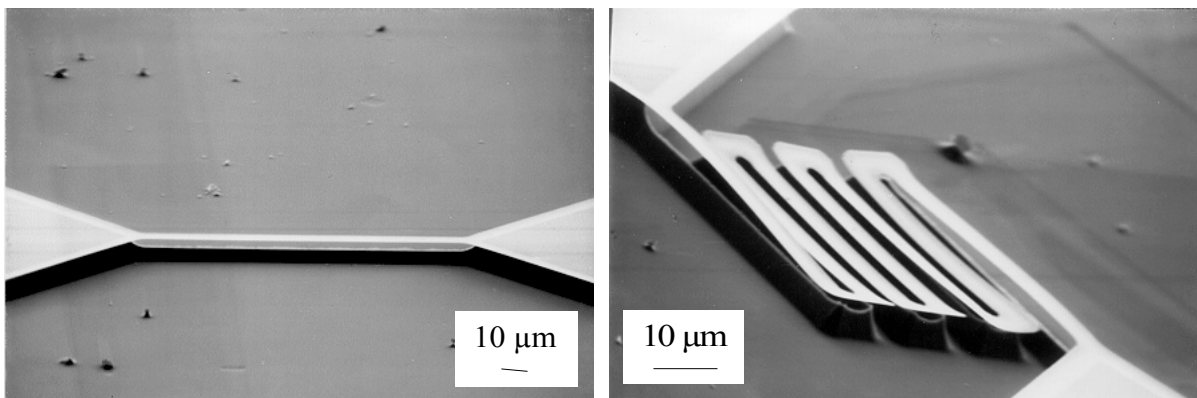


Figure II-50: Séquence de fabrication des structures YBCO/CeO<sub>2</sub>/YSZ/Si suspendues par gravure ionique réactive.



a) Pont suspendu: 4 μm × 100 μm

b) Méandre suspendu: largeur de piste = 4 μm

Figure II-51: Photographies au microscope électronique à balayage des structures réalisées par gravure ionique réactive à partir de couches d'YBCO déposées sur CeO<sub>2</sub>/YSZ/Si.

• **Gravure de substrat SOI [A3\_97].**

Un substrat SOI est constitué d'une couche mince de silicium sur un oxyde et on appelle SIMOX<sup>33</sup> les substrats SOI fabriqués par implantation d'une couche de SiO<sub>2</sub> dans un substrat de silicium massif. Nous avons utilisé des substrats SIMOX provenant du LETI (Laboratoire d'Electronique de Technologie de l'Information, CEA-Grenoble). Les épaisseurs de silicium superficiel et de SiO<sub>2</sub> valent respectivement 150 nm et 400 nm. La séquence de fabrication est décrite en figure II-52. Nous commençons par définir les motifs des futurs bolomètres dans la couche de silicium superficielle par photolithographie et gravure RIE en atmosphère SF<sub>6</sub> (figure II-52-b). L'échantillon est ensuite plongé dans une solution de HF à 10 % où seul l'oxyde de silicium est gravé, à une vitesse de 50 nm.min<sup>-1</sup>. Si le temps de gravure est suffisant, nous obtenons des ponts suspendus de silicium (figure II-52-c). La dernière étape consiste à déposer les couches tampons et la couche d'YBCO sur ce "substrat de silicium suspendu" (figure II-52-d). Les plots de contacts sont finalement déposés à travers un masque mécanique.

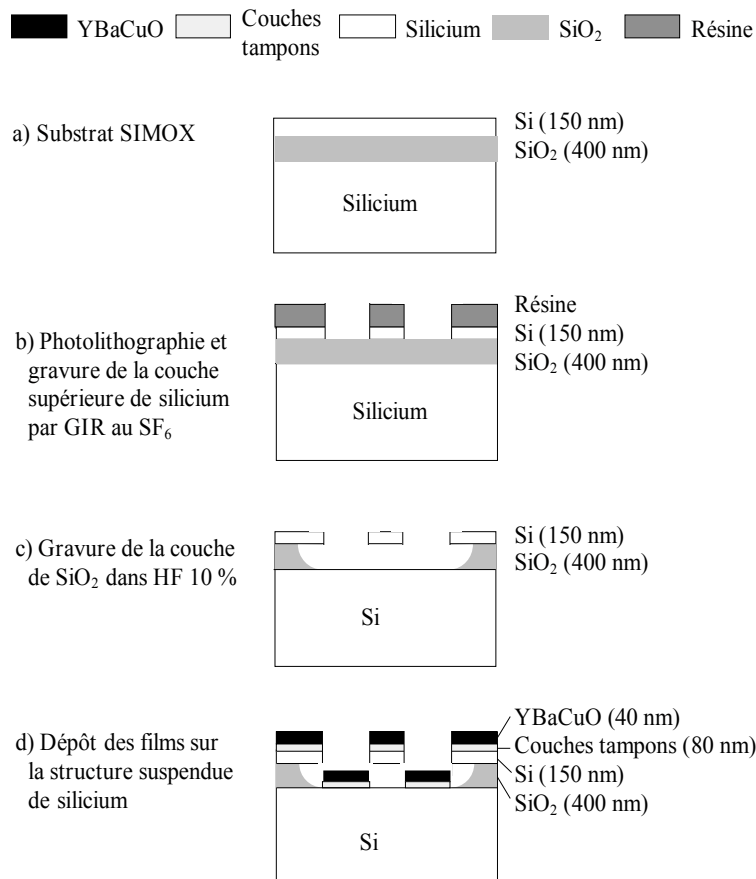
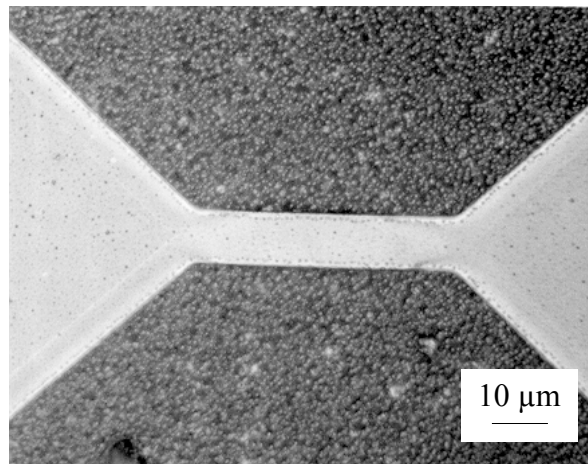


Figure II-52: Séquence de fabrication d'une structure suspendue à partir d'un substrat SIMOX

Les couches déposées sur le silicium supérieur sont supraconductrices, alors que celles déposées sur le silicium massif en fond de substrat sont isolantes, à cause de la forte rugosité que présente la surface du fond de substrat qui constituait l'interface entre le silicium massif et la couche de SiO<sub>2</sub> implantée dans le substrat SIMOX avant la gravure dans la solution de HF. La figure II-53 montre une photographie au microscope optique d'un pont suspendu de largeur 10 µm et de longueur 50 µm, avec le fond qui apparaît non poli. L'intérêt majeur de cette technique est que le film d'YBCO est suspendu et mis en forme sans avoir subi aucune étape technologique après dépôt.



*Figure II-53: Photographie au microscope optique d'un pont YBCO suspendu de largeur 10 µm et de longueur 50 µm réalisé par gravure du substrat SIMOX.*

- **Conclusions sur les procédés de fabrication**

Les deux techniques utilisant la gravure ionique réactive et les substrats SIMOX sont clairement les plus simples à mettre en œuvre. Elles ne nécessitent qu'une seule étape de photolithographie et dégradent très peu la qualité de l'YBCO. La technique de micro-usinage par KOH est difficile à adapter à YBCO. La gravure étant très corrosive, nous n'avons pas trouvé de matériau de protection assez efficace et compatible avec l'YBCO. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aurait pu convenir mais n'était pas disponible au laboratoire.

La technique RIE permettra la réalisation des bolomètres de plus petite conductance thermique (sensibilité très élevée), puisque c'est elle qui met en jeu le moins de matériau. Dans le cas du SIMOX, il reste une fine couche de silicium sous les couches tampons et l'YBCO qui améliorera a priori la rapidité du bolomètre, mais avec une perte de sensibilité.



### c) Caractérisations des ponts suspendus

#### • Ponts fabriqués par gravure ionique réactive

Nous avons commencé par caractériser le comportement électro-thermique de simples ponts suspendus de différentes dimensions gravés par gravure ionique réactive (largeurs de 4 à 8  $\mu\text{m}$  et longueurs de 50 à 200  $\mu\text{m}$ ). La figure II-54 montre la variation de résistance en fonction de la température d'un pont de largeur 10  $\mu\text{m}$  et de longueur 150  $\mu\text{m}$ . La dérivée de la résistance et la réponse optique du pont (illuminé par une diode laser) se superposent à un facteur multiplicatif près, ce qui confirme la nature bolométrique de la réponse optique. Nous détaillerons plus loin les notions quantitatives de cette réponse. Pour la suite de l'étude, nous nous placerons toujours à la température à laquelle la réponse optique est maximale. Les températures critiques de tous les échantillons se situent dans la gamme 82 – 86 K.

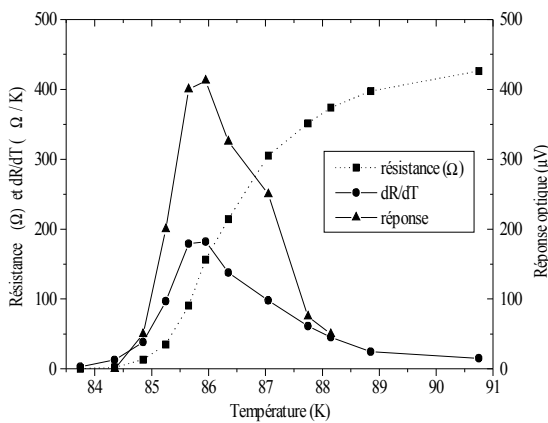


Figure II-54: Evolution de  $dR/dT$  et de la réponse optique en fonction de la température pour un pont  $10 \times 150 \mu\text{m}^2$ .

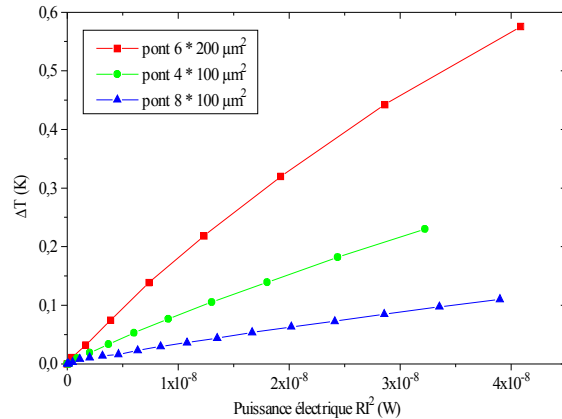


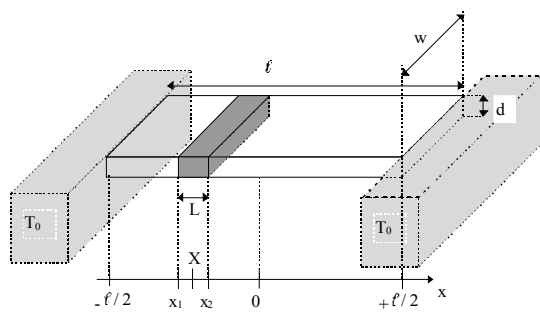
Figure II-55: Élévation de température provoquée par le passage d'un courant continu à partir de  $T=83,4 \text{ K}$  mesurée sur 3 ponts.

La figure II-55 reproduit l'élévation de température (mesurée grâce à la variation de résistance provoquée dans le pont) en fonction de la puissance électrique dissipée dans le pont de résistance  $R$  lors du passage d'un courant continu  $I_{DC}$  dans différents ponts. L'inverse de la pente à l'origine nous donne directement la valeur de la conductance thermique de chaque pont (tableau II-2). Les valeurs obtenues sont très faibles (de l'ordre de  $10^{-7}$ - $10^{-5} \text{ W.K}^{-1}$ ) si l'on compare avec celles obtenues sur substrats massifs (de l'ordre de  $10^{-3} \text{ W.K}^{-1}$ ) [Nahum91].

Nous avons également étudié la réponse optique des ponts soumis à un éclairage focalisé (spot laser de diamètre 25  $\mu\text{m}$ ) et comparé cette réponse à une expression issue d'un modèle d'écoulement thermique simple considérant la géométrie de la figure II-56. Les courbes mesurées (figure II-57) présentent une allure parabolique comme exprimée par la formule de la figure II-56 [thèse\_96].

Géométrie	G mesurée ( $\text{W.K}^{-1}$ )	$dR/dT$ ( $\Omega.\text{K}^{-1}$ )
Pont $6 \times 200 \mu\text{m}^2$	$5,6 \times 10^{-8}$	586,4
Pont $4 \times 100 \mu\text{m}^2$	$1,13 \times 10^{-7}$	652,2
Pont $8 \times 100 \mu\text{m}^2$	$2,2 \times 10^{-7}$	373

Tableau II-2: Conductances électriques de 3 différents ponts suspendus et valeurs de  $dR/dT$ .



$$G = \frac{8 \times k \times w \times d \times l}{l^2 - 4X^2 - L^2/3}$$

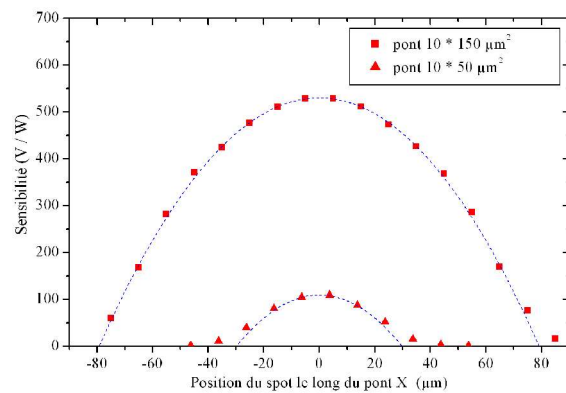


Figure II-56: Estimation de la conductance thermique effective en fonction de la position du spot sur le pont.

Figure II-57: Sensibilité de deux ponts suspendus selon la position du spot laser le long des ponts.

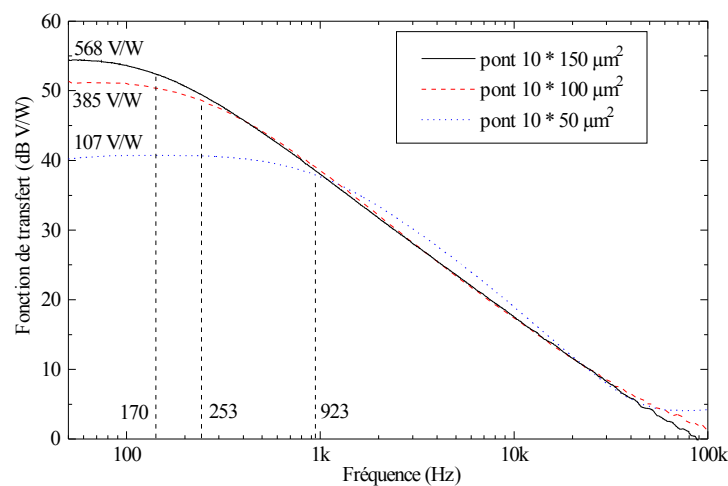


Figure II-58: Fonctions de transfert mesurées de trois ponts YBCO/CeO<sub>2</sub>/YSZ/Si de largeur 10  $\mu\text{m}$  et de longueurs 50, 100 et 150  $\mu\text{m}$ .

Les fonctions de transfert mesurées des ponts sont représentées à la figure II-58. Elles correspondent à la réponse des ponts soumis à l'illumination d'une diode laser dont l'intensité est modulée à la fréquence  $f$ . Les fréquences de coupures  $f_c=1/(2\pi\tau)$  mesurées sont respectivement 170, 253 et 923 Hz. Nous avons pu vérifier expérimentalement sur des ponts de différentes dimensions que les temps de réponse sont indépendants de la largeur et sont proportionnels au carré de la longueur comme cela est attendu d'après un modèle d'échange thermique simple [thèse\_96].

• **Comparaison des caractéristiques de 2 ponts fabriqués par 2 techniques différentes.**

Les caractéristiques de 2 ponts suspendus de même dimensions (largeur  $10\ \mu\text{m}$  et longueur  $100\ \mu\text{m}$ ) mais fabriqués selon les 2 techniques RIE et SIMOX sont rapportées dans le tableau II-3. Le courant d'emballement  $I_{\text{emballement}}$  est le courant à ne pas dépasser pour ne pas détruire les structures. Il correspond à la valeur de courant qui entraîne l'annulation de  $G_{\text{eff}}$  (voir equation II-1). Par sécurité, on fixe la valeur maximale du courant à  $\sqrt{(3)}$  fois cette valeur [Richards94].

Les rapports entre les valeurs obtenues pour SIMOX et RIE pour chaque paramètre sont donnés dans la dernière colonne. La seule différence géométrique entre les deux est la fine couche de silicium sous les couches tampons et l'YBCO dans le cas SIMOX. Celle-ci a pour conséquence d'augmenter la conductance thermique d'un facteur 167, mais de diminuer la constante de temps d'un facteur 75. Comme attendu, on améliore la rapidité du bolomètre, mais avec une augmentation de  $G$  qui risque d'entraîner une perte de sensibilité. La perte de sensibilité liée à l'augmentation de  $G$  est cependant partiellement compensée par le plus grand courant de polarisation utilisable  $I_0$  et on observe finalement qu'un rapport 7 entre les sensibilités de 2 ponts. L'écart entre les 2 sensibilités optiques est encore plus réduit. Cela s'explique par le fait que l'absorption est plus élevée dans le cas SIMOX grâce au silicium.

	pont RIE	pont SIMOX	rapport SIMOX/RIE
$G\ (\text{W.K}^{-1})$	$1,2 \cdot 10^{-7}$	$2 \cdot 10^{-5}$	167
$\tau\ (\mu\text{s})$	629	8.4	1/75
$dR / dT\ (\Omega.K^{-1})$	113.4	386.5	3.4
$I_{\text{emballement}}\ (\mu\text{A})$	32.5	228	7.1
$I_0 = \sqrt{(3)} \times I_{\text{emballement}}\ (\mu\text{A})$	17.8	125	7.1
Sensibilité électrique d'après $G$ mesurée à $I_0\ (\text{V.W}^{-1})$	16821	2416	1/7
Sensibilité optique à $I_0\ (\text{V.W}^{-1})$	836	439	1/2

Tableau II-3: Comparaison des caractéristiques de deux ponts de largeur  $10\ \mu\text{m}$  et de longueur  $100\ \mu\text{m}$  gravés par RIE et sur SIMOX

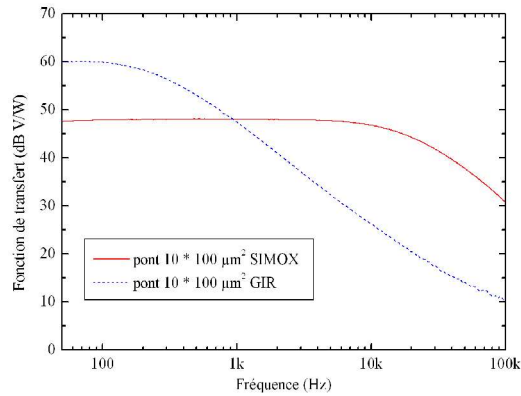


Figure II-59: Comparaison des fonctions de transfert mesurées de 2 ponts de largeur  $10 \mu\text{m}$  et de longueur  $100 \mu\text{m}$  gravés par RIE et sur SIMOX à  $T \sim 85 \text{ K}$ .

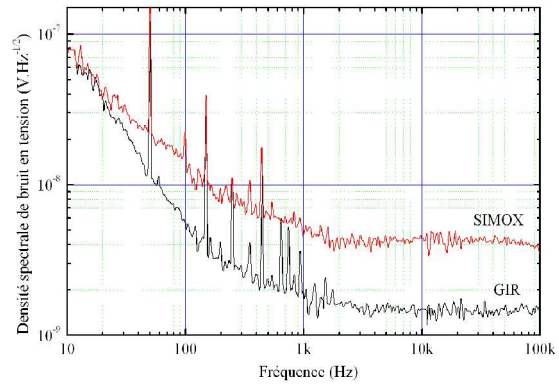


Figure II-60: Comparaison des spectres de bruit mesurés, avec un courant de polarisation  $I_{DC}$  nul, sur deux ponts  $10 \times 100 \mu\text{m}^2$ , gravés par RIE (bruit blanc =  $1,4 \text{ nV} / \sqrt{\text{Hz}}$ ) et sur SIMOX (bruit blanc =  $4,3 \text{ nV} / \sqrt{\text{Hz}}$ ) à  $T \sim 85 \text{ K}$ .

Les densités spectrales de bruit des 2 types de ponts sont présentées à la figure II-60. Le niveau de bruit blanc correspond exactement au bruit de Johnson égal à  $4kTR$  dans le cas RIE. Il est légèrement supérieur à  $4kTR$  dans le cas SIMOX, car le bruit de phonons égal à  $4kT^2G \times \left(\frac{1}{G} \times \frac{dR}{dT}\right)^2$  est alors plus élevé. Les performances bolométriques de différents ponts sont finalement résumées dans le tableau II-4, où la puissance équivalente de bruit (NEP<sup>34</sup>) en  $\text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  est définie comme:

$$NEP = \frac{\text{bruit}}{\mathfrak{R}_v} \quad (\text{II-3})$$

Ponts	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	$\mathfrak{R}_v$ ( $\text{V} / \text{W}$ )	Bruit ( $\text{nV} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ )	NEP ( $\text{pW} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ )
$10 \times 100 \mu\text{m}^2$	629	1155	2,8	2,4
RIE		à $24,6 \mu\text{A}$	à 240 Hz	à 240 Hz
$10 \times 100 \mu\text{m}^2$	8,4	702	11	17
SIMOX		à $200 \mu\text{A}$	à 1 kHz	à 1 kHz

Tableau II-4: Résumé des performances en détection à  $788 \text{ nm}$  des deux ponts suspendus. Les fréquences de mesure sont choisies de façon à être les plus élevées possible dans la bande passante du pont.

34 NEP: Noise Equivalent Power

#### d) Géométries de détecteurs optimisés

La caractérisation électro-thermique des ponts a permis de définir des géométries de pixel de  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$  optimisés pour la détection. Nous avons défini 4 géométries de méandres constitués de brins de différentes largeurs: 4, 6, 8 et  $10\ \mu\text{m}$  (figure II-62). La technique de gravure choisie est la gravure ionique réactive. La figure II-63 montre un exemple de réalisation observé par microscopie électronique à balayage.

Le tableau II-5 rassemble les principales propriétés électro-thermiques des 4 types de méandres. On retrouve des conductances thermiques du même ordre de grandeur que pour de simples ponts suspendus, et la résistance du pixel est plus élevée puisque le méandre est en fait constitué de plusieurs ponts en série. Les performances bolométriques des méandres ont ensuite été caractérisées dans l'infrarouge proche à l'aide d'un corps noir et de filtres adaptés (figure II-61). Ce dispositif avait été emprunté au Laboratoire d'Infrarouge (LIR) du LETI au CEA-Grenoble. Nous avons estimé l'absorption de nos dispositifs à 20 % dans la gamme 3-5  $\mu\text{m}$  et 9% dans la gamme 8-12  $\mu\text{m}$ .

Largeur de pistes	G ( $\text{W.K}^{-1}$ )	$dR / dT_{\text{méandre}}$ ( $\Omega.\text{K}^{-1}$ )	Courant d'emballage thermique ( $\mu\text{A}$ )
4 $\mu\text{m}$	$6,2 \times 10^{-7}$	6611	9,7
6 $\mu\text{m}$	$1,5 \times 10^{-6}$	4838	17,8
8 $\mu\text{m}$	$7,4 \times 10^{-7}$	3085	15,5
10 $\mu\text{m}$	$7,0 \times 10^{-7}$	2268	17,6

tableau II-5: Conductance thermique,  $dR/dT$  et courant d'emballage thermique des méandres.

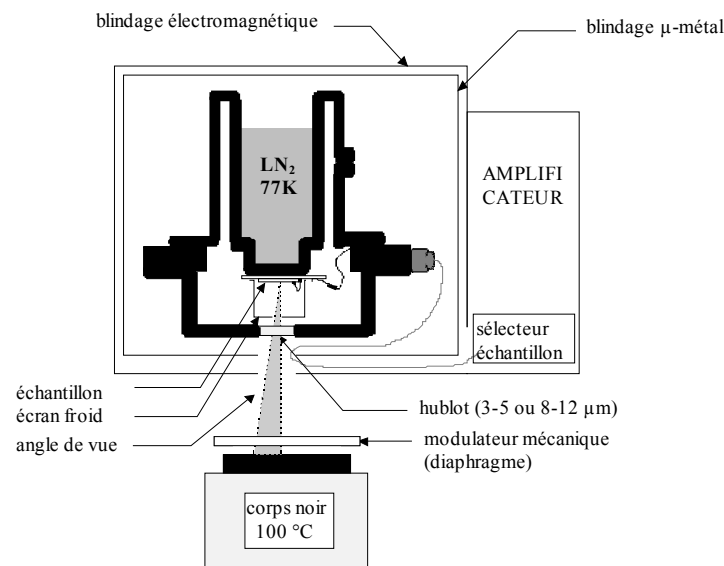
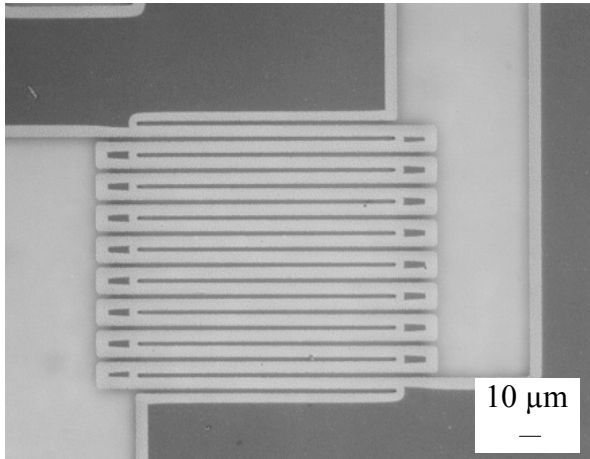
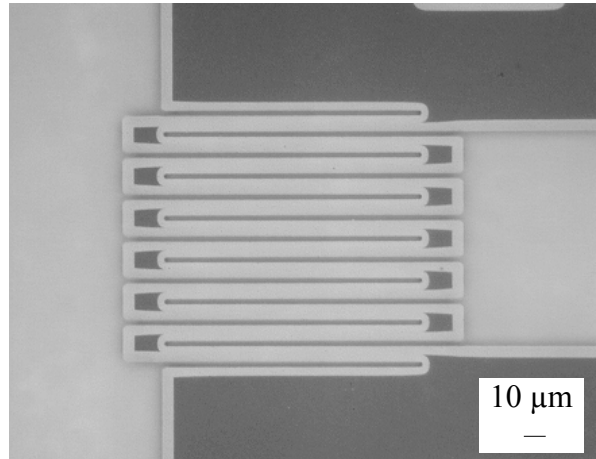


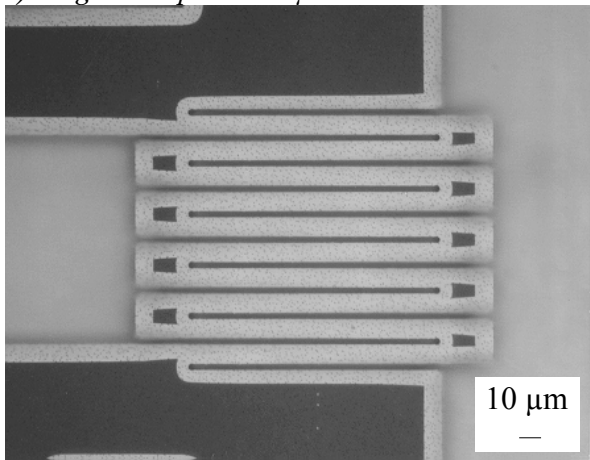
Figure II-61: Dispositif expérimental de caractérisation des bolomètres dans l'infrarouge.



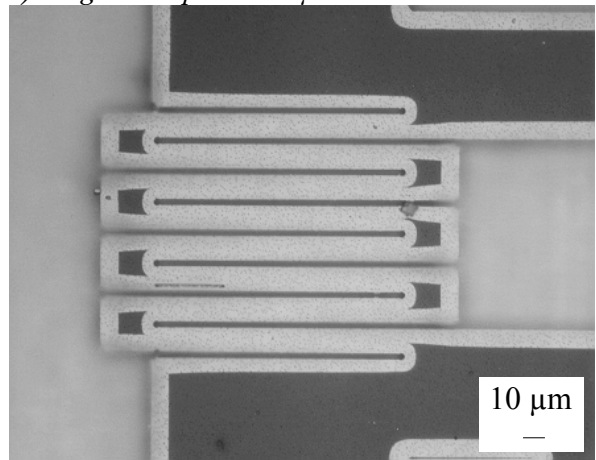
a) Largeur des pistes = 4 μm



b) Largeur des pistes = 6 μm



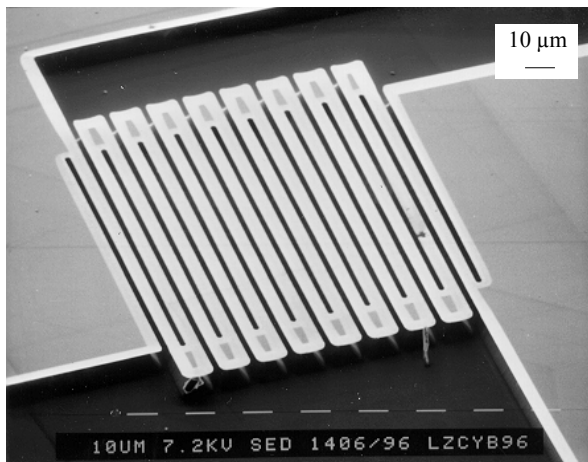
c) Largeur des pistes = 8 μm



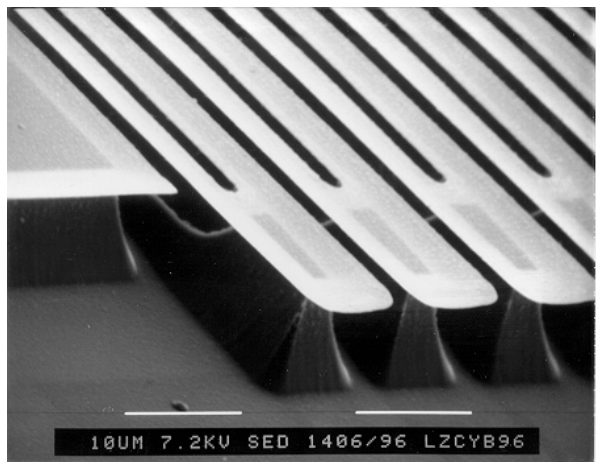
d) Largeur des pistes = 10 μm

figure II-62: Photographies au microscope optique des pixels optimisés.

Les zones claires sont suspendues et les zones foncées sont liées au substrat .



a) Vue d'ensemble du pixel de 100 μm×100μm



b) Vue de détail des extrémités des pistes.

Figure II-63: Photographies au microscope électronique à balayage des pixels optimisés formés de YBCO/CeO<sub>2</sub>/YSZ/Si et fabriqués par la technique RIE.

Les performances bolométriques de deux méandres sont résumées dans le tableau II-6. Le NEP est mesuré à 100 Hz. Afin de s'affranchir du bruit en 1/f de l'amplificateur nous avons effectué la mesure de bruit avec un courant commuté à 700 Hz et une détection synchrone. La détectivité  $D^*$  est calculée selon la formule:

$$D^* = \frac{\sqrt{\text{surface du pixel}}}{NEP} \quad (\text{II-3})$$

L'ensemble de l'étude sur les détecteurs optimisés a été publié dans l'article [A4\_97]. Les performances mesurées se situaient parmi les meilleurs résultats rapportés dans la littérature en 1996, et sont proches des valeurs théoriques maximales. Elles ont été citées notamment dans 2 revues récentes sur les bolomètres à base de couches minces d'YBCO [Kreisler00, Krebtov04] dont sont extraites les figures II-64 et II-65.

Méandre	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )	I ( $\mu\text{A}$ )	$\lambda$ ( $\mu\text{m}$ )	$\mathfrak{R}_v$ ( $\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$ )	NEP ( $\text{W}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ )	$D^*$ ( $\text{cm}\cdot\text{Hz}^{1/2}\cdot\text{W}^{-1}$ )	$D^*/\sqrt{\tau}$ ( $\text{cm}\cdot\text{J}^{-1}$ )
4 $\mu\text{m}$	564	9	3-5	11950	$4,0\times 10^{-12}$	$2,5\times 10^9$	$1,1\times 10^{11}$
			8-12	5450	$8,7\times 10^{-12}$	$1,1\times 10^9$	$4,6\times 10^{10}$
6 $\mu\text{m}$	508	17	3-5	8500	$9,4\times 10^{-12}$	$1,1\times 10^9$	$4,9\times 10^{10}$
			8-12	4115	$1,9\times 10^{-11}$	$5,3\times 10^8$	$2,3\times 10^{10}$

*Tableau II-6: Résumé des performances bolométriques des méandres dans les gammes de longueur d'onde 3-5 et 8-12  $\mu\text{m}$  à 85 K à un courant de polarisation  $I_{DC}$  optimal choisi juste en dessous des conditions d'emballage thermique et à 100 Hz.*

TABLE I. Parameters of membrane-type HTSC bolometers.

Sample	Ref.	Membrane	$A/t, \mu\text{m}^2/\mu\text{m}$	$T_b, \text{K}$	$R_b, \Omega$	$\beta, \text{1/K}$	$G, \mu\text{W/K}$	$\tau, \text{ms}$	$S_F, \text{kV/W}$	$D^*, \text{cm Hz}^{1/2}/\text{W}$	$D^*/\tau^{1/2}, \text{cm Hz}/\text{W}$
1	15, 26	*YSZ/Si	850×850/1	84.5	6400	0.6	300	0.4	0.85	$3.8 \times 10^9$	$1.9 \times 10^{11}$
2	10	YSZ	140×105/0.07	80.7	8000	0.6	0.085	110	32	$8 \times 10^9$	$2.2 \times 10^{10}$
3	14	*YSZ/Si/SiN	970×970/1	89.9	3600	3.8	15	115	4.76	$1.8 \times 10^{10}$	$7 \times 10^{10}$
4	38	CeO/YSZ/Si	4000×4000/2.8		0.4		1900	16.8		$4.1 \times 10^9$	$3.2 \times 10^{10}$
5	16	CeO/YSZ	100×100/0.08	85			0.62	0.56	12	$2.5 \times 10^9$	$1.1 \times 10^{11}$
6	44	CeO/YSZ	50×50/0.16	88.7	50	3	0.8	1.2	5.6	$4.2 \times 10^9$	$1.2 \times 10^{11}$
6	44	CeO/YSZ	50×50/0.16	71.7	100	2.4	0.3	5	3.1	$8 \times 10^9$	$1.1 \times 10^{11}$
7	42	*CeO/YSZ/Si/SiN	970×970/0.62	88.7	8000	1.1	3.5	550	2.5	$5.4 \times 10^{10}$	$7.3 \times 10^{10}$
8	48	*YSZ/Si/SiN	850×850/1	90.5	7400	1.5	110	6	1.73	$5.6 \times 10^9$	$7.3 \times 10^{10}$

\*GBCO film; others are YBCO films;  $t$  is the membrane thickness,  $S_F$  and  $D^*$  are obtained from optical measurements; only bolometers Nos. 3 and 7 had an absorbing coating; this consisted of gold black with  $\epsilon \approx 70\%$ . The sizes of the SiN membranes were 3×3 mm for No. 3 and 1.2×1.2 mm for No. 8.

Figure II-64: Comparaison des différents résultats de la littérature, d'après la revue [Khrebtov04];

Ref. 16=[A4\_97].

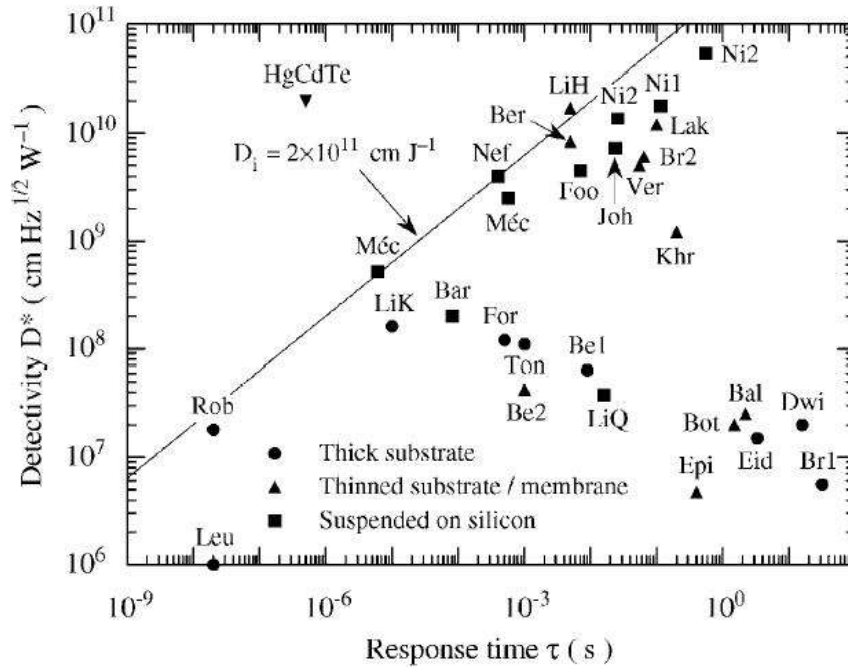


figure II-65: Comparaison des différents résultats de la littérature montrant l'évolution de  $D^*$  avec  $\tau$  [Kreisler00]. Le point noté « Méc » d'abscisse  $\tau$  proche de  $10^{-3}$  s correspond aux méandres gravés par RIE [A4\_97] et le point noté « Méc » d'abscisse  $\tau$  proche de  $10^{-5}$  s correspond aux ponts gravés sur substrat SIMOX [A3\_97]



### 3- Fabrication monolithique YBCO/PMOS sur Si (Caen) [Huot\_04, A15\_04, A20\_04]

#### a) Objectifs et intérêts

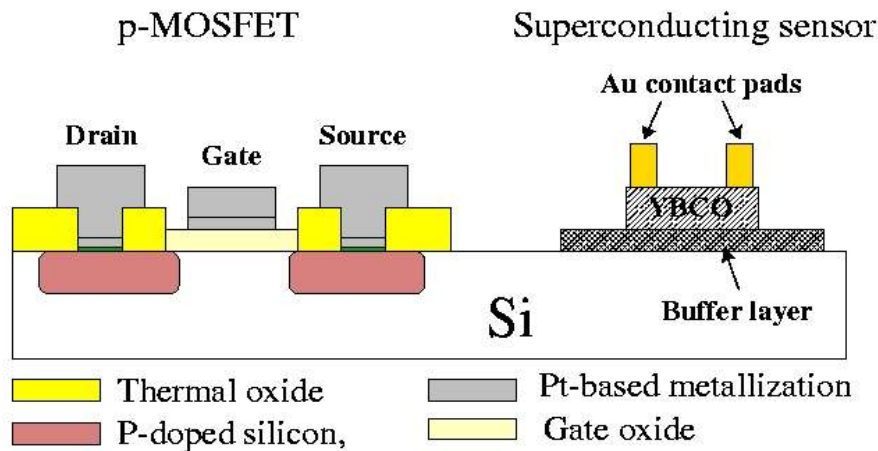


Figure II-66: Représentation schématique d'un substrat de silicium sur lequel est fabriqué un transistor p-MOS et un capteur YBCO.

Dans le cadre de la thèse de G. Huot [Huot\_04] que j'ai co-encadrée avec D. Bloyet, nous avons travaillé sur le développement d'un procédé de fabrication monolithique d'un capteur YBCO et de composants PMOS sur substrat de Si (figure II-66).

Il est en effet toujours intéressant de rapprocher le premier étage de l'électronique d'amplification et le micro-capteur afin de réduire les effets des perturbations extérieures sur les signaux de faible niveau en sortie des capteurs. Dans le cas des bolomètres, on pourrait imaginer à terme la réalisation de matrices de pixels supraconducteurs sur le même substrat que les circuits d'amplification et de multiplexage à semi-conducteurs, comme cela a été réalisé pour des matrices de bolomètres en silicium amorphe par le LETI (CEA-Grenoble) [Mottin02].

#### b) Challenges technologiques

Rendre compatible la technologie des oxydes et celle des semi-conducteurs constitue un réel challenge technologique. L'ordre de réalisation, semi-conducteurs puis supraconducteurs, nous a été naturellement imposé car il est inconcevable d'introduire des matériaux de type YBCO dans des lignes de fabrication de semi-conducteurs pour éviter toute pollution (modification de type *back-end*). De toute façon, l'YBCO ne pourrait pas supporter certaines étapes de fabrication à haute température en atmosphère non oxygénée, ni les

produits chimiques couramment utilisés pour la fabrication des composants semiconducteurs. Pour notre démonstration de faisabilité, nous avons choisi une technologie semiconductrice de type p-MOS que nous avons pu réaliser à l'Institut d'Electronique et de Télécommunication de Rennes (Groupe de Microélectronique) avec la collaboration de L. Pichon (GREYC). Cette technologie obsolète présentait les avantages de fonctionner à la température de l'azote liquide et des dimensions accessibles à nos moyens de photolithographie caennais (figure II-67). Cette technologie nécessite 4 niveaux de masquage et le dopage de type P est réalisé par diffusion du Bore dans le substrat de type N. Ces composants possèdent cependant des contacts en aluminium qui ne supportent pas les températures de dépôts d'YBCO. Une grande partie de notre travail a donc consisté à chercher une nouvelle métallisation qui ne soit pas dégradée après une étape de recuit à des températures de l'ordre de 700 °C dans une atmosphère d'oxygène. Les principales étapes de fabrication sont donc:

- Fabriquer les composants MOS à Rennes sans métallisation,
- Déterminer les matériaux ou l'ensemble de matériaux permettant la fabrication de contacts supportant les conditions de dépôt d'YBCO (700-750 °C dans une atmosphère d'O<sub>2</sub>),
- Réussir la croissance épitaxiale d'YBCO sur (100) Si (paragraphe II-C-1-d).

Pour des dispositifs finalisés, il faudrait ajouter l'interconnection entre les composants YBCO et p-MOS. Notre objectif était la démonstration de faisabilité technologique et nous nous sommes arrêtés aux caractérisations séparées des deux composants.

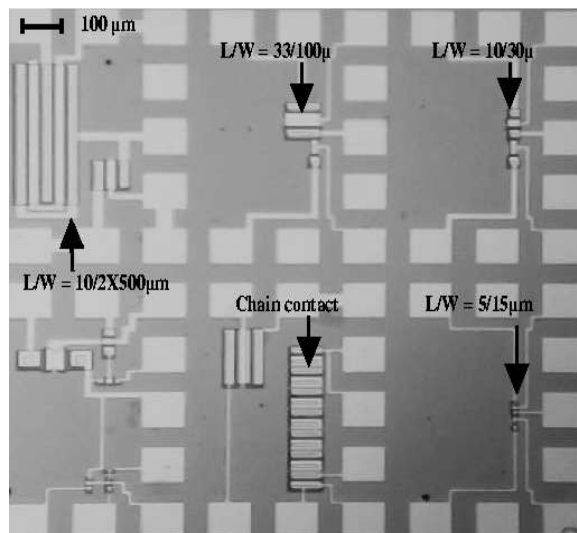


Figure II-67: Photographie au microscope optique des composants p-MOS disponibles dans la technologie de Rennes. On distingue dans la portion visible sur la figure des transistors et une chaîne de contacts en série qui a servi à caractériser la qualité des contacts réalisés.

### *c) Modification de la métallisation des composants p-MOS*

Les composants p-MOS possèdent deux types de métallisation: l'une sur silicium (drain et source) et l'autre sur SiO<sub>2</sub> (grille et interconnexions). Nous nous sommes fixés comme contrainte dans le choix du nouveau procédé de fabrication qu'il réponde simultanément aux exigences des 2 types de contacts et qu'il supporte les conditions difficiles de dépôt d'YBCO (700-750 °C dans une atmosphère d'O<sub>2</sub>):

- Réaliser un contact ohmique sur Si, pour lequel la métallisation (souvent constituée de plusieurs matériaux) doit remplir 3 fonctions: l'interface avec le silicium doit constituer un contact ohmique, la couche de surface doit présenter la résistivité la plus faible possible et une couche intermédiaire doit servir de barrière de diffusion entre la surface et l'interface,
- Réaliser un contact de grille stable sur SiO<sub>2</sub>.

Parmi la littérature abondante sur le sujet, nous avons sélectionné le platine qui est très stable à haute température. Il ne peut cependant pas être déposé directement sur Si car il forme des siliciures tels que PtSi<sub>2</sub> ou PtSi à 400°C. Une couche de titane a été introduite entre Si et Pt. Ces dépôts Pt/Ti ont été réalisés par pulvérisation cathodique au CRISMAT à l'ENSICAEN par G. Le Rhun et G. Leclerc. La bicouche Pt/Ti forme des contacts de bonne qualité sur SiO<sub>2</sub> et nous avons vérifié qu'ils supportent le chauffage sous O<sub>2</sub>. Cependant les contacts réalisés sur Si n'étaient pas ohmiques. Nous avons donc introduit une étape supplémentaire pour former un siliciure de molybdène à la surface de Si. Le siliciure MoSi<sub>x</sub> ne se formant que sur Si, une gravure chimique du Mo permet de garder le siliciure sur Si et pas sur SiO<sub>2</sub>.

Le procédé complet de fabrication monolithique des composants p-MOS et des capteurs YBCO à partir de la métallisation est résumé à la figure II-68. Le rôle principal du siliciure de molybdène est d'empêcher les diffusions de Pt vers la surface et de l'O<sub>2</sub> vers l'interface Si, facilitées par la structure colonnaire de la couche de platine. Nous avons étudié l'influence de la température de recuit du molybdène sur la qualité des contacts Pt/Ti avec chauffage à 700-750 °C sous O<sub>2</sub>. La figure II-69 montre des photographies au microscope optique d'un transistor (largeur = 30 µm et longueur = 10 µm) avec contacts Pt/Ti selon la température de recuit du molybdène, 600 °C (figure II-69-a) ou 700 °C (figure II-69-b). Le contact sur MoSi<sub>x</sub> recuit à 700 °C présente un aspect dégradé et noir, tandis que celui sur MoSi<sub>x</sub> recuit à 600 °C est resté intact.

(1) Nettoyage (HF) des composants p-MOS après leur fabrication à Rennes

(2) Dépôt de Mo et recuit sous vide ( $10^{-5}$  mbar)

(3) Gravure du Mo en excès

(4) Dépôt de Pt/Ti

(5) Photolithographie et gravure ionique de Pt/Ti

(6) Dépôt, photolithographie et gravure de  $\text{SiO}_2$  (HF)

(7) Dépôt, photolithographie et gravure de l'YBCO et de l'or (KI)

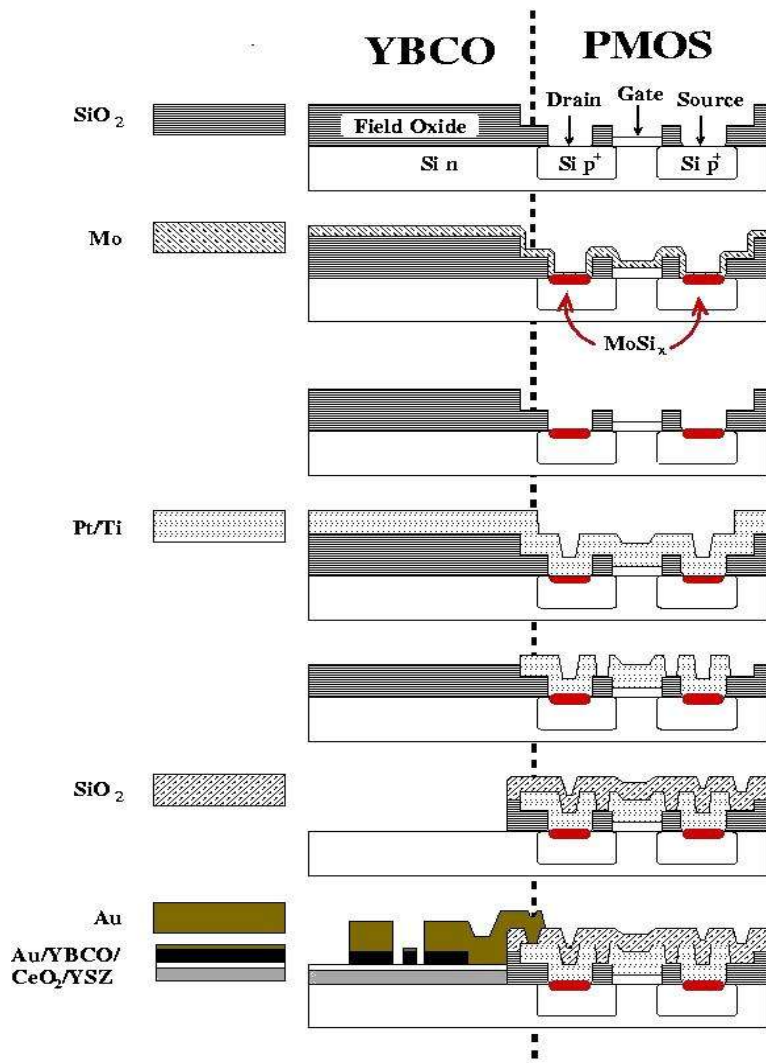
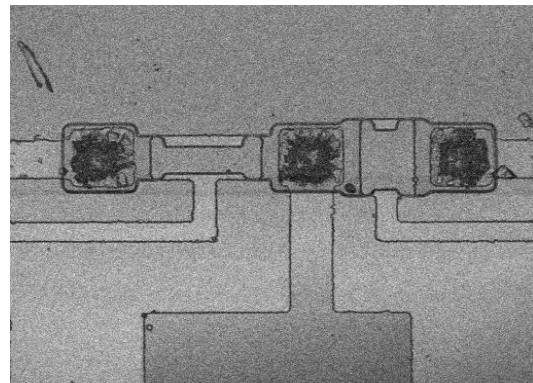
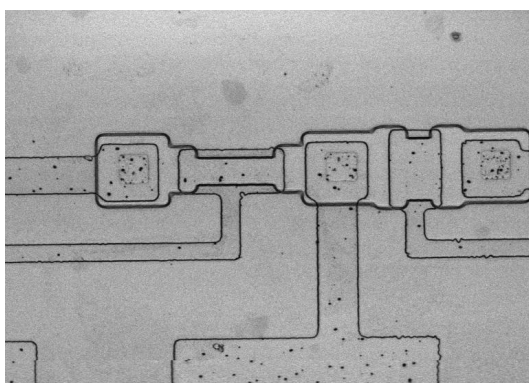


Figure II-68: Procédé complet de fabrication monolithique des composants p-MOS et des capteurs YBCO à partir de la métallisation.



a) Température de recuit de Mo (étape 2) =  $600^{\circ}\text{C}$     b) Température de recuit de Mo (étape 2) =  $700^{\circ}\text{C}$

Figure II-69: Photographies au microscope optique d'un transistor (largeur =  $30\ \mu\text{m}$  et longueur =  $10\ \mu\text{m}$ ) avec contacts Pt/Ti après chauffage ( $700^{\circ}\text{C}$ ,  $\text{O}_2$ ) selon la température de recuit du molybdène.

La figure II-70 montre une photographie au microscope électronique à balayage réalisée par B. Mercey du CRISMAT à l'ENSICAEN d'une couche Pt/Ti déposée sur Mo recuit à 700 °C, après chauffage dans les conditions de dépôt d'YBCO (700-750 °C sous O<sub>2</sub>). On distingue des zones brillantes sombres et d'autres claires qui semblent plus rugueuses (ces zones correspondent aux zones noires de l'image au microscope optique car les contrastes sont inversés). Les cartographies EDS<sup>35</sup> des éléments Pt et Si sont présentées à la figure II-71. Il apparaît clairement que les zones brillantes au microscope optique (noires sur l'image de la figure II-70) sont composées de platine uniquement, tandis que les zones noires au microscope optique (claire sur l'image de la figure II-70) sont composées de platine et de titane. La rugosité de la couche a été mesurée par AFM dans les deux zones. Elle vaut 270 nm sur les zones dégradées où le silicium a diffusé depuis l'interface et 10-14 nm dans les zones intactes.

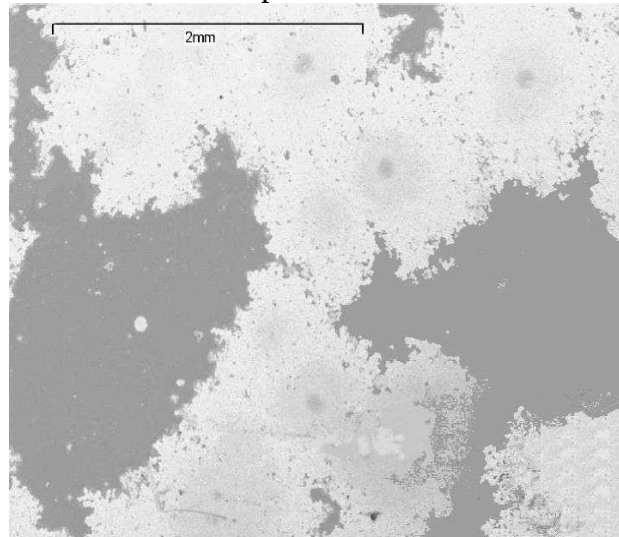
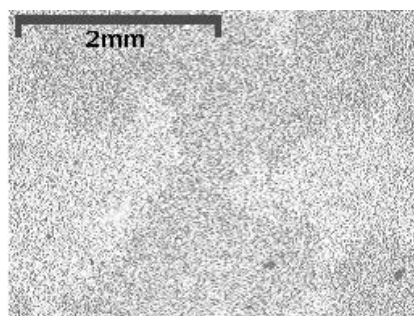
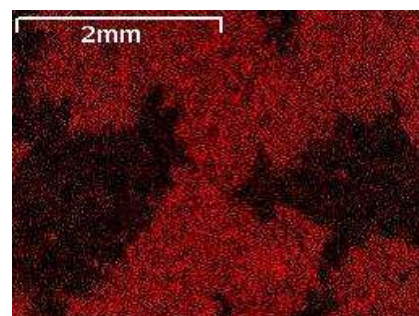


Figure II-70: Photographie SEM d'une couche Pt/Ti déposée sur Mo recuit à 700 °C, après chauffage dans les conditions de dépôt d'YBCO (700-750 °C sous O<sub>2</sub>) (Coll. B. Mercey, CRISMAT-ENSICAEN)



a) Pt raie M<sub>α1</sub> (blanc)



b) Si raie K<sub>α1</sub> (rouge)

Figure II-71: Analyse EDS de la surface de la couche Pt/Ti représentée à la figure II-70

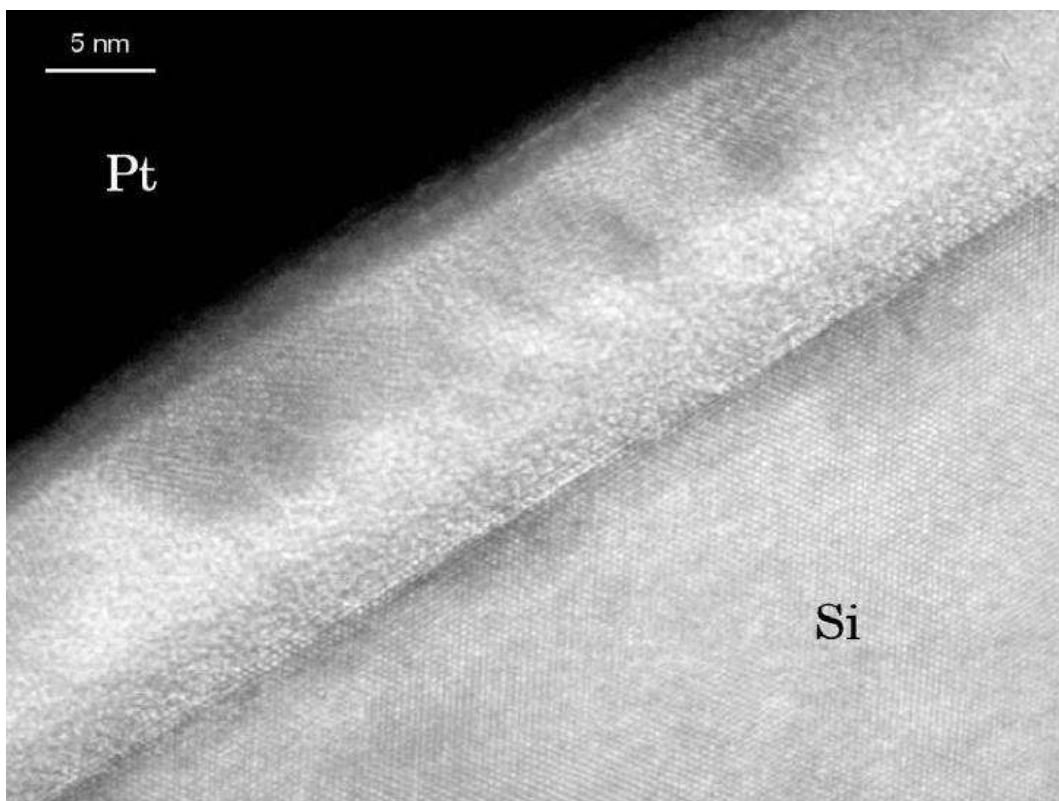
(Coll. B. Mercey, CRISMAT-ENSICAEN).

<sup>35</sup> EDS: Energy Dispersive Spectroscopy



Un transistor comportant une métallisation de type Pt/Ti déposée sur Mo recuit à 600 °C, et montrant des propriétés électriques satisfaisantes (voir paragraphe II-C-3-d) après chauffage dans les conditions de dépôt d'YBCO (700-750 °C sous O<sub>2</sub>) a été étudié par TEM en mode haute résolution par B. Domengès au LAMIP-Caen pour la préparation des échantillons par FIB et au CRISMAT-ENSICAEN pour l'observation TEM. La figure II-72 montre l'interface Pt/Ti/Si au niveau du drain d'un transistor. On remarque une interface abrupte et bien définie, ainsi que l'absence de couche amorphe à l'interface, ce qui est a priori cohérent avec la nature ohmique des contacts.

Une analyse par spectrométrie d'émission X a finalement été réalisée dans le TEM au niveau des interfaces Pt/Ti sur SiO<sub>2</sub> et sur Si. Les profils enregistrés pour chaque élément sont reproduits à la figure II-73. Les informations ne sont pas quantitatives. Elles confirment principalement l'absence d'oxygène à l'interface sur Si.



*Figure II-72: Image TEM en mode haute résolution d'une couche Pt/Ti déposée sur Mo recuit à 600 °C, après chauffage dans les conditions de dépôt d'YBCO (700-750 °C sous O<sub>2</sub>)  
(Coll. B. Domengès, LAMIP Caen et CRISMAT-ENSICAEN).*

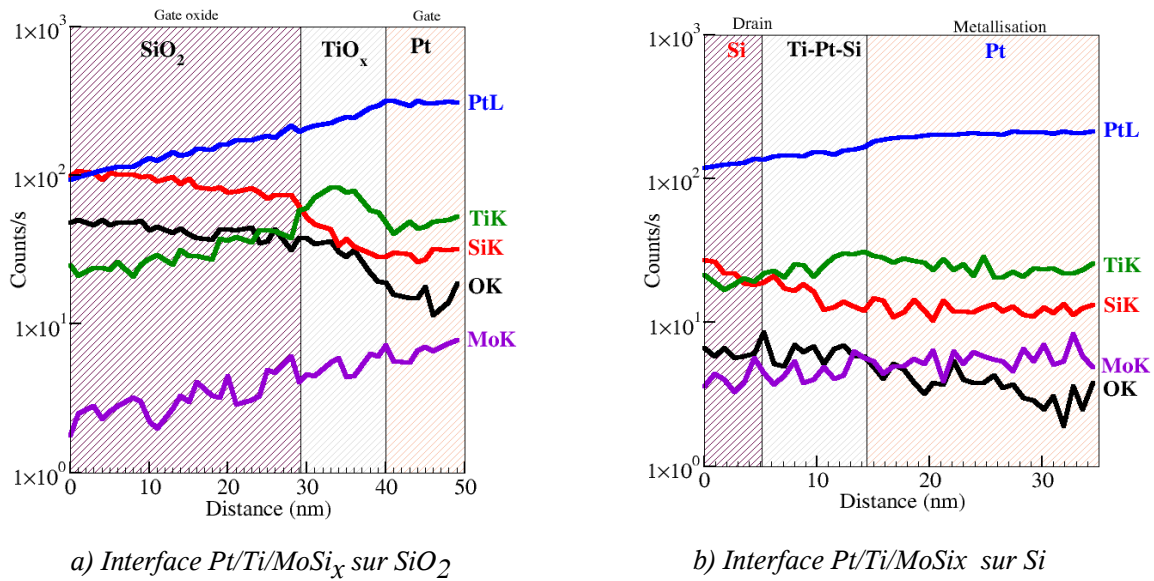


Figure II-73: Spectrométrie d'émission X des éléments Pt, Si, O, Ti, Al le long d'une ligne transverse aux interfaces sur SiO<sub>2</sub> ou Si d'une couche Pt/Ti déposée sur Mo recuit à 700 °C, après chauffage dans les conditions de dépôt d'YBCO (700-750 °C sous O<sub>2</sub>). Le TEM est utilisé en mode STEM<sup>36</sup> avec une sonde 1 nm. (Coll. B. Domengès, LAMIP Caen et CRISMAT-ENSICAEN).

#### d) Intégration monolithique

Le procédé de fabrication décrit à la figure II-68 a finalement été réalisé dans son ensemble en utilisant les conditions de métallisation décrites précédemment. Les conditions de dépôt d'YBCO/CeO<sub>2</sub>/YSZ sur une zone de silicium protégée pendant les étapes de métallisation sont celles décrites au paragraphe II-C-1-d). La protection de la zone réservée à YBCO était assurée par une couche de SiO<sub>2</sub>. Celle-ci doit être gravée dans une solution de HF avant le dépôt épitaxié des oxydes et nous avons caractérisé l'état de la surface du silicium dégagée par AFM. La rugosité était du même ordre que celle de substrat d'origine.

Un exemple de photographie au microscope optique d'un échantillon intégrant des ponts YBCO et des composants p-MOS est donné à la figure II-74. Les caractéristiques électriques statiques des deux types de composants sont données dans les figures II-75 et II-76. Les propriétés d'YBCO avec couches tampons CeO<sub>2</sub>/YSZ, présentant une température critique de 86 K, sont proches des propriétés obtenues sur substrat Si standard. Les principaux paramètres électriques d'un transistor sont résumés dans le tableau II-6. Ils sont également proches des paramètres typiques du même transistor avec des contacts en aluminium. L'ensemble de ces résultats a été publié [A20\_04].

36 STEM: Scanning Transmission Electron Microscopy

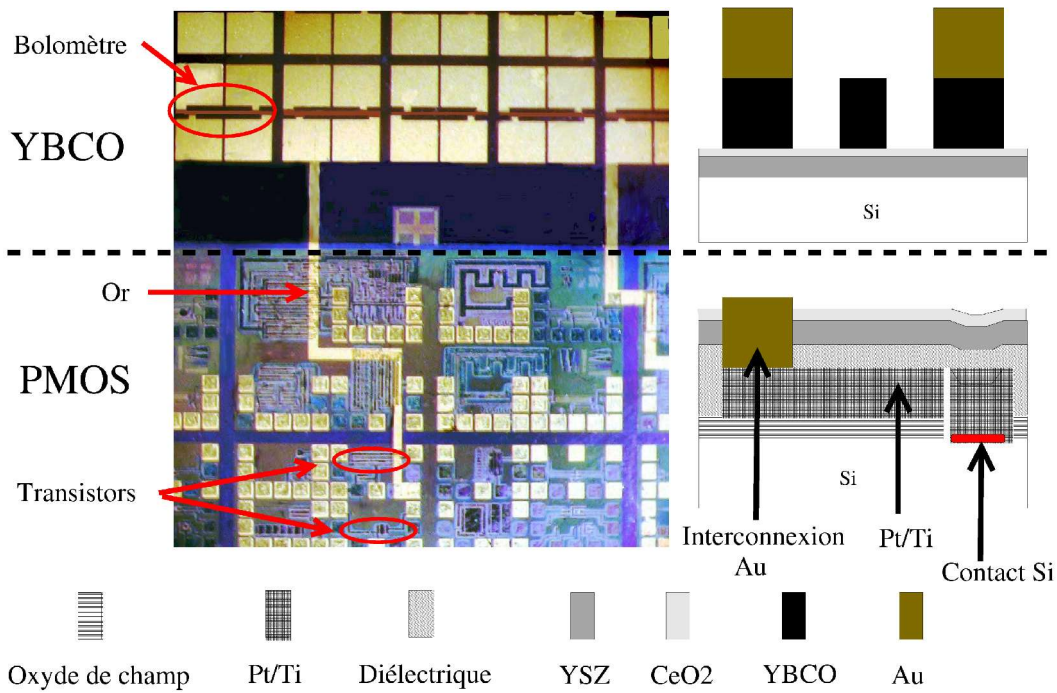


Figure II-74: Photographie au microscope optique d'un échantillon intégrant des ponts YBCO et des composants p-MOS sur le même substrat de silicium.

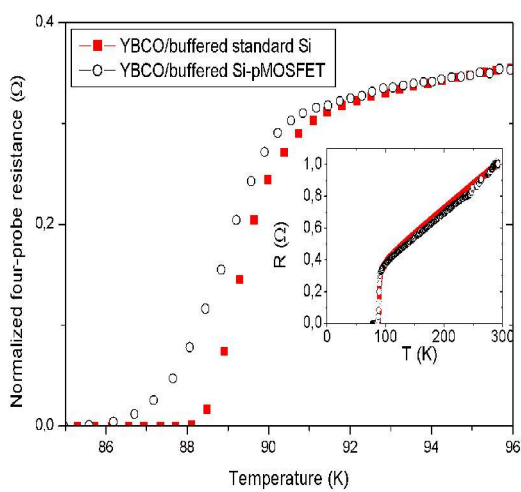


Figure II-75: Transition résistive de la couche d'YBCO déposée avec les couches tampons  $\text{CeO}_2/\text{YSZ}$  sur le substrat intégrant les composants p-MOS, comparée à la transition résistive typique d'une couche d'YBCO sur un substrat Si standard avec les mêmes couches tampons.

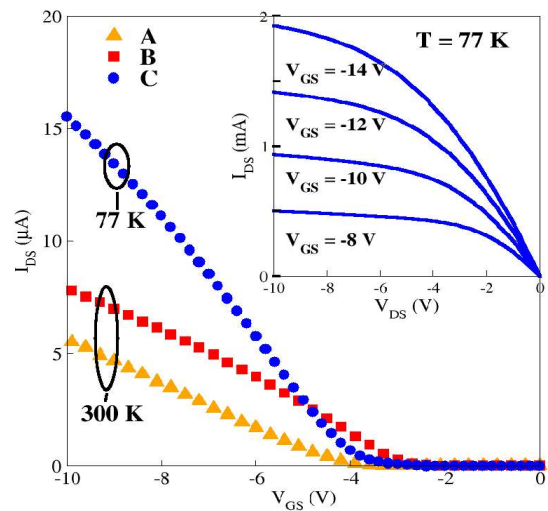


Figure II-76: Caractéristiques statiques d'un transistor (largeur =  $30 \mu\text{m}$  et longueur =  $100 \mu\text{m}$ ) à 300 K avant (courbe A) et après (courbe B) dépôt d'YBCO, et à 77 K (courbe C). L'encadré reproduit les caractéristiques  $I_{DS}(V_{DS})$  à 77 K pour différentes tensions de grille.



	Resistance de couche ( $\rho/t$ ) ( $\Omega$ )	Résistivité spécifique de contact ( $\rho_c = R_c / A$ ) ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	Transconductance (à $V_{DS} = -5 \text{ V}$ et $V_{GS} = -5 \text{ V}$ ) ( $\text{A} \cdot \text{V}^{-1}$ )	Tension de seuil (V)
P-MOSFET avec contacts Al à 300 K	0,12	$< 10^{-5}$	$8,7 \times 10^{-5}$	-2 / -4
Avant dépôt d'YBCO à 300 K	0,45	$4 \times 10^{-4}$	$1,4 \times 10^{-5}$	- 4,0
Après dépôt d'YBCO à 300 K	0,45	$2 \times 10^{-4}$	$5,4 \times 10^{-5}$	- 3,0
Après dépôt d'YBCO à 77 K		$2 \times 10^{-4}$	$6,5 \times 10^{-5}$	- 4,0

Tableau II-7: Principaux paramètres électriques d'un transistor (largeur = 30  $\mu\text{m}$  et longueur = 100  $\mu\text{m}$ ) à 300 K et 77 K.  $R_c$  est la résistance d'un contact et A est la surface d'un contact.

## **Chapitre III**

### **Microdispositifs à base de couches minces de LSMO (période oct. 2001-2005)**



## **A) Introduction**

Les manganites présentent des propriétés très variées selon leur composition et dans une même composition selon le dopage. Celles-ci sont associées à une physique passionnante mettant en jeu notamment des séparations de phases à l'échelle nanoscopique ou micronique [Dagotto01], soulevant le problème de l'ordre orbital ou l'ordre de valence, les problèmes liés à l'interaction entre réseau, porteurs et moments (comme pour les SHTC). La physique n'est pas entièrement établie et il reste de nombreuses questions ouvertes [Dagotto05]. Cependant plusieurs revues permettent d'avoir un aperçu des principales propriétés physiques des manganites [Coey99, Tokura99, Prellier01, Haghiri-Gosnet03].

Parmi les manganites, j'ai principalement étudié le matériau  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) qui présente une température de Curie élevée ( $\sim 360$  K) et qui permet donc d'envisager des applications à température ambiante. Les applications en électronique sont très variées: on peut citer par exemple des capteurs de champ magnétique (mettant en œuvre la magnétorésistance colossale, notée CMR<sup>37</sup>, des vannes de spin ou des jonctions tunnel magnétiques, notées MTJ<sup>38</sup>), des dispositifs à effet de champ, ou des microbolomètres non refroidis [Venkatesan98].

La nature demi-métallique des manganites ferromagnétiques (cas des compositions avec  $x \sim 0,3$ ) avec des polarisations de spin très élevées (80 – 100 %) permet d'envisager une nouvelle branche de l'électronique, appelée électronique de spin ou spintronique, basée non plus uniquement sur la charge des porteurs (électrons ou trous) mais également sur la dépendance en spin de la conduction [Barthélémy02, Gregg02, Bobo04]. Les principales applications concernent les têtes de lecture pour disque dur ou les mémoires magnétiques (MRAM<sup>39</sup>) non-volatiles. Les MTJ à base de métaux sont constituées de deux électrodes magnétiques séparées par une très fine couche isolante à travers laquelle les porteurs de charge polarisés passent par effet tunnel. Selon que les spins des deux électrodes sont parallèles ou antiparallèles, la résistance tunnel va varier. Le dispositif est donc sensible à la direction du champ magnétique externe. La transposition de cette technologie de fabrication aux manganites s'avère difficile [Haghiri-Gosnet04]. Les premières MTJ à base de LSMO/STO/LSMO réalisées dans l'équipe d'A. Gupta à IBM ont montré une chute de leurs

---

37 CMR: *Colossal MagnetoResistance*

38 MTJ: *Magnetic Tunnel Junction*

39 MRAM: *Magnetic Random Access Memory*

performances au dessus de 200 K [Lu96]. Des études très détaillées sur les interfaces LSMO / isolant ont montré l'importance de leur qualité et de leur nature sur la dépendance en température [Pailloux02]. Des progrès ont été faits également grâce au contrôle du procédé de gravure [Bowen03]. Des procédés de fabrication innovants sont proposés en parallèle tels que celui développé par l'équipe d'A.-M. Haghiri à l'IEF-Orsay [Wolfman01]. Les jonctions sont réalisées par gravure de nanoencoches dans une simple couche de LSMO, elles sont alors appelées jonctions planaires. Ce projet fait l'objet de l'ACI-NANOMEMOX présenté brièvement au paragraphe III-B-1-c. D'autres configurations particulières ont été envisagées, telles que par exemple la croissance sur joints de grain [Mathur97] ou l'utilisation de films polycristallins [Gupta96], afin d'induire une dépendance aux faibles valeurs de champ magnétique.

Les dispositifs à effet de champ sont à la base de l'électronique semiconductrice actuelle. Des réalisations mettant en oeuvre des canaux en couches minces de manganites et différents types d'isolants paraélectriques [Ogale96] ou ferroélectriques [Ahn95, Mathews97, Zhao04] ont montré des comportements de type transistors à effet de champ. Tout un champ de recherche est ouvert dans ce domaine pour comprendre et mieux utiliser ces nouvelles propriétés [Ahn03].

Le développement de microdispositifs à base de couches minces de manganites faisait partie du programme de recherche que j'ai présenté lors de ma candidature au concours de Chargé de Recherches de 2<sup>ème</sup> classe du CNRS en 2001<sup>40</sup>. La variation de résistance liée à la transition métal-isolant du LSMO est la seule propriété que j'ai utilisée pour la fabrication de micro-dispositifs de type bolométrique. L'ensemble de mes études sur LSMO a été réalisé sur des couches minces déposées par ablation laser pulsée. La plupart a été déposée au GREYC, mais d'autres proviennent de l'université de Birmingham grâce à la collaboration de R.A. Chakalov, et du CRISMAT grâce à la collaboration de B. Mercey (dans le cadre de l'ACI NANOMEMOX). Le paragraphe B rassemble divers résultats d'études préliminaires que j'ai menées pour étudier l'influence des conditions de dépôt et de l'orientation du substrat sur la morphologie de couches de LSMO sur STO. Durant cette période, j'ai mis en place et utilisé le microscope à champ proche (Multimode Nanoscope III – Digital Instruments) dans son mode

---

40 Dossier de candidature au concours de Chargé de Recherche de 2<sup>ème</sup> classe « Micro-capteurs en couches minces d'oxydes: Fabrication monolithique sur Si avec circuit semi-conducteur intégré, Bolomètres et magnétomètres à base de couches minces de manganites » (2001).

microscopie à force magnétique (MFM<sup>41</sup>) et microscopie à force électrique (EFM<sup>42</sup>), et participé au développement de nouveaux outils tels que le banc de microscopie magnéto-optique Kerr (MOKE<sup>43</sup>), développé dans le cadre de la thèse en cours de M. Saïb coencadrée par S. Flament, D. Bloyet et moi même. Ces deux techniques complémentaires nous ont permis de visualiser les domaines magnétiques dans les couches. Nous avons observé notamment la dépendance de la taille des domaines magnétiques avec la largeur des pistes dans les couches de LSMO sur STO (paragraphe III-B-2) et l'anisotropie d'aimantation dans une couche de LSMO sur LSAT (paragraphe III-B-3). En 2005, j'ai commencé l'étude par AFM, MFM et EFM<sup>44</sup> de super-réseaux  $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$  dans le cadre d'une collaboration avec W. Prellier et M. Singh du CRISMAT (paragraphe III-B-4). Enfin, avec S. Flament, j'ai mené une campagne de mesure de réflectivité optique modulée (MOR<sup>45</sup>) en fonction de la température sur des couches LSMO/STO à l'université de Bath en Angleterre (paragraphe III-B-5). Nous avons montré que le signal MOR était lié à la variation de la densité des porteurs.

Mon activité principale sur les couches de LSMO a été l'étude du bruit en  $1/f$  dans de simples couches (paragraphe III-C), pour laquelle j'ai bénéficié d'un soutien financier de la part du CNRS en 2002 et 2003 dans le cadre des actions « ATIP Jeunes chercheurs 2002 »<sup>46</sup>. Cette étude est importante d'un point de vue fondamental car le bruit renseigne très finement sur les mécanismes de conduction. Il peut ainsi aider à comprendre des éléments de la physique de LSMO encore méconnus. L'étude du bruit est également indispensable préalablement à tout développement de dispositifs, car il est un facteur limitant leurs performances. En 2001, la littérature montrait en effet un très fort bruit excédentaire dans les manganites, et une question fondamentale était de savoir si ce phénomène était intrinsèque aux matériaux, ce qui rendrait impossible toute utilisation. Depuis, des progrès ont été accomplis sur la qualité des couches minces. On trouve dans la littérature et dans nos résultats des niveaux de bruit comparables à ceux mesurés dans les métaux par exemple. Ces travaux ont fait partie de la thèse de F. Yang soutenue en janvier 2005 que j'ai co-encadrée avec D. Robbes [Yang\_05]. Ils se poursuivent dans le cadre du post-doc de S. Mercone qui a bénéficié

41 MFM: *Magnetic Force Microscopy*

42 EFM: *Electric Force Microscopy*

43 MOKE: *Magneto-Optical Kerr Effect*

44 EFM: *Electric Force Microscopy*

45 MOR: *Modulated Optical Reflectance*

46 ATIP Jeunes chercheurs 2002: « Micro-capteurs en couches minces de manganites sur silicium » (2002).

d'une bourse post-doctorale CNRS campagne 2004<sup>47</sup>). J'ai également profité de mon expérience sur les détecteurs bolométriques pour évaluer les performances du LSMO en bolométrie et en thermométrie à 300 K (paragraphe III-D).

Pour l'ensemble des travaux décrits dans ce chapitre, je me suis appuyée sur les compétences reconnues du laboratoire dans les mesures à bas niveau de bruit avec la collaboration principale de J.M. Routoure. J'ai bénéficié également de la collaboration de Ch. Simon au CRISMAT qui a réalisé toutes les mesures d'aimantation, de résistance sous champ magnétique.

---

<sup>47</sup> Titre: « Mesures de bruit en 1/f dans des couches ultraminces et des dispositifs nanostructurés de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  » (nov. 2004 – oct. 2005).

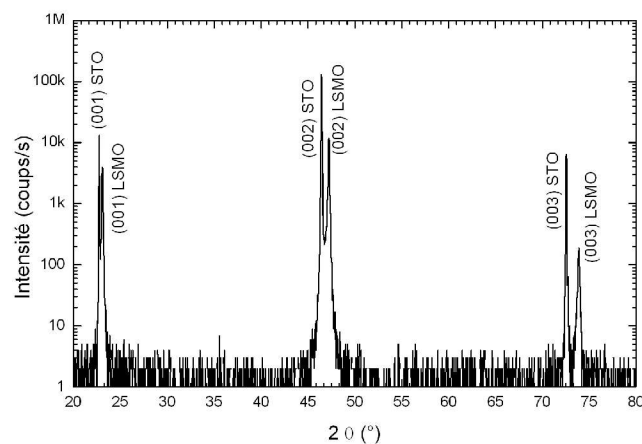
## **B) Propriétés locales des couches: morphologie, domaines magnétiques, domaines électriques, réflectivité optique modulée.**

### **1- Morphologie des couches de LSMO déposées sur STO**

#### *a) Introduction*

J'ai étudié par microscopie à force atomique la morphologie de couches de LSMO déposées sur STO de diverses provenances. Beaucoup ont été déposées au GREYC dans le bâti d'ablation laser décrit au chapitre I. Les conditions de dépôt, température (680 – 700 °C) et pression d'oxygène (0,3 – 0,4 mbar), ont été optimisées après une étude structurale par diffraction de rayons X (sur le diffractomètre Seiffert du CRISMAT) et des mesures d'aimantation (réalisées au CRISMAT par Ch. Simon). Nous reprenons actuellement l'optimisation des conditions de dépôt de LSMO dans le cadre du séjour au GREYC (sept. - dec. 2005) de P. Perna, doctorant de l'université de Cassino en Italie. Dans le cadre de l'ACI-NANOMEMOX, j'ai également étudié des couches ultra-fines (15-30 nm) de LSMO sur STO déposées par laser-MBE<sup>48</sup> (au CRISMAT par B. Mercey).

La figure III-1 montre un diagramme typique de diffraction de rayons X en configuration  $\theta$ - $2\theta$  d'une couche de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) d'épaisseur 75 nm déposée au GREYC par ablation laser pulsée sur un substrat (001)  $\text{SrTiO}_3$  (STO). La croissance de LSMO est parfaitement cubique, sans phase parasite. On retrouve les paramètres de maille attendus pour STO (0.3905 nm) et LSMO (0.386 nm), indiquant un désaccord de maille égal à + 1,15 % entre les deux matériaux. Le désaccord étant positif, les mailles de LSMO sont étirées dans le plan.



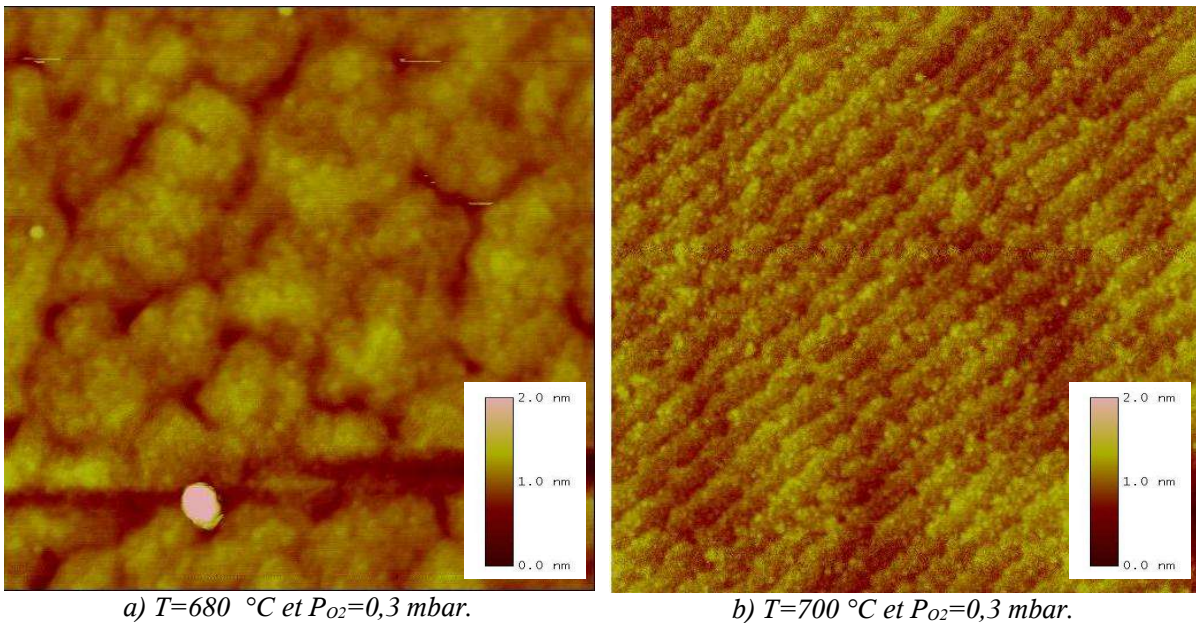
*Figure III-1: Diagramme de diffraction de rayons X en configuration  $\theta$ - $2\theta$  typique d'une couche de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  (LSMO) d'épaisseur 75 m déposée par ablation laser pulsée sur (001) STO.*

48 Laser-MBE: Dépôt par ablation laser pulsé sous pression réduite d'ozone et contrôlée par RHEED.



*b) Influence de la température de dépôt sur la morphologie.*

Les figures III-2-a) et III-2-b) montrent deux exemples d'images AFM en mode *tapping* de couches de LSMO déposées sur STO dans des conditions identiques mais à deux températures différentes: 680 °C et 700 °C. On remarque que les modes de croissance sont très différents. A 700 °C, on observe des marches (environ 80 nm) et une rugosité RMS très faible (0,151 nm), alors qu'à 680 °C, la rugosité RMS est légèrement plus élevée (0,240 nm) et la surface présente des grains ronds.



*Figure III-2: Images AFM en mode tapping de taille  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  de la surface de deux couches de LSMO d'épaisseur 120 nm déposée sur (100) STO par ablation laser.*

*c) Influence de l'orientation du substrat sur la morphologie: LSMO sur STO déposé par MBE laser (dans le cadre de l'ACI-NANOMEMOX)*

L'objectif du programme NANOMEMOX est la réalisation de jonctions tunnel magnétique par une nouvelle approche monocouche utilisant des procédés de nanofabrication. Le capteur possède une géométrie plane (et non verticale), dans laquelle trois monodomaines magnétiques sont isolés par deux « nano-encoches ». Le domaine central permet un retournement de l'aimantation à haut champ de par sa grande anisotropie de forme. Pour les champs intermédiaires, où les aimantations dans les trois domaines forment une configuration antiparallèle, un état fortement résistif est mesuré. Dans ce dispositif plane, les jonctions

tunnels sont les parois de domaines contraintes et piégées par les nano-encoches (voir schéma de principe en figure III-3). L'ensemble du dispositif est structuré à une échelle inférieure ou égale au micron pour être sûr d'isoler des mono-domaines magnétiques, et pour obtenir des sauts abrupts de résistance.

L'IEF à Orsay (A.M. Haghiri) est coordinatrice du projet et réalise la conception et de la réalisation des dispositifs par lithographie électronique. Le CRISMAT à l'ENSICAEN (B. Mercey) est chargé du dépôt de couches ultra-fines de LSMO par MBE-laser et le LNMH à l'ONERA-Toulouse (J.F. Bobo) est chargé du dépôt des couches de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (matériau présentant une température de Curie de 850 K plus élevée que LSMO). Je suis chargée de déposer des couches tampons épitaxiées sur silicium pour un transfert ultérieur de la technologie vers le silicium, et de réaliser les études AFM et MFM et des mesures de bruit. Celles-ci constituent en effet une méthode très fine d'analyse des mécanismes de conduction, notamment du mécanisme de transport tunnel au travers de parois magnétiques piégées par un nanodéfaut.

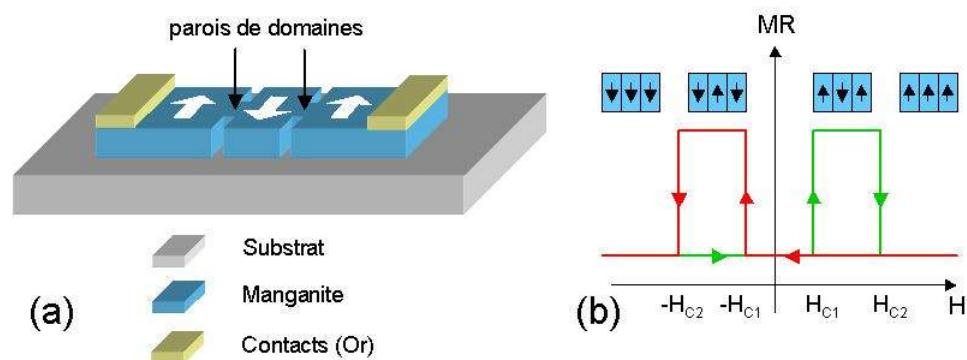


Figure III-3: Schéma de principe de l'élément « mémoire planaire à 4 nano-encoches »

Nous décrivons les mesures de bruit en  $1/f$  effectuées dans des couches de LSMO d'épaisseurs comprises entre 75 et 200 nm au paragraphe III-C. Les mesures sur des couches ultra-fines de LSMO sur (110) STO sont programmées. Je ne décrirai dans ce paragraphe que l'étude par microscopie à force atomique réalisées sur différentes couches de LSMO déposées par MBE-laser. L'étude cristallographique par diffraction de rayons X des couches, la résistivité et l'aimantation selon les directions cristallographiques dans le plan ont été mesurées ou sont en cours de mesure par B. Mercey au CRISMAT. L'article rassemblant l'ensemble des propriétés est en cours de rédaction. Dans la première partie de l'étude, nous

avons étudié les propriétés de couches ultra-minces de LSMO sur (100) STO. La figure III-4 révèle les marches très régulières et larges (de l'ordre de 300nm) et la très faible rugosité des couches (de l'ordre de 0.3 nm sur l'image de  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ ). Les couches de LSMO sur (100) STO présente cependant une anisotropie magnétique biaxiale indésirable pour l'application envisagée. Nous avons donc cherché à rendre l'aimantation monoaxiale en utilisant des substrats  $\text{SrTiO}_3$  (110). Des couches d'épaisseur comprise entre 15 nm et 50 nm ont été déposées par MBE-laser. La figure III-5 rassemble les images AFM en mode tapping de couches de différentes épaisseurs. On remarque l'absence des marches de croissance. Les couches présentent cependant également une rugosité très faible (de 0,25 à 0,53 nm).

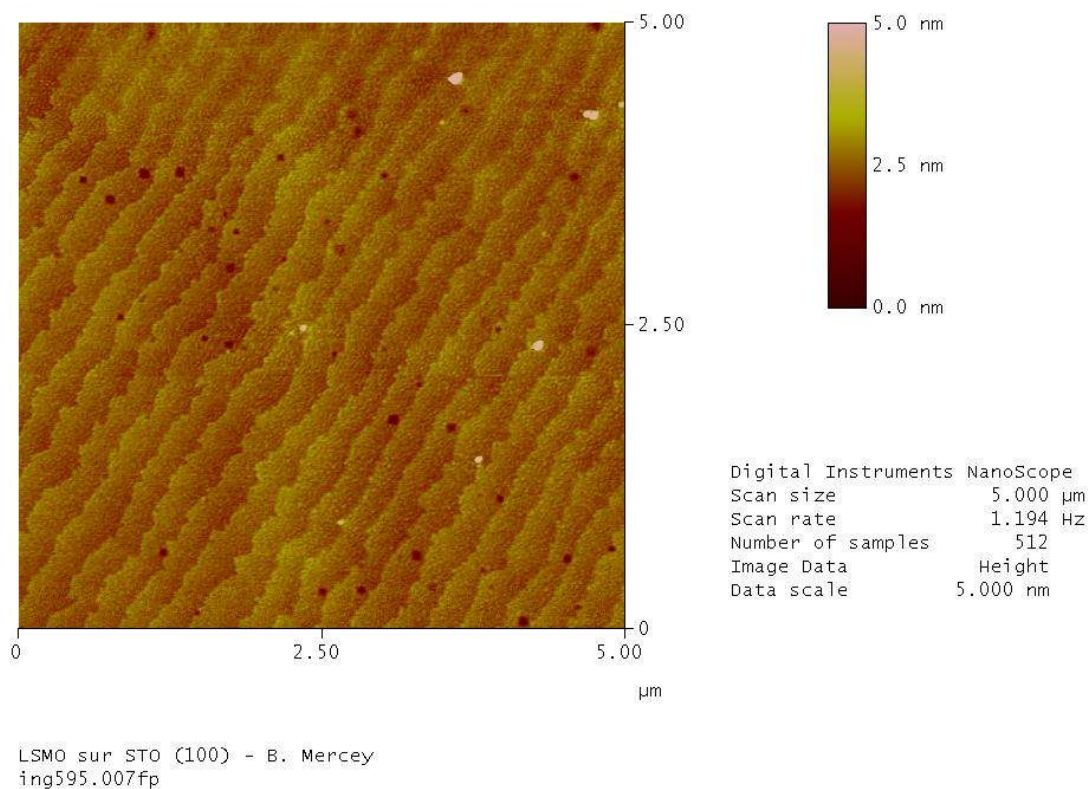
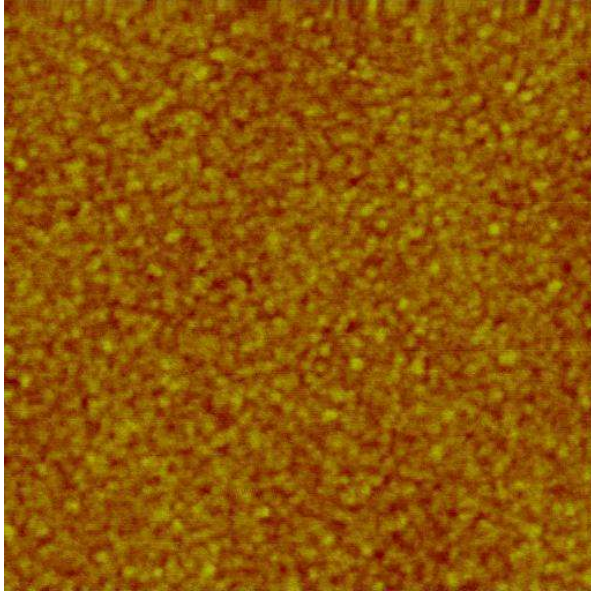
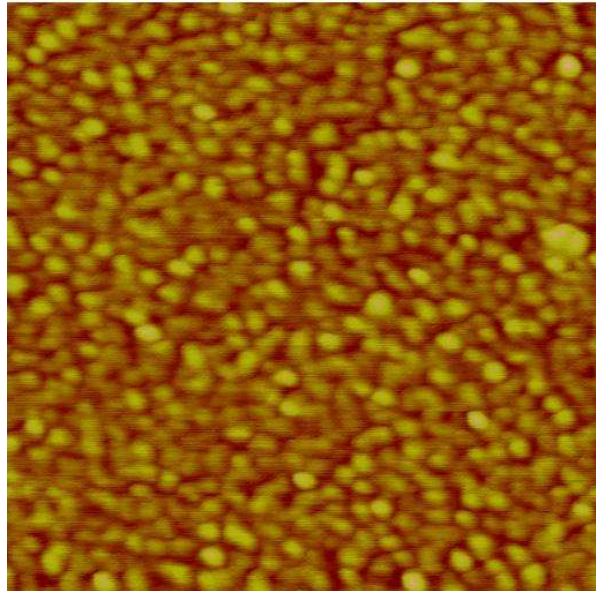


Figure III-4: Image AFM de taille  $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$  en mode tapping d'une couche de LSMO d'épaisseur 30 nm déposée déposées sur (100) STO par B. Mercey au CRISMAT par MBE-laser (rugosité RMS = 0,390 nm) .

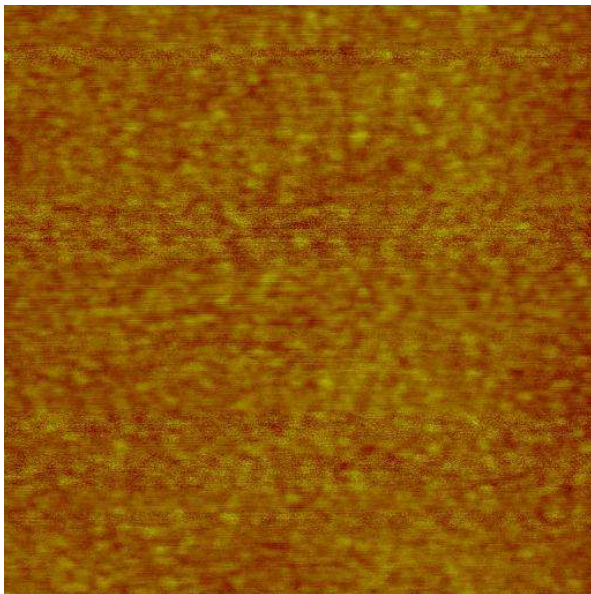




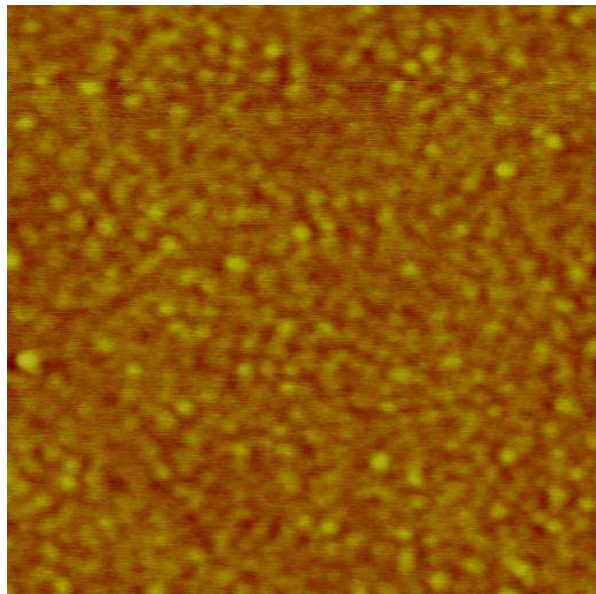
a) Epaisseur = 15 nm  
(Rugosité RMS = 0,245 nm)



b) Epaisseur = 20 nm  
(Rugosité RMS = 0,396 nm)



c) Epaisseur = 25 nm  
(Rugosité RMS = 0,197 nm)



d) Epaisseur = 30 nm  
(Rugosité RMS = 0,210 nm)

Figure III-5 : Images de taille  $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$  en mode tapping de couches de LSMO de différentes épaisseurs déposées sur (110) STO par B. Mercey au CRISMAT par MBE-laser

## **2- Influence de la dimension des motifs sur la taille des domaines magnétiques dans les couches de LSMO sur STO: études préliminaires**

### *a) Banc d'imagerie magnéto-optique Kerr [A32]*

Depuis octobre 2003, nous avons entrepris de mettre en place au laboratoire un banc d'imagerie magnéto-optique en configuration Kerr (MOKE). Ce travail constitue le sujet de thèse de M. Saïb, dirigée par S. Flament, D. Bloyet et moi-même. Il est destiné à caractériser l'anisotropie magnétique des couches de LSMO, dans le but de mieux comprendre les comportements de nos dispositifs.

Le schéma de notre banc d'imagerie MOKE est représenté schématiquement à la figure III-6. C'est un système éclaté qui permet de mettre en œuvre d'autres configurations selon les besoins: configuration Kerr polaire ou Faraday [Warsito03] (Figure III-7). Dans la configuration MOKE de la figure III-6, nous utilisons deux polariseurs (l'un pour polariser la lumière incidente, l'autre pour analyser la lumière réfléchie), un objectif de microscope pour grossir les images, une caméra CCD pour l'acquisition des images et une bobine pour créer un champ magnétique.

Nous avons choisi de placer l'échantillon à  $45^\circ$  par rapport à la lumière incidente polarisée de façon à avoir accès aux trois composantes d'aimantation: longitudinale, transverse et polaire (figure III-8). A cause de la dépendance des coefficients de Fresnel avec l'aimantation locale, la polarisation de la lumière va changer après réflexion sur la surface de l'échantillon. Afin d'avoir accès aux composantes longitudinale et polaire, nous avons mis en place une procédure qui ne nécessite pas de déplacer l'échantillon, mais simplement l'enregistrement de deux images l'une en configuration de polarisation des polariseur-analyseur de type « p-s » et l'autre de type « s-p »<sup>49</sup>. La somme ou différence des racines carrées des intensités des configurations « p-s » et « s-p » nous donne directement accès aux composantes d'aimantation polaire et longitudinale. Le détail du développement est donné dans l'article [A32].

---

<sup>49</sup> La polarisation p est la composante de l'onde dans le plan d'incidence (défini à la figure III-8). La polarisation s est la composante perpendiculaire au plan d'incidence.

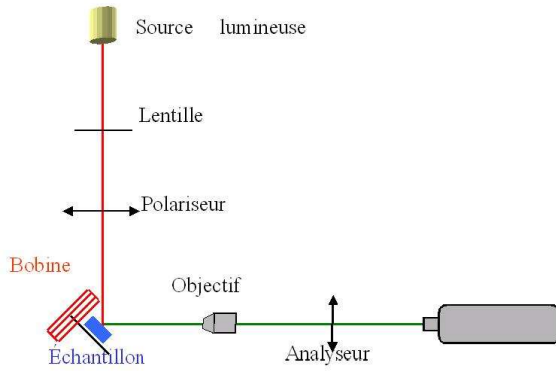


Figure III-6: Schéma des différents éléments constituant le banc d'imagerie MOKE.



Figure III-7: Photographie du banc d'imagerie MOKE

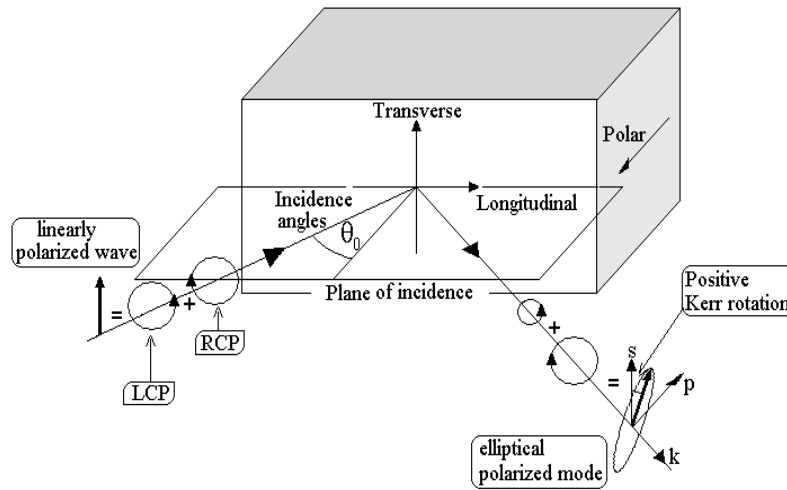


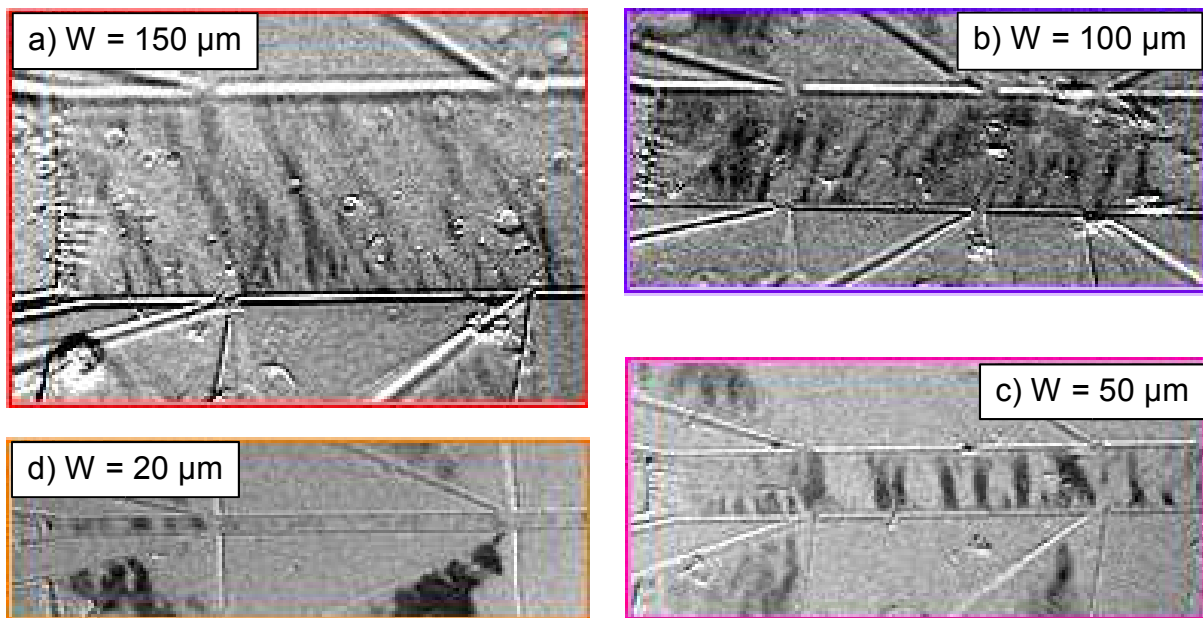
Figure III-8: Schéma de principe de l'effet magnéto-optique Kerr, avec les trois composantes d'aimantation longitudinale, transverse et polaire.

### b) Influence de la largeur des pistes sur la taille des domaines magnétiques

Les images de la figure III-9 montrent les domaines magnétiques observés dans quatre ponts gravés dans une couche de LSMO d'épaisseur 100 nm déposée sur (100) STO par R. Chakalov à l'université de Birmingham. Chaque image a été construite par différence de deux images enregistrées pour deux valeurs de champ magnétique orienté perpendiculairement aux ponts dans le plan de la couche: l'une est enregistrée dans l'état saturé de la couche, et l'autre dans un état intermédiaire pour un champ inférieur au champ coercitif. Les régions noires et blanches correspondent à des régions où l'aimantation est orientée dans des directions opposées, et définissent donc les domaines magnétiques. On remarque facilement que leurs

tailles et leurs formes dépendent de la largeur des ponts. Un plus petit nombre de domaines (et donc de plus grande taille) est observé dans le pont le plus étroit ( $W = 20 \mu\text{m}$ ). Dans le pont le plus large, il semble que les parois de domaines ne s'orientent pas perpendiculairement aux ponts. Il est montré dans la littérature que la direction de facile aimantation se trouve selon l'axe [110] et non selon [100] qui est dans cet exemple aligné avec la grande dimension des ponts.

Nous verrons dans le paragraphe III-C l'apport que l'observation de ces domaines magnétiques nous a apportée dans l'analyse des mesures de bruit en  $1/f$ .



*Figure III-9: Images MOKE de quatre ponts de largeurs 20, 50, 100 et 150  $\mu\text{m}$  gravés dans une couche de LSMO d'épaisseur 100 nm déposée par R. Chakalov à l'université de Birmingham. Les régions noires et blanches définissent les domaines magnétiques de la couche. Les images sont construites par différence entre une image dans l'état saturé (avec le champ appliqué dans le plan et perpendiculairement aux ponts) et dans un état intermédiaire pour un champ inférieur au champ coercitif. Les images correspondent donc à un état proche de l'état rémanent.*

### 3- Etude de l'anisotropie d'aimantation d'une couche de LSMO sur substrat LSAT

Notre banc de mesure MOKE permet à partir de deux séries de mesures de mesurer les cycles d'aimantation longitudinale, transverse et polaire. Nous avons étudié le cas d'une couche de LSMO d'épaisseur 200 nm déposée sur un substrat LSAT (acronyme de  $(\text{LaAlO}_3)_{0.3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0.7}$ ). Le diagramme de diffraction de rayons X de la couche est donné à la figure III-10. Il est directement comparé à celui enregistré typiquement sur (100) STO. Le désaccord de maille entre LSMO ( $a=0,3885$  nm) et LSAT ( $a/2=0,3871$  nm) est légèrement négatif (-0,36%), ce qui indique que la maille de LSMO est légèrement compressée dans le plan du film (donc légèrement étirée hors du plan). Cette configuration a tendance à induire un axe de facile aimantation hors du plan [Tsui00].

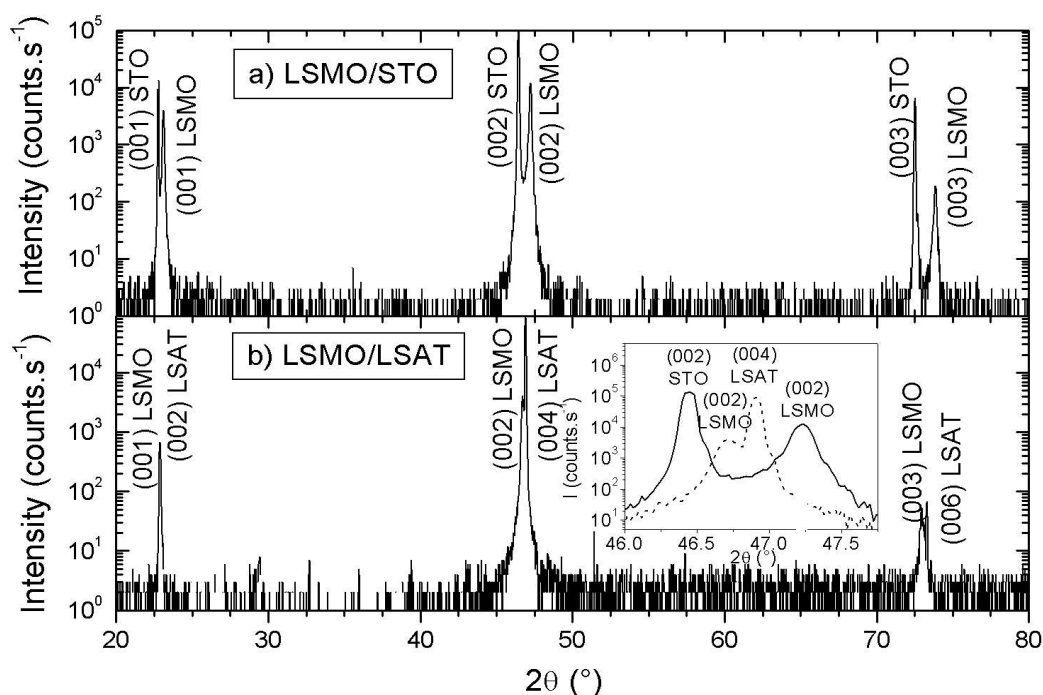


Figure III-10: Diagrammes de diffraction X en configuration  $\theta-2\theta$  des couches de LSMO (a) sur STO et (b) sur LSAT



La figure III-11 présente les cycles d'aimantation longitudinale, polaire et transverse de la couche LSMO/LSAT mesurés à partir de deux séries de mesures MOKE. Le champ magnétique était toujours appliqué dans le plan de la couche. L'échantillon a simplement été tourné de  $90^\circ$  entre les deux séries de mesures. La technique de mesure décrite en [A32] ne permet pas de distinguer les cycles. Seule l'obtention de deux cycles identiques dans chaque série de mesures, qui sont alors attribués à la composante polaire, seule composante commune aux deux séries de mesures, permet d'identifier les différentes composantes. Les cycles d'aimantation longitudinal et transverse sont similaires. Il faut noter également que bien que le champ magnétique était appliqué dans le plan de la couche, un cycle d'aimantation polaire est mesurable. Il est plus fermé que les deux autres, mais indique que la couche présente une forte composante d'aimantation hors du plan.

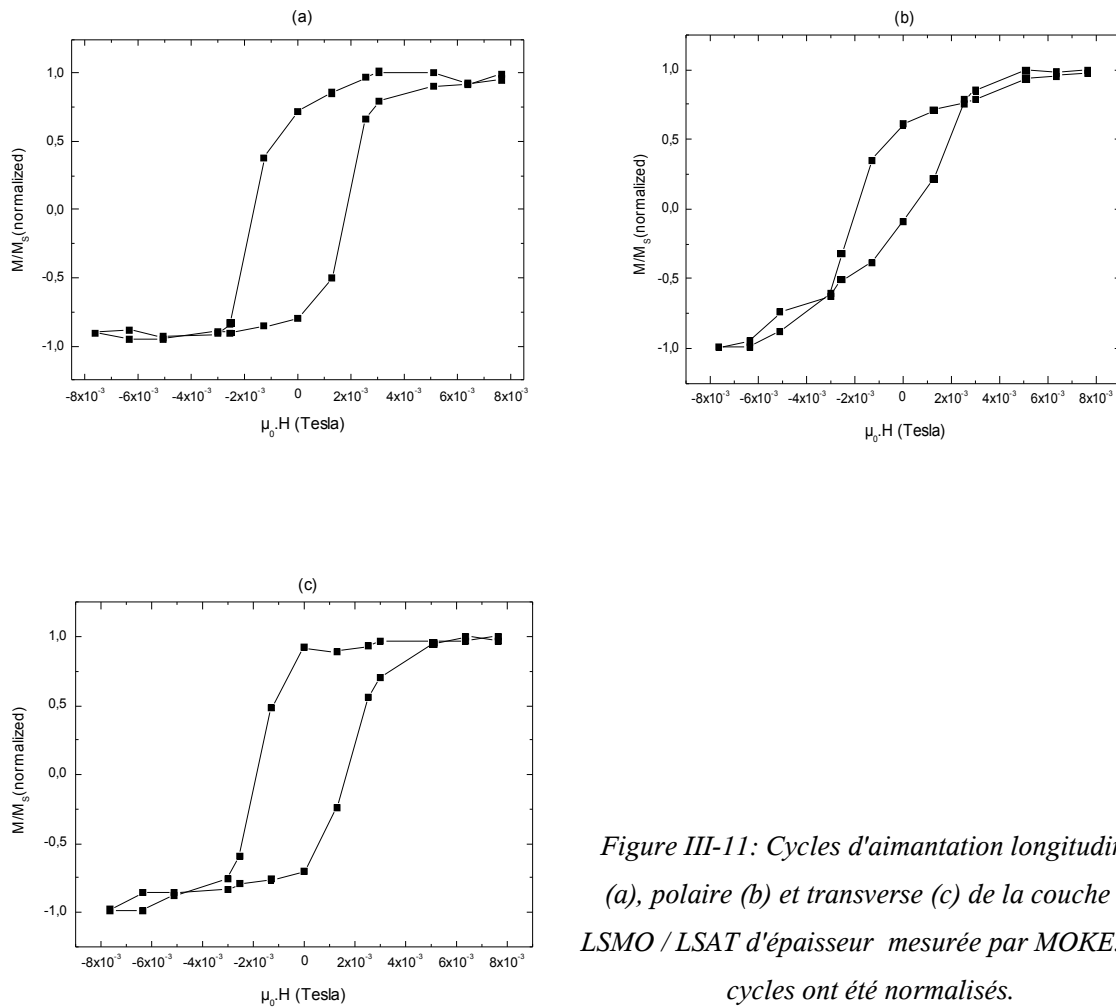


Figure III-11: Cycles d'aimantation longitudinal (a), polaire (b) et transverse (c) de la couche de LSMO / LSAT d'épaisseur mesurée par MOKE. Les cycles ont été normalisés.

La couche présentant une composante d'aimantation perpendiculaire, j'ai complété les mesures MOKE par l'étude des propriétés magnétiques locales par microscopie à force magnétique. La figure III-12 donne une image AFM en mode *tapping* de taille  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  de la surface de la couche. La rugosité RMS mesurée est assez élevée puisqu'elle vaut 6,989 nm. La surface est composée de grains de forme rectangulaire, indiquant vraisemblablement une croissance de type colonnaire.

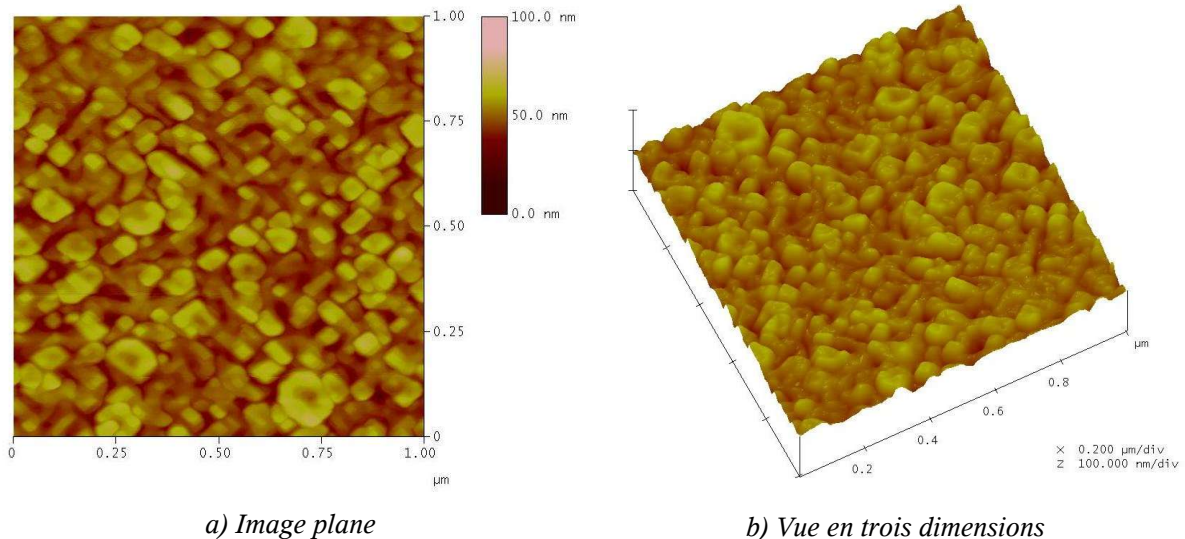


Figure III-12: Image AFM en mode *tapping* de taille  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  de la surface de la couche de LSMO déposée sur LSAT.

L'étude MFM a été réalisée avec une pointe magnétique de type MESP (silicium recouvert de CoCr) en mode *lift* de l'appareil (Multimode Nanoscope III – Digital Instruments). Deux passages de pointe sont nécessaires pour une image afin de s'affranchir des effets de topologie (figure III-13). Le premier passage permet d'enregistrer la topologie et le second est effectué à une certaine hauteur constante au-dessus de l'échantillon en respectant la topologie (de l'ordre de quelques nanomètres pour les images présentées ici). Un déphasage entre le signal d'excitation de la pointe et celui mesuré après réflexion sur la pointe apparaît. Ce déphasage est lié aux gradients de forces magnétiques (ou électriques dans le cas EFM) perpendiculaires au plan de l'échantillon.

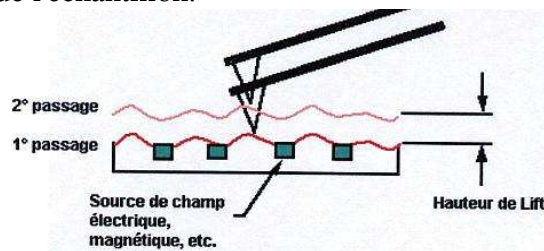


Figure III-13: Schéma de principe du mode *lift* (Digital Instruments)

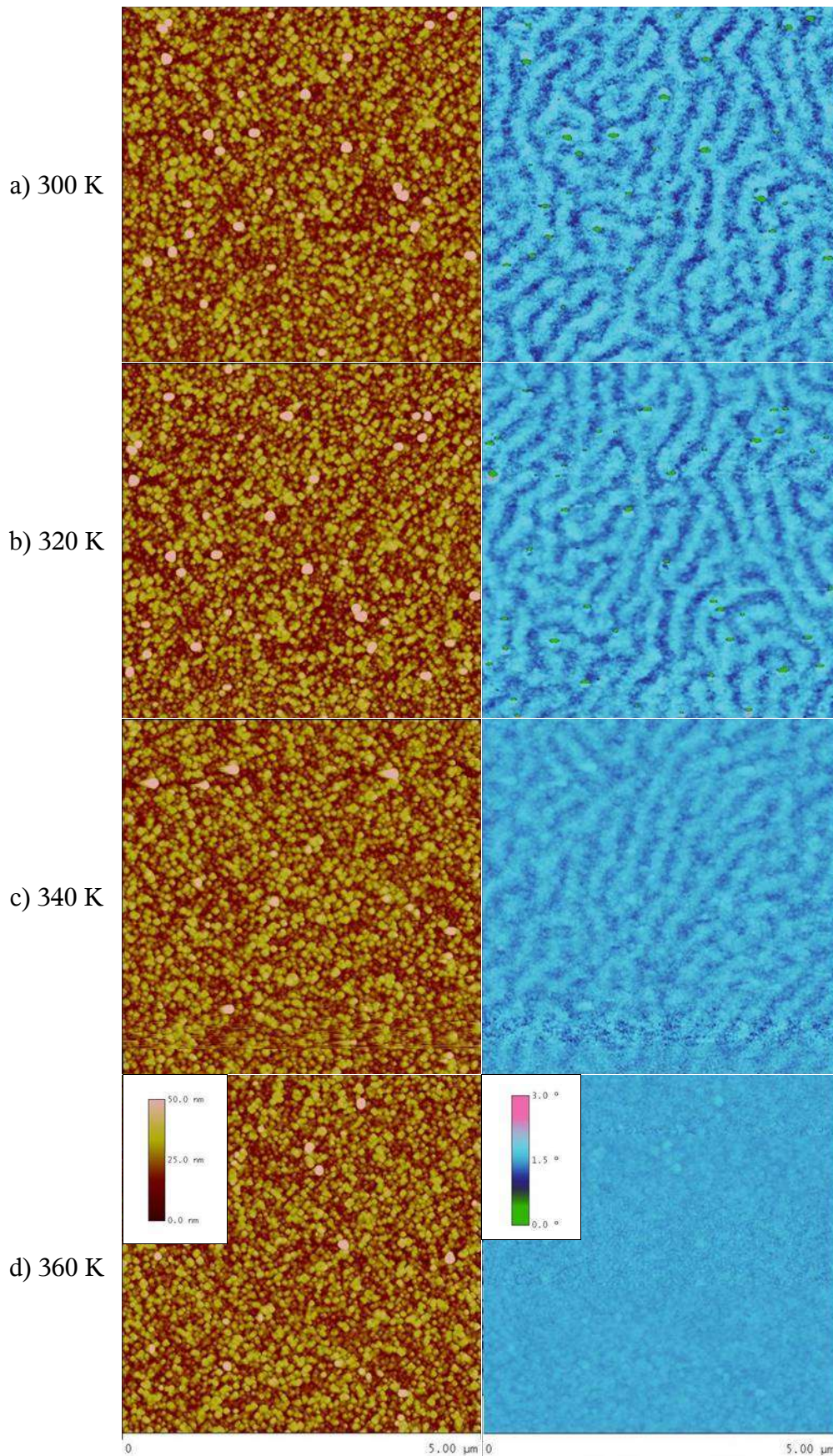


Figure III-14: Topologie (à gauche) et déphasage lié aux gradients de forces magnétiques (à droite)



La figure III-14 reproduit les images de topographie (colonne de gauche) et de déphasage lié au gradient de forces magnétiques (colonne de droite) à quatre températures différentes qui se situent en dessous et au dessus de la transition ferromagnétique-paramagnétique. A 300 K, on observe de belles structures en méandres ou labyrinthes, caractéristiques d'échantillons ferromagnétiques présentant une composante de l'aimantation perpendiculaire au plan comme déjà observé dans la littérature pour LSMO sur  $\text{LaAlO}_3$  [Kwon97, Desfeux01, Dho03, Wang03]. Les régions représentées en foncé et en clair correspondent à des régions où l'aimantation est respectivement orientée vers le haut et vers le bas (ou vice versa). Ces géométries caractéristiques sont vraiment décorréliées de la topographie représentée dans la colonne de gauche. A 320 et 340 K, les structures en méandres existent toujours mais le contraste est moins élevé. A 360 K, qui correspond à la température de transition vers l'état paramagnétique, le contraste est nul (les structures en méandres ont disparu). Ces images MFM ne donnent pas directement des informations quantitatives. Cependant, j'ai pris soin de les enregistrer dans les mêmes conditions, notamment de hauteur lors du passage en mode *lift* magnétique. J'ai alors calculé à l'aide du logiciel l'équivalent de la rugosité RMS pour la topologie afin de définir un contraste de déphasage lié au gradient de forces magnétiques. J'ai alors tracé celui-ci en fonction de la température sur la courbe d'aimantation normalisée de la couche mesurée par SQUID (par Ch. Simon au CRISMAT). L'encadré de la figure III-15 montre que la chute du contraste de déphasage suit qualitativement la chute d'aimantation au voisinage de la transition ferromagnétique-paramagnétique.

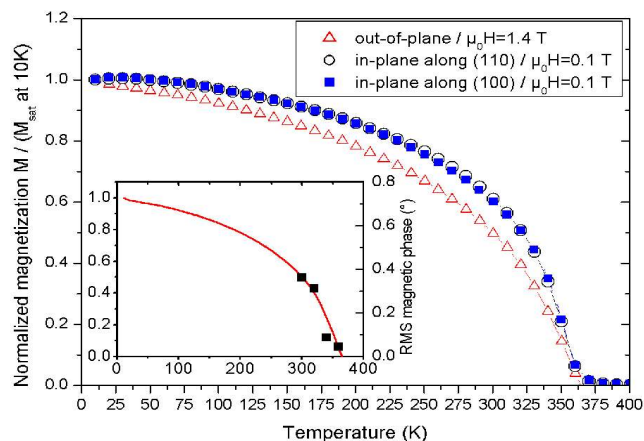


Figure III-15: Aimantation en fonction de la température normalisée à 10 K, pour trois configurations de champ magnétique appliqué (dans le plan aligné avec (100), avec (110) et perpendiculairement au plan). L'encadré reproduit l'évolution du contraste de déphasage lié au gradient de forces magnétiques (mesuré par MFM) comparée qualitativement à l'évolution de l'aimantation en fonction de la température.

#### 4- Propriétés ferromagnétiques et ferroélectriques locales des super-réseaux $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ / $\text{BaTiO}_3$ [A29, A30, A31]

Un matériau multiferroïque est un matériau dans lequel le ferromagnétisme et la ferroélectricité coexistent [Schmid94]. Les domaines magnétiques pourraient alors être commandé par un champ électrique externe, ou, inversement, les domaines électriques pourraient être retournés par un champ magnétique externe. Cela présenterait alors un grand intérêt dans de nombreux dispositifs. Jusqu'à présent, peu de matériaux ont présenté des propriétés de multiferroïsme [Prellier05]. W. Prellier et M. Singh de l'équipe « Couches minces » du CRISMAT étudient des super-réseaux constitués de matériaux ferromagnétiques ( $\text{La}_{0,7}\text{Ca}_{0,3}\text{MnO}_3$ , noté LCMO) et ferroélectrique ( $\text{BaTiO}_3$ , noté BTO) afin de créer cette propriété de multiferroïsme [Singh05, A29, A30, A31]. Je suis intervenue dans cette étude sur les caractérisations AFM [A29, A30], ainsi que sur l'observation à température ambiante des domaines magnétiques par MFM et électriques par EFM d'un super-réseau constitué de 55 bicouches LCMO/BTO, l'épaisseur de chaque couche étant égale à quatre maille élémentaires. Cet échantillon était particulièrement intéressant car les courbes d'aimantation mesurées par SQUID ont montré du ferromagnétisme jusqu'à un température de 380 K, avec un pic à 370 K, qui pourrait correspondre à la température de Curie de BTO [A31].

La figure III-16 présente la topologie de surface du super-réseau et le déphasage lié aux gradients de forces magnétiques correspondantes mesurés à 300 K. L'image magnétique a été obtenue en mode *lift* à une hauteur de quelques nanomètres au dessus de la couche. Lors des études MFM, il est essentiel de toujours douter des images obtenues. Il faut notamment s'assurer que le contraste a bien une origine magnétique. Dans le cas présent, plusieurs éléments sont favorables. L'image de phase présente un signal non négligeable (pleine échelle 3°) qui semble décorrélé de la topologie. Un déphasage lié aux forces de Van der Waals, traduisant donc la topologie de la couche, est généralement beaucoup plus grand. Lors de l'acquisition de l'image, il était possible de faire apparaître l'image de phase correspondant à la topologie en approchant légèrement la pointe de la surface mais l'échelle était dix fois plus grande. L'étude MFM confirme ainsi la mesure d'aimantation par SQUID qui avait indiqué que l'échantillon était encore ferromagnétique à 300K, en ajoutant l'information que l'aimantation présente une composante perpendiculaire.

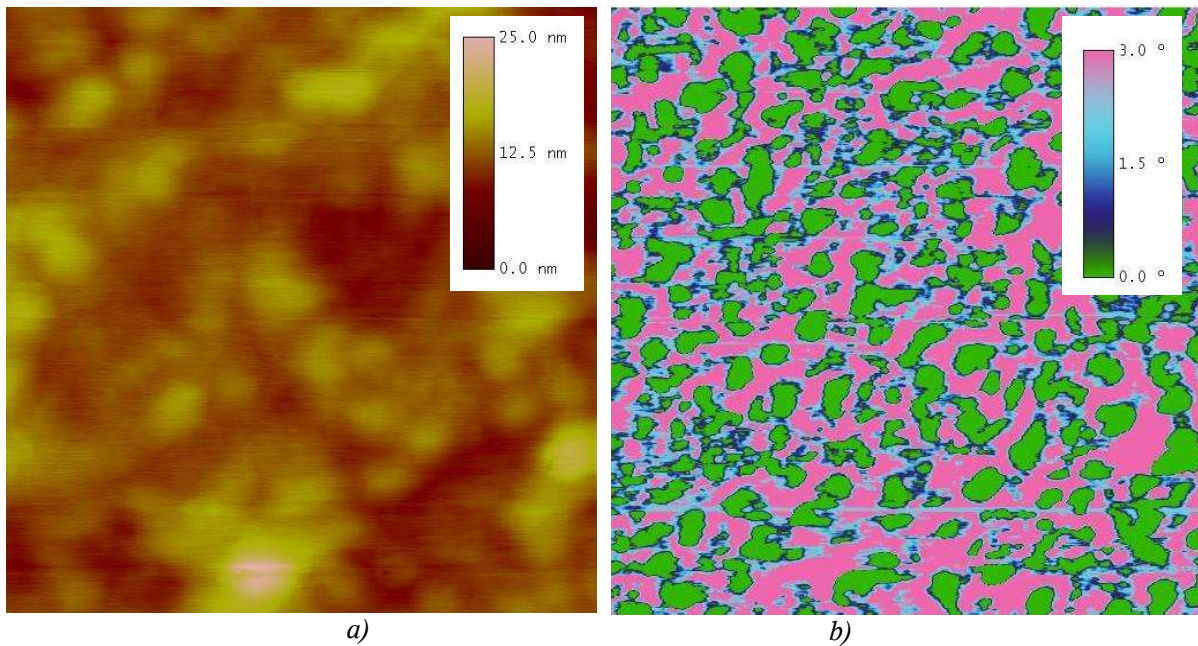


Figure III-16: Images en modes *lift* de taille  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  montrant (a) la topologie et (b) le déphasage lié aux gradients de forces magnétiques

J'ai ensuite procédé à l'étude des propriétés électriques locales du super-réseau décrit ci-dessus par EFM. Une première étape, appelée la « phase d'écriture », consiste à utiliser le mode *epolariser* les domaines électriques par application d'une tension électrique continue entre la pointe conductrice (en contact avec la surface de l'échantillon) et l'échantillon (figure III-17). La seconde étape est la lecture en mode *lift* (figure III-13), de façon similaire au mode MFM décrit précédemment. La différence est ici que la pointe doit être polarisée lors de la lecture par une tension continue pour créer le champ électrique (équivalent de l'aimantation de la pointe dans le cas MFM). Un grand avantage par rapport au mode MFM est que l'on peut choisir l'intensité et la polarité du champ électrique appliqué.

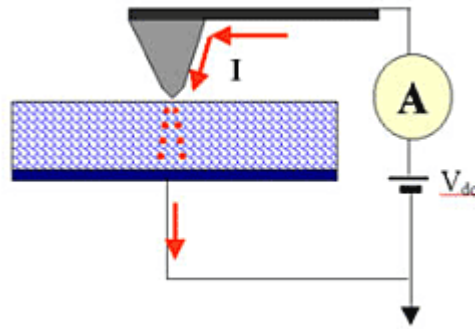


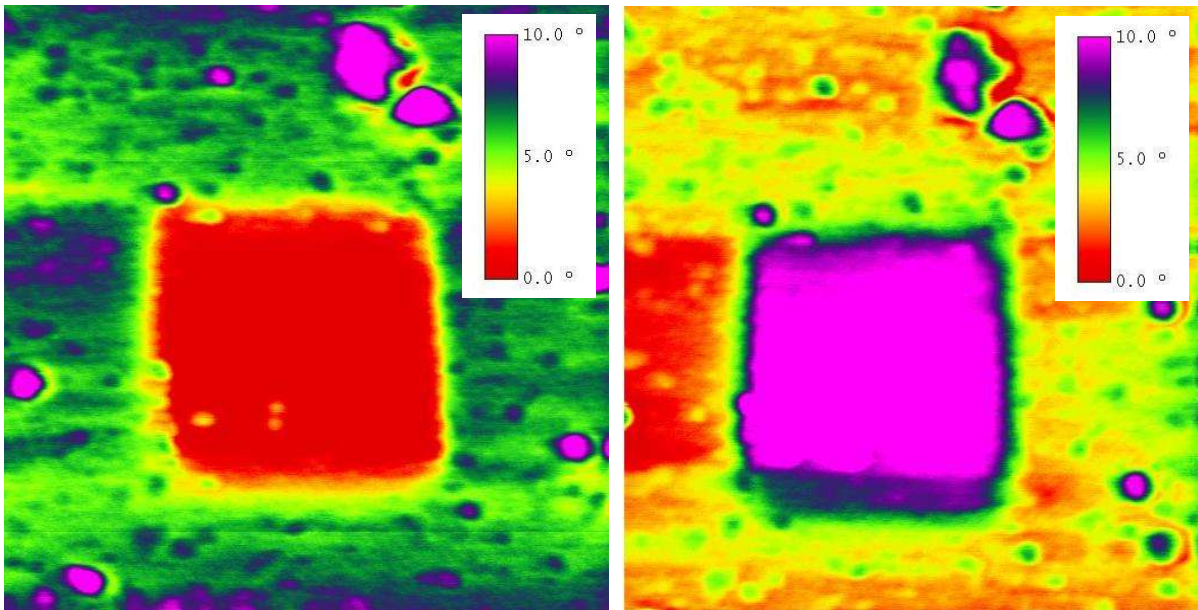
Figure III-17: Phase d'écriture de l'étude AFM: une tension continue  $V_{dc}$  est appliquée entre la pointe conductrice (en contact avec la surface de l'échantillon) et l'échantillon.

La figure III-18 montre les images du déphasage en mode *lift* obtenues après écriture d'une zone de taille  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  par une tension de +12 V. Les figures III-18-a) et b) ont été enregistrées avec une polarisation de pointe opposée, égale à -4 V dans le cas a) et +4 V dans le cas b). La même pointe de type PtIr a été utilisée pour l'écriture et la lecture. On retrouve clairement la zone préalablement polarisée, indiquant que la phase d'écriture a bien aligné les domaines ferroélectriques. Sur la durée de l'expérience (quelques heures), ces domaines étaient stables. On remarque de plus l'inversion du contraste entre les deux images, attendu puisque la pointe présentait un champ électrique de polarité opposée dans chaque image.

Nous avons ensuite cherché à vérifier que les domaines ferroélectriques pouvaient être retournés par un champ électrique de polarité opposée. Nous avons alors écrit une zone de taille  $0,7\ \mu\text{m} \times 0,7\ \mu\text{m}$  avec une tension de -12 V dans une zone de taille  $1\ \mu\text{m} \times 1\ \mu\text{m}$  polarisée préalablement avec une tension de +12 V. la figure III-19 montre l'image du déphasage en mode *lift*, où l'on observe bien les deux zones de polarité inverse.

Les études MFM et EFM ont permis d'apporter une preuve microscopique de la double nature ferromagnétique et ferroélectrique de l'échantillon [A31]. Elles ont confirmé les mesures d'imantation par SQUID réalisées sur l'ensemble de la couche. Des mesures macroscopiques de polarisation électrique n'ont pas été réalisées car l'échantillon ne disposait pas d'électrode de base. Nous envisageons maintenant la réalisation de dispositifs à base de ces super-réseaux.





a) Lecture avec polarisation de pointe  
égale à  $-4\text{ V}$

b) Lecture avec polarisation de pointe  
égale à  $+4\text{ V}$

Figure III-18: Images en mode EFM (contraste de phase) de taille  $2\text{ }\mu\text{m} \times 2\text{ }\mu\text{m}$  où une région de taille  $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$  a été préalablement polarisée par une tension de  $+12\text{ V}$  en mode contact. La hauteur de lift lors du passage EFM était de l'ordre de  $30\text{ nm}$ .

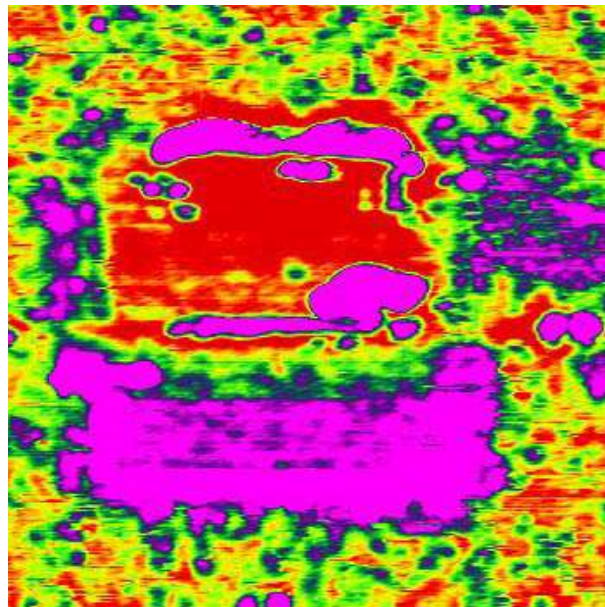


Figure III-19: Image en mode EFM (contraste de phase) de taille  $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$  où deux régions de tailles respectives  $1\text{ }\mu\text{m} \times 1\text{ }\mu\text{m}$  et  $0.7\text{ }\mu\text{m} \times 0.7\text{ }\mu\text{m}$  ont été préalablement polarisées par une tension respective de  $+12\text{ V}$  et  $-12\text{ V}$  en mode contact. La hauteur de lift lors du passage EFM était de l'ordre de  $30\text{ nm}$  et la tension de lecture égale à  $-6\text{ V}$ .



## 5- Etude de la dépendance spatiale et en température de la densité des porteurs [A25\_05]

Avec S. Flament, nous avons réalisé deux campagnes de mesures de réflectivité optique modulée (MOR<sup>50</sup>) sur des couches de LSMO (28-29 oct. 2002 et 11-14 fév.2003) à l'université de Bath en Angleterre dans l'équipe de D.P. Almond avec la collaboration de A. Perry. La technique MOR est basée sur la mesure des variations de réflectivité d'un échantillon induites par un échauffement périodique [Rosencwaig85, Opsal87]. Les propriétés optiques et électriques étant fortement liées, cette technique donne accès à des propriétés de transport sans contact. Elle est notamment très utilisée dans l'industrie de la microélectronique semiconductrice pour caractériser l'homogénéité de l'implantation par exemple ou pour contrôler la qualité des substrats [Opsal85, Smith86, Alpern89, Mandelis96]. L'équipe de Bath avait mis en place et utilisé ce banc de mesure pour caractériser à température ambiante l'homogénéité des propriétés de couches d'YBCO [Almond95, Almond00]. Ils ont notamment montré la corrélation entre les bonnes propriétés supraconductrices et les fortes valeurs de MOR à 300 K. Nous avons proposé d'évaluer les potentialités de cette technique pour les manganites.

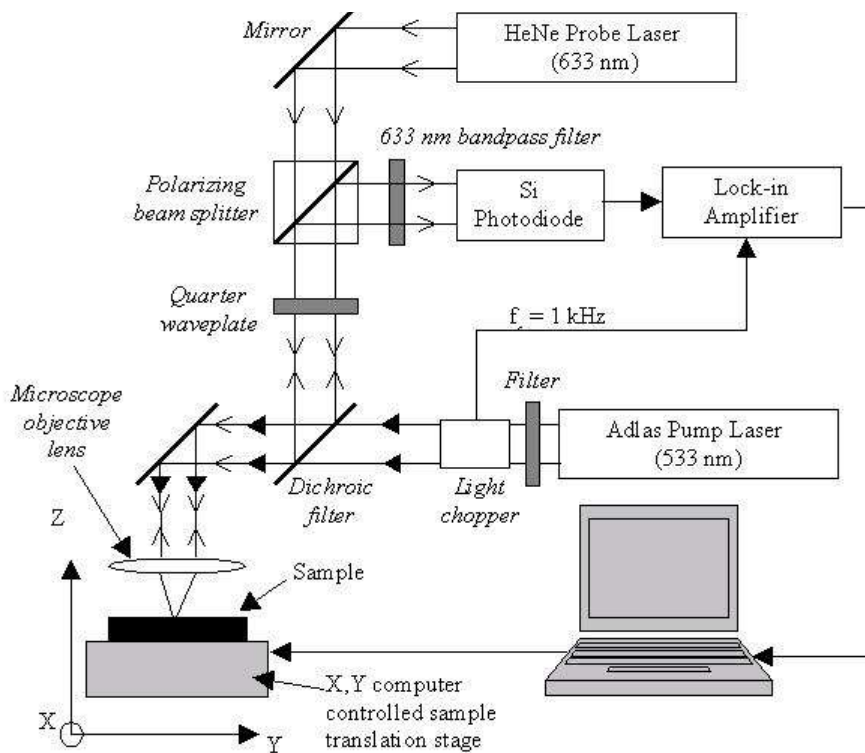


Figure III-20: Schéma du banc de mesure de MOR de l'université de Bath.

Le banc de mesure de MOR est représenté schématiquement à la figure III-20. Deux lasers sont focalisés à l'aide d'une lentille sur le même point de l'échantillon: l'un (laser semiconducteur à fréquence doublée de type Adlas DPY 315C émettant à 533 nm) est modulé à 1 kHz et sert de laser de pompe, c'est à dire qu'il chauffe l'échantillon; l'autre (laser He/Ne de type Uniphase 1350P émettant à 632,8 nm) sert à la mesure de réflectivité. Le diamètre du spot sur l'échantillon a été estimé à environ 15  $\mu\text{m}$ . Les puissances maximales respectives du laser de pompe et de mesure étaient de 12,6 mW et 2,8 mW sur l'échantillon. Des filtres sur le laser de pompe ont été utilisés pour réduire la puissance. Après réflexion sur l'échantillon, le faisceau est séparé et la puissance de la lumière réfléchie de longueur d'onde 632,8 nm est mesurée par une photodiode qui donne après traitement dans une détection synchrone, le signal MOR.

Nous avons ajouté au dispositif existant un support chauffant et régulé (Lakeshore 331) afin de faire les mesures dans une gamme de température 300 K - 400 K. Nous avons également utilisé ponctuellement de la neige carbonique pour refroidir l'échantillon jusqu'à 250 K. Les quatre contacts sur les ponts de LSMO testés nous ont permis de mesurer leurs résistances en même temps que les mesures de MOR. La photographie de la figure III-21 montre le dispositif autour de l'échantillon testé. Des filtres étant placés à la sortie du laser de pompe pour réduire la puissance, nous avons pu vérifier la linéarité du signal MOR avec la puissance de pompe (figure III-22). Enfin, à chaque température, nous avons pris soin de faire le réglage de focalisation des spots laser sur l'échantillon. Nous nous sommes aperçus en effet que la dilatation thermique du support provoquait un déplacement vertical de  $0,5 \mu\text{m.K}^{-1}$  et dans le plan de l'échantillon (dans les directions X ou Y) d'environ  $1 \mu\text{m.K}^{-1}$ .

La figure III-23 montre une cartographie de signaux MOR mesurés sur un pont de largeur 100  $\mu\text{m}$  et de longueur 300  $\mu\text{m}$  gravé dans une couche de LSMO d'épaisseur 200 nm. La mesure a nécessité 20 heures d'acquisition pour permettre un moyennage suffisant sur chaque point. Les pas dans la direction X était de 5  $\mu\text{m}$  et dans la direction Y de 10  $\mu\text{m}$ . On reconnaît facilement la géométrie du pont (voir schéma à droite de la figure). La bonne homogénéité du film apparaît puisque dans la partie centrale du pont, des variations maximales de 13 % ont été enregistrées.



Figure III-21: Photographie de l'échantillon testé sur son porte-échantillon chauffant et sous la lentille de focalisation (univ. Bath).

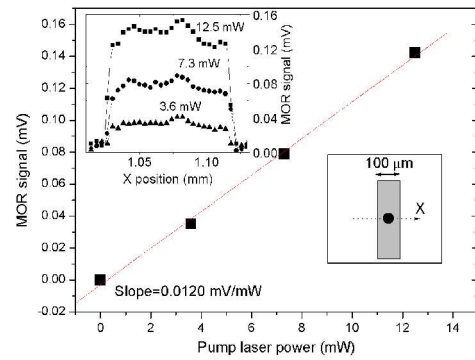


Figure III-22: Vérification de la linéarité du signal MOR en fonction de la puissance du laser de pompe reçue par l'échantillon.

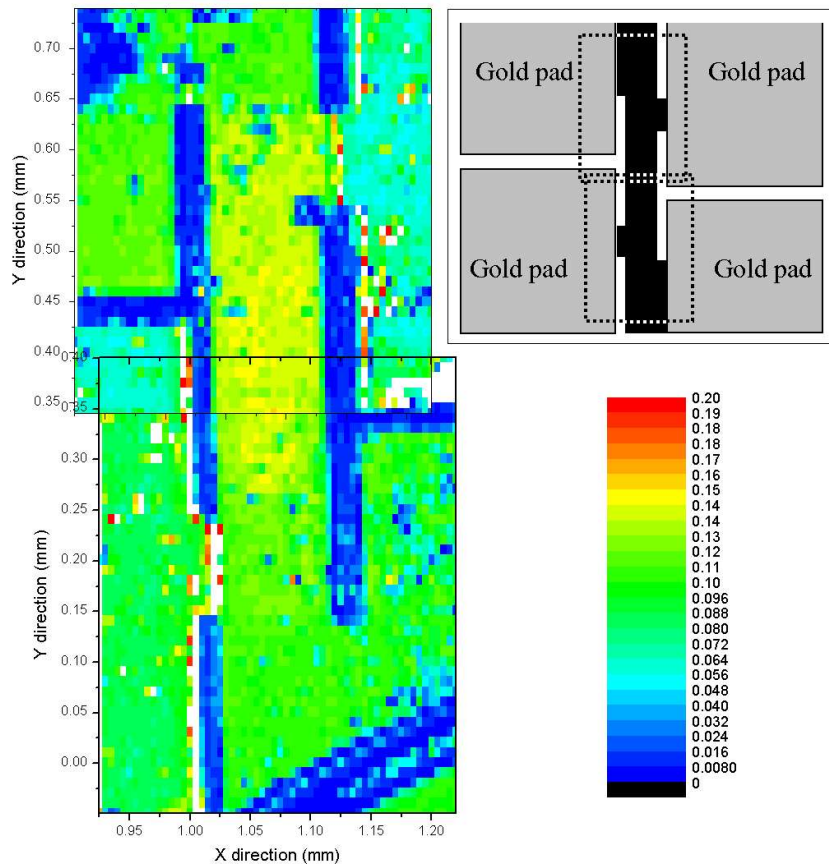


Figure III-23: Cartographie MOR (signal en sortie de la photodiode en mV) à 300 K d'un pont de largeur 100 μm et de longueur 300 μm gravé dans une couche de LSMO d'épaisseur 200 nm. Les pas de déplacement étaient de 5 μm en X et 10 μm en Y.

Les signaux MOR ont alors été enregistrés en fonction de la température et tracés pour une puissance reçue de 3,6 mW (figure III-24). Sur la figure III-24, sont également rapportées l'évolution de la résistivité  $\rho$  avec la température ainsi que de sa dérivée relative  $\beta(T)$ . Il est alors intéressant de constater la similitude des courbes MOR(T) et  $\beta(T)$  après normalisation à la valeur maximale de  $\beta(T)$ . Le décalage en température s'explique facilement par le fait que la mesure de MOR est liée à un échauffement local et donc que la température sondée n'est pas celle du support mais est plus élevée. Une estimation simple de l'échauffement local lié au spot de puissance 3,6 mW à partir de la conductivité thermique du STO nous donne 12 K, ce qui correspond bien à l'écart observé sur la figure III-24.

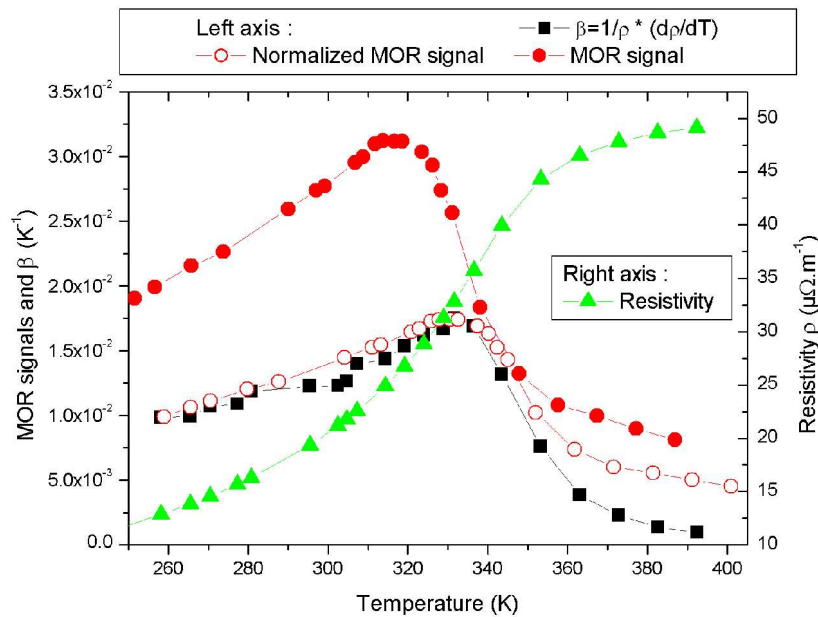


Figure III-24: Signaux MOR, résistivité et dérivée relative de la résistivité en fonction de la température.

Nous avons alors entrepris d'estimer le signal MOR à partir du modèle de Drude. Les propriétés optiques des manganites ont été étudiées pour différentes compositions [Okimoto99, Golovanov99, Quijada98]. Il est loin d'être démontré que ce modèle, qui décrit la conductivité optique pour des porteurs libres, est valable dans le cas des manganites. Cependant, à la longueur d'onde considérée (633 nm, i.e. 1,96 eV), la réflectivité est vraisemblablement déterminée par des effets diélectriques. Après développement des expressions (voir [A25\_05] pour plus de détails), nous avons obtenu l'expression suivante:

$$MOR = \frac{1}{n} \times \frac{\partial N}{\partial T} \times factor \quad (\text{III-7})$$

où  $N$  est la densité de porteurs en  $\text{m}^{-3}$  et « factor » est un terme qui dépend de la pulsation du rayonnement  $\omega$ , du temps de collision moyen  $\tau$  et de la pulsation d'oscillation plasma. La figure III-25 montre l'évolution de ce terme avec la température. Il varie très peu au dessous de 340 K et chute ensuite brutalement. Cela est en accord qualitatif avec l'observation expérimentale de la figure III-24, où les courbes MOR(T) normalisée et  $\beta(T)$  sont superposées jusqu'à 340 K et se séparent ensuite. L'écart entre les courbes expérimentales pourraient aussi être expliqué par une variation brutale de la mobilité électrique  $\mu$  au passage de la transition, car  $\beta(T)$  dépend de  $N$  mais aussi de  $\mu$ :

$$\beta(T) = -\left(\frac{1}{\mu} \times \frac{\partial \mu}{\partial T} + \frac{1}{N} \times \frac{\partial N}{\partial T}\right) \quad (\text{III-8})$$

Pour conclure, cette étude est prometteuse car elle a montré expérimentalement une relation claire entre le signal MOR et les propriétés de transport du LSMO. Des mesures sous champ magnétique par exemple pourraient permettre de progresser dans la compréhension de la transition métal-isolant, sans nécessité de prise des contacts sur les couches.

L'encadré de la figure III-34 donne les valeurs de l'indice de refraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$ , ainsi que la constante diélectrique complexe  $\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$  calculés qui ont servis dans le calcul du paramètre « factor » en fonction de la température.

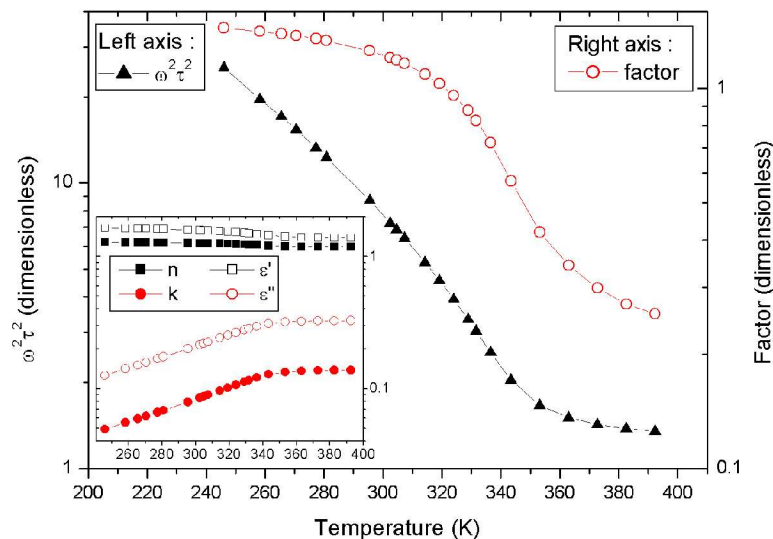


Figure III-34: Produit  $\omega\tau$ , paramètre factor (introduit dans l'équation III-8) calculés en fonction de la température. L'encadré donne les valeurs calculées de l'indice de refraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$ , ainsi que la constante diélectrique complexe  $\epsilon = \epsilon' + j\epsilon''$  en fonction de la température.

## C) Dépendance du bruit en $1/f$ dans les couches de LSMO en fonction de la largeur des pistes

### 1- Echantillons

Pour cette étude, nous avons sélectionné deux couches minces de LSMO sur STO d'épaisseurs 100 et 200 nm déposées par R.A. Chakalov à l'université de Birmingham. Les couches étudiées présentaient une température de Curie de l'ordre de 350 K (Encadré de la figure III-36). Après dépôt, les couches ont été gravées pour former des lignes ou ponts de différentes tailles. Un des motifs utilisés est présenté à la figure III-35. Plusieurs largeurs ( $W$ ) et longueurs ( $L$ ) sont disponibles:  $W=20, 50, 100$  et  $150 \mu\text{m}$  et  $L=50, 100, 150, 200, 250, 300 \mu\text{m}$ . Ce motif a été dessiné pour étudier l'influence de sa taille et de sa géométrie sur le bruit. Un autre masque a été utilisé pour l'échantillon d'épaisseur 200 nm, mais il présentait moins de motifs:  $10 \mu\text{m} \times 575 \mu\text{m}$ ,  $50 \mu\text{m} \times 575 \mu\text{m}$  et  $100 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$ .

Avant d'entreprendre les mesures de bruit, nous avons vérifié l'homogénéité de la résistivité des couches sur toute la surface des films (figure III-36). Pour chaque film, les courbes correspondant à des ponts différents se superposent de façon satisfaisante, indiquant la bonne homogénéité des propriétés des couches. Les résistivités à 300 K sont de l'ordre de  $1,5 - 2,5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ , qui est une valeur typique pour cette composition [Urushibara95].

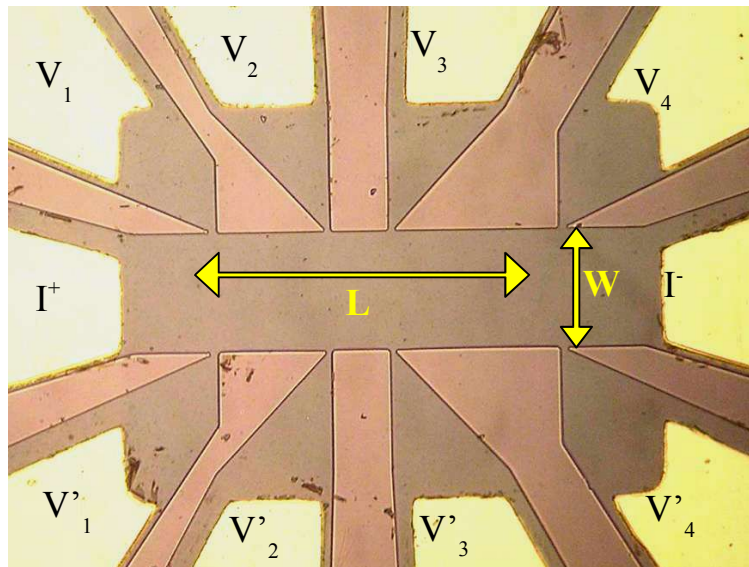


Figure III-35: Photographie au microscope optique du motif destiné aux mesures de bruit. Plusieurs largeurs et longueurs sont disponibles:  $W=20, 50, 100$  et  $150 \mu\text{m}$  et  $L=50, 100, 150, 200, 250, 300 \mu\text{m}$ .

## 2- Mesures de bruit

Le bruit électronique a diverses origines [Voss76, Hooge81, Dutta81, Scofield85, Van der Ziel88, Weissman88, Raquet01, Vandamme02]. Il peut être plus facilement décrit selon sa dépendance en fréquence (figure III-37). On trouve:

- **Le bruit de Johnson ou bruit blanc**, indépendant de la fréquence et du courant de polarisation. Il n'a pas d'origine magnétique et ne peut être supprimé car il provient de fluctuations induites par des excitations thermiques. Son expression est bien connue [Nyquist28] et dépend de la résistance  $R$  de l'échantillon ( $\Omega$ ):  $4kTR$ , où  $k$  est la constante de Boltzman,  $T$  la température (K) .
- **Le bruit télégraphique ou RTN<sup>51</sup>**. Le bruit télégraphique est un type de bruit qui correspond à un signal qui possède deux états d'énergie ou plus, et dont la densité spectrale reste constante pour les fréquences inférieures à une fréquence caractéristique  $f_0$ , puis décroît en  $1/f^2$  (allure 'lorentzienne' du spectre).
- **Le bruit en  $1/f$**  est un bruit excédentaire dominant à basse fréquence. Il dépend des propriétés intrinsèques du matériau utilisé. Son origine est souvent mal connue.

Le bruit de Johnson n'apporte aucune information supplémentaire par rapport à la valeur de la résistance. En pratique, il peut cependant être utile pour vérifier que la chaîne de mesure est globalement correcte. Dans nos échantillons, nous n'avons pas observé de bruit télégraphique. Nous nous sommes exclusivement concentrés sur l'étude du bruit en  $1/f$ . Celui-ci est généralement décrit par la relation semi-empirique de Hooge [Hooge69] qui permet de normaliser et comparer les mesures de bruit en  $1/f$  :

$$\frac{S_V}{V^2} = \frac{\alpha_H}{n} \times \frac{1}{\Omega \times f}$$

où  $S_V$  est la densité spectrale de bruit en tension ( $V^2/Hz$ ),  $\alpha_H/n$  ( $m^3$ ) est le paramètre de Hooge normalisé ( $\alpha_H$  est le paramètre de Hooge sans dimension et  $n$  est la densité de porteurs de charge en  $m^{-3}$ ),  $\Omega$  ( $m^3$ ) est le volume du pont, et  $f$  (Hz) la fréquence. Cette relation, bien qu'utilisée dans la plupart des publications, n'est valable a priori que dans le cas de matériaux homogènes. Dans cette partie de l'étude, nous avons alors entrepris la mesure du bruit en  $1/f$  en fonction de la tension et du volume afin de vérifier ou non la validité de la relation de Hooge.

---

<sup>51</sup> RTN: *Random Telegraph Noise*



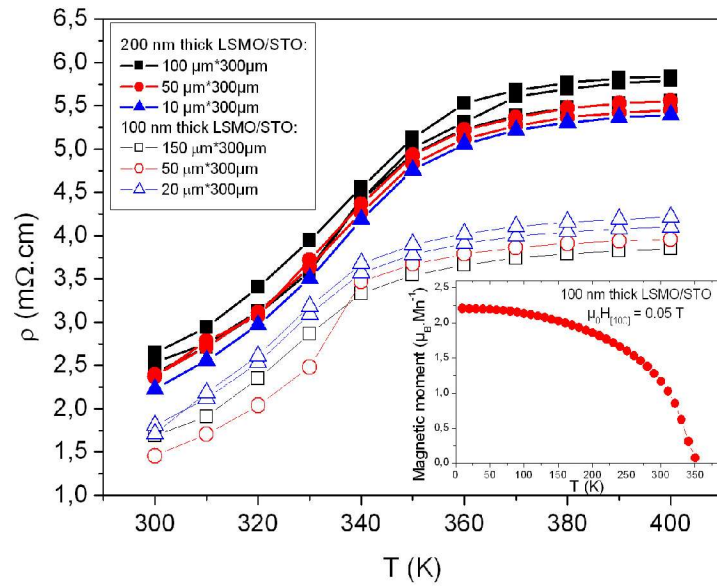


Figure III-36: Résistivité des couches de LSMO d'épaisseurs 100 et 200 nm en fonction de la température et pour les différents motifs répartis sur toute la surface des films. L'encadré présente l'évolution de l'aimantation dans le plan en fonction de la température (Coll. Ch. Simon).

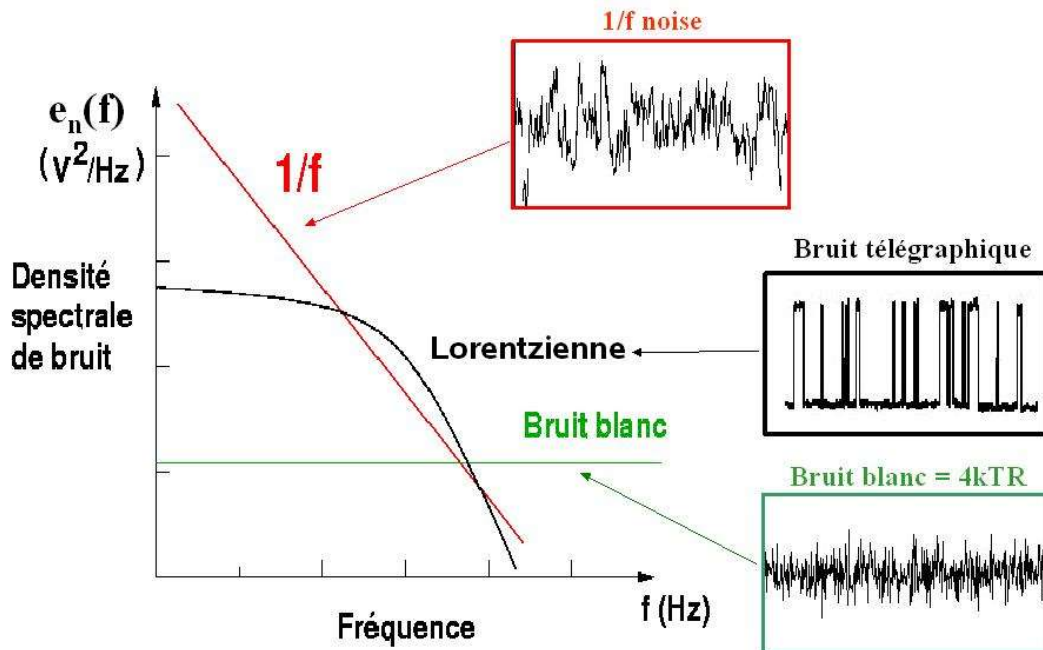


Figure III-37: Présentation schématique des trois types de bruit dans le domaine fréquentiel avec la forme correspondante dans le domaine temporel, d'après [Mercha00].



Le dispositif expérimental utilisé pour les mesures de bruit est représenté à la figure III-38. L'échantillon est connecté en quatre points et pour éliminer le bruit des résistances de contact, il faut s'assurer que la résistance de polarisation  $R_P$  soit environ 100 fois plus élevée que la résistance de l'échantillon à mesurer. Le signal de bruit est amplifié après filtrage de la composante continue pour éviter la saturation de la chaîne d'amplification. Celle-ci est constituée d'un amplificateur d'instrumentation de type INA217 suivi d'un amplificateur à base d'un amplificateur opérationnel de type OP27. Le gain total est ainsi de 10000 et les densités spectrales de tension et de courant de l'amplificateur complet sont respectivement  $1,5 \text{ nV}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$  et  $3,2 \text{ pA}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$  à 10 Hz. Pour chaque mesure, nous mesurons simultanément la résistance de l'échantillon (sortie DC) et la densité spectrale de bruit sur l'analyseur de spectre (HP3562A). Nous observons également la trace temporelle du signal de bruit qui permet de s'assurer des bonnes conditions de mesure mais aussi de détecter l'apparition éventuelle de bruit télégraphique.

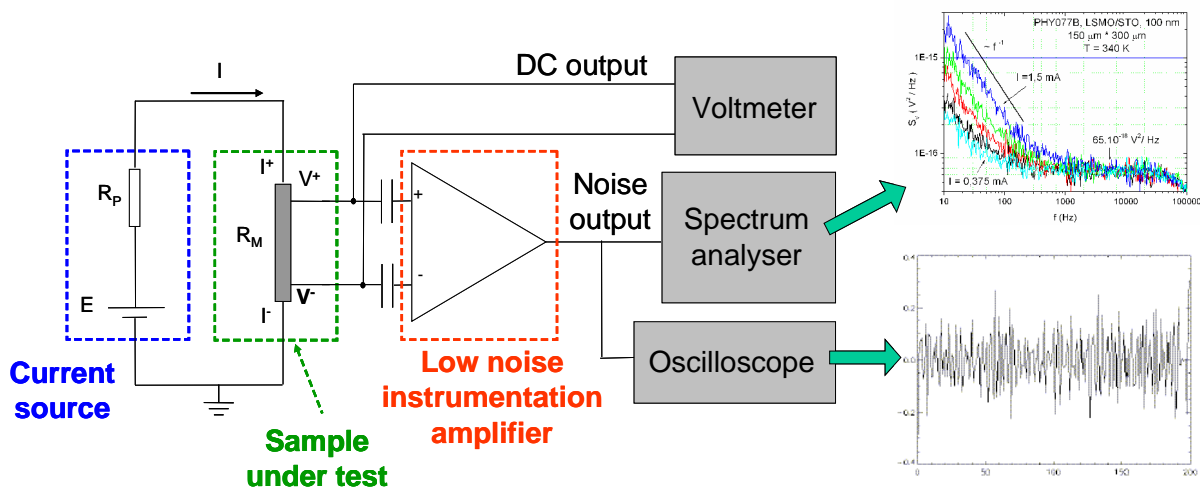


Figure III-38: Schéma simplifié du dispositif expérimental de mesures de bruit, avec la source de courant, l'échantillon connecté en quatre points, l'amplificateur d'instrumentation à faible bruit, le voltmètre, l'analyseur de spectre et l'oscilloscope.

### 3- Résultats

Les principaux résultats sont rassemblés dans les figures suivantes. La figure III-39 montre les spectres de bruit typiques mesurés sur un pont de largeur  $150 \mu\text{m}$  et de longueur  $300 \mu\text{m}$  gravé dans la couche de LSMO d'épaisseur  $100 \text{ nm}$  à  $300 \text{ K}$  pour différents courants

de polarisation. On remarque deux régions (hormis la chute vers 50 kHz liée à la bande passante de l'amplificateur): le bruit de Johnson indépendant de la fréquence et du courant de polarisation (la valeur mesurée correspondait bien à la valeur attendue d'après la résistance), et le bruit en  $1/f$  aux basses fréquences qui augmente avec le courant de polarisation. Nous avons vérifié que la pente du spectre était bien égale à  $-1$  pour tous les courants de polarisation utilisés et toutes les températures dans la gamme (300 - 400 K et  $f > 10$  Hz). Nous avons ensuite tracé la densité spectrale de bruit en tension à 10 Hz en fonction de la tension aux bornes de l'échantillon (figure III-40). La pente est bien égale à  $2 \pm 0,1$  pour les deux films d'épaisseurs 100 et 200 nm, et dans toute la gamme de température (300 – 400 K).

D'après la relation de Hooge  $a_H/n$  est un paramètre caractéristique d'un matériau (comme la résistivité par exemple) et doit être indépendant du volume. De façon inattendue, cela n'était pas le cas pour nos mesures. Afin de déterminer l'origine de cette dépendance, nous avons alors tracé le paramètre de Hooge normalisé  $a_H/n$  en fonction de la longueur (figure III-41) et de la largeur des ponts (figure III-42). A notre connaissance, cela n'a jamais été rapporté dans la littérature pour LSMO ou pour d'autres manganites. Nous avons cherché à relier cette dépendance géométrique avec le nombre et la taille des domaines magnétiques dans les couches en fonction de la largeur des ponts (paragraphe III-B-4).

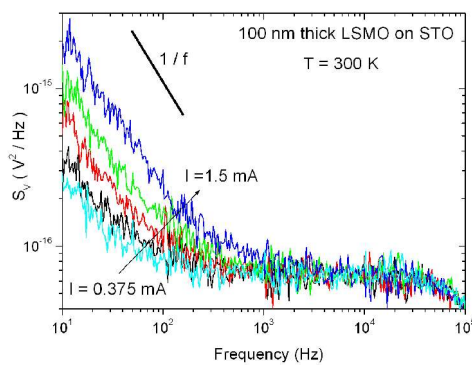


Figure III-39: Spectre de bruit typique d'un pont  $150 \mu\text{m} \times 300 \mu\text{m}$  gravé dans la couche de LSMO d'épaisseur 100 nm à 300 K pour différents courants de polarisation.

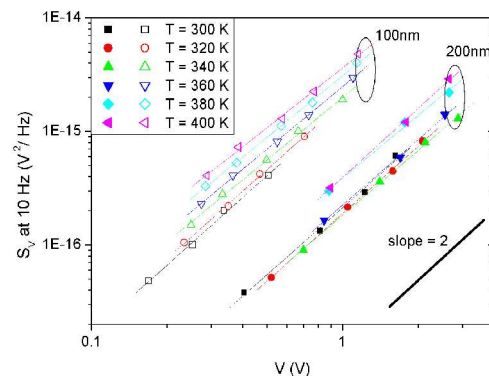


Figure III-40: Densité spectrale de bruit à 10 Hz en fonction de la tension de polarisation pour les films d'épaisseurs 100 et 200 nm pour différentes températures (300-400 K).

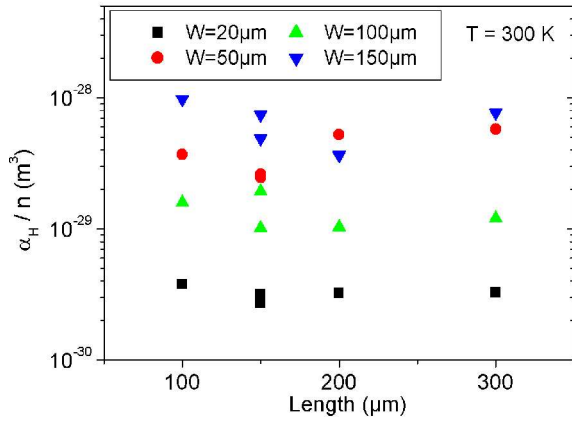


Figure III-41: Evolution du paramètre de Hooge normalisé en fonction de la longueur des ponts mesuré sur la couche de LSMO d'épaisseur 100 nm.

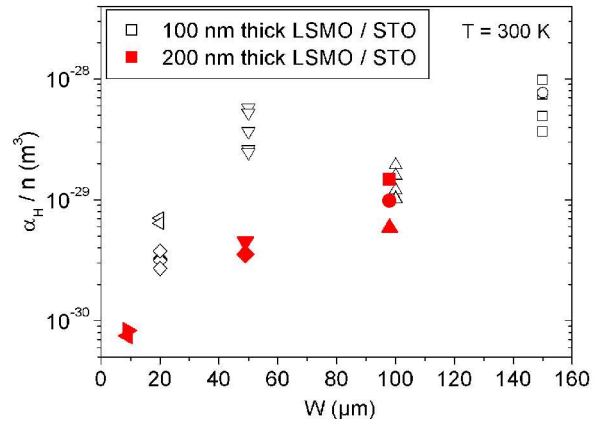


Figure III-42: Evolution du paramètre de Hooge normalisé en fonction de la largeur des ponts mesuré sur les couches de LSMO d'épaisseurs 100 nm (symboles ouverts) et 200 nm (symboles fermés). Les différents symboles correspondent à différentes longueurs de ponts.

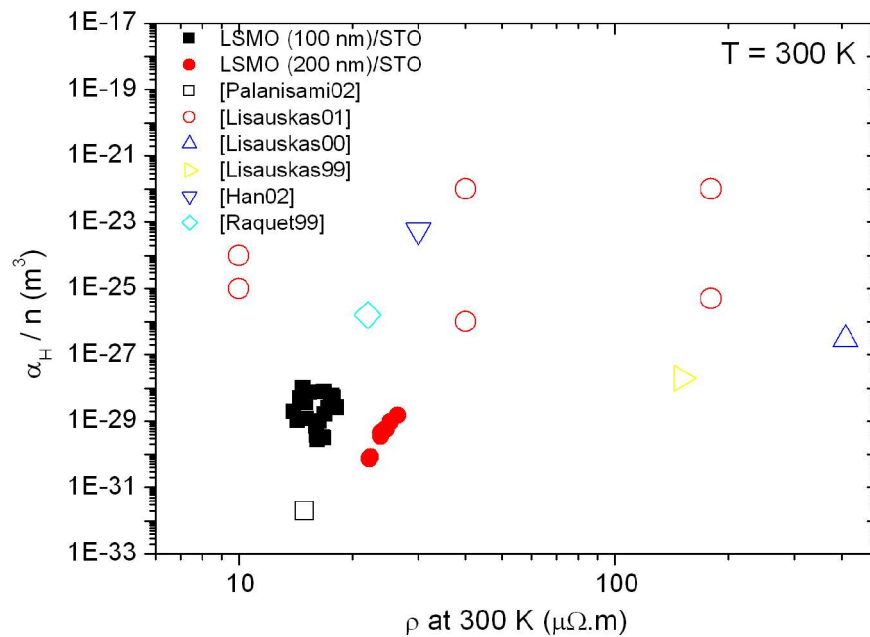


Figure III-44: Evolution du paramètre de Hooge normalisé en fonction de la résistivité des couches de LSMO à 300 K pour les différentes géométries testées dans nos différents films (symboles pleins). Des données concernant LSMO extraites de la littérature ont été ajoutées (symboles ouverts).

Ref	Technique de dépôt / composition du film	Substrat	Epaisseur du film	Geometrie de l'échantillon	$\rho_{4K}$ ( $\mu\Omega.cm$ )	$\rho_{300K}$ ( $m\Omega.cm$ )	$\alpha_H/n$ ( $m^3$ ) 300K, 0T
[Raquet99]	PLD <sup>b</sup> x = 1/3	(100) MgO	1 $\mu m$	Volume = $2,5 \times 10^{-8} cm^3$	100	2	$1,6 \times 10^{-26}$
[Lisauskas99]	PLD <sup>b</sup> x=0.2	(100) LaAlO <sub>3</sub>	450 nm	Non gravé	-	30	$2 \times 10^{-28}$
	x=0.25	(100) SrTiO <sub>3</sub>	60 nm	Non gravé	-	~ 1	$10^{-26}-10^{-24}$
[Mathieu01]	PLD <sup>b</sup> x = 0.3	Bicristal 8,2° LaAlO <sub>3</sub>	90 nm	Largeur = 6 $\mu m$	-	-	$5 \times 10^{-28}$
[Han02]	PLD <sup>b</sup> x = 0.3	(100) SrTiO <sub>3</sub>	250 nm	Non gravé	-	3	$5,6 \times 10^{-28}$
[Palanisami02]	ALL-MBE <sup>a</sup> x=0.28	(100) SrTiO <sub>3</sub>	60 nm	Largeur = 30 $\mu m$	40-70	1.5	$2,3 \times 10^{-32}$
Nos mesures	PLD <sup>b</sup> x = 0.33	(100) SrTiO <sub>3</sub>	100 nm and 200 nm	W = (10-150) $\mu m$ L = (50-300) $\mu m$	220	2 - 3	$8 \times 10^{-31}$ - $9 \times 10^{-29}$

<sup>a</sup> ALL-MBE : *Atomic Layer-by-Layer Molecular Beam Epitaxy*

<sup>b</sup> PLD : *Pulsed Laser Deposition*

Tableau III-1: Paramètres de Hooge normalisés et résistivités de films de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  avec  $x \sim 0.3$  et de température de Curie dans la gamme 340-360 K extraits de la littérature et de nos mesures.

Le tableau III-1 et la figure III-44 rassemblent de façon résumée les paramètres de Hooge normalisés que nous avons obtenus et d'autres que l'on peut trouver dans la littérature pour LSMO. Une première remarque évidente est, que pour une même composition, les valeurs sont très dispersées. Un premier élément d'explication peut être la qualité des couches puisque différents substrats ont été utilisés. Il faut remarquer également que les mesures ont été faites sur des échantillons sous formes de couches minces gravées ou non, or nous avons montré que le paramètre de Hooge dépend du volume de l'échantillon. Enfin, nos valeurs ( $8 \times 10^{-31} - 9 \times 10^{-29} m^{-3}$ ) se situent parmi les meilleurs résultats publiés. Une plus petite valeur de  $a_H/n$  a été mesurée par Palanisami *et al.* [Palanisami02] sur des couches de LSMO gravées sur STO ( $2,3 \times 10^{-32} m^{-3}$ ). Ces niveaux de bruit sont comparables à ceux mesurés dans des métaux et montrent que LSMO est un matériau parfaitement utilisable pour la réalisation de micro-dispositifs.

#### **4- Conclusions sur les mesures de bruit**

Les mesures de bruit ont montré une dépendance inattendue du paramètre de Hooge normalisé avec la largeur des ponts. Les observations MOKE ont montré une dépendance de la taille et du nombre des domaines magnétiques avec la largeur des ponts également. Ces deux observations conjuguées constituent une piste permettant éventuellement d'expliquer la dispersion des résultats que l'on peut trouver dans la littérature (voir figure III-44 et tableau III-1 pour LSMO). La question principale est de savoir si les fluctuations électriques mesurées sont d'origines magnétiques. Notre résultat ne le prouve pas car il est possible que le bruit en  $1/f$  provienne de fluctuations couplées à des défauts microscopiques qui piègent les parois de domaines magnétiques. Ces parois de domaines magnétiques jouent le rôle de visualiseur de défauts. Des mesures de bruit complémentaires sous champ magnétique sont nécessaires. La question de l'origine magnétique du bruit ne trouve pas de réponse dans la littérature.

## D) Applications en bolométrie à température ambiante [A26\_05, A27]

### 1- Thermométrie [A27]

Un bolomètre comporte un thermomètre. La dérivée relative de la résistance en fonction de la température d'un matériau est un paramètre important pour comparer les performances des thermomètres. On rappelle qu'elle est notée  $\beta$  ( $K^{-1}$ ) ou aussi TCR ( $K^{-1}$ ) et est définie selon:

$$\beta = \frac{1}{R} \times \frac{dR}{dT} \quad (\text{III-2})$$

Les oxydes de vanadium, les semiconducteurs amorphes ou les YBCO semiconducteurs (de teneur en oxygène plus réduite que dans le cas du supraconducteur) utilisés dans les détecteurs non refroidis actuels présentent des valeurs de  $|\beta|$  dans la gamme  $0,01 - 0,07 K^{-1}$  [Zerov01]. Les manganites qui présentent une large variation de la résistance au passage de la transition métal-isolant (M-I) au voisinage de 300 K pour certaines compositions sont des matériaux potentiellement intéressants pour des applications bolométriques à température ambiante. Malheureusement l'augmentation de la température de transition (M-I), notée aussi  $T_p$  (température où la résistance est maximum), s'accompagne d'une diminution du coefficient  $\beta$ . La figure III-50 donne par exemple l'évolution du coefficient  $\beta$  (noté TCR dans la figure) en fonction de  $T_p$  pour quatre compositions différentes (avec  $x \sim 0,3$ ) [Goyal97].

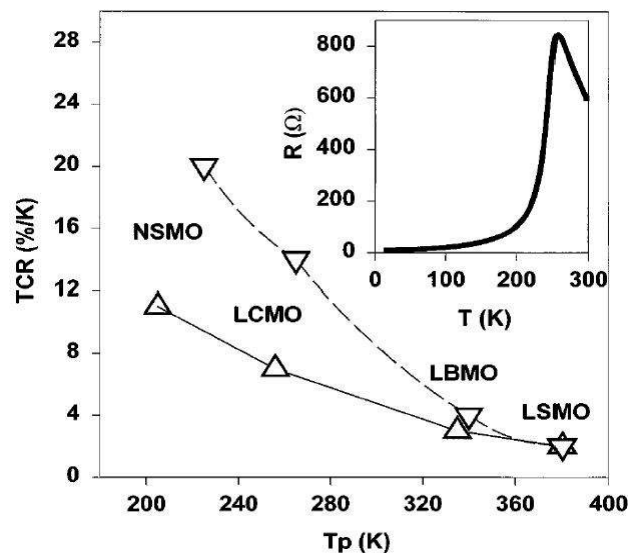


Figure III-50: Evolution du coefficient  $\beta$  (noté TCR) en fonction de la température de transition M-I pour quatre compositions différentes (les compositions notée ABMO correspondent à  $A_{0.7}B_{0.3}MnO_3$ ). L'encadré donne l'évolution de la résistance d'une couche de LCMO avec la température [Goyal97].

Un autre paramètre essentiel pour évaluer les performances d'un thermomètre est la température équivalente de bruit (NET<sup>52</sup>) définie comme le rapport du bruit sur la sensibilité:

$$NET = \frac{\sqrt{e_n(f)}}{R \times I \times \beta} \quad (\text{III-3})$$

où  $e_n(f)$  est la densité spectrale de bruit en tension ( $V^2.Hz^{-1}$ ), R est la résistance du thermomètre ( $\Omega$ ), I est le courant de polarisation (A).

Une revue bibliographique des performances de différentes manganites pour la thermométrie à température ambiante est faite dans l'article [A27] et est reproduite dans le tableau III-2. Le LSMO n'est pas le matériau qui présente le plus fort  $\beta$  mais il nous est apparu intéressant de le considérer car il est celui qui présente le bruit le plus faible dans la transition, laissant envisager des valeurs de NET réduites. Nous avons étudié plus particulièrement trois couches : les deux couches de LSMO d'épaisseur 100 et 200 nm étudiées au paragraphe III-C, et une couche de LSMO d'épaisseur 200 nm déposée sur un substrat LSAT ((LaAlO<sub>3</sub>)<sub>0.3</sub>(Sr<sub>2</sub>AlTaO<sub>6</sub>)<sub>0.7</sub>). La résistivité électrique moyenne  $\rho$  et le coefficient  $\beta$  de chaque couche en fonction de la température sont présentés à la figure III-51. Des valeurs typiques de  $\beta$  pour cette composition de l'ordre de 0,02 K<sup>-1</sup> ont été mesurées à 340 K.

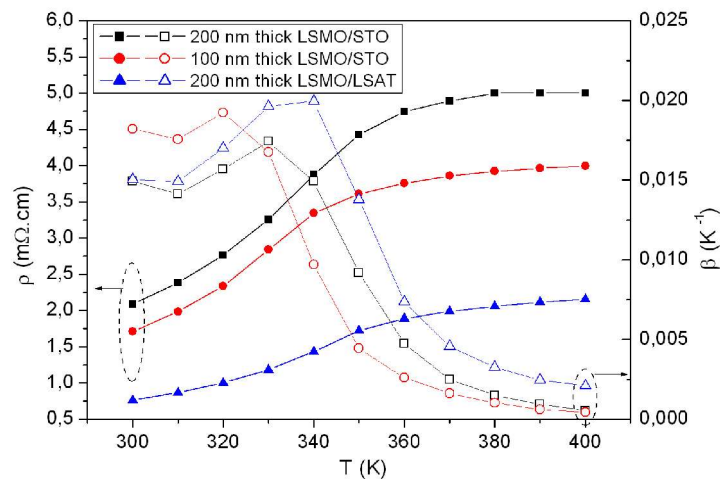


Figure III-51: Résistivité  $\rho$  et coefficient  $\beta$  des trois couches de LSMO en fonction de la température

52 NET: Noise Equivalent Temperature

Ref	Composition du film	Substrat	Epaisseur du film (nm)	T (K)	$\beta$ (K <sup>-1</sup> )
[Goyal97]	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	LAO	180	~360	+0,02
	La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	LAO	180	~320	+0,04
	La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	LAO	180	~250	+0,14
	Nd <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	LAO	180	~200	+0,20
[Chaudhary04]	La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Si	?	300	-0,015
	La <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	Si	?	300	-0,07
	La <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> MnO <sub>3</sub>	Si	?	300	-0,02
	(La <sub>0.6</sub> Pr <sub>0.4</sub> ) <sub>0.67</sub> Ca <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	Si	?	300	-0,10
[Hayashi01A]	La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	STO	200	300	+0,02
	La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	STO	200	325	+0,04
[Kanai04]	La <sub>0.8</sub> Ba <sub>0.2</sub> MnO <sub>3</sub>	STO	77	300	+0,05
[Todd04]	La <sub>0.7</sub> Ba <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	STO	?	300	+0,052
[Bathe00]	LCMO	LAO	200	248	+0,16
	LCMO	LAO	200	300	-0,02
	Ag-LCMO	LAO	200	260	+0,23
	Ag-LCMO ??	LAO	200	300	-0,02
[Shreekala99]	La <sub>2/3</sub> Ca <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>	LAO	?	253	+0,16
	Ag-LCMO	LAO	?	271	+0,16
[Choudhary05]	La <sub>0.7</sub> Ce <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>				
	Non-irradiated	LAO	300	300	-0,0073
	Ag irradiated	LAO	300	300	-0,0174
[Sun02]	La <sub>0.7</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	Single crystal	-	218	+0,50
	La <sub>2/3</sub> (Ca,Pb) <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub>	Single crystal	-	290	+0,10
[Hayashi01B]	La <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	STO	150	300	+0,015
	Bi <sub>0.34</sub> La <sub>0.33</sub> Sr <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub> /Si	150	300	+0,023
				340	+0,025

Tableau III-2: Coefficients  $\beta$  à 300 K où autour de 300K de plusieurs compositions de manganites déposées sur différents types de substrat.

Les spectres de bruit en tension typiques mesurés pour différents courants de polarisation sur un pont de largeur 100  $\mu\text{m}$  et de longueur 300  $\mu\text{m}$  gravé dans la couche de LSMO d'épaisseur 200 nm sont présentés dans l'encadré de la figure III-52. Le NET a ainsi pu être calculé pour ces différents courants et tracé en fonction de la fréquence (figure III-52). Il apparaît qu'à basse fréquence, il est indépendant du courant de polarisation. Par contre, lorsque le bruit est décrit par la relation de Nyquist  $4kTR$  (indépendant du courant), le NET dépend du courant de polarisation. A une fréquence donnée, une optimisation simple pour augmenter la sensibilité de mesure consiste à augmenter le courant jusqu'à une valeur maximale qui correspond à l'égalité entre le bruit blanc et le bruit en  $1/f$ . Ce courant peut s'évaluer selon la relation suivante, à partir de la relation de Hooge (équation III-1):



$$I_{opt}(f) = \sqrt{\frac{4kT\Omega}{(\alpha_H/n) \times R}} \times f \quad (\text{III-4})$$

et permet de déduire les valeurs de NET optimales. La figure III-22 donne un exemple de NET minimal que l'on peut obtenir pour trois ponts de largeurs différentes gravés dans la couche de LSMO d'épaisseur 200 nm déposée sur STO. On retrouvera ces valeurs comparées à la littérature dans le tableau III-3.

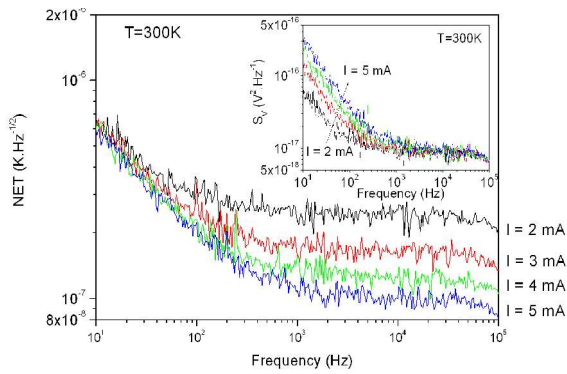


Figure III-52: NET d'un pont de largeur 100 μm et de longueur 300 μm gravé dans la couche de LSMO d'épaisseur 200 nm pour différents courants de polarisation calculé à partir des spectres de bruit en tension présentés dans l'encadré.

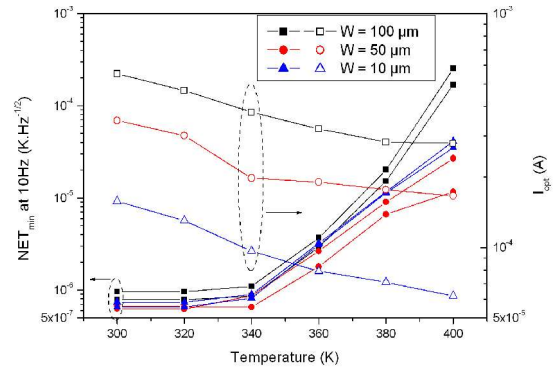


Figure III-53: Valeurs minimales de NET (symboles pleins) et courants optimaux (symboles ouverts) correspondants pour trois ponts de largeurs différentes gravés dans la couche de LSMO d'épaisseur 200 nm sur STO.

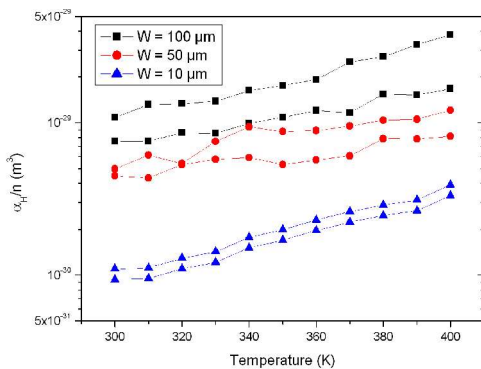


Figure III-54: Dépendance en température du coefficient de Hooge normalisé mesuré sur les ponts de largeurs différentes gravés dans la couche de LSMO d'épaisseur 200 nm

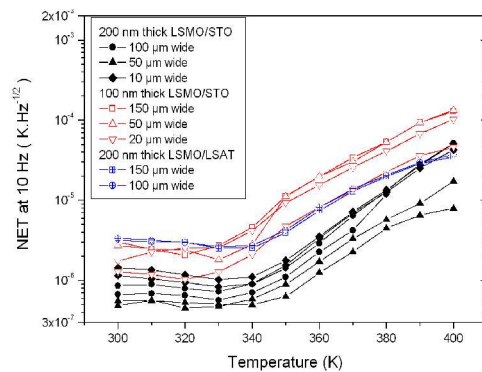


Figure III-55: Dépendance en température du NET mesuré à 10 Hz sur les trois films de LSMO avec une densité de courant de 10⁸ A.m⁻²

La figure III-54 présente la dépendance en température du coefficient de Hooge normalisé mesuré sur trois ponts de différentes largeurs gravés dans la couche de LSMO d'épaisseur 200 nm. Comme décrit au paragraphe III-B, ce paramètre dépend de façon inattendu de la largeur des ponts. La figure III-55 montre que le NET mesuré pour les trois couches dépend de la température selon la dépendance en température des coefficients  $\beta$  et du paramètre  $\alpha_H/n$ . On trouve donc un plateau de fonctionnement dans la gamme (300 – 340 K) où le thermomètre LSMO présente un NET constant et minimal. Les plus petites valeurs ont été mesurées sur les ponts étroits gravés dans la couche de LSMO d'épaisseur 200 nm qui est la moins bruyante. Nous avons obtenu un NET de  $3,7 \times 10^{-7}$  K.Hz<sup>-1/2</sup> à 30 Hz, 300 K et I= 150  $\mu$ A, valeur qui se situe parmi les meilleurs résultats dans des couches de manganites et qui est meilleur de 2 à 3 ordres de grandeurs comparée aux NET des matériaux utilisés actuellement dans les bolomètres non refroidis (tableau III-3). Ces résultats sont très prometteurs pour la réalisation de bolomètres performants à 300 K, comme nous le verrons au paragraphe suivant (III-C-2).

Ref	Composition	T (K)	$\beta$ (K <sup>-1</sup> )	$\alpha_H/n$ (m <sup>3</sup> )	NET (K.Hz <sup>-1/2</sup> ) at 30 Hz
[Palanisami02]	La <sub>0.72</sub> Sr <sub>0.28</sub> MnO <sub>3</sub> / STO	300	+0.025	$2.2 \times 10^{-32}$	-?
[Raquet99]	La <sub>2/3</sub> Sr <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub> / MgO	300	+0.02	$1.6 \times 10^{-26}$	$7.3 \times 10^{-6}$
Nos mesures <a href="#">[A27]</a>	La <sub>2/3</sub> Sr <sub>1/3</sub> MnO <sub>3</sub> / STO	300	+0.017	$9 \times 10^{-31}$	$3.7 \times 10^{-7}$ (I=150 $\mu$ A)
[Lisauskas99]	La <sub>0.7</sub> (Pb <sub>0.63</sub> Sr <sub>0.37</sub> ) <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub> / LAO	300	+0.074	$3 \times 10^{-27}$	$1.25 \times 10^{-7}$ (I=2 mA)
[Kim03]	La <sub>0.67</sub> (Sr,Ca) <sub>0.33</sub> MnO <sub>3</sub> / buffered-Si	294	+0.044	$1.6 \times 10^{-26}$	$1.2 \times 10^{-6}$
[Shan96]	YBCO semiconducteur	300	-0.031	$10^{-29}$ typique [Zerov01]	$1.95 \times 10^{-4}$ (I=1 $\mu$ A)
[Zerov01]	VO <sub>x</sub>	300	-0.033	$10^{-29}$ typique [Zerov01]	$5.4 \times 10^{-4}$ (I=4 $\mu$ A)
[Zerov01]	Silicium amorphe	300	+0.021	?	$4.3 \times 10^{-5}$ (*)

Tableau III-3: Coefficients  $\beta$ , paramètres de Hooge normalisés  $\alpha_H/n$  et NET à 30 Hz et 300 K de plusieurs compositions basées sur LSMO comparés aux caractéristiques d'autres matériaux couramment utilisés pour la fabrication de thermomètres opérant au voisinage de 300 K.  
(\* ) Les valeurs de courant et de fréquence n'étaient pas spécifiées.

## 2- Performances bolométriques du LSMO [A26\_05].

Nous avons décrit rapidement le principe de fonctionnement d'un bolomètre au paragraphe II-D-2. En pratique, nous avons simplement mesuré la réponse bolométrique d'un pont de largeur 100  $\mu\text{m}$  et de longueur 300  $\mu\text{m}$  gravé dans la couche de LSMO d'épaisseur 200 nm déposée sur STO. La sensibilité en tension est mesurée en utilisant la formule:

$$\mathfrak{R}_v = \frac{\Delta R \times I}{P} \quad (\text{III-5})$$

où  $\Delta R$  est la variation de résistance ( $\Omega$ ) induite par la puissance  $P$  (W) reçue par le pont. Nous avons effectué les mesures optiques à l'université de Bath en Angleterre sur le banc destiné aux mesures de réflectivité optique modulée (voir paragraphe III-E). Le laser émettait à la longueur d'onde 533 nm et était focalisé sur la surface de l'échantillon pour former un spot de diamètre 15  $\mu\text{m}$  et de puissance 3,6 mW. Un exemple de variation de résistance mesurée lorsque le spot laser est balayé perpendiculairement au pont est donné à la figure III-56. On retrouve la largeur du pont. La figure III-57 représente les dépendances en température de la résistance  $R$ , de la dérivée de la résistance  $dR/dT$  et de la variation de résistance induite par le spot laser  $\Delta R$  en fonction de la température. L'encadré montre que les courbes  $\Delta R$  et  $dR/dT$  normalisées se superposent parfaitement, démontrant la nature bolométrique de la réponse (pas de créations de porteurs de charges). Pour ce pont de résistance 700  $\Omega$  à 335 K, la variation maximale de résistance vaut 7,5 W, ce qui correspond à  $\hat{A}_v = 4,2$  et  $10,4 \text{ V}\cdot\text{W}^{-1}$  pour des courants de polarisation  $I$  respectivement égaux à 2 et 5 mA. Sachant que nous avons mesuré l'absorption de 0,85, nous pouvons comparer les équations III-1 et III-5 afin de déduire la valeur de  $G_{\text{eff}}$ . Nous devons tenir compte également du fait que le spot était focalisé lors de la mesure de la sensibilité optique alors que la formule III-1 considère que l'ensemble de la résistance est illuminée. Nous avons alors corrigé cette formule en considérant que la résistance totale était égale à trois fois la résistance d'un pixel (selon le principe de la résistance par carré). Ainsi nous pouvons évaluer la conductance thermique effective  $G_{\text{eff}}$  comme étant égale à  $1,6 \times 10^{-3} \text{ W}\cdot\text{K}^{-1}$ . Cette valeur est tout à fait cohérente avec la valeur attendue lorsque la conductance thermique est limitée par l'interface film-substrat, comme cela avait été observé dans le cas des films minces d'YBCO sur STO [Nahum91].

Enfin, nous avons calculé les valeurs de puissance équivalente de bruit (voir p67) correspondant à nos mesures optiques selon l'équation suivante:

$$NEP(f) = \frac{P \times \sqrt{S_V(f) + 4kTR}}{\Delta R \times I} \quad (\text{III-6})$$

Des spectres typiques de bruit ont été donnés en figure III-39 et III-52. Selon le domaine de fréquence considéré, le NEP va dépendre ou non du courant de polarisation et de la fréquence. A basses fréquences, si on considère la relation de Hooge, le NEP ne dépend pas du courant de polarisation, alors qu'il en dépend dans le domaine de fréquence où le bruit est blanc comme le montre la figure III-58.

La valeur minimum de NEP que nous avons mesurée est  $3.3 \times 10^{-10} \text{ W.Hz}^{-1/2}$  à 330 K,  $I = 5 \text{ mA}$  et  $f > 1 \text{ kHz}$ . Elle vaut  $8.1 \times 10^{-10} \text{ W.Hz}^{-1/2}$  à 30 Hz. Par comparaison, les NEP de bolomètres semiconducteurs YBCO, semiconducteurs amorphes ou à base de  $\text{VO}_x$ , sont respectivement de  $10^{-9} \text{ W.Hz}^{-1/2}$  à 30 Hz (et  $3.2 \times 10^{-10} \text{ W.Hz}^{-1/2}$  à 2 Hz) pour une longueur d'onde de  $9 \mu\text{m}$  [Almasri02],  $2 \times 10^{-11} \text{ W.Hz}^{-1/2}$  [Zerov01b] et  $1.67 \times 10^{-11} \text{ W.Hz}^{-1/2}$  dans la gamme  $8\text{-}12 \mu\text{m}$  à 30 Hz, 300 K et  $20 \mu\text{A}$  [Chen01].

Il faut noter que ces dernières valeurs correspondent à des géométries de détecteurs optimisées utilisant des couches absorbantes adaptées à la longueur d'onde de travail, des membranes, ou encore des réseaux de microbolomètres. Notre valeur se compare favorablement avec d'autres données publiées sur les manganites telles que  $\text{La}_{0.7}(\text{Pb}_{0.63}\text{Sr}_{0.37})_{0.3}\text{MnO}_3$  qui présente un NEP de  $3 \times 10^{-8} \text{ W.Hz}^{-1/2}$  à 30 Hz et 295 K malgré un coefficient  $\beta$  plus élevé de l'ordre de  $0,074 \text{ K}^{-1}$  à cause du bruit plus élevé mesuré dans cette composition ( $\alpha_H/n = 3 \times 10^{-27} \text{ m}^3$ ). Nos mesures optiques n'ont pas du tout été optimisées et nous pouvons espérer améliorer de 2 à 3 ordres de grandeurs la valeur de NEP en réalisant nos détecteurs sur membranes de silicium micro-usinées comme nous l'avions fait pour YBCO (paragraphe II-D-2), ce qui rendrait les microbolomètres LSMO très compétitifs sur le marché des détecteurs infrarouges non refroidis. Une publication récente montre d'ailleurs la faisabilité de la technologie basée sur la gravure ionique réactive que j'avais développée pour YBCO pour la réalisation de structures  $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{MnO}_3$  sur membrane [Kim05].

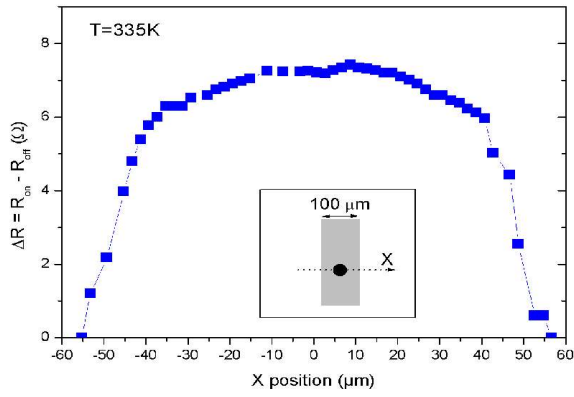


Figure III-56: Variation de résistance à  $T = 335 \text{ K}$  du pont de largeur  $100 \mu\text{m}$  et de longueur  $300 \mu\text{m}$  gravé dans le film de LSMO d'épaisseur  $200 \text{ nm}$  lorsque le spot laser traverse sa largeur.

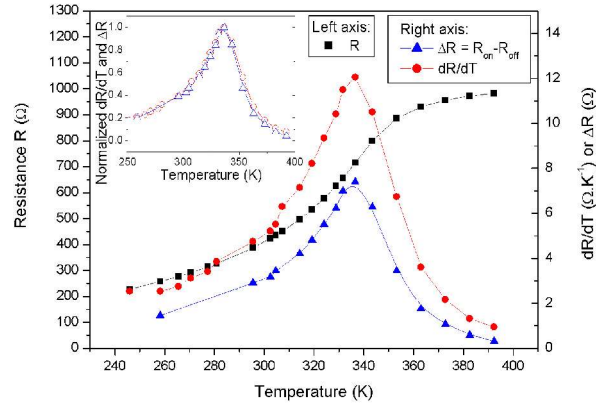


Figure III-57: Résistance  $R$ , variation de résistance induite par le spot laser  $\Delta R$  et dérivée de la résistance  $dR/dT$  en fonction de la température. L'encadré montre la très bonne superposition des courbes  $\Delta R$  et  $dR/dT$  normalisées.

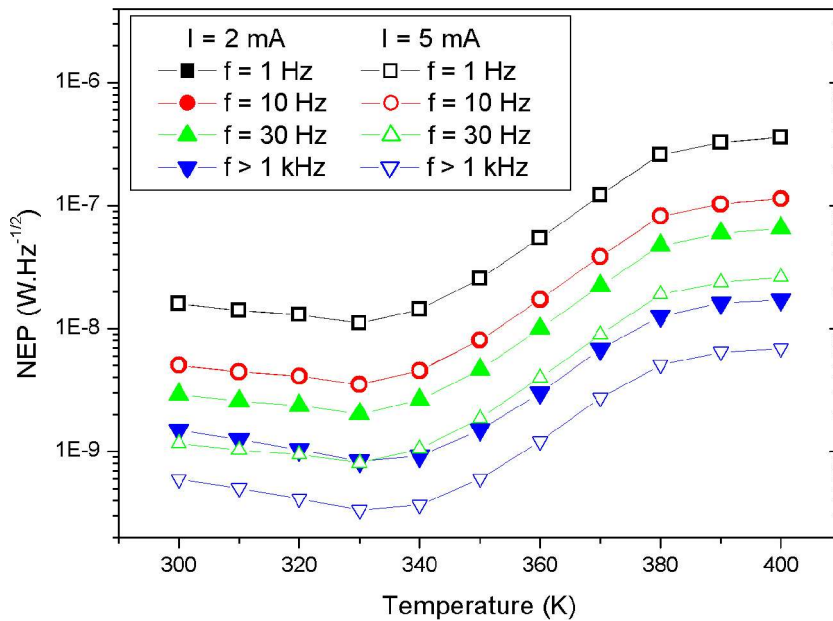


Figure III-58: Puissance équivalente de bruit NEP en fonction de la température mesurée sur un pont de largeur  $100 \mu\text{m}$  et de longueur  $300 \mu\text{m}$  gravé dans la couche de LSMO d'épaisseur  $200 \text{ nm}$  pour deux courants de polarisation ( $2$  et  $5 \text{ mA}$ ).

## Conclusion générale

Ce mémoire décrit mes travaux de recherche depuis le début de ma thèse de doctorat en octobre 1993. J'ai principalement travaillé sur deux types d'oxydes: YBCO et LSMO. J'ai toujours cherché à aborder le développement des microdispositifs dans leur ensemble, c'est à dire de la couche mince à la caractérisation du composant. Une partie de mon travail a concerné l'étude des propriétés structurales, électriques ou magnétiques des couches minces afin d'optimiser et stabiliser les conditions de dépôts optimales. Les deux oxydes YBCO et LSMO présentent une structure de type pérowskite et nécessitent des conditions de dépôts similaires (température de l'ordre de 700-750 °C dans une atmosphère oxygénée). J'ai utilisé trois méthodes de dépôt différentes: l'ablation laser pulsée, la pulvérisation cathodique DC *on axis* sous haute pression et la pulvérisation cathodique RF *off axis*. A mon arrivée à Caen, j'ai mis en place un bâti d'ablation laser.

Une différence fondamentale entre YBCO et LSMO est la température de fonctionnement des microdispositifs envisagés. LSMO permet d'envisager des applications non ou peu refroidies, alors que YBCO nécessite le refroidissement à des températures inférieures ou proches de sa transition normale-supraconductrice (92 K). Pour les deux matériaux, je me suis principalement intéressée au développement de microbolomètres. En effet, ces matériaux présentent tous les deux une variation importante de la résistance avec la température (environ  $3 \text{ K}^{-1}$  pour YBCO à 90 K et environ  $0,02 \text{ K}^{-1}$  pour LSMO à 300K). Les points forts de mes travaux ont été l'utilisation du substrat de silicium pour les microbolomètres YBCO sur membrane et la fabrication monolithique de capteurs YBCO et de transistors PMOS sur le même substrat. Les performances des microbolomètres YBCO se placent parmi les meilleurs résultats publiés pour des détecteurs refroidis à la température de l'azote liquide. D'autre part, la fabrication monolithique constituait un challenge technologique et n'avait jamais été réalisée auparavant. L'intégration de composants oxydes avec des composants semi-conducteurs permet de démontrer les possibilités d'utilisation couplée des propriétés de chaque technologie. J'ai également travaillé sur l'élaboration et la caractérisation par des techniques très variées et complémentaires de couches minces d'YBCO sur substrats bi-cristaux et vicinaux. Les couches déposées sur ces derniers substrats ont permis notamment des études originales sur l'ancrage des vortex dans YBCO.

Concernant LSMO, le résultat essentiel de mes travaux est la démonstration des potentialités du LSMO pour la bolométrie non refroidie à partir de mesures de bruit en  $1/f$ . Nous avons montré notamment que le bruit en  $1/f$  des couches de LSMO de bonne qualité était de l'ordre de grandeur de

celui mesuré dans les métaux, et que le niveau de bruit dépendait de façon inattendue de la largeur des pistes. J'ai également caractérisé la morphologie des couches par AFM et mis en évidence notamment la dépendance de la taille des domaines magnétiques avec la largeur des pistes. Des études MFM et EFM ont permis de mettre en évidence les propriétés magnétiques et électriques locales de super-réseaux LCMO/BTO. Enfin, une étude originale de réflectivité optique modulée a été menée lors d'une campagne de mesures à l'université de Bath en Angleterre. Nous avons cherché à montrer que cette technique sans contact permet d'avoir accès à la variation de la densité des porteurs de charges en fonction de la température.

Mes activités de recherches se sont appuyées sur de nombreuses collaborations internes aux laboratoires auxquels j'ai appartenu, mais également externes. La liste est rappelée en annexe. Elles se sont appuyées sur les travaux des doctorants que j'ai co-encadrés à Caen: B. Guillet (20%), G. Huot (40%), F. Yang (90%) et M. Saib (40%). Certains travaux ont été financés dans la cadre d'appels d'offres du CNRS (ATIP 2002) ou du ministère (ACI NANOMEMOX).

A court et moyen terme, je souhaite poursuivre le développement de micro-dispositifs LSMO. Le savoir-faire acquis sur les couches d'YBCO sur silicium doit me permettre de développer à court terme des couches tampons pour la croissance épitaxiale de LSMO et  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  sur silicium dans le cadre de l'ACI NANOMEMOX. Il est en effet prévu de transférer sur silicium toute la technologie de réalisation de nanodispositifs actuellement développée sur STO, MgO ou  $\text{MgAlO}_4$ . J'envisage également la fabrication de microbolomètres ou radiomètres à substitution électrique à base de couches minces de LSMO sur membrane de silicium. D'un point de vue plus fondamental, l'étude des couches sur membranes pourrait permettre d'étudier plus précisément l'influence des contraintes sur les propriétés des couches. Je compte poursuivre les mesures de bruit en 1/f dans la continuité des travaux exposés au paragraphe III-C) tout d'abord par l'étude de couches ultrafines de LSMO sur (110) STO (déposées par B. Mercey – CRISMAT) ou de  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (déposées par J.F. Bobo – LPMC Toulouse), puis dans les nanodispositifs dans le cadre de l'ACI NANOMEMOX.

Je vais poursuivre ma collaboration avec P. Bernstein et J.F. Hamet du CRISMAT pour l'étude des super-réseaux YBCO/LAO [[brevet1](#), [brevet2](#)] et des bicouches YBCO/LSMO pour lesquelles des premières mesures ont montré que le champ magnétique créé par le film ferromagnétique de LSMO présent sous YBCO modifie les caractéristiques courant-tension de celui-ci [[A18\\_04](#)]. Dans ce cadre, je vais étudier les propriétés de couches de LSMO sur des substrats vicinaux. L'effet recherché (dissymétrie de la caractéristique I-V du supraconducteur) nécessite en effet que la direction d'aimantation du film ferromagnétique soit perpendiculaire à la

direction de circulation du courant dans le film supraconducteur. Les marches présentes dans le substrat devraient imposer la direction d'aimantation dans les couches de LSMO indépendamment du facteur de forme défini par les motifs. Ce programme fait l'objet d'une demande de financement INTAS<sup>53</sup>. Ces marches devraient également induire une sensibilité de la résistance du LSMO aux faibles champs magnétiques et donc présenter un intérêt pour les applications en magnétométrie. L'imagerie des domaines magnétiques par effet Kerr ou par MFM sera un élément essentiel de l'étude.

Enfin, j'envisage la réalisation de différents dispositifs tels que des transistors à effet de champ, des diodes p-n, des jonctions tunnel, etc., à base de LSMO, mais également de LCMO/BTO [A29, A30, A31] ou de ZnO dopé Co [A19\_04] dans la suite de la collaboration engagée avec W. Prellier de l'équipe « Couches minces » du CRISMAT, ou encore d'autres oxydes fonctionnels ou multifonctionnels. A mes yeux, les enjeux de ce type de dispositifs à base d'oxydes sont multiples. Une première application en instrumentation serait de constituer une bibliothèque de composants « tout-oxyde » qui pourraient être associés aux micro-capteurs à base de couches minces d'oxydes pour réaliser les fonctions de multiplexage et/ou d'amplification. C'est la solution symétrique de celle que nous avons envisagée avec la fabrication monolithique de capteurs YBCO et d'une électronique PMOS sur un même substrat de silicium. Ils entrent également dans une problématique plus large concernant les progrès de la microélectronique. Depuis son origine, les performances (vitesse et complexité) de la microélectronique semi-conductrice ont progressé principalement grâce à la miniaturisation. D'autres voies parallèles sont envisagées, telles qu'utiliser le spin de l'électron (spintronique), et non simplement sa charge, utiliser d'autres semiconducteurs ou encore d'autres oxydes que SiO<sub>2</sub>, telles que les oxydes à fortes constantes diélectriques. Les nouveaux oxydes appelés fonctionnels, ou même multifonctionnels, en réalisant une combinaison de fonctions, pourraient permettre d'augmenter la complexité des composants tout en maintenant un encombrement réduit. La microélectronique aura-t-elle besoin de la spintronique et/ou de matériaux multifonctionnels dans les dix ans à venir? Les oxydes seront-ils les matériaux de choix?

---

53 INTAS Open Call 2005-2006 for Research Projects Proposals « Magnetic-superconducting nanostructures: enhancement of the critical current and control of the dynamics of the superconducting condensate »  
Coordinateur: University of Anwerp / Belgium (F.M. Peters); Partenaires: Institute of Materials Science, Darmstadt University of Technology / Germany (Dr. Y.A. Genenko), ENSICAEN – CRISMAT & GREYC / France (P. Bernstein & L. Méchin), University of Jyväskylä / Finland (Dr. K. Arutyunov), Institute for Physics of Microstructures, RAS, Nizhny Novgorod / Russia, (D.Y. Vodolazov)





## REFERENCES

[thèse\_96] L. Méchin, « Microbolomètres supraconducteurs  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . (YBCO) suspendus réalisés par micro-usinage du substrat de silicium », Thèse de l'Université de Caen préparée au CEA – Grenoble soutenue le 11 octobre 1996.

Jury: D. Bloyet, GREYC - Caen (Directeur de thèse à l'Université de Caen)  
L. Dumoulin, CSNSM – Orsay (Rapporteur)  
A. Gilabert, Université de Nice (Rapporteur)  
J. Lewiner, ESPCI – Paris  
D. Moore, Université de Cambridge  
J.C. Villégier, CEA-Grenoble (Responsable de thèse au CEA)

[A1\_96] L. Méchin, J.C. Villégier, G. Rolland, F. Laugier, «Double  $\text{CeO}_2$  / YSZ buffer layer for the epitaxial growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films on Si (100) substrates», *Physica C* **269** 124-130 (1996)

[A2\_96] L. Méchin, J.C. Villégier, P. Langlois, D. Robbes, D. Bloyet, « Sensitive IR bolometers using superconducting  $\text{YBaCuO}$  air bridges on micromachined silicon substrates», *Sensor Actuat. A-Phys.* **55** 19-23 (1996)

[A3\_97] L. Méchin, J.C. Villégier, D. Bloyet, « Fast and sensitive suspended  $\text{YBaCuO}$  microbolometers using silicon SIMOX substrates», *Appl. Phys. Lett.* **70** (1) 123-125 (1997)

[A4\_97] L. Méchin, J.C. Villégier, D. Bloyet, « Modelling and measurements of suspended  $\text{YBaCuO}$  microbolometer performances fabricated by silicon micromachining», *J. Appl. Phys.* **81** (10) 7039-7047 (1997)

[A5\_98] L. Méchin, A. Chabli, F. Bertin, M. Burdin, G. Rolland, C. Vannufel, J.C. Villégier, « A combined X-ray specular reflectivity and spectroscopic ellipsometry study of  $\text{CeO}_2$  / YSZ bi-layers for thickness and optical property measurements», *J. Appl. Phys.* **84** (9) 4935-4940 (1998)

[A6\_98] F.S. Jelila, J.-P. Maneval, F.-R. Ladan, F. Chibane, A. Marie-de-Ficquelmont, L. Méchin, J.-C. Villégier, M. Aprili, J. Lesueur, « Time of nucleation of phase-slip centers in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superconducting bridges», *Phys. Rev. Lett.* **81** (9) 1933-1936 (1998)

[A7\_98] A. Díaz, L. Méchin, P. Berghuis, J.E. Evetts, « Observation of viscous flux flow in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  low-angle grain boundaries», *Phys. Rev. B*, **58** N°6 R2960-R2963 (1998)

[A8\_98] A. Díaz, L. Méchin, P. Berghuis, J.E. Evetts, « Evidence for vortex pinning by dislocations in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  low-angle grain boundaries», *Phys. Rev. Lett.* **80** (17) 3855-3858 (1998)

[A9\_98] L. Méchin, P. Berghuis, J.E. Evetts, « Properties of  $\text{YBaCuO}$  thin films grown on vicinal  $\text{SrTiO}_3$  (001) substrates», *Physica C* **302** 102-112 (1998)

[A10\_99] B. Sorkin, P. Konsin, S. K. Patapis, S. Avgeros, L. Méchin, « Anisotropic 3D fluctuation conductivity in  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-y}$  thin films on different substrates», *Physica C* **317-18** 611-613 (1999)

[A11\_99] D. Mihailovic, J. Demsar, B. Podobnik, V. V. Kabanov, J. E. Evetts, G.A. Wagner, L. Méchin, « Quasiparticle dynamics from the Bose-Einstein condensation to the BCS-like regions of the phase diagram in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ », *J. Supercond.* **12** 33-36 (1999)

[A12\_99] L. Méchin, G. J. Gerritsma, J. Garcia Lopez, « The direct growth of  $\text{SrTiO}_3$  (100) layers on silicon (100) substrates; Alitiation as a buffer layer for the growth of  $\text{DyBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films», *Physica C* **324** N°1 47-56 (1999)

[A13\_03] B. Guillet, L. Méchin, D. Robbes, « Low noise temperature control : application to an active cavity radiometer», *Rev. Sci. Instrum.* **74** N°1 243-249 (2003)

[A14\_03] M. Lam Chok Sing, S. Flament, X. Ridereau, C. Gunther, L. Méchin, D. Bloyet, « Original SQUID design and measurement technique for localizing flux noise sources in SQUID systems», *Rev. Sci. Instrum.* **74** N°12 5118-5122 (2003)

[A15\_04] L. Méchin, G. Huot, L. Pichon, D. Bloyet, G. Le Rhun, « Compatibility of the PMOS technology with the YBCO growth on Si», *Supercond. Sci. Tech.* **17** S161-164 (2004)

[A16\_04] X. Ridereau, M. Lam Chok Sing, S. Flament, Warsito, L. Méchin, C. Gunther, D. Bloyet, « Vortex

fluctuation measurements in high  $T_c$  superconducting SQUID devices», *Supercond. Sci. Tech.* **17** S180-S184 (2004)

[A18\_04] N. Touitou, P. Bernstein, J.F. Hamet, C. Simon, L. Méchin, J.P. Contour, E. Jacquet, « Non-symmetric current-voltage characteristics in ferromagnet/superconductor thin film structures», *Appl. Phys. Lett.* **85** (10) 1742-1744 (2004)

[A19\_04] A. Fouchet, W. Prellier, B. Mercey, L. Méchin, V.N. Kulkarni, T. Venkatesan, « Investigation of laser ablated ZnO thin films grown with Zn metal target : a structural study», *J. Appl. Phys.* **96** (6) 3228-3233 (2004)

[A20\_04] L. Méchin, G. Huot and D. Bloyet, « Cofabrication of superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  and semiconducting devices on (100) Si substrates», *Appl. Phys. Lett.* **85** (15) 3154-3156 (2004)

[A22\_05] N. Pompeo, R. Marcon, L. Méchin, E. Silva, « Effective surface impedance of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films on silicon substrates», *Supercond. Sci. Tech.* **18** 531-537 (2005)

[A24\_05] C. Cordier, L. Méchin, C. Gunther, D. Bloyet, V. Mosser, « Hall sensor response to an inhomogeneous magnetic field», *IEEE Sensors Journal* 5 No. 5 934-940 (2005)

[A25\_05] L. Méchin, S. Flament, A. Perry, D.P. Almond, R.A. Chakalov, « Modulated optical reflectance measurements on  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  thin films», A paraître dans *J. Appl. Phys.* (15 novembre 2005), cond-mat/0510475

[A26\_05] L. Méchin, F. Yang, J.M. Routoure, B. Guillet, S. Flament, D. Robbes, R.A. Chakalov, « Uncooled bolometer response of a low noise  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  thin film», *Appl. Phys. Lett.* **87** 204103 (2005)

[A27] L. Méchin, J.M. Routoure, S. Mercone, F. Yang, M. Saïb, S. Flament, R.A. Chakalov, « Geometric dependence of  $1/f$  noise in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  devices», soumis à *Phys. Rev. B*.

[A28] F. Yang, L. Méchin, J.M. Routoure, B. Guillet, Ch. Simon, R.A. Chakalov, « Low noise  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thermometers for uncooled bolometric applications», soumis à *J. Appl. Phys.*

[A29] M.P. Singh, W. Prellier, L. Méchin, Ch. Simon, B. Raveau, « Correlation between structures and properties in strained multiferroic  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3/\text{BaTiO}_3$  superlattices », soumis à *J. Appl. Phys.*

[A30] M.P. Singh, W. Prellier, L. Méchin, B. Raveau, « Effect of ferroelectric layers on the magnetocapacitance properties of superlattices-based oxide multiferroics », soumis à *Appl. Phys. Lett.*

[A31] M.P. Singh, W. Prellier, L. Méchin, S. Marinel, Ch. Simon, B. Raveau, « Room temperature multiferroic superlattice », soumis à *Appl. Phys. Lett.*

[A32] M. Saib, S. Flament, L. Méchin, D. Bloyet, « Magneto-optical Kerr set-up for magnetic domain imaging of patterned  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films », à soumettre à *J. Appl. Phys.*

[Brevet1] J.F. Hamet, P. Bernstein, L. Méchin, N. Touitou, S. Mouchel, « Composants supraconducteurs en couches minces à inductance accordable, procédé de réalisation et dispositifs incluant de tels coposants », Dossier valorisation n° 63841, déposé en France par le CNRS à l'INPI sous le n° FR0402063 le 27/02/2004 extension PCT (Patent Cooperation Treaty) en cours

[Brevet2] P. Bernstein, J.F. Hamet, S. Mouchel, N. Touitou, L. Méchin, « Composant supraconducteur à forte inductance accordable en courant », Dossier valorisation n° 64055, déposé en France par le CNRS à l'INPI sous le n° FR0500454 le 17/01/2005

- [Aguiar94] R. Aguiar, F. Sanchez, D. Piero, C. Ferrater, M. Varela, « YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films on double buffer layers on Si (100) », *Physica C* **235-240** 647-648 (1994)
- [Ahn03] C.H. Ahn, J.M. Triscone, N. Archibald, M. Decroux, R.H. Hammond, T.H. Geballe, O. Fischer, M.R. Beasley « Ferroelectric Field Effect in Epitaxial Thin Film Oxide SrCuO<sub>2</sub> / Pb(Zr<sub>0.52</sub>Ti<sub>0.48</sub>)O<sub>3</sub> Heterostructures », *Science*, Volume **269**, Issue 5222, pp. 373-376 (2003)
- [Ahn03] C.H. Ahn, J.-M. Triscone, J. Mannhart, « Electric field effect in correlated oxide systems », *Nature* **424** 1015 (2003)
- [Alarco95] J. A. Alarco, E. Olsson, Z. G. Ivanov, D. Winkler, E. A. Stepantsov, O. I. Lebedev, A. L. Vasiliev, A. Ya. Tzalenchuk, N. A. Kiselev , « Microstructure and properties of artificial grain boundaries in epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films grown on [001] tilt Y-ZrO<sub>2</sub> bicrystals », *Physica C* **247** 263 (1995)
- [Almasri02] M. Almasri, Z. Çelik-Butler, D.P. Butler, A. Yaradanakul, A. Yildiz, « Uncooled mutlimirror broadband infrared microbolometers », *J. Microelectromech. Syst.* **11** (5) 528 (2002).
- [Alnot88] P. Alnot, R. Cabanel, J. Chazelas, G. Creuzet, D. Dieumegard, J.P. Ganne, G. Garry, R. Kormann, J.C. Mage, J. Olivier, I. Zaquine, P. Beauvillain, C. Chappert, « Superconducting thin films of YBaCuO compounds deposited on silicon and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates », *Solid State Com.* **67** (3) 275-280 (1988)
- [Arora99] S.K. Arora, R. Kumar, R. Singh, D. Kanjilal, G.K. Mehta, R. Bathe, S.I. Patil, S.B. Ogale, « Electronic transport and 1/f noise studies in 250 MeV <sup>107</sup>Ag ion irradiated La<sub>0.75</sub>Ca<sub>0.25</sub>MnO<sub>3</sub> thin films », *J. Appl. Phys.* **86** (8) 4452-4457 (1999).
- [Bardeen57] J. Bardeen, L.N. Cooper, J.R. Schrieffer, « Theory of superconductivity », *Phys. Rev.* **108** 1175 (1957)
- [Barthélémy02] A. Barthélémy, A. Fert, J. P. Contour, M. Bowen, V. Cros, J. M. De Teresa, A. Hamzic, G. Faini, J. M. George, J. Grollier, F. Montaigne, F. Pailloux, F. Petroff, C. Vouille, « Magnetoresistance and spin electronics », *J. Magnet. Magnet. Mat.* **242**, 68 (2002)
- [Bathe00] R. Bathe, K.P. Adhi, S.I. Patil, G. Marest, B. Hanoyer, S.B. Ogale, « Silver ion implantation in epitaxial La<sub>2/3</sub>Ca<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> thin films: Large temperature coefficient of resistance for bolometric applications », *Appl. Phys. Lett.* **76** (15) 2104 (2000).
- [Batlogg87] B. Batlogg, R.J. Cava, C.H. Chen, G. Kouroukis, W. Weber, A. Jarayama, A.E. White, K.T. Short, E.A. Rietman, L.W. Rupp, D. Werder, S.M. Zahurak, « Bulk superconductivity at 60 K in oxygen-deficient Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> and oxygen isotope effect in La<sub>1.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>CuO<sub>4</sub> », *Novel Superconductivity*, Ed. Stuart Wolf and Vladimir, Kresin, Plenum press, 653-657 (1987)
- [Belousov01] I. Belousov, V. Svechnikov, V. Pan, E. Buzaneva, S. Linzen, P. Seidel, H.W. Zandbergen, « Growth of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films on silicon buffered by CoSi<sub>2</sub> layers », *Physica C* **351** 29-33 (2001)
- [Belousov95] I.V. Belousov, A.I. Ruban, V.V. Il'chenko, G.V. Kuznetsov, V.I. Strikha, « Superconducting YBaCuO thin films on silicon with Barium Silicate buffe layers », *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **5** (2) 1510-1512 (1995)
- [Ben Assayag96] G. Ben Assayag, J. Gierack, S. Flament, C. Dolabjian, F. Gire, E. Lesquey, C. Gunther, J.F. Hamet, C. Prouteau, D. Robbes, « A low temperature focused ion beam system: Application to in situ processing of high Tc superconducting devices », *Rev. Sci. Instrum.* **67** (2) 446 (1996)
- [Berberich88] P. Berberich, J. Tate, W. Dietsche, H. Kinder, « Low temperature preparation of supreconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub> films on Si, MgO and SrTiO<sub>3</sub> by thermal coevaporation », *J. Less-Commun. Met.* **151** 311 (1989)
- [Berdnoz86] J.G. Berdnoz, K.A. Müller, « Possible superconductivity in the Ba-La-Cu-O system », *Z. Phys. B* **64** 189 (1986)
- [Bergeal05] N. Bergeal, X. Grison, J. Lesueur, G. Faini, M. Aprili, J.P. Contour, « High-quality planar high-Tc Josephson junctions », *Appl. Phys. Lett.* **87** 102502 (2005)
- [Berghuis97] P. Berghuis, E. Di Bartelomeo, G.A. Wagner, J.E. Evetts, « Intrinsic Channeling of Vortices along the ab Plane in Vicinal YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> Films », *Phys. Rev. Lett.* **79** (12) 2332 (1997)
- [Bloyet96] D. Bloyet, C. Gunther, « Les SQUID et leurs applications », *Tech. Ingénieur R* 928 (1996)

- [Bobo04] J.-F. Bobo, L. Gabillet, M. Bibes, « Recent advances in nanomagnetism and spin electronics », *J. Phys.: Condens. Matter* **16** S471 (2004)
- [Bouteloup88] E. Bouteloup, M. Hervieu, B. Mercey, H. Murray, G. Poullain, B. Raveau, T. Rouillon, « Characterization of superconducting thin film growth on silicon substrates », *J. Crystal Growth* **91** 418-422 (1988)
- [Bowen03] M. Bowen, M. Bibès, A. Barthélémy, J.P. Contour, A. Anane, et al « Nearly total spin polarization in  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  from tunneling experiments », *Appl. Phys. Lett.* **82** 233 (2003)
- [Brötz98] J. Brötz, H. Fuess, T. Haage, J. Zegenhagen, « Controlled modification of interfacial strain and twinning in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films on vicinal  $\text{SrTiO}_3$  (001) », *Phys. Rev. B* **57** (6) 3679 (1998)
- [Cantoni05] C. Cantoni, D.T. Verebelyi, E.D. Specht, J. Budai, D.K. Christen, « Anisotropic nonmonotonic behavior of the superconducting critical current in thin  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films on vicinal  $\text{SrTiO}_3$  surfaces », *Phys. Rev. B* **71** 054509 (2005)
- [Chabaud-Villard92] C. Chabaud-Villard, « Etude des mécanismes de l'ablation laser et réalisation de couches et multicouches supraconductrices », thèse de l'université Joseph Fourier – Grenoble I (1992)
- [Chakalova04] R.I. Chakalova, T.J. Jackson, G. Passerieux, I.P. Jones, P. Mikheenko, C.M. Muirhead, C.N.W. Darlington, « Effect of substrate vicinality on the formation of precipitates and twins in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films », *Phys. Rev. B* **70** 214504 (2004)
- [Chatrathom00] S. Chatrathom, E.F. Fleet, F.C. Wellstood, L.A. Knauss, T.M. Eiles, « Scanning SQUID microscopy of integrated circuits », *Appl. Phys. Lett.* **76** (16) 2304 (2000)
- [Chaudhary04] R.J., A.S. Ogale, S.R. Shinde, S. Hullavarad, S.B. Ogale, T. Venkatesan, R.N. Bathe, S.I. Patil, R. Kumar, « Evaluation of manganite films on silicon for uncooled bolometric applications », *Appl. Phys. Lett.* **84** (19) 3846 (2004).
- [Choudhary05] R.J. Choudhary, R. Kumar, S.I. Patil, S. Husain, J.P. Srivastava, S.K. Malik, « Enhanced magnetic and bolometric sensitivity of  $\text{La}_{0.7}\text{Ce}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films due to 200 MeV Ag ion irradiation », *Appl. Phys. Lett.* **86** 222501 (2005).
- [Chen01] C.H. Chen, X.J. Yi, J. Zhang, X.R. Zhao, « Linear uncooled microbolometer array based on  $\text{VO}_x$  thin films », *Infrared Phys. & Technol.* **42** 87 (2001).
- [Chen02] C.H. Chen, A. Saiki, N. Wakiya, K. Shinozaki, N. Mizutani, « Distinct correlation between  $\text{CeO}_2$  and YSZ in out-of-plane and in-plane mosaic dispersions of heteroepitaxial  $\text{CeO}_2/\text{YSZ}/\text{Si}(001)$  films », *Appl. Phys. A* **74** 693-697 (2002)
- [Chrissey94] D.B. Chrissey, G.K. Hubler, « Pulsed laser deposition of thin films », John Wiley & Sons (1994)
- [Clark97] J.C. Clark, J.P. Maria, K.J. Hubbard, D.G. Schlom, « An oxygen-compatible radiant substrate heater for thin film growth at substrate temperatures up to 1050 °C », *Rev. Sci. Instrum.* **68** (6) 2538 (1997)
- [Coey99] J.M.D. Coey, M. Viret, S. von Molanr, « Mixed-valence manganites », *Adv. Physics* **48** (2) 167 (1999)
- [Copetti93] C.A. Copetti, H. Soltner, J. Schubert, W. Zander, O. Hollricher, C. Buchal, H. Schultz, N. Tellmann, N. Klein, « High quality epitaxy of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  on silicon-on-sapphire with the multiple buffer layer  $\text{YSZ}/\text{CeO}_2$  », *Appl. Phys. Lett.* **63** (10) 1429-1431 (1993)
- [Dagotto01] E. Dagotto, T. Hotta, A. Moreo, « Colossal magnetoresistant materials: the key rôle of phase separation », *Physics Reports* **344** 1 (2001)
- [Dagotto05] E. Dagotto, « Open questions in CMR manganites, relevance of clustered states and analogies with other compounds including the cuprates », *New J. of Physics* **7** 67 (2005)
- [Dam98] B. Dam, B. Stäuble-Pümpin, « Growth mode issue in epitaxy of complex oxide thin films », *J. Mat. Science: Materials in Electronics* **9** 217-226 (1998)
- [Danel] J.S. Danel, « Micro-usinage des matériaux monocristallins », *Techniques de l'Ingénieurs*, BM 7 290 -1 / BM 7 290 -18
- [Dekkers, 2003] J.M. Dekkers, G. Rijnders, S. Harkema, H.J.H. Smilde, H. Hilgenkamp, H. Rogalla, D.A. Blank, « Monocrystalline  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  thin films on vicinal  $\text{SrTiO}_3$  (001) substrates », *Appl. Phys. Lett.* **83** 5199 (2003).

- [Desfeux01] R. Desfeux, S. Bailleul, A. Da Costa, W. Prellier, A.M. Haghiri-Gosnet, « Substrate effect on the magnetic microstructure of  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films studied by magnetic force microscopy », *Appl. Phys. Lett.* **78** (23) 3681-3683 (2001)
- [Dho03] J. Dho, Y.N. Kim, Y.S. Hwang, J.C. Kim, N.H. Hur, « Strain-induced magnetic stripe domains in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  thin films », *Appl. Phys. Lett.* **82** (9) 1434-1436 (2003)
- [Dijkamp87] D. Dijkamp, T. Venkatesan, X.D. Wu, S.A. Shaheen, N. Jisrawi, Y.H. Min-Lee, W.L. McLean, M. Croft, « Preparation of Y-Ba-Cu oxide superconductor thin films using pulsed laser evaporation from high  $T_c$  bulk material », *Appl. Phys. Lett.* **51** (8) 619 (1987)
- [Durrell03] J.H. Durrell, J.E. Evetts, R. Rössler, M.P. Delamare, J.D. Pedarnig, D. Bäuerle, « Effect of varying material anisotropy on critical current anisotropy in vicinal  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films », *Appl. Phys. Lett.* **83** (24) 4999 (2003)
- [Dutta81] P. Dutta, P.M. Horn, « Low-frequency fluctuations in solids: 1/f noise », *Rev. Mod. Phys.* **53** (3) 497 (1981)
- [Estève] D. Estève, J. Simone, « Microsystèmes », *Techniques de l'Ingénieurs*, E2 305 – 1 / E2 305 – 17
- [Fenner89] D.B. Fenner, D.K. Fork, J.B. Boyce, G.A.N. Connell, A.M. Viano, « Deposition and characterization of Y-Ba-Cu-O thin films on silicon substrates: interfaces analysis », *Physica C* **162-164** 141-142 (1989)
- [Fork90B] D.K. Fork, D.B. Fenner, R.W. Barton, J.M. Phillips, T.H. Geballe, « High critical currents in strained epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  on Si », *Appl. Phys. Lett.* **57** (11) 1161-1163 (1990)
- [Fork91C] D.K. Fork, F.A. Ponce, J.C. Tramontana, T.H. Geballe, « Epitaxial MgO on Si(001) for Y-Ba-Cu-O thin-film growth by pulsed laser deposition », *Appl. Phys. Lett.* **58** (20) 2294-2296 (2001)
- [Frank] R. Frank, « Understanding Smart Sensors », edition Artech House
- [Gallop03] J. Gallop, « SQUIDS: some limits to measurement », *Supercond. Sci. Technol.* **16** 1575 (2003)
- [Gardner] J.W. Gardner, « Microsensors; Principles and Applications », edition John Wiley & Sons
- [Gregg02] J.F. Gregg, I. Petej, E. Jouguelet, C. Dennis, « Spin electronics – a review », *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** R121 (2002)
- [Goyal97] A. Goyal, M. Rajeswari, R. Shreekala, S.E. Lofland, S.M. Bhagat, T. Boettcher, C. Kwon R. Ramesh, T. Venkatesan, « Material characteristics of perovskite manganese oxide thin films for bolometric applications », *Appl. Phys. Lett.* **71** (17) 2535 (1997).
- [Gross97] R. Gross, L. Alff, A. Beck, O.M. Froehlich, D. Koelle, A. Marx, « Physics and technology of high temperature superconducting Josephson junctions », *IEEE Trans. Appl. Supercond.* **7** (2) 2929 (1997)
- [Gupta96] A. Gupta, G.Q. Gong, G. Xiao, P.R. Dumcombe, P. Trouilloud, « Grain-boundary effects on the magnetoresistance properties of perovskite manganite films », *Phys. Rev. B* **54** R15629 (1996)
- [Haage97] T. Haage, J. Zegenhagen, J.Q. Li, H.U. Habermeier, M. Cardona, Ch. Jooss, R. Warthmann, A. Forkl, H. Kronmüller, « Transport properties and flux pinning by self-organization in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films on vicinal  $\text{SrTiO}_3$  (100) », *Phys. Rev. B* **56** (13) 8404 (1997)
- [Haakenaasen94] R. Haakenaasen, D.K. Fork, J.A. Golovchenko, « High quality crystalline  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  films on thin silicon substrates », *Appl. Phys. Lett.* **64** (12) 1573-1575 (1994)
- [Haghiri-Gosnet03] A.-M. Haghiri-Gosnet, J.-P. Renard, « CMR manganites: physics, thin films and devices », *J. Phys. : Appl. Phys.* **36** R127 (2003)
- [Haghiri-Gosnet04] A.-M. Haghiri-Gosnet, T. Arnal, R. Soulimane, M. Koubaa, J.-P. Renard, « Spintronics: perspectives for the half-metallic oxides », *Phys. Stat. Sol. (a)* **201** (7) 1392 (2004)
- [Han02] K.-H. Han, Q. Huang, P.C. Ong, C.K. Ong, « Low-frequency noise in  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  thin films », *J. Phys.: Condens. Matter.* **14** 6619 (2002)
- [Hayashi01A] K. Hayashi, E. Ohta, H. Wada, « Effect of substrate-lattice mismatch in  $\text{La}_{0.7}\text{Ba}_{0.3}\text{MnO}_{3-d}$  thin films for transport measurements », *J. Vac. Sci. Technol. A* **19** (6) 2905 (2001).
- [Hayashi01B] K. Hayashi, E. Ohta, H. Wada, « Bi-substitution effect in La-Sr-Mn-O thin films for bolometric

- applications», Jpn. J. Appl. Phys. Vol. **40** L219 (2001).
- [Hedge01] M.S. Hedge, « Epitaxial oxide thin films by pulsed laser deposition: retroaspect and prospect », Proc. Indian Acad. Sci. **113** Nos 5&6 445 (2001).
- [Hontsu99] S. Hontsu, M. Nakamori, A. Fujimaki, J. Ishii, H. Tabata, T. Kawai, « Al films as buffer layers for high-temperature superconducting thin films on amorphous substrates », IEEE Trans. Appl. Supercond. **9** (2) 1669-1672 (1999)
- [Hooge69] F.N. Hooge, «Contact noise», Phys. Lett. **29A** (3) 139 (1969)
- [Hooge81] F.N. Hooge, T.G.M. Kleinpenning and L.K.J. Vandamme, «Experimental studies on 1/f noise», Rep. Prog. Phys. **44** 31 (1981)
- [Jackson04] T.J. Jackson, J.S. Abell, R. Chakalov, M.S. Colclough, C.N.W. Darlington, I.P. Jones, G. Kong, C.M. Muirhead, F. Wellhöfer, « Holes in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films on vicinal strontium titanate substrates », Thin Solid Films **468** 332-337 (2004)
- [Jansman98] A.B.M. Jansman, M. Izquierdo, A. Eiguren, J. Flokstra, H. Rogalla, « Effective area in slotted high  $T_c$  dc washer superconducting quantum interference devices », Appl. Phys. Lett. **72** (26) 3515 (1998)
- [Jonker50] G.H. Jonker, J.H. Van Santen, «Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure», Physica **16** 337 (1950)
- [Kanai04] M. Kanai, H. Tanaka, T. Kawai, «Origin of metal-insulator transition temperature enhancement in  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{MnO}_3$  thin films as determined by structural analysis», Phys. Rev. B **70** 125109 (2004).
- [Kang02] L. Kang, Z.F. Di, S.Z. Yang, Y.J. Feng, P.H. Wu, « Epitaxial growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{CeO}_2/\text{YSZ}$  thin films on silicon-on-insulator substrates », Supercond. Sci. Technol. **15** 320-323 (2002)
- [Khodan00A] A.N. Khodan, J.P. Contour, D. Michel, R. Lyonnet, O. Durand, M. Mihet, «  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  and  $\text{CeO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$  film growth on oxide substrates and their applications in oxide heterostructures », J. Cryst. Growth **209** (4) 828-841 (2000)
- [Khrebtov04] I.A. Khrebtov and A.D. Tkachenko, « High-temperature superconducting bolometers based on silicon-membrane technology », J. Opt. Technol. **71** (3) 143 (2004)
- [Kiessig31] H. Kiessig, Annalen der Physik, Band 10, Heft 7, 769 (1931)
- [Kim05] J.-H. Kim, A.M. Grishin, « Free-standing epitaxial  $\text{La}_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{MnO}_3$  membrane on Si for uncooled infrared microbolometer », Appl. Phys. Lett. **87** 033502 (2005)
- [Klein00] J. Klein, C. Höfener, L. Alff, R. Gross, « Laser ablation of manganite thin films monitored by in situ RHEED », J. Mag. Mag. Mat. **211** 9 (2000)
- [Komatsu88] T. Komatsu, O. Tanaka, K. Matusita, M. Takata, T. Yamashita, « On the reactions of quenched  $\text{BaYCuO}$  powders with various metals », Japan. J. Appl. Phys. **27** L1025 (1988)
- [Krasnosvobodtsev91] S.I. Krasnosvobodtsev, E.V. Pechen, «  $\text{YBaCuO}$  thin films on Si substrate », Physica C **185-189** 2097-2098 (1991)
- [Kreisler00] A.J. Kreisler, A. Gaugue, « Recent progress in high-temperature superconductor bolometric detectors: from the mid-infrared to the far-infrared (Thz) range », Supercond. Sci. Technol. **13** 1235-1245 (2000)
- [Kusters89] R.M. Kusters, J. Singleton, D.A. Keen, R. McGreevy, W. Hayes, «Magnetoresistance measurements on the magnetic semiconductor  $\text{Nd}_{0.5}\text{Pb}_{0.5}\text{MnO}_3$  », Physica B **155** 362 (1989)
- [Kwon97] C. Kwon, M.C. Robson, K.C. Kim, J.Y. Gu, S.E. Lofland, S.M. Bhagat, Z. Trajanovic, M. Rajeswari, T. Venkatesan, A.R. Kratz, R.D. Gomez, R. Ramesh, « Stress-induced effects in epitaxial  $(\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3})\text{MnO}_3$  films », J. Magn. Magn. Mater. **172** 229-263 (1997)
- [Lam96] M. Lam Chok Sing, C. Dolabjian, C. Gunther, D. Bloyet, « A formal presentation and comparative study of low-frequency noise reduction techniques for direct current superconducting quantum interference devices », Rev. Sci. Instrum. **67** (3) 796 (1996)
- [Lee88] W.Y. Lee, J. Salem, V. Lee, T. Huang, R. Savoy, V. Deline, J. Duran, « High  $T_c$   $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin films on Si substrates by dc magnetron sputtering from a stoichiometric oxide target », Appl. Phys. Lett. **52** (26) 2263-2265 (1988)

- [Leridon99] B. Leridon, J.-P. Contour, « Supraconducteurs à haute température critique et applications », Tech. Ingénieurs E 1 110 (1999)
- [Li96] H.Q. Li, R.H. Ono, L.R. Vale, D.A. Rudman, S.H. Liou, « A novel multilayer circuit process using  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_x/\text{SrTiO}_3$  thin films patterned by wet etching and ion milling », Appl. Phys. Lett. **69** (18) 2752-2754 (1996)
- [Linzen97] S. Linzen, J. Kräulich, A. Köhler, P. Seidel, « Unusual crystal structure of non-superconducting  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films on buffered silicon substrates », Physica C **290** 323-333 (1997)
- [Lisaukas99] A. Lisaukas, A. Lisaukas, S.I. Khartsev, « Studies of 1/f noise in  $\text{La}_{1-x}\text{M}_x\text{MnO}_3$  (M=Sr,Pb) epitaxial thin films J. Low Temp. Phys. **117** Nos. 5/6 1647 (1999); A.M. Grishin, V. Palenskis, Electrical noise in ultra thin giant magnetoresistors, Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **574** 365 (1999)
- [Lisaukas00] A. Lisaukas, S.I. Khartsev, A. Grishin, « Tailoring the colossal magnetoresistivity:  $\text{La}_{0.67}(\text{Pb}_{0.63}\text{Sr}_{0.37})_{0.3}\text{MnO}_3$  thin-film uncooled bolometer, Appl. Phys. Lett. **77** (5) 756-758 (2000)
- [Lisaukas01] A. Lisaukas, «Electrical noise in colossal magnetoresistors and ferroelectrics», PhD thesis, Univ. Stockholm (2001)
- [Lisaukas01] A. Lisaukas, J. Bäck, S.I. Khartsev, A.M. Grishin, « Colossal magnetoresistance  $\text{La}_{0.7}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sr}_x)_{0.3}\text{MnO}_3$  films for bolometer and magnetic sensor applications, J. Appl. Phys. **89** (11) 6961-6963 (2001)
- [Lowndes92] D.H. Lowndes, X.Y. Zheng, S. Zhu, J.D. Budai, R.J. Warmack, « Suppression of the spiral-growth mechanism in epitaxial  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films grown on miscut substrates », Appl. Phys. Lett. **61** (7) 852 (1992)
- [Lu96] Y. Lu, X.W. Li, G.Q. Gong, G. Xiao, A. Gupta, P. Lecoeur, et al «Large magnetotunneling effect at low magnetic fields in micrometer-scale epitaxial  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  tunnel junctions», Phys. Rev. B **54** R8357 (1996)
- [Lyonnet01] R. Lyonnet, « Hétéroépitaxie d'oxydes en ablation laser pulsée pour la réalisation de dispositifs à magnétorésistance tunnel », Thèse de l'Université de Paris XI Orsay (2001)
- [Madou] M. Madou, «Fundamentals of Microfabrication », edition CRC Press
- [Mai03] Z.H. Mai, X.M. Chen, Y. Wang, J. Gao, T.K. Li, H.Y. Wong, W.L. Zheng, Q.J. Jia, « Microstructures of epitaxial thin films of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  deposited on silicon wafers », Supercond. Sci. Technol. **16** 590-594 (2003)
- [Mannhart02] J. Mannhart, P. Chaudhari, « High-Tc bicrystal grain boundaries », Physics today **48** (Novembre 2001)
- [Mathee92] Th. Matthée, J. Wecker, H. Behner, G. Friedl, O. Eibl, K. Samwer, « Orientation relationships of epitaxial oxide buffer layers on silicon (100) for high-temperature superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films », Appl. Phys. Lett. **61** (10) 1240-1242 (1992)
- [Mathews97] S. Mathews, R. Ramesh, T. Venkatesan, J. Benedetto, « Ferroelectric field effect transistor based on epitaxial perovskite heterostructures », Science **276** 238 (1997)
- [Mathieu01] R. Mathieu, P. Svedlindh, R. Gunnarsson, Z.G. Ivanov, «Magnetic contribution to the resistivity noise in a  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  film grain boundary», Phys. Rev. B **63** 132407 (2001)
- [Mathur97] N.D. Mathur, G. Burnell, S.P. Isaac, T.J. Jackson, B.S. Teo, J.L. MacManus-Driscoll, L.F. Cohen, J.E. Evetts, M.G. Blamire, « Large low-field magnetoresistance in  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  induced by artificial grain boundaries », Nature **387** 266-268 (1997).
- [Maurice03] J.L. Maurice, J. Briatico, D.G. Crété, J.P. Contour, O. Durand, « Effects of the miscuts on the epitaxy of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  and  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  on  $\text{SrTiO}_3$  (001) », Phys. Rev. B **68** 115429 (2003)
- [Mercha00] « Analyse des mécanismes de conduction et de bruit en 1/f dans les transistors en couches minces de silicium polycristallin », thèse de l'université de Caen ( 2000)
- [Minoda03] H. Minoda, « Direct current heating effects on Si (111) vicinal surfaces », J. Phys.: Condens. Matter. **15** S3255-S3280 (2003)
- [Mogro-Campero88] A. Mogro-Campero, B.D. Hunt, L.G. Tuerner, M.C. Burell, W.E. Balz, «  $\text{YBaCuO}$  superconducting thin films by simultaneous or sequential evaporation », Appl. Phys. Lett. **52** (7) 584-586 (1988)



- [Mottin, 2002] E. Mottin, A. Bain, J.L. Martin, J.L. Ouvrier-Buffet, S. Bisotto, J.J. Yon, J.L. Tissot, « Uncooled amorphous silicon technology enhancement for 25  $\mu\text{m}$  pixel pitch achievement », SPIE Vol. 4820 [2002]
- [Myoren90] H. Myoren, Y. Nishiyama, N. Miyamoto, Y. Kai, Y. Yamanaka, Y. Osaka, F. Nishiyama, « Crystalline qualities and critical current densities of as-grown  $\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_x$  thin films on silicon with buffer layers », Jap. J. Appl. Phys. **29** (6) L955-L957 (1990)
- [Nahum91] N. Nahum, S. Verghese, P.L. Richards, « Thermal boundary resistance for  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films », Appl Phys. Lett. **59** 2034 (1991)
- [Néel03] N. Néel, T. Maroutian, L. Douillard, H-J, Ernst, « Spontaneous structural pattern formation at the nanometer scale in kinetically restricted homoepitaxy on vicinal surfaces », J. Phys.: Condens. Matter. **15** S3227-S3240 (2003)
- [Nicoletti96] « Elaboration et caractérisation de jonctions Josephson  $\text{YBaCuO}$  sur joints de grain artificiels », Thèse de l'Univ. Joseph Fourier, Grenoble I (1999)
- [Nie05] J.C. Nie, H. Yamasaki, Y. Nakagawa, K. Develos-Bagarinao, M. Murugesan, H. Obara, Y. Mawatari, « Microcrack-free epitaxy of thick  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  films on vicinal r-cut sapphire buffered with  $\text{CeO}_2$  », Appl Phys. Lett. **86** 192507 (2005)
- [Nyquist28] H. Nyquist, « Thermal Agitation of Electric Charge in Conductors », Phys. Rev. **32** 110 (1928)
- [Ogale90] S.B. Ogale, R.D. Vispute, R.R. Rao, « Pulsed laser deposition  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  superconductor films on silicon with laser-deposited  $\text{Y-ZrO}_2$  buffer layer », Appl. Phys. Lett. **57** (17) 1805-1807 (1990)
- [Ogale96] S.B. Ogale, V. Talyansky, C.H. Chen, R. Ramesh, R.L. Greene, T. Venkatesan, « Unusual electric field effects in  $\text{Nd}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$  », Phys. Rev. Lett. **77** (6) 1159 (1996)
- [Pailloux02] F. Pailloux, D. Imhoff, T. Sikora, A. Barthélémy, et al, « Nanoscale analysis of a  $\text{SrTiO}_3/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  interface », Phys. Rev. B **66** 014417 (2002)
- [Palanisami02] A. Palanisami., R.D. Merithew, M.B. Weissman, M.P. Warusawithana, F.M. Hess, J.N. Eckstein, « Small conductance fluctuations in a second-order colossal magnetoresistive transition », Phys. Rev. B **66** 092407 (2002)
- [Pauza95] A.J. Pauza, D.F. Moore, A.M. Campbell, A.N. Broers, K. Char, « Electron beam damaged high-Tc junctions – stability, reproductibility and scaling laws », IEEE Trans. Appl. Supercond. **5** (2) 3410 (1995)
- [Pechen93] E.V. Pechen, R. Schoenberger, B. Brunner, S. Ritzinger, K.F. Renk, M.V. Sidorov, S.R. Oktyabrsky, « Epitaxial growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  films on oxidized silicon with yttria- and zirconia-based buffer layers », J. Appl. Phys. **74** (5) 3614-3616 (1993)
- [Pennycook92] S.J. Pennycook, M.F. Chisholm, D.E. Jesson, R. Feenstra, S. Zhu, X.Y. Zheng, D.J. Lowndes, « Growth and relaxation mechanisms of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  films », Physica C **202** 1-11 (1992)
- [Permuy] A. Permuy, E. Donzier, F. Rezgui, « Capteurs microélectroniques », Techniques de l'Ingénieurs, E3 093-1 / E3 093 – 17
- [Pizella01] V. Pizella, S.D. Penna, C. Del Gratta, G.L. Romani, « SQUID systems for biomagnetic imaging », Supercond. Sci. Technol. **14** R79 (2001)
- [Pourtier-Marty94] F. Pourtier-Marty, « Etude et réalisation de jonctions tunnel et Josephson à partir d'oxydes supraconducteurs à haute température critique », thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble (1994)
- [Prellier01] W. Prellier, P. Lecoeur, B. Mercey, « Colossal-magnetoresistive manganite thin films », J. Phys.: Condens. Matter **13** R915 (2001)
- [Prellier05] W. Prellier, M.P. Singh, P. Murugavel, « the single-phase multiferroic oxides: from bulk to thin film », J. Phys.: Condens. Matter **17** R803-R832 (2005)
- [Raquet99] B. Raquet, J.M.D. Coey, S. Wirth, S. von Molnar, «  $1/f$  noise in the half-metallic oxides  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , and  $\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  », Phys. Rev. B **59** 12435 (1999)
- [Raquet01] B. Raquet, « *Electronic Noise in Magnetic Material and Devices* », in : M.Ziese, M.J. Thornton (Eds.), Spin Electronics, Springer, Berlin, 2001

- [Razumov01] S.V. Razumov, A.V. Tamarkin, « Buffer layers for the growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films on silicon », *Tech. Phys. Lett.* **27** (7) 599-601 (2001)
- [Richards94] P.L. Richards, « Bolometers for infrared and millimeter waves », *J. Appl. Phys.* **76** (1) 1 (1994)
- [Ridereau03] « Etude théorique et expérimentale du piégeage de vortex dans des couches minces supraconductrices à haute température critique: application à l'optimisation, dans le domaine des basses fréquences, de microcapteurs magnétiques supraconducteurs », Thèse de l'Univ. de Caen (2003)
- [Ristic] L. Ristic « Sensor Technology and devices », edition Artech House
- [Schey98] B. Schey, T. Bollmeier, M. Kuhn, W. Biegel, B. Stritzker, « Large area deposition of  $\text{Yba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films by pulsed laser ablation », *Rev. Sci. Instrum.* **69** (2) 474 (1998)
- [Shreekala99] R. Shreekala, M. Rajeswari, S.P. Pai, S.E. Lofland, V. Smolyaninova, K. Ghosh, S.B. Ogale, S.M. Bhagat, M.J. Downes, R.L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan, *Appl. Phys. Lett.* **74** (19) 2857 (1999).
- [Schmid94] H. Schmid, *Ferroelectrics* **162** 317 (1994)
- [Schwerdtfeger93] M. Schwerdtfeger, « Elaboration et caractérisation de multicouches supraconductrices  $\text{YBaCuO/LaSrCuO}$  », thèse de l'université Joseph Fourier – Grenoble I (1993)
- [Sco85] J.H. Scofield, J.V. Mantese, W.W. Webb, «  $1/f$  noise of metals: A case for extrinsic origin », *Phys. Rev. B* **32** (2) 736 (1985)
- [Searle69] C.W. Searle, S.T. Wang, *Can. J. Phys.* **47** 2703 (1969)
- [Sharma99] A.K. Sharma, A. Kwit, J. Narayan, « Growth of single crystal  $\text{MgO}$  on  $\text{TiN/Si}$  heterostructure by pulsed laser deposition », *J. Vac. Sci. Technol. A* **17** (6) 3393-3396 (1999)
- [Shan96] P.C. Shan, Z. Çelik-Butler, D.P. Butler, A. Janhanzeb, C.M. Travers, W. Kula, R. Sobolewski, « XXX » *J. Appl. Phys.* **80** (12) 7118 (1996).
- [Singh05] M.P. Singh, W. Prellier, Ch. Simon, B. Raveau, « Magnetocapacitance effect in perovskite-superlattice based multiferroics », *Appl. Phys. Lett.* **87** 022505 (2005)
- [Snyder96] G.J. Snyder, R. Hiskes, S. DiCarolis, M.R. Beasley, T.H. Geballe, « Intrinsic electrical transport and magnetic properties of  $\text{La}_{0.67}\text{Ca}_{0.33}\text{MnO}_3$  and  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  MOCVD thin films and bulk material », *Phys. Rev. B* **53**, 14434 (1996)
- [Stäuble-Pumpin95] B. Stäuble-Pumpin, V.C. Matijasevic, B. Ilge, J.E. Mooij, W.J.A.M. Peterse, P.M.L.O. Scholte, F. Tuinstra, H.J. Vervik, D.S. Wai, C. Traeholt, J.G. Wen, H.W. Zandbergen, « *Growth mechanisms of co-evaporated  $\text{SmBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  thin films* », *Phys. Rev. B* **52** (10) 7604 (1995)
- [Sun02] Y. Sun, M.B. Salomon, S.H. Chun, « Magnetocaloric effect and temperature coefficient of resistance of  $\text{La}_{2/3}(\text{Ca,Pb})_{1/3}\text{MnO}_3$  », *J. Appl. Phys.* **92** (6) 3235 (2002).
- [Sze] S.M. Sze, « Semiconductor Devices: Physics and Technology » edition John Wiley & Sons
- [Taki00] K. Taki, T. Suzuki, E. Youichi, K. Suzuki, « Growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  thin film on Pt buffer layer », *Proc. International Workshop on Superconductivity*, 109-111 (2000)
- [Todd04] M.A. Todd, P.P. Donohue, P.J. Wright, M.J. Crosbie, P.A. Lane, M.-H. Jo, B.S.H. Pang, M.G. Blamire, « Colossal magnetoresistive manganite thin-films for infrared detection and imaging », *Ann. Phys.* **13** No. 1-2 48 (2004).
- [Tokura96] Y. Tokura, Y. Tomioka, H. Kuwahara, A. Asamitsu, Y. Morimoto, M. Kasai, « Origins of colossal magnetoresistance in perovskite-type manganese oxides », *J. Appl. Phys.* **79** (8) : 5288 (1996)
- [Tokura99] Y. Tokura, Y. Tomioka, « Colossal magnetoresistive manganites », *J. Mag. Mag. Mat.* **200** 1 (1999)
- [Tsui00] F. Tsui, M.C. Smoak, T.K. Nath, C.B. Eom, « Strain-dependent magnetic phase diagram of epitaxial  $\text{La}_{0.67}\text{Sr}_{0.33}\text{MnO}_3$  thin films », *Appl. Phys. Lett.* **76** (17) 2421-2423 (2000)
- [Urushibara95] A. Urushibara, Y. Mortomo, T. Arima, A. Asamitsu, G. Kido, Y. Tokura, « Insulator-metal transition and giant magnetoresistance in  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  », *Phys. Rev. B* **51** (20) 14103 (1995)
- [Van88] A. Van der Ziel, « Unified presentation of  $1/f$  noise in electronic devices: fundamental  $1/f$  noise sources »,

Proc. of the IEEE **76** No 3 (1988)

[Van02] L.K.J. Vandamme, G. Trefan, «1/f noise in homogeneous and inhomogeneous media», IEE Proc.-Circuits Devices Syst. **149**, No.1, 3 (2002)

[Vasiliev95] A.L. Vasiliev, E. Olsson, J. Boikov, T. Claeson, N.A. Kiselev, « Interfacial reactions of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films on Si substrates with polycrystalline Y stabilized ZrO<sub>2</sub> buffer layers », Physica C **253** 297-307 (1995)

[Venkatakrishnan02] K. Venkatakrishnan, B. Tan, L.H.K. Koh, B.K.A. Ngoi, « Femtosecond pulsed laser ablation with spatial filtering », Optics and Laser in Engineering, **38** 425 (2002)

[Venkatesan88] T. Venkatesan, A.W. Chase, X.D. Wu, A. Inam, C.C. Chang, F.K. Shokoohi, « Superconducting Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> films on Si », Appl. Phys. Lett. **53** (3) 243-245 (1998)

[von Helmot93] R. von Helmot, J. Wecker, B. Holzapfel, L. Schulz, K. Samwer, «Giant negative magnetoresistance in perovskitelike La<sub>2/3</sub>Ba<sub>1/3</sub>MnO<sub>x</sub> ferromagnetic films», Phys. Rev. Lett. **71** 2331 (1993)

[Voss76] R.F. Voss, J. Clarke, «Flicker (1/f) noise: Equilibrium temperature and resistance fluctuations», Phys. Rev. B **13** (2) 556 (1976)

[Wang00] S.J. Wang, S.Y. Xu, L.P. You, S.L. Lim, C.K. Ong, « Microstructural studies on a high quality YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>/YSZ/Si multilayer prepared by pulsed-laser deposition », Supercond. Sci. Technol. **13** 362-367 (2000)

[Wang03] Z.H. Wang, G. Cristinai, H.U. Habermeier, Z.R. Zhang, B.S. Han, « Perpendicular magnetic anisotropy of La<sub>0.67</sub>DSr<sub>0.33</sub>MnO<sub>3</sub> thin films grown on CaMnO<sub>3</sub> buffered SrTiO<sub>3</sub> », J. Appl. Phys. **94** (8) 5417-5419 (2003)

[Warsito03] Warsito, « Etude magnéto-optique à effet Faraday du comportement de dispositifs supraconducteurs à haute température critique », Thèse de l'Université de Caen (2003)

[Wei88] M.B. Weissman, «1/f noise and other slow, nonexponential kinetics in condensed matter», Rev. Mod. Phys. **60** (2) 537 (1988)

[Wiksw05] J.P. Wiksw, « SQUID magnetometers for biomagnetism and nondestructive testing: important questions and initial answers », IEEE Trans. Appl. Supercond. **5** 74 (1995)

[Wolf] S. Wolf, «Silicon Processing for the VLSI Era », édition Lattice Press

[Wolfman01] J. Wolfman, A.-M. Haghiri-Gosnet, B. Raveau, C. Vieu, E. Cambri, A. Cornette, H. Launois, « xx », J. Appl. Phys. **89** 6955 (2001)

[Wu89] X.D. Wu, A. Inam, M.S. Hedge, B. Wilkens, C.C. Chang, D.M. Hwang, L. Nazar, T. Venkatesan, S. Miura, S. Matsubara, Y. Miyasaka, N. Shohata, « High critical currents in epitaxial YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> thin films on silicon with buffer layers », Appl. Phys. Lett. **54** (8) 754-756 (1989)

[Yan03] L. Yan, L.B. Kong, J.S. Pan, C.K. Ong, « Role of oxygen pressure in growth of CeAlO<sub>x</sub> thin films on Si by pulsed laser deposition », J. Appl. Phys. **94** (1) 594-597 (2003)

[Yang01] F. Yang, K. Wu, G. Larkins, « The characterization of thermal cycling behavior of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> on Y-stabilized ZrO<sub>2</sub> buffered (100) Si », IEEE Trans. Appl. Supercond. Vol. **11** N°1 2738-2741 (2001)

[Zerov01A] V.Y. Zerov, V.G. Malyarov, « Heat-sensitive materials for uncooled microbolometers arrays », J. Opt. Technol. **68** (12) 939 (2001).

[Zerov01B] V.Y. Zerov, V.G. Malyarov, I.A. Khrebtov, Y.V. Kulikov, I.I. Shaganov, A.D. Smirnov, « Uncooled membrane-type linear microbolometer array based on a VO<sub>x</sub> film », J. Opt. Technol. **68** (6) 428 (2001).

[Zhao04] T. Zhao, SB Ogale, SR Shinde, R. Ramesh, R. Droopad, J. Yu, K. Eisenbeiser, J. Misewich, « Colossal magnetoresistive manganite-based ferroelectric field-effect transistor on Si », Appl. Phys. Lett. **84** (5) 750 (2004)

## Liste des acronymes anglais

AFM	Atomic Force Microscopy
BCS	Théorie microscopique de la supraconductivité proposée en 1957 par Bardeen, Cooper, Shrieffer
CMR	Colossal MagnetoResistance
EDS	Energy Dispersive Spectroscopy
EUCAS	European Conference on Applied Superconductivity
FIB	Focused Ion Beam
FWHM	Full Width at Half Maximum
GB	Grain Boundary
ITRS	International Technology Roadmap for Semiconductors
MBE	Molecular Beam Epitaxy
MFM	Magnetic Force Microscopy
MOCVD	Metal Organic Chemical Vapor Deposition
MOKE	Magneto-Optical Kerr Effect
MOR	Modulated Optical Reflectance
MRAM	Magnetic Random Access Memory
MTJ	Magnetic Tunnel Junction
NEP	Noise Equivalent Power
NET	Noise Equivalent Temperature
PLD	Pulsed Laser Deposition
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction
RIE	Reactive Ion Etching
RMS	Root Mean Square
RSFQ	Rapid Single Flux Quantum
RSJ	Resistively Shunted Junction
RTN	Random Telegraphic Noise
SIMOX	Separation by Implanted Oxygen
SOI	Silicon On Insulator
SQUID	Superconducting Quantum Interference Device
STEM	Scanning Transmission Electron Microscopy
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TCR	Temperature Coefficient of the Resistance
TEM	Transmission Electron Microscopy
YSZ	Yttria-Stabilised-Zirconia

