



**HAL**  
open science

**ETUDE DES INHOMOGENEITES AFFECTANT LES  
CARACTERISTIQUES DES FILMS  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  ET  
DES SUPERRESEAUX ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d} / \text{LaAlO}_3$ )<sub>n</sub> :  
CROISSANCE ET PROPRIETES**

Yohann Thimont

► **To cite this version:**

Yohann Thimont. ETUDE DES INHOMOGENEITES AFFECTANT LES CARACTERISTIQUES DES FILMS  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}$  ET DES SUPERRESEAUX ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d} / \text{LaAlO}_3$ )<sub>n</sub> : CROISSANCE ET PROPRIETES. Matière Condensée [cond-mat]. Université de Caen, 2009. Français. NNT : . tel-00546686

**HAL Id: tel-00546686**

**<https://theses.hal.science/tel-00546686>**

Submitted on 14 Dec 2010

**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.



**UNIVERSITÉ  
de  
CAEN/BASSE-NORMANDIE**



**U.F.R. : SCIENCES**

**ECOLE DOCTORALE SIMEM**

**Laboratoire CRISMAT - ENSICAEN**

**THESE**

Présentée par

**Yohann THIMONT**

et soutenue

**le 16 novembre 2009**

En vue de l'obtention du

**DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ de CAEN**

**Spécialité : Milieux denses, matériaux et composants**

Arrêté du 07 août 2006

**ETUDE DES INHOMOGENEITES AFFECTANT LES  
CARACTERISTIQUES DES FILMS  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ET DES  
SUPERRESEAUX  $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta} / \text{LaAlO}_3)_n$  : CROISSANCE ET  
PROPRIETES**

**MEMBRES du JURY**

M <sup>me</sup> Maryline GUILLOUX-VIRY	Professeur, Université Rennes I	(Rapporteur)
M <sup>r</sup> Jean-Guy CAPUTO	Maître de Conférence HDR, INSA de Rouen	(Rapporteur)
M <sup>r</sup> Félix VIDAL	Professeur, Université de Saint Jacques de Compostelle	(Examineur)
M <sup>r</sup> Georges WAYSAND	Professeur, Nice Sophia-Antipolis	(Examineur)
M <sup>me</sup> Maryvonne HERVIEU	Professeur émérite, ENSICAEN	(Examineur)
M <sup>r</sup> Jean-François HAMET	Professeur, ENSICAEN	(Directeur de thèse)
M <sup>r</sup> Pierre BERNSTEIN	Professeur, Université de Caen	(Directeur de thèse)



# Remerciements

Cette thèse a été réalisée au laboratoire de CRISTallographie et de Sciences des MATériaux. Je remercie Monsieur Antoine MAIGNAN, directeur du laboratoire de m'y avoir accueilli.

Je remercie Madame Maryline GILLOUX-VIRY, Professeur à l'université de Rennes I et Monsieur Jean-Guy CAPUTO, Maître de Conférence Habilité à diriger des recherches à l'INSA de Rouen d'avoir lu et donné une critique de cette thèse malgré le temps que cela leurs a demandé.

Je remercie aussi monsieur Félix VIDAL, Professeur de l'université de Santiago de Compostela et monsieur Georges WAYSAND Professeur à l'université de Nice Sophia-Antipolis de s'être déplacés et d'avoir acceptés d'être membre du Jury. Je remercie également monsieur Guy DEUTCHER, Professeur à l'université de Tel-Aviv de s'être intéressé personnellement à cette thèse.

J'exprime ma gratitude à Madame Maryvonne HERVIEU pour sa participation au Jury et ses précieuses indications cristallographiques et discussions aux sujet des parois de macles et des autres défauts dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ .

Je suis très reconnaissant de l'aide et au soutien qui m'a été apporté de la part de mes deux directeurs de thèse Monsieur Jean-François HAMET et Monsieur Pierre BERNSTEIN. Je n'oublierais pas les nombreuses discussions scientifiques, leurs conseils et leurs partages de leurs connaissances.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Séverine qui m'a formé en master I sur les techniques expérimentales et pour sa sympathie et sa patience... Que de choses à raconter sur mes aventures !

Un grand merci à Philippe BOULLAY, microscopiste au laboratoire pour nous avoir fourni de superbes et précieuses images de microscopie électronique sur des sections transverses de superréseaux. Cela nous a permis de justifier les problèmes que nous avons avancés dans ce type de structure. Je n'oublie pas non

plus de remercier Laurent GOULEF qui a effectué l'amincissement des échantillons. Merci encore.

J'exprime aussi ma gratitude à Christelle HARNOIS pour l'ensemble des discussions qui ont apportées beaucoup à la compréhension des phénomènes physiques complexes ainsi qu'à l'équipe céramique sur laquelle nous pouvons toujours compter.

Je remercie l'aide et le professionnalisme de Bernadette DOMENGES pour la réalisation des découpes au FIB et de Laurence MECHIN ainsi que Cédric FÜR pour la conception de motif en photolithographie.

Une pensée attribuée aux membres de l'équipe films minces Mr Bernard MERCEY le directeur de l'équipe, Wilfrid PRELLIER, Gille POULAIN, Daniel CHIPPAUD, Ulrick LÜDERS ainsi qu'aux Post Doc : Ranjith (que je remercie pour son aide), Chris (bonne continuation à Chicago) et aux anciens thésards : Arnaud, Sandrine, Gérald et Clara (pour l'enseignement) et les thésard actuels Adrian et Sébastien.

Merci à Charles SIMON et Alain PAUTRAT qui m'ont fourni diverses informations importantes sur la supraconductivité.

Je remercie Karim et Eric pour l'informatique et tout le service administratif du laboratoire. Un grand merci pour tous les besoins techniques qui revient à Jérôme pour ces cibles d'excellentes qualités ainsi que Stéphane, Frédérique et toute l'équipe technique pour l'aide à la réalisation de Pièces mécaniques sur mesure.

Je remercie l'équipe de l'unité mixte de Physique CNRS-Thalés pour nous avoir fourni des tricouches gravées.

Je n'oublierais pas les thésards appartenant au laboratoire mais pas à l'équipe films minces pour les bons moments passés avec eux, Sophie, Laure, Angélique, Julie, Elise et ceux déjà partis : Antoine, Christophe, Hervé, Jean-François, Natalia, Gaétan et Sylvain pour nos grandes discussions.

Je pense aussi à Anne GUESDON, Sylvie MALO et Yohann BREARD pour leurs conseils et leurs formations pour le monitorat. Une pensée aux étudiants que j'ai eu en cours, aux stagiaires et aux projets ingénieurs qui m'ont montré ce à quoi ressemble l'enseignement (intéresser les étudiants et partager des connaissances avec eux).

Je termine par une pensée pour ma famille et mes amis qui m'ont soutenu et encouragés durant cette thèse.





# Table des matières

<i>Introduction générale</i>	1
<i>Chapitre I : Les supraconducteurs</i>	5
<i>I. Caractéristiques des supraconducteurs conventionnels</i>	6
A. Résistivité	6
B. Transition d'état normal à état supraconducteur	7
C. Théories de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)	8
D. Théorie de Ginzburg-Landau (G-L)	9
1) La longueur de cohérence	13
2) Détermination de la longueur de pénétration $\lambda$ par les équations de G-L	13
E. Différences entre les supraconducteurs de type I et II	14
1) Lorsque $\lambda > \sqrt{2}/2 \times \xi$	14
2) Lorsque $\lambda < \sqrt{2}/2 \times \xi$	15
F. Champ magnétique appliqué à un supraconducteur	15
G. Le champ magnétique, relation de London	17
H. Les vortex	19
1) Le flux-flow	22
2) Le flux-creep	23
I. L'effet Josephson	25
<i>II. Les cuprates supraconducteurs</i>	26
<i>III. Applications technologiques des supraconducteurs</i>	27
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I</b>	28

## *Chapitre II : Fabrication et caractérisation des hétérostructures supraconducteur/isolant* 31

### *I. Les hétérostructures* 32

A. Définitions des hétérostructures	32
B. Epitaxie des couches minces et désaccord paramétrique	33
C. Thermodynamique de croissance des films minces et des superréseaux	35
D. Cinétique de croissance des films minces	38
E. Les interfaces	39
1) Interactions physiques aux interfaces	39
2) Diffusion d'éléments aux interfaces	40
3) Contraintes aux interfaces	41
F. Présentation des matériaux utilisés	48
1) Le supraconducteur $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (YBCO)	48
a) Structure cristallographique de l'YBCO	49
b) Transitions de phases	51
c) Les caractéristiques supraconductrices d'YBCO	56
d) Les difficultés liées à YBCO	57
2) Autres matériaux utilisés	60
a) Le titanate de strontium $\text{SrTiO}_3$	61
b) Aluminate de Lanthane $\text{LaAlO}_3$	62
c) Oxyde de magnésium $\text{MgO}$	63

### *II. L'ablation laser pulsé* 65

A. Historique	65
B. Principe de la technique	65
C. Interaction laser-matériau	67
D. Avantages et inconvénients de la technique	70
E. Les paramètres de dépôt	72
F. La qualité cristalline des films	72
G. Les cibles	73
H. Finalisation d'un dépôt d'oxyde par ablation laser pulsé	73

<i>III. Caractérisation des films minces/superréseaux</i>	74
A. Caractérisations structurales	74
1) Diffraction des rayons X	74
a) Diffraction en mode $\theta$ - $2\theta$	74
b) Diffraction en mode oméga	80
c) Diffractomètre quatre cercles	81
2) Simulation de diagrammes de diffraction de rayons X	81
3) Microscopie électronique en transmission (TEM)	83
4) Méthode Rutherford Back Scattering (RBS)	85
5) La microscopie électronique à balayage (MEB)	85
a) Principe et intérêts de la technique	85
b) Caractérisation EDS	86
6) Le profilomètre	87
7) Microscopie à force atomique (AFM)	87
a) Principe de fonctionnement	87
b) Caractérisations quantitatives à partir de l'AFM	89
c) Optimisation des paramètres de mesure du microscope à force atomique	91
B. Caractérisations physiques	93
1) Caractérisation de la résistance en fonction de la température au PPMS	93
2) Caractérisation courant tension V(I)	95
3) Mesure du moment magnétique au magnétomètre à SQUID	96
a) Présentation de la technique	96
b) Détermination des conditions optimales de mesures de moments magnétiques avec le SQUID	97
C. Réalisation de motifs	101
1) Photolithogravure	101
a) Photolithographie	102
b) La gravure	102
2) Focused Ion Beam (FIB)	104
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II</b>	106

<i>Chapitre III : Croissance, optimisation et méthodes d'études des films d'YBCO</i>	111
<i>I. Protocole opératoire</i>	112
<i>II. Optimisation des paramètres de dépôt des films</i>	112
A. Effet de la température de dépôt	113
1) Optimisation grâce aux caractéristiques structurales	113
a) Détermination de la gamme de température à étudier	113
b) Evolution de la cristallinité des films en fonction de la température de fabrication et du type de chauffage	113
c) Influence de la température sur la morphologie de la surface des films	120
2) Optimisation via les caractéristiques physiques	121
a) Développement du modèle permettant l'extraction du profil de température critique dans la profondeur des films	121
b) Propriétés physiques en fonction de la température	141
c) Evolution des profils de températures critiques avec l'épaisseur pour les diverses températures de fabrication des films	144
d) Observation de la relation entre la température critique et la teneur en oxygène pour les diverses températures de dépôt	146
e) Discussion sur le choix de la température de fabrication la plus appropriée	147
B. Optimisation du taux de dépôt par l'action de la fluence laser	147
C. Optimisation de la fréquence des impulsions laser	149
D. Optimisation de la teneur en oxygène des films supraconducteurs	149
1) Effet de la pression d'oxygène lors du dépôt	151
2) Effet de la pression d'oxygène à la fin du dépôt	153
3) Effet d'un délai post oxygénation finale	156
4) Effet d'un palier d'oxygénation	157
5) Effet de la vitesse de refroidissement	161
a) Effet de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation	161
b) Effet sur les caractéristiques physiques	162

6) Effet d'un recuit micro-onde	164
E. Impact de l'épaisseur des couches	166
1) Analyse structurale	166
2) Analyse physique	168
3) Analyse de surface	171
F. Effet du substrat sur les propriétés des films YBCO	173
G. Influence de l'insertion d'une couche tampon de $\text{LaAlO}_3$	176
1) Propriétés cristallines des bicouches YBCO/LAO déposées sur STO	177
2) Propriétés physiques des bicouches YBCO/LAO déposées sur STO	181
3) Evolution de la qualité de surface des échantillons avec les épaisseurs respectives des couches YBCO et LAO	182
4) Récapitulatif de l'effet d'une couche tampon de LAO	184
H. Propriétés physiques des bicouches LAO/YBCO déposées sur un substrat STO	184
I. Comparaison des propriétés physiques des films avec des rubans industriels	185
J. Comparaison générale des échantillons	188
<i>III. Caractéristiques physiques communes des films YBCO</i>	189
<i>IV. Etude de dispositifs utilisant des couches YBCO</i>	190
A. Principe de la mesure et détails expérimentaux	190
1) Résultats obtenus avec les lignes superposées	193
2) Résultats obtenus sur les ponts gravés au FIB	194
B. Discussion sur l'absence d'interaction magnétique	195
<i>V. Bilan du chapitre</i>	196
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III</b>	198

<i>Chapitre IV : Modèles d'évolution des paramètres de maille dans l'épaisseur des films minces contraints</i>	201
<i>I. Conditions d'application de modèles, effet en diffraction X et mesure expérimentale de contraintes</i>	202
A. Conditions d'application d'un modèle de déformation	202
B. Impact des déformations en diffraction $2\theta$	203
C. La méthode $\sin^2 \psi$	204
<i>II. Les modèles d'évolution des paramètres de mailles</i>	206
A. Modèle de relaxation progressive	206
1) Présentation du modèle	206
2) Utilisation du modèle	207
3) Commodité d'utilisation	209
4) Simulation de la déformation d'un pic de diffraction	210
5) Effet du paramètre de relaxation $\alpha$	214
6) Influence de l'épaisseur des films sur la déformation des pics	215
7) Comparaison avec des pics expérimentaux	215
8) Les lacunes du modèle	217
B. Modèle de la relaxation abrupte	217
1) Fonction mathématique adaptée au modèle	217
2) Solution proposée	219
C. Comparaison des deux modèles	222
D. Constatations expérimentales	226
<i>III. Conclusion</i>	230
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV</b>	232

<i>Chapitre V : Fabrication, optimisation et caractérisation des superréseaux</i>	233
<i>I. Réalisation et caractérisation de superréseaux</i>	234
A. Les superréseaux (YBCO/LAO) <sub>n</sub>	234
B. Phase d'optimisation	235
1) Propriétés structurales des superréseaux	235
a) Espacement des pics satellites	235
b) Déterminations systématiques de l'épaisseur des Couches dans les superréseaux via la simulation SUPREX <sup>TM</sup>	235
c) Etude en microscopie électronique	240
2) Influences des épaisseurs des couches dans les superréseaux	245
a) Influence de l'épaisseur des couches d'YBCO	245
b) Influence de l'épaisseur des couches de LAO	250
3) Comparaison des propriétés d'un superréseau avec un film constitué de la même épaisseur d'YBCO	252
a) Comparaison des diagrammes de diffraction X	253
b) Comparaison des courbes de moment magnétique	255
4) Hypothèse sur les difficultés d'oxygénation des superréseaux	256
5) Introduction d'oxygène pendant la phase de dépôt	256
a) Comparaison des diagrammes de diffraction X	257
b) Propriétés physiques	257
<i>II. Bilan au sujet des superréseaux</i>	258
<b>BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V</b>	260
<i>Conclusion générale</i>	261
<i>Annexes</i>	263



# *Introduction générale*

La découverte de l'oxyde de cuivre supraconducteur à haute température critique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (YBCO) a permis d'élaborer des systèmes supraconducteurs avec des applications particulières (détection magnétique, générateur de champ magnétique, transport de courant...). L'étude de ce matériau à des échelles nanométriques pourrait ouvrir de nouvelles perspectives technologiques dans le domaine de la microélectronique. De nombreuses idées de dispositifs comportant des couches d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  ont déjà été proposées, comme des dispositifs à forte inductance conçus à partir d'hétérostructure et plus particulièrement de superréseaux  $(\text{YBCO}/\text{LaAlO}_3)_n$  [1], des mélangeurs de fréquences, des transformateurs [2] conçus à partir de tricouches YBCO/isolant/YBCO et même le stockage mémoire à partir de bicouches supraconductrice/ferromagnétique  $(\text{YBCO}/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3)$  [3]. Cependant la conception de tels dispositifs soulève généralement de grandes difficultés à cause de propriétés spécifiques à l'YBCO tels que la non stoechiométrie en oxygène et la rugosité des surfaces et des interfaces.

Cette thèse porte sur la fabrication et la caractérisation de couches minces YBCO dans le but de faire apparaître de nouvelles caractéristiques physiques et cristallographiques propres aux films minces, aux bicouches et aux superréseaux. Pour atteindre cet objectif, nous avons dû développer la technique de fabrication des échantillons, élaborer des techniques de caractérisations physiques et structurales originales et concevoir de nouveaux modèles.

Ce manuscrit comporte cinq chapitres :

Le premier rappelle les caractéristiques générales des matériaux supraconducteurs.

Le second chapitre traite d'une part des caractéristiques structurales des couches minces et présente d'autre part de manière détaillée les matériaux qui ont été utilisés. Il se termine sur une description des techniques expérimentales mises en oeuvre pendant ce travail.

Le troisième chapitre décrit le travail d'optimisation des conditions de fabrication des films YBCO et les caractéristiques obtenues. Les échantillons ont été analysés par diffraction de rayon X, microscopie à force atomique et magnétométrie SQUID. Cette dernière technique s'est révélée particulièrement intéressante car elle a été à la base de l'élaboration d'un modèle original qui a permis de mettre en évidence l'existence d'une variation de la température critique dans la direction perpendiculaire aux plans des films. Les prédictions de ce modèle ont été confirmées par des mesures nucléaires (Non Rutherford Elastic Resonance Scattering) effectuées à l'INSP à Paris et par des mesures magnétiques à bas champs réalisées au LBTS à S<sup>t</sup> Jacques de Compostelle en Espagne.

Nous comparons les des propriétés physiques et cristallographiques de films YBCO fabriqués dans des conditions différentes. Nous présentons l'influence de la température de dépôt, du taux de dépôt, de la fréquence des impulsions laser, de la pression d'oxygène pendant et après le dépôt, de la vitesse de refroidissement, des paliers de température et enfin de la nature de la surface sur laquelle est déposé le film d'YBCO. Nous présentons aussi les caractéristiques physiques de films YBCO industriels déposés sur des rubans souples d'acier ou de nickel que le modèle permet de déterminer. Dans une perspective d'application, à la fin de ce chapitre, nous cherchons à mettre en évidence l'effet des interactions magnétiques entre deux lignes YBCO très voisines parcourues par un courant.

Dans le quatrième chapitre nous nous sommes intéressés aux déformations mécaniques des mailles dans les films YBCO. Nous avons utilisé et élaboré des modèles qui établissent un profil évolutif des paramètres des mailles dans l'épaisseur des films et avons identifié, par le biais de simulations numériques, l'impact sur la forme des pics de diffraction des paramètres ajustables utilisés dans ces modèles. En comparant les pics expérimentaux aux résultats de ces simulations nous calculons en particulier l'épaisseur de relaxation des films YBCO déposés sur SrTiO<sub>3</sub>. Ces renseignements s'avéreront très intéressants pour la conception de structures plus complexes comme les superréseaux.

Le dernier chapitre est consacré à l'étude des caractéristiques physiques et structurales des superréseaux (YBCO/LaAlO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. Dans une première partie, nous exposons une technique de simulation permettant de déterminer l'épaisseur des couches constituant les superréseaux à partir des diagrammes de diffraction X. Les résultats obtenus sont comparés à ceux obtenus avec la technique habituellement utilisée (la méthode de Schüller), des mesures de profilométrie et l'observation de sections transverses de superréseaux par microscopie électronique en transmission. Nous montrons l'impact des épaisseurs respectives des couches sur les propriétés cristallographiques et physiques des superréseaux.

En conclusion, nous rappelons les principaux résultats apportés par ce travail de thèse et nous discutons brièvement les questions nouvelles qui en résultent.

-----

[1] Thèse de S. Mouchel, Contribution à l'étude d'un composant supraconducteur à inductance élevée : synthèse et caractérisation, (2007)

[2] Thèse de R. Bernard, Dynamique des réseaux de vortex dans des films minces supraconducteurs à haute température critique en vue de l'optimisation d'un transformateur à flux de vortex, (2006)

[3] Thèse de N. Touitou, Etude de quelques propriétés supraconductrices des systèmes multicouches en film minces préparés avec l'oxyde  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , (2006)



# *Chapitre I*

## *Les supraconducteurs*

Ce chapitre est destiné à introduire et définir les notions scientifiques de base concernant les supraconducteurs. Ces dernières sont essentielles pour comprendre l'intérêt porté à ce sujet de recherche. Ce chapitre rappelle les propriétés découlant de la supraconductivité et énonce succinctement les principales théories qui permettent d'expliquer ce phénomène physique.

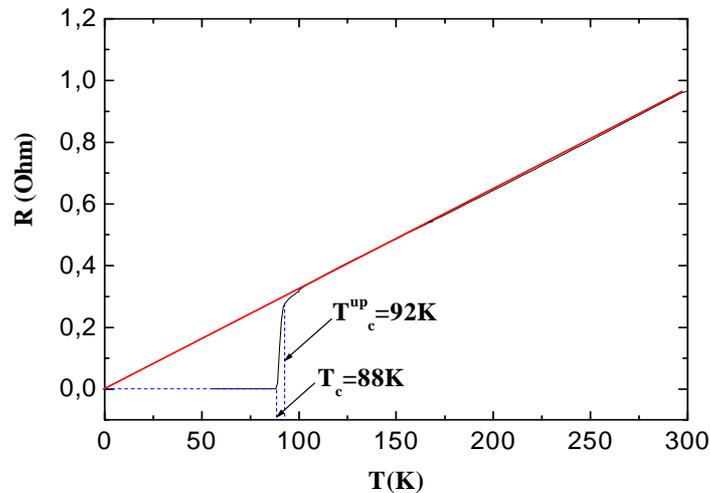
Les matériaux supraconducteurs peuvent être des métaux tels que le mercure où encore le plomb, des oxydes comme le cuprate d'yttrium et de baryum  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  où encore des fullerènes tels que le matériau  $\text{C}_{60}$ . Un supraconducteur est caractérisé par le fait que lorsqu'il est refroidi en dessous d'une certaine température notée  $T_c$ , le matériau transite dans l'état supraconducteur. Cet état est caractérisé par une résistance électrique nulle et un diamagnétisme parfait (pour des supraconducteurs de type I décrits dans ce chapitre). Cette transition s'accompagne aussi d'une discontinuité de la capacité calorifique du matériau. Ces différentes propriétés font aussi que les matériaux supraconducteurs sont de plus en plus utilisés dans les technologies de pointes.

## I. Caractéristiques des supraconducteurs conventionnels

### A. Résistivité

La supraconductivité a été découverte par H. Kamerling-Onnes [1][2] en 1911, elle se traduit par la disparition totale et soudaine de la résistance électrique lorsque la température du matériau atteint sa température critique ( $T_c$ ). Pour toutes les températures inférieures à la température critique et pour tout courants inférieurs au courant critique et champs magnétiques inférieurs au champ critique, il y a conservation de l'état supraconducteur. Pour les températures supérieures, le matériau présente en général, un comportement métallique. Cependant, alors qu'un métal voit sa résistivité diminuer avec la température qui baisse, contrairement au supraconducteur, cette dernière ne s'annule jamais. La disparition soudaine de la résistance électrique entraîne la disparition de l'effet Joule.

Un exemple de courbe de résistance électrique en fonction de la température est présenté sur la [figure I.1](#)



**Fig I.1** : profil de la résistance d'un supraconducteur ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ) en fonction de la température. L'état supraconducteur apparaît à partir de 92K. Le milieu de la transition est noté  $T_c^{up}$  et la température pour laquelle le courant critique est non nul,  $T_c$ . On remarque que le profil présenté ici est très proche du cas idéal car, l'extrapolation de la courbe aux basses températures conduit à une résistance nulle à 0K.

En 1956, Collus a étudié la décroissance du supercourant dans un supraconducteur en fonction du temps. Il a montré que le supercourant obéissait à la loi **(I.1)** :

$$I(t) = I_{(t=0)} e^{\frac{-Rt}{L}} \quad \text{(I.1)}$$

$R$  représente la résistance du supraconducteur et  $L$  est la valeur de l'inductance de la bobine montée en parallèle qui permet de réaliser la mesure. Collus a déterminé que la résistivité  $\rho$  du matériau était inférieure à  $10^{-26} \Omega.m$ , soit au minimum  $10^{16}$  fois plus petite que celle des meilleurs conducteurs.

Au cours des années, de nombreux matériaux supraconducteurs ont été découverts, mais avec une température critique qui était au mieux de l'ordre d'une vingtaine de Kelvins. Dans les années 1980, l'intérêt porté aux matériaux supraconducteurs s'est fortement accru en raison de la découverte du matériau  $YBa_2Cu_3O_7$  qui présente une température critique supérieure à la température de l'azote liquide. Ainsi, la supraconductivité n'était plus dépendante de la cryogénie à l'hélium, ce qui, potentiellement, permettait de réduire le coût d'utilisation des dispositifs supraconducteurs.

La figure I.2 représente l'évolution des températures critiques de différents supraconducteurs en fonction de leurs années de découvertes.

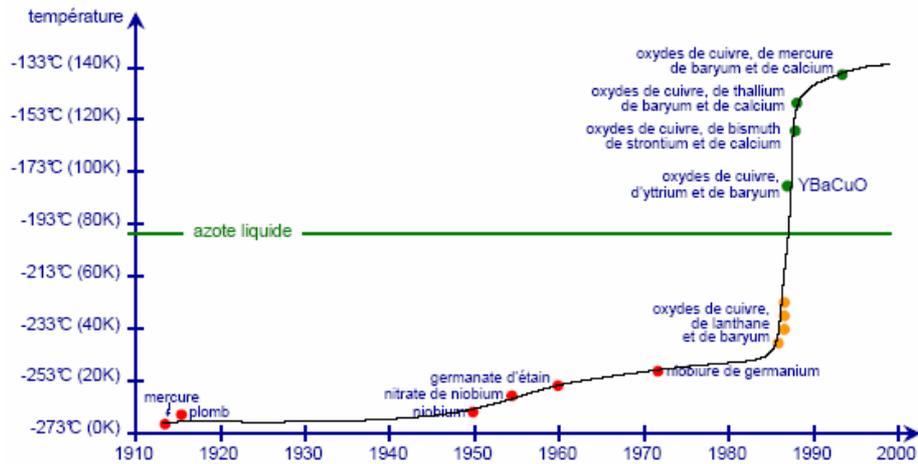


Fig I.2 : Evolution des températures critiques de différents supraconducteurs en fonction de leurs années de découverte, d'après [3].

## B. Transition d'état normal à état supraconducteur

La transition de phase de l'état supraconducteur à l'état normal à la température critique causé par une élévation ou une diminution de température est une transition du second ordre. Cette transition s'accompagne d'une discontinuité de la capacité calorifique à la température de transition. Le graphique représenté à la figure I.3 donne la capacité calorifique en fonction de la température et montre la discontinuité de la capacité calorifique à la température critique.

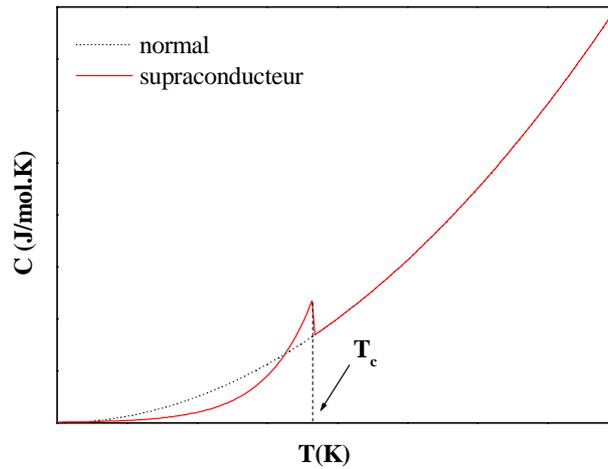


Fig I.3 : Evolution de la capacité calorifique d'un supraconducteur avec la température en champ nul.

La variation de la capacité calorifique est donnée par l'expression de Rutgers [4] (I.2) :

$$C_n - C_s = -\mu_0 T_c \left( \frac{\partial H_c}{\partial T} \right)^2 \quad (\text{I.2})$$

### C. Théories de Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS)

La théorie BCS [5] explique que l'existence de l'état supraconducteur est due à l'appariement d'électrons créant des paires de Cooper. Ces paires de Cooper sont condensées dans le même état (condensation de Bose-Einstein) d'énergie inférieure à l'énergie de Fermi. L'appariement électronique ne peut se faire que si il y a équilibre entre la répulsion coulombienne qui existe entre les deux électrons et une interaction attractive. Dans le modèle BCS l'interaction attractive résulte d'un couplage électrons-phonons. En première approximation, l'état supraconducteur n'est stable que si le gain d'énergie résultant de la formation d'une paire de Cooper est plus grand que  $k_B T$ , l'énergie moyenne des fluctuations thermiques. Ceci explique que l'état supraconducteur n'existe qu'en dessous de la température critique notée  $T_c$ . La distance moyenne entre les électrons d'une paire de Cooper est notée  $\xi$  et est appelée longueur de cohérence. Elle est de l'ordre de quelques Angstrom dans les cuprates supraconducteurs.

Le schéma présenté sur la figure I.4 présente l'interaction électron-électron via un phonon.

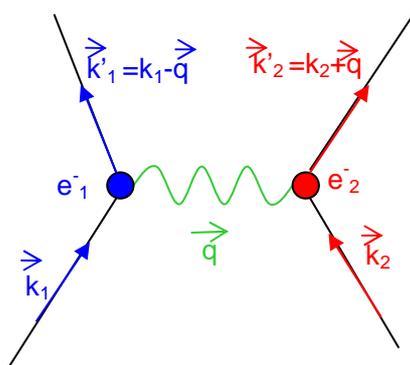


Fig I.4 : Modèle BCS, montrant l'interaction élastique d'un électron  $e_1$  sur un électron  $e_2$  via un phonon  $q$  dans l'espace des  $k$  telle que :  $\vec{k}_1 + \vec{k}_2 = \vec{k}_1' + \vec{k}_2'$ .

Le gain d'énergie résultant du couplage entre électrons est donné par la relation (I.3) :

$$E = -2\hbar\omega_D e \frac{1}{V \times N(E_F)} \quad (\text{I.3})$$

Dans cette équation, le terme  $\omega_D$  est la pulsation de Debye,  $V$  l'énergie du couplage entre les électrons et  $N(E_F)$  la densité d'état au niveau de Fermi.

L'écart en énergie entre l'état dans lequel sont condensés les électrons supraconducteurs et le niveau de Fermi est appelé gap  $\Delta$ . Il est lié à la température critique. Dans le cas d'un supraconducteur BCS dit à couplage faible on a  $2\Delta \approx 3.52k_B T_c$  [6] (le modèle BCS fournit une relation différente dans le cas des supraconducteurs dits à couplage fort). Notons que dans le cas des cuprates on trouve, sans justifications théoriques jusqu'à aujourd'hui,  $5k_B T < 2\Delta < 8k_B T_c$  [7].

#### D. Théorie de Ginzburg-Landau (G-L)

Il s'agit d'une théorie phénoménologique de la supraconductivité dérivée d'un modèle des transitions de phases du deuxième ordre.

On considère la transition entre une phase ordonnée et une phase désordonnée. On introduit un paramètre d'ordre  $\psi$  dont la valeur vaut zéro dans la phase désordonnée et est différent de zéro dans la phase ordonnée. Le paramètre d'ordre dépend de la température et de l'excitation magnétique. La figure I.5 représente schématiquement la fonction  $\psi = f(T)$  pour  $H=0$ .

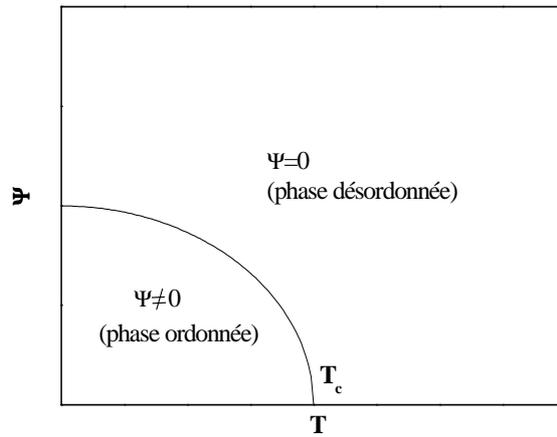


Fig I.5 : Représentation de l'évolution du paramètre d'ordre  $\psi$  avec la température.

Le modèle de Landau est fondé sur le développement de l'énergie libre du système en puissances paires successives et croissantes du paramètre d'ordre. En l'absence de champ et de courant, on écrit **(I.4)** [8] :

$$F(\psi(\vec{r})) \approx F_0 + \alpha(T)\psi(\vec{r})^2 + \frac{\beta(T)}{2}\psi(\vec{r})^4 + \dots \quad \text{(I.4)}$$

Dans cette expression, le vecteur  $\vec{r}$  correspond au vecteur position et  $\alpha(T)$  et  $\beta(T)$  sont des fonctions continues et dérivables de la température autour de la température critique. L'état le plus stable correspond à un minimum de l'énergie libre. A une température donnée  $T$ , nous devons chercher la valeur de  $\psi$  solution de l'équation **(I.5)** :

$$\frac{\partial F}{\partial \psi} = 2\alpha(T)\psi + 2\beta(T)\psi^3 = 0 \quad \text{(I.5)}$$

Pour résoudre cette équation, nous pouvons faire les remarques suivantes :

- $\beta(T)$  est positif, sans quoi, il y aura divergence de la fonction  $F(\psi)$ .
- Il reste deux possibilités pour le paramètre  $\alpha$  :
  - Si  $\alpha(T) > 0$ , la valeur minimale de  $F$  correspond à  $\psi = 0$ , c'est-à-dire à la phase désordonnée
  - Si  $\alpha(T) < 0$ , la valeur minimale de  $F$  est obtenue pour :

$$|\psi|^2 = -\frac{\alpha}{\beta}$$

On remarque que l'amplitude du paramètre d'ordre est indépendante de la zone que l'on considère dans le supraconducteur. En faisant un développement au premier ordre autour de  $T_c$  de  $\alpha(T)$ , on obtient pour  $T \leq T_c$  **(I.6)** :

$$\alpha = |a|(T - T_c) \quad \text{(I.6)}$$

D'une façon générale, le paramètre d'ordre présente une formulation semblable à celle d'une fonction d'onde et s'écrit **(I.7)** :

$$\psi(\vec{r}) = |\psi(\vec{r})| \cdot e^{i\theta(\vec{r})} \quad \text{(I.7)}$$

La partie  $e^{i\theta(\vec{r})}$  correspond au facteur de phase (relié à la vitesse des électrons supraconducteurs). Gorkov a démontré que l'expression du paramètre d'ordre est en fait lié à la fonction d'onde des paires de Cooper [9].

Le carré de la norme du paramètre d'ordre est égal à la densité des paires de Cooper ( $n_p$ ) au point  $\vec{r}$  **(I.8)** :

$$|\psi(\vec{r})|^2 = n_p \quad \text{(I.8)}$$

A partir de la relation de Landau, on peut déterminer une expression de la densité d'énergie libre de l'état supraconducteur  $f_s$  **(I.9)** :

$$f_s = \frac{F}{V} = f_n + \alpha |\psi(\vec{r})|^2 + \frac{\beta}{2} |\psi(\vec{r})|^4 \quad \text{(I.9)}$$

Lors de la transition d'état, la variation de la densité d'énergie libre est égale à celle de l'énergie magnétique ainsi, on a **(I.10)** :

$$f_s - f_n = -\frac{\alpha^2}{2\beta} = -\frac{1}{2} \mu_0 H_c^2(T) \quad \text{(I.10)}$$

Lorsque l'on applique un champ magnétique ou un courant, nous introduisons le terme d'énergie correspondant dans l'expression de l'énergie libre **(I.11)** :

$$f_s = f_n + \alpha(T)|\psi(\vec{r})|^2 + \frac{\beta(T)}{2}|\psi(\vec{r})|^4 + \frac{1}{2m} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \psi(\vec{r}) - q\vec{A} \psi(\vec{r}) \right|^2 + \frac{1}{2} \mu_0 H^2(\vec{r}) \quad (\text{I.11})$$

Pour rendre compte que les porteurs de charges sont des paires de Cooper la masse  $m$  est définie telle que  $m = 2m_{e^-}$ .

La minimisation de l'énergie libre conduit aux équations différentielles de Ginzburg-Landau **(I.12-13)** :

$$\alpha(T)|\psi| + \beta(T)|\psi|^2 + \frac{1}{2m} \left| \frac{\hbar}{i} \nabla \psi - q\vec{A} \psi \right|^2 = 0 \quad (\text{I.12})$$

$$J_s = \frac{q\hbar}{2mi} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) - \frac{q^2 \vec{A}}{m} |\psi|^2 \quad (\text{I.13})$$

où  $J_s$  est la densité de courant supraconducteur. La résolution des équations de G-L exige la définition de conditions aux limites. Classiquement, on définit trois conditions :

- On suppose que le courant ne peut traverser une interface isolant-supraconducteur, cela se traduit par le terme **(I.14)** :

$$(-i\hbar \nabla - q\vec{A} \psi) \cdot \vec{n} = 0 \quad (\text{I.14})$$

(avec  $\vec{n}$  le vecteur unitaire normal à l'interface)

- Pour une interface métal-supraconducteur, on admet que les paires de Cooper pénètrent à l'intérieur du métal sur une longueur caractéristique,  $b$ , nommée longueur de De Gennes **[10] (I.15)** :

$$(-i\hbar \nabla \psi - q\vec{A} \psi) \cdot \vec{n} = \frac{i}{b} \psi \quad (\text{I.15})$$

- Il doit aussi y avoir continuité de la composante tangentielle du champ magnétique

La résolution des équations de G-L peut se faire facilement dans certains cas simples qui permettent cependant de déterminer la longueur de cohérence  $\xi$  et la longueur de pénétration de London  $\lambda$ .

### 1) La longueur de cohérence

Cette longueur est déterminée en considérant une interface isolant/supraconducteur. En champ nul, les équations de G-L se réduisent aux expressions (I.16-17) :

$$\alpha(T)|\psi| + \beta(T)|\psi|^2 - \frac{1}{2m} \hbar \nabla^2 \psi = 0 \quad (\text{I.16})$$

$$\frac{q\hbar}{2mi} (\psi \nabla \psi^* - \psi^* \nabla \psi) = 0 \quad (\text{I.17})$$

Dans un modèle unidirectionnel avec  $\psi(x=0) = 0$ , la solution de la première équation devient (I.18) :

$$\psi(x, T) = \psi_0(T) \text{th} \left( \frac{x}{\sqrt{2\xi(T)}} \right) \quad (\text{I.18})$$

$$\text{avec : } \psi_0(T) = \sqrt{\frac{|\alpha(T)|}{\beta(T)}}$$

Dans cette expression,  $\psi_0$  représente la valeur du paramètre d'ordre au cœur du matériau. La longueur de cohérence est de l'ordre de grandeur de la distance à la surface pour laquelle le paramètre d'ordre est pratiquement égal à  $\psi_0$ .

### 2) Détermination de la longueur de pénétration $\lambda$ par les équations de GL

Si la valeur du champ magnétique reste faible on peut poser  $\psi(\vec{r}) \approx \psi_0$ . La relation (I.13) prend la forme de la deuxième équation de London (I.19) :

$$\vec{\nabla} \wedge \vec{J}_s = -\frac{q^2}{m} \psi_0^2 \vec{\nabla} \wedge \vec{A} = -\frac{q^2}{m} \psi_0^2 \vec{B} = -\frac{1}{\mu_0 \lambda_L^2} \vec{B} \quad (\text{I.19})$$

$$(\text{avec : } \lambda_L = \sqrt{\frac{m}{n_s e^2 \mu_0}})$$

Le paramètre de Ginzburg-Landau noté  $\kappa$  est défini par le rapport de la longueur de pénétration sur la longueur de cohérence :

$$\kappa = \frac{\lambda(T)}{\xi(T)} \quad (\text{I.20})$$

Ce paramètre est important car il détermine si on a affaire à un supraconducteur de type I ou de type II.

### E. Différences entre les supraconducteurs de type I et II

Les supraconducteurs de type II sont caractérisés par l'existence d'un état dans lequel le flux magnétique pénètre partiellement le supraconducteur.

Généralement les métaux purs sont des supraconducteurs de type I (exceptions : Niobium, Vanadium et Technétium) alors que les alliages comme NbSe<sub>2</sub> et les cuprates comme RBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> sont de type II (avec R = Tm, Dy, Gd, Eu, Nd et Y d'après [11]).

Les zones pénétrées par le flux sont entourées par des boucles de courant dont le champ auto-induit assure que le champ magnétique total est nul dans le reste du supraconducteur. On a pris l'habitude de désigner l'ensemble constitué par la matière pénétrée par le flux et les boucles de courant par le terme générique de vortex. Les vortex (tubes normaux pénétrés par le champ magnétique) se forment si la variation d'énergie libre  $\Delta F$  est négative. Cette dernière s'écrit (I.21) :

$$\Delta F = \frac{\pi}{2} \xi^2 \mu_0 H_c^2 - \pi \lambda^2 \mu_0 H_{app}^2 \quad [12] \quad (\text{I.21})$$

Dans cette expression le premier terme correspond à l'augmentation d'énergie libre résultant de la pénétration du flux dans le cœur des vortex et le second à sa réduction due la condensation des paires de Cooper dans une zone dont le champ n'est pas complètement exclu. L'énergie libre de formation de vortex dépend des paramètres supraconducteurs  $\lambda$  et  $\xi$ , ce qui signifie que les valeurs de ces paramètres définissent le type du supraconducteur :

#### 1) Lorsque $\lambda > \sqrt{2}/2 \times \xi$

Il s'agit d'une condition suffisante pour que le supraconducteur soit de type II. Néanmoins pour que le supraconducteur soit dans l'état mixte et que des vortex soient créés, il faut que la valeur du champ appliqué soit comprise entre deux valeurs de champs critiques notées  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ .

Le premier champ critique est donné par la relation (I.22) qui se déduit de la théorie de Ginzburg-Landau et de l'enthalpie de formation de vortex :

$$H_{c1} = \frac{\Phi_0}{4\pi\mu_0\lambda^2} \ln \frac{\lambda}{\xi} \quad (\text{I.22})$$

Le second champ critique découle aussi de la théorie de Ginzburg-Landau (I.23) :

$$H_{c2} = \frac{\Phi_0}{\mu_0 2\pi\xi^2} \text{ avec : } \Phi_0 = \frac{h}{2e} = 2 \times 10^{-5} \text{ V.s} \quad (\text{I.23})$$

## 2) Lorsque $\lambda < \sqrt{2}/2 \times \xi$

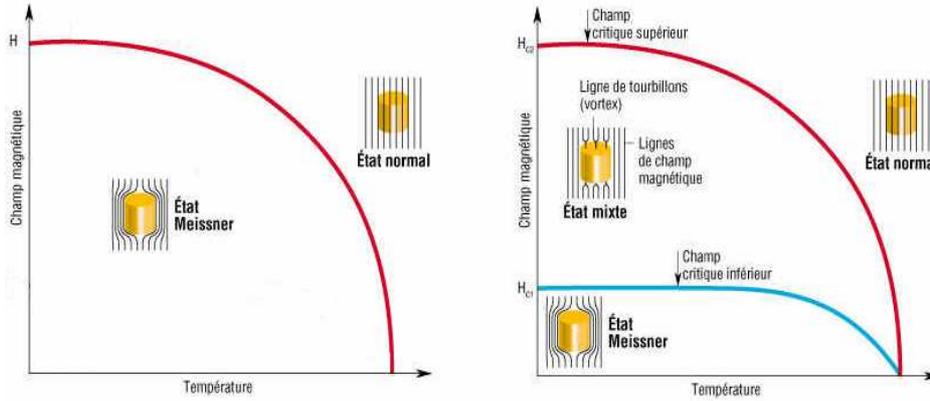
La variation d'énergie libre n'est pas favorable à la création de vortex, le supraconducteur est de type I. Par conséquent, il ne présentera que deux états possibles, l'état Meissner et l'état normal.

### F. Champ magnétique appliqué à un supraconducteur

Lorsqu'un matériau supraconducteur est placé dans un champ magnétique, des courants d'écrantage circulent à sa surface et induisent un champ magnétique en direction opposé à celui qui est appliqué, les supraconducteurs sont donc diamagnétiques. La température critique du matériau est une fonction décroissante de l'amplitude du champ et il est possible de faire transiter le matériau supraconducteur dans l'état normal si le champ appliqué est suffisamment grand. Il existe deux comportements distincts qui définissent le type du supraconducteur.

- Les supraconducteurs de type I restent parfaitement diamagnétiques tant que le champ magnétique appliqué ne dépasse pas une valeur maximale notée  $H_c$ . Cette phase est appelée phase Meissner [13]. Les lignes de champs ne pénètrent pas dans l'échantillon. Pour des valeurs de champ magnétique supérieures à  $H_c$ , le supraconducteur transite dans l'état normal.
- Dans un supraconducteur de type II, lorsque le champ magnétique appliqué ne dépasse pas une valeur notée  $H_{c1}$  le supraconducteur est dans l'état Meissner. Cependant lorsque la valeur du champ magnétique est comprise entre  $H_{c1}$  et un champ noté  $H_{c2}$ , le diamagnétisme n'est plus parfait, des vortex apparaissent et sont traversés par le flux magnétique. L'ensemble des phases qui présentent des vortex est nommé état mixte. Pour des valeurs de champ magnétique supérieures à  $H_{c2}$  le matériau transite dans l'état normal.

La [figure I.6](#) illustre le diagramme de phase des supraconducteurs de type I et une version très naïve de celui des supraconducteurs de type II (car la phase mixte contient en réalité de nombreuses phases complexes).



**Fig I.6 :** Diagrammes de phase  $H = f(T)$  pour les deux types de supraconducteurs, pour un type I à gauche et de façon très simpliste pour un type II à droite. Les diagrammes représentent aussi la forme des lignes de champ magnétique autour du supraconducteur dans les différentes phases d'après [14].

La phase Meissner est caractérisée par une valeur de la susceptibilité magnétique  $\chi = -1$ . En effet, si l'on considère un matériau supraconducteur sous la forme d'un cylindre infiniment long dont l'axe est parallèle au champ appliqué  $B_{app}$  (d'où un champ démagnétisant quasi nul), en rappelant que la relation entre le champ magnétique appliqué  $B_{app}$  et l'excitation  $H_{app}$  magnétique est donnée par **(I.24)** :

$$B_{app} = \mu_0 H_{app} \quad \text{(I.24)}$$

Et que l'aimantation  $M$  est définie par **(I.25)** :

$$M = \chi \times H \quad \text{(I.25)}$$

On détermine la valeur de la susceptibilité magnétique du supraconducteur dans l'état Meissner de la manière suivante **(I.26)** :

$$B_{int} = \mu_0 (H + M) = \mu_0 (H + \chi H) \text{ or } B_{int} = 0 \text{ donc } \chi = -1 \quad \text{[4] (I.26)}$$

La [figure I.7](#) montre l'évolution de l'aimantation réversible et idéale de matériaux supraconducteurs de type I et de type II avec l'excitation magnétique.

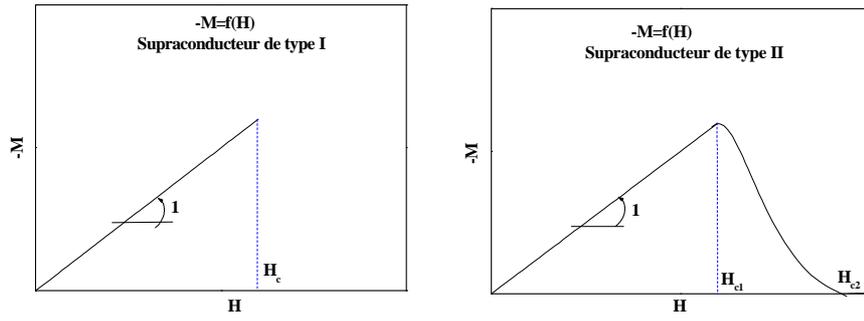


Fig I.7 : Aimantation en fonction de l'excitation magnétique pour un supraconducteur de type I (à gauche) et un supraconducteur de type II (à droite) où l'on ne prend pas en compte l'irréversibilité due au flux piégé.

### G. Le champ magnétique, relation de London

En considérant que l'écoulement des électrons était irrotationnel et qu'il n'y avait pas de perte par effet Joule, en 1935 London a proposé la relation suivante (I.27) [15] :

$$\Delta \vec{B} - \frac{1}{\lambda^2} \vec{B} = 0 \quad (\text{I.27})$$

La solution de l'équation de London donne la dépendance du champ magnétique avec la position à l'intérieur du matériau supraconducteur. Sa solution correspond à l'expression (I.28) :

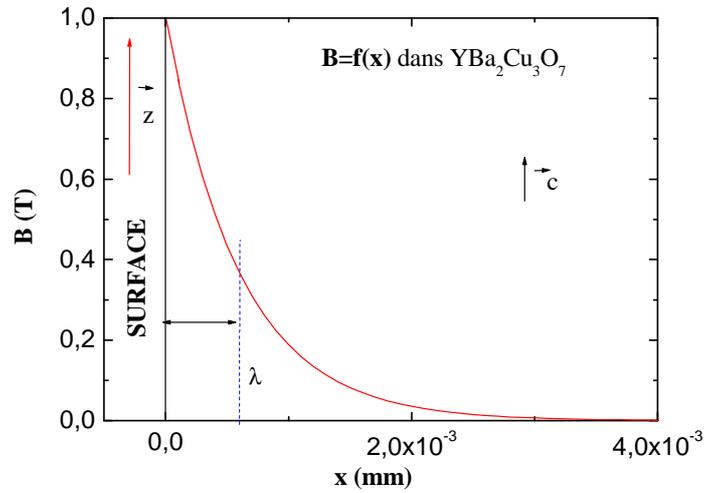
$$|\vec{B}_z(x)| = |\vec{B}_{app}| \cdot e^{-\frac{x}{\lambda_z}} \quad (\text{I.28})$$

Dans cette expression  $\lambda$  est la longueur de pénétration du champ magnétique dans le matériau supraconducteur, elle vaut (I.29) :

$$\lambda = \sqrt{\frac{m}{ne^2\mu_0}} \quad (\text{I.29})$$

Où  $m$  représente la masse des superélectrons,  $n$  leur densité,  $e$  la charge électronique et  $\mu_0$  la perméabilité du vide.

L'évolution de l'intensité du champ magnétique dans la profondeur du matériau YBCO est représentée graphiquement à la figure I.8.



**Fig I.8** : Profil montrant l'évolution du champ magnétique dans le matériau supraconducteur YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Le champ magnétique a été appliqué parallèlement à l'axe cristallographique  $\vec{c}$  et vaut 1T au bord du matériau ( $x=0$ ) avec  $\lambda_c=600\text{nm}$  selon [16].

L'intensité du champ magnétique diminue rapidement dans le matériau et devient nulle au delà de quelques microns. La longueur de pénétration est un paramètre intrinsèque du matériau supraconducteur. Par ailleurs, certains matériaux tels qu'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> présentent des valeurs de longueur de pénétration qui dépendent de l'orientation cristalline. Le champ magnétique ne pénètre donc pas à la même profondeur selon l'orientation du champ magnétique appliqué.

Le comportement diamagnétique est associé à la circulation de courant d'écrantage au bord du matériau. A partir de l'équation de London, on détermine l'évolution de la densité de courant d'écrantage  $J(x)$  dans la profondeur du matériau à compter du bord de ce dernier. Le courant d'écrantage prend la forme **(I.30)** :

$$|\vec{J}_y(x)| = \frac{|\vec{B}_{app}|}{\lambda_z \mu_0} e^{-\frac{x}{\lambda_z}} \quad \text{(I.30)}$$

La **figure I.9** montre l'orientation et le sens de la variation du champ magnétique et du courant d'écrantage dans le matériau supraconducteur (de forme cubique).

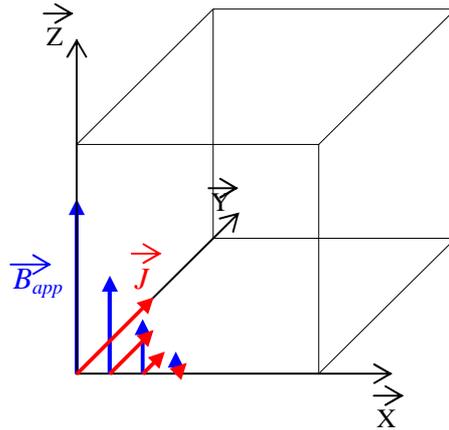


Fig I.9 : Représentation de l'orientation et de la variation du champ magnétique et de la densité de courants d'écrantages dans un supraconducteur (le champ appliqué est colinéaire à l'axe z).

### H. Les vortex

Les vortex n'existent que dans les supraconducteurs de type II qui sont dans l'état mixte. Dans le plan orthogonal à l'orientation du champ magnétique appliqué, les vortex forment un réseau appelé réseau d'Abrikosov. Le plus souvent, ce réseau est hexagonal [17]. Ce dernier peut être étudié par diffraction de neutrons, par microscopie à effet tunnel, par microscopie à force magnétique comme dans le cas de la figure I.10 [18] ou encore par la méthode de décoration de Bitter [19]. La microscopie de Lorentz [20] et la diffraction de neutrons aux petits angles [21] permettent non seulement de voir les vortex mais aussi de voir leurs dynamiques.

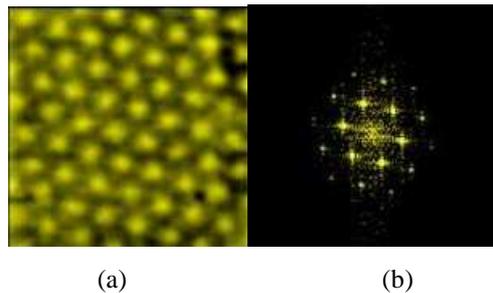


Fig I.10 : a) Image STM d'un réseau de vortex hexagonal dans NbSe<sub>2</sub> avec un champ appliqué de 0.5T à 4.2K, l'échelle de l'image est de 600x600nm, b) l'image de la transformée de Fourier (d'après [22]).

La création d'un vortex est due à l'établissement de courants d'écrantages tourbillonnaires autour d'un tube normal. Le modèle G-L prédit que le flux magnétique d'un vortex est égal à un nombre entier de quanta de flux  $\Phi_0$ . Expérimentalement, on observe qu'en général les vortex ne portent qu'un seul quantum de flux. L'expression classique qui donne la valeur de l'intensité du

champ magnétique en fonction de la distance par rapport à l'axe du vortex est donnée par la relation (I.31) :

$$B(r) = \frac{\Phi_0 r}{2\pi\lambda^3} \sqrt{\frac{\pi\lambda}{2r}} e^{-\frac{r}{\lambda}} \quad (\text{I.31})$$

La figure I.11 montre la distribution du champ magnétique dans un vortex isolé ainsi que l'extension de  $\lambda$  et  $\xi$ . La figure montre aussi le sens de circulation des lignes de courants d'écrantage du vortex ( $J_s$ ) ainsi que la densité de porteur de charges supraconducteurs ( $n$ ) qui est nulle au coeur du vortex et tend vers sa valeur quand on s'éloigne de celui-ci.

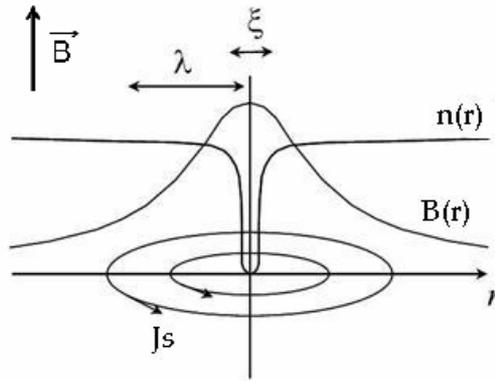


Fig I.11 : Profil électronique et magnétique d'un vortex isolé selon la distance radiale de l'axe de ce dernier.

La densité surfacique de vortex dépend du champ magnétique appliqué car chacun de ces derniers ne laisse passer qu'un seul quantum de flux magnétique  $\Phi_0$ . Elle s'écrit (I.32) :

$$n = \frac{B}{\Phi_0} \quad (\text{I.32})$$

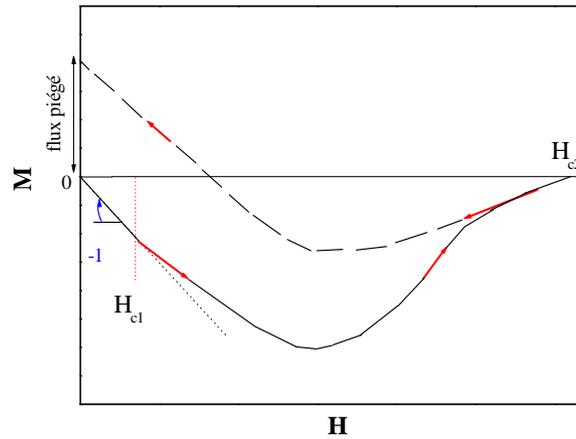
L'existence du réseau d'Abrikosov indique qu'il existe une interaction répulsive entre les vortex.

La formule (I.33) donne l'énergie de répulsion de deux vortex séparés par une distance  $r$ .

$$E_r = \frac{\Phi_0^2}{2\pi\mu_0\lambda^2} \sqrt{\frac{\lambda}{2\pi r}} e^{-\frac{r}{\lambda}} \quad (\text{I.33})$$

La force de répulsion est égale au gradient de cette énergie. Elle est radiale et n'a qu'une seule composante colinéaire à  $\vec{r}$ . On minimise l'énergie de répulsion pour en déduire la variation de cette force avec la distance. Cela demande un calcul fastidieux qui ne sera pas présenté ici. Toutefois, on montre que cette force présente un profil exponentiel décroissant avec  $r$ .

Si le supraconducteur présente des défauts, les vortex ont tendance à venir s'ancrer sur ceux-ci. Par exemple, dans le cas du supraconducteur YBCO, cela peut être des défauts ponctuels dans les parois de macles ou bien des précipités ( $Y_2O_3$ ). Les vortex se trouvent alors dans des puits de plus basses énergies qui les piègent et on définit un potentiel de piégeage  $U(\vec{r})$ . Lorsque l'on applique une excitation magnétique, la densité de vortex augmente, les forces qui s'exercent entre les vortex augmentent et peuvent les désancrer. Si on supprime l'excitation, les vortex tombent dans des sites d'ancrage et y restent piégés. Ce phénomène provoque une irréversibilité de l'aimantation avec l'excitation, engendrant un cycle d'hystérésis. Un exemple d'un cycle d'hystérésis d'un supraconducteur de type II est montré à la [figure I.12 \[23\]](#).



**Fig I.12** : Cycle d'hystérésis  $M = f(H)$  pour un supraconducteur de type II. Le chemin retour (en abaissant l'excitation magnétique) ne permet pas de revenir à une aimantation nulle, signe du flux piégé par la présence des vortex.

Lorsque les vortex sont piégés, ils restent ancrés et ne peuvent pas dissiper d'énergie. Une force de rappel notée  $\vec{F}_p$  s'oppose à toute force qui tente de les dépiéger. Dans ces conditions, le matériau reste dans un état non dissipatif. Si on applique un courant  $\vec{i}$  de densité  $\vec{J}$  la force de piégeage s'oppose à la force de Lorentz  $\vec{F}_L$  induite par l'interaction entre le courant et le quantum de flux  $\Phi_0$  porté par le vortex. Pour une ligne de vortex de longueur  $\vec{l}$ , la force de Lorentz s'écrit **(I.34)** :

$$\vec{F}_L = \vec{J} \wedge \Phi_0 \vec{l} \quad \text{(I.34)}$$

La figure I.13 représente les forces exercées sur un vortex isolé sous l'effet d'un courant  $\vec{i}$  en présence du champ  $\vec{B}$ .

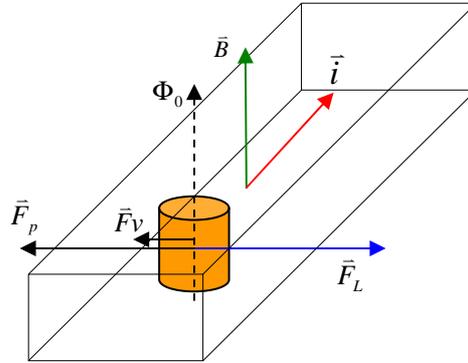


Fig I.13 : Force de Lorentz exercée sur un vortex à cause du passage du courant et d'un champ magnétique appliqué.

Cependant, si la force de dépiégeage due au courant est suffisante pour désancrer les vortex, ceux-ci se déplacent et dissipent de l'énergie car il existe des forces visqueuses notées  $\vec{F}_v$  qui s'opposent à la force de Lorentz. Ces dernières résultent de la dissipation ohmique du courant induite par la variation du champ magnétique au coeur du vortex [24].

Un supraconducteur de type II soumis ou non à un champ magnétique ne transporte le courant sans perte d'énergie que jusqu'à une valeur critique de la densité de courant notée  $J_c$ . Dans une vision classique,  $J_c$  est déterminée par la compétition entre la force de piégeage des vortex et la force de Lorentz. L'état non-dissipatif est conservé tant que le courant ne dépasse pas la valeur critique. Cependant, dans le cas des supraconducteurs à haute température critique, en particulier pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , le déplacement des vortex est thermiquement activé, ce qui appelle une description particulière.

Les vortex présentent deux régimes dynamiques possibles selon la densité de courant appliqué, le champ magnétique et la température, le « flux-flow » et le « flux-creep ».

### 1) Le flux-flow

Le « flux-flow » est le régime dynamique rencontré lorsque la densité de courant est supérieure à la densité de courant critique et que l'énergie thermique reste inférieure à l'énergie de piégeage (soit  $U > k_b T$ ). Les vortex se déplacent sous l'action de la force de Lorentz, mais sont freinés par une force visqueuse qui, comme en mécanique Newtonienne, est proportionnelle à la vitesse de déplacement des vortex. Elle s'écrit (I.35) :

$$\vec{F}_v = -\eta \vec{v}_l \quad (\text{I.35})$$

Dans cette équation  $\eta$  est le coefficient de frottement visqueux, qui dans le cas des supraconducteurs s'écrit **(I.36)** :

$$\eta = \frac{\Phi_0}{2\pi\xi^2\rho_n} \quad \text{(I.36)}$$

où  $\rho_n$  est la résistivité du supraconducteur à l'état normal.

S'il n'y a pas de défauts dans le matériau, le mouvement des vortex dépend seulement des forces répulsives entre vortex et de la force de Lorentz. Le déplacement s'étend à tout le réseau périodique de vortex. Dans ce régime, le supraconducteur dissipe de l'énergie, il y a apparition d'une tension  $V$  aux bornes du supraconducteur décrite par la loi d'ohm **(I.37)** :

$$V = R_{ff} I \quad \text{avec : } \frac{R_{ff}}{R_n} \approx \frac{H_a}{H_{c2}} \quad \text{(I.37)}$$

$R_{ff}$  est appelée résistance de « flux-flow » et  $R_n$  est la résistance du supraconducteur à l'état normal.

## 2) Le flux-creep

Le « flux-creep » apparait lorsque la densité de courant reste inférieure à la densité de courant critique et que l'énergie thermique n'est pas négligeable devant l'énergie du potentiel de piégeage ( $U > k_B T$ ). Les vortex se déplacent par activation thermique d'un site d'ancrage à un autre placé à une distance moyenne ( $\hat{d}$ ). Selon le modèle de Kim et Anderson [25][26], sans courant appliqué, la fréquence des sauts d'un vortex entre deux sites de piégeage s'écrit **(I.38)** :

$$f = f_0 e^{-\frac{U(H,T)}{k_B T}} \quad \text{(I.38)}$$

où la fréquence d'essai  $f_0$  est de l'ordre de  $10^5 \text{ s}^{-1}$  à  $10^{11} \text{ s}^{-1}$ . En l'absence de courant appliqué, les sauts sont isotropes dans le plan perpendiculaire à l'axe du vortex et le déplacement moyen de l'ensemble des vortex est nul.

Si un courant est appliqué mais qu'il reste plus faible que le courant critique, la barrière de potentiel  $U(\vec{r})$  s'opposant au déplacement des vortex devient asymétrique. La force de Lorentz réduit la probabilité de saut dans le sens opposé de cette force. On note  $W$  le travail effectué par la force de Lorentz,  $f_+$  la

probabilité de saut dans le même sens que la force de Lorentz et  $f_-$  la probabilité de saut dans le sens opposé (I.39) :

$$f_+ = f_0 e^{-\frac{U(H,T)-W}{k_B T}} \quad \text{et} \quad f_- = f_0 e^{-\frac{U(H,T)+W}{k_B T}} \quad (\text{I.39})$$

La vitesse moyenne des vortex est définie par (I.40) :

$$\hat{v} = \hat{d}(f_+ - f_-) \quad (\text{I.40})$$

A partir des équations (I.39) et (I.40), on peut écrire la vitesse moyenne de déplacement des vortex (I.41) :

$$\hat{v} = 2f_0 \hat{d} e^{-\frac{U(H,T)}{k_B T}} \operatorname{sh}\left(\frac{W}{k_B T}\right) = 2v_0 e^{-\frac{U(H,T)}{k_B T}} \operatorname{sh}\left(\frac{W}{k_B T}\right) \quad (\text{I.41})$$

Les processus de sauts avec et sans courant appliqué sont schématisés sur la figure I.14.

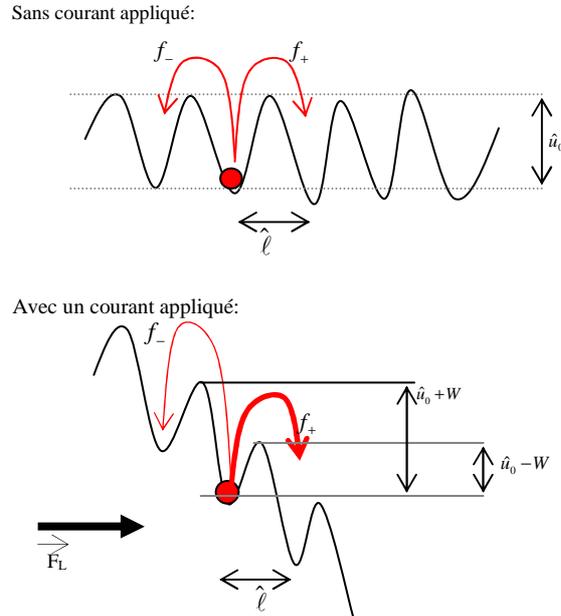


Fig I.14 : Représentation des sauts de vortex à une dimension en « flux-creep » avec et sans courant appliqué [27].

Le champ électrique engendré par les paquets de flux portés par les vortex s'écrit (I.42) :

$$E_{fc}(J) = 2J_c \rho_{ff} \cdot e^{-\frac{U(H,T)}{k_B T}} \operatorname{sh}\left(\frac{J \cdot U(H,T)}{J_c k_B T}\right) \quad (\text{I.42})$$

Les deux modèles présentent un comportement distinct sur les courbes  $E(J)$ . La Figure I.15 représente une courbe courant-tension et délimite les zones de « flux-flow » et de « flux-creep » (on remarque aussi sur la figure, une zone de « flux-flow » thermiquement activée à faible courant dont on ne parlera pas ici).

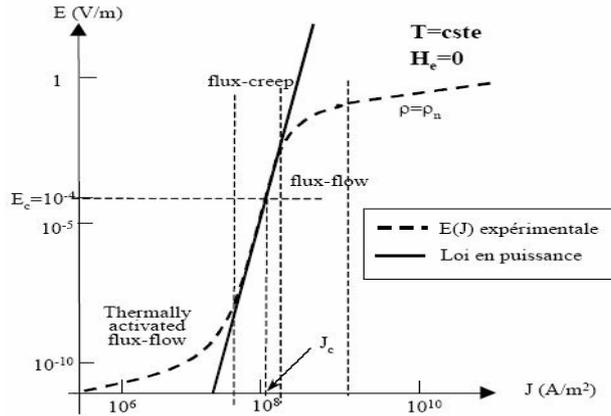


Fig I.15 : Exemple d'une courbe champ électrique en fonction de la densité de courant avec les différents régimes de mouvement des vortex d'après [28].

### I. L'effet Josephson

Josephson a suggéré dès 1962 qu'un courant tunnel pouvait traverser une fine couche isolante prise en sandwich entre deux supraconducteurs sans y appliquer une différence de potentiel [29][30]. Le courant tunnel n'est autre que le passage des paires de Cooper. La figure I.16 représente de façon schématique une jonction Josephson.

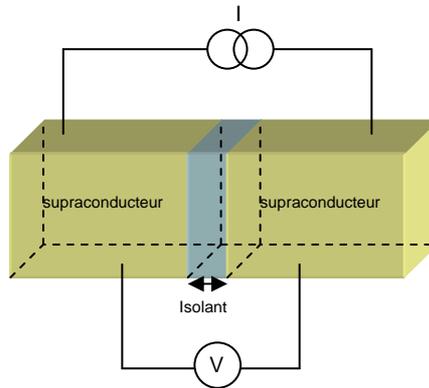


Fig I.16 : Schéma d'une jonction de Josephson SIS.

L'effet Josephson est un phénomène quantique qui génère certaines particularités au niveau macroscopique.

Le courant tunnel  $I$  est déterminé par la différence de phase entre les deux cotés de la jonction. Le courant tunnel  $I$  est déterminé par la relation **(I.43)** :

$$I = I_c \sin(\varphi_1 - \varphi_2) \quad \text{(I.43)}$$

Dans cette équation,  $I_c$  est le courant critique de la jonction et  $\varphi_1, \varphi_2$  la phase du paramètre d'ordre de chaque coté de celle-ci. La phase supraconductrice  $\varphi$  est donnée par l'expression **(I.44)** :

$$\varphi = 2\lambda + l \quad \text{(I.44)}$$

où  $\lambda$  est la profondeur de pénétration du champ magnétique,  $l$  la largeur de la jonction.

Lorsque l'on applique un champ magnétique à la jonction, ce dernier modifie la différence de phase  $\varphi_1 - \varphi_2$  qui varie de manière continue le long de la jonction. Le courant maximal pouvant alors traverser la jonction,  $I_s^{\max}$ , est alors inférieur au courant critique de la jonction,  $I_c$ , et est donné par **(I.45)** :

$$I_s^{\max} = I_c \text{sc} \left( \frac{\pi\Phi}{\Phi_0} \right) \quad \text{(I.45)}$$

Les jonctions Josephson sont devenues la structure de base des magnétomètres à SQUID (Single Quantum Interference Device) qui permet de réaliser avec précision une mesure de champ magnétique.

## II. Les cuprates supraconducteurs

L'origine de la supraconductivité de type II dans les cuprates est encore mal comprise même une vingtaine d'années après leurs découvertes. Cette dernière est beaucoup plus complexe car ces structures présentent une anisotropie importantes (rapport des profondeurs de pénétration selon les directions cristallographiques  $\lambda_c / \lambda_{a,b}$ ). Il s'agit de structures par couches empilées comprenant des plans supraconducteurs  $\text{CuO}_2$ , comme on peut les trouver dans :  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Tl}_2\text{Ba}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_{10}$  ou encore  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (qui sera décrit dans le chapitre II). Ces types de structures suggèrent qu'il peut exister un couplage Josephson intrinsèque dans la direction de l'axe  $\bar{c}$ , c'est-à-dire entre plans  $\text{CuO}_2$  [31][32]. Cependant, dans le cas d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  suffisamment dopé, les chaînes  $\text{CuO}$  deviennent également supraconductrices par effet de proximité et l'anisotropie devient alors beaucoup plus faible. Dans ce cas, on retrouve des propriétés supraconductrices proches de celles d'un supraconducteur conventionnel.

### *III. Applications technologiques des supraconducteurs*

Les propriétés physiques des supraconducteurs ont conduit à des applications qui bien que limitées par l'obligation de fonctionnement à froid ont de nombreuses applications technologiques.

L'application la plus répandue est la production de champs magnétiques intenses, utilisée en imagerie par résonance magnétique (IRM) ou en résonance magnétique nucléaire (RMN). Les bobinages destinés aux accélérateurs de particules sont aussi réalisés à l'aide de supraconducteur. Ils consomment peu d'énergie et produisent des champs dont l'amplitude est hors d'atteinte des systèmes classiques.

La lévitation due au diamagnétisme trouve une application avec les trains en lévitation, dont la faisabilité expérimentale est maintenant avérée pour des liaisons entre aéroports et centre-ville, par exemple.

Dans un autre domaine, les supraconducteurs sont utilisés dans les magnétomètres à SQUID qui permettent de mesurer des champs magnétiques très faibles et aussi des bobines d'excitations produisant d'intenses champs magnétiques.

Les applications en fréquence ne sont pas en reste avec l'utilisation des supraconducteurs dans des antennes. L'antenne présente alors un meilleur rendement, et notamment une meilleure bande passante qu'un système en cuivre. (on mesure un gain de 6dB en faveur d'une antenne en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  par rapport à une antenne en cuivre classique).

## BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] H. Kammerlingh Onnes, Further experiments with liquid helium, Leiden comm, (1991)
- [2] G. Waysand, J. Matricon, « La guerre du froid ; Une histoire de la supraconductivité » Ed. Seuil Science Ouverte (1994)
- [3] E.V. Antipov, S. N. Putilin, E. M. Kopnin, J.J. Caponi, C. Chaillout, S.M. Loureira, M. Marezio, A. Santoro, Physica C, 235-340 p21 (1994)
- [4] A.C. Rose-Innes and E.H. Rhoderick, Introduction to Superconductivity (Vol6) 2<sup>nd</sup> Edition, university of Manchester institute of science and technology, (1976)
- [5] J. Barden, L.N. Cooper, J. R. Schrieffer, Theory of superconductivity, Phys. Rev. 104p1189 (1956)
- [6] J. R. Schrieffer and M. Tinkham, Rev.Mod.Phys. 71,S313-S317 (1999)
- [7] P. Berthet, Matériaux Supraconducteurs,  
[http://inorganix.free.fr/Chim544/MATERIAUX\\_SUPRACONDUCTEURS.pdf](http://inorganix.free.fr/Chim544/MATERIAUX_SUPRACONDUCTEURS.pdf)
- [8] V.L. Ginzburg and L.D. Landau, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 20, 1064 (1950)
- [9] Soviet Phys. JETP 9, 1364 (1959)
- [10] Thèse de N. Touitou, Etude de quelques propriétés supraconductrices des systèmes multicouches en film minces préparés avec l'oxyde  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , (2006)
- [11] Z. Chen, J. Zhang, Y. Su, Y. Xue, S. Cao, Physica C 434 (2006)
- [12] G. Koren, A. Gupta, R.J. Baseman, M.I. Lutwichte et R.B. Laibowitz, Appl. Phys. Lett. 55, 2450(1989)
- [13] W. Meissner, R. Ochsenfeld, Naturwissenschaften 21 p 787 (1933)
- [14] [http://lanoswww.epfl.ch/studinfo/courses/cours\\_supra/TypeI-II/etat\\_mixte.htm](http://lanoswww.epfl.ch/studinfo/courses/cours_supra/TypeI-II/etat_mixte.htm)
- [15] F. and H. London, Pro. Roy. Soc. (London) A149, 71 (1935)
- [16] B. Leridon, J. P. Contour, supraconducteurs à haute température critique et applications et B. Leridon, J.P. Contour, PE1-110

- [17] A. A. Abrikosov, Zh. Eksp. Teor. Fiz. 32, 1442 (1957)
- [18] A. Moser, H. J. Hug, I. Parashikov, B. Stiefel, O. Fritz, H. Thomas, A. Baratoff and H.J. Güntherodt, Phys. Rev. Lett. 74, p1847 (1995)
- [19] P. L. Gammel, D. J. Bishop, G. J. Dolan, J. R. Kwo, C. A. Murray, L. F. Schneemeyer and J. V. Waszczak, Phys. Rev. Lett 59, p2592 (1987)
- [20] K. Harada, T. Matsuda, H. Kasai, J. E. Bonevich, T. Yoshida, U. Kawabe, and A. Tonomura, Phys. Rev. Lett 20, p3371 (1993)
- [21] C. Goupil, A. Pautrat, Ch. Simon, P. G. Kealey, E. M. Forgan, S. L. Lee, S. T. Johnson, G. Lazard, B. Plaçais, Y. Simon, P. Mathieu, R. Cubitt, Ch. Dewhurst Physica C: Superconductivity, Volumes 341-348, Part 2, November 2000, Pages 999-1002
- [22] H. F. Hess et al, Phys. Rev. Lett. 62,214 (1989)
- [23] Introduction Oto Hight-Température superconductivity, T.P. Sheahen
- [24] J. Bardeen and M. J. Stephen, Phys. Rev. 140, A 1197 (1965)
- [25] Thèse de R. Bernard, Dynamique des réseaux de vortex dans des films minces supraconducteur à haute température critique en vue de l'optimisation d'un transformateur à flux de vortex, France (2006)
- [26] P. W. Anderson, Phy. Rev. Lett 9,309 (1962)
- [27] Introduction to superconductivity, M. Tinkham, G. McKay. Harvard University (1975)
- [28] L.A.A. Pereira, M.C.S. Nóbrega, V. Soares and R. Nicolsky, Current voltage characteristics of melt-textured YCBO microbridges Physica C: Superconductivity Volumes 341-348, Part 3, November 2000, Pages 1485-1486
- [29] B. D. Josephson, Phy. Lett. 16, 242 (1965)
- [30] [http://www.lne.fr/fr/r\\_et\\_d/metrologie\\_electrique/metrologie\\_electrique\\_quantiqueEJ.shtml](http://www.lne.fr/fr/r_et_d/metrologie_electrique/metrologie_electrique_quantiqueEJ.shtml)
- [31] R. Kleiner et al, Phys. Rev. Lett. 68, 2394 (1992)
- [32] R. Kleiner and P. Muller, Phys. Rev. B 49, 1327 (1994)



# *Chapitre II Fabrication et caractérisation des hétérostructures supraconducteur/isolant*

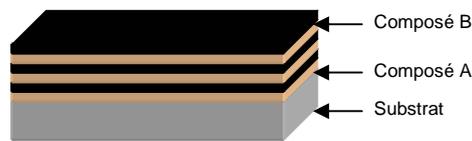
Sous formes de films minces, les supraconducteurs peuvent présenter des caractéristiques bien différentes du matériau massif. L'objectif du travail de thèse était d'obtenir certaines propriétés intéressantes sur des films YBCO en vue d'applications technologiques. Dans ce chapitre, nous expliciterons ce que sont un film mince et une hétérostructure et à partir de quels matériaux ils ont été fabriqués. Viendra ensuite une présentation sur la fabrication et les méthodes de caractérisation de ces multicouches.

La première partie définit quels types d'hétérostructures doivent être réalisées dans ce travail de recherche, et quelles sont les propriétés physiques qui doivent en ressortir. La deuxième partie sera consacrée à la présentation des techniques utilisées dans le but de créer des hétérostructures et plus particulièrement sur la technique d'ablation laser pulsé, technique utilisée durant cette thèse. La dernière partie, sera consacrée aux différentes techniques de caractérisations des films minces et des hétérostructures.

## *I. Les hétérostructures*

### **A. Définitions des hétérostructures**

Les hétérostructures de type superréseaux peuvent être décrites de la manière suivante : il s'agit d'un empilement alterné et répété de deux composés. L'épaisseur des couches est de l'ordre de quelques nanomètres ce qui nécessite l'utilisation de procédés de fabrication et de caractérisation de haute technicité. La [figure II.1](#) représente de façon schématique et générale un superréseau.



**Fig II.1** : Schéma d'un superréseau A/B sur un substrat avec trois périodes.

Dans le cas de cette thèse, les hétérostructures que l'on veut réaliser seront des superréseaux supraconducteur/isolant. Suivant les travaux de thèse de N.Touitou [1], ces hétérostructures pourraient présenter des propriétés d'inductance élevée, ce qui ouvrirait la porte à de nombreuses applications.

La réalisation d'un superréseau est complexe car il y a une contribution à la fois des propriétés physiques et chimiques des différents matériaux présents dans le superréseau et des modifications du comportement de ces matériaux du fait qu'ils sont d'une très faible épaisseur. La fabrication de telles hétérostructures présente aussi un intérêt fondamental car elles permettent de mettre en évidence de nouvelles propriétés physiques et chimiques.

La fabrication d'un superréseau passe par de nombreuses étapes de synthèse et de caractérisations sur des structures plus simples qui sont le plus souvent des films minces d'un seul matériau, de bicouches (avec deux matériaux), ou encore de tricouches.



**Fig II.2** : Schéma d'un film mince sur son substrat.

Les superréseaux et les films minces sont déposés sur un substrat. Ce dernier sert de support à la croissance des matériaux. Le choix du substrat se fait selon des critères cristallographiques (paramètre de maille), des critères physiques (coefficient de dilatation, constante diélectrique) et des critères chimiques (liaisons chimiques). L'épaisseur du substrat est très grande vis-à-vis du film ou du superréseau. Elle est de l'ordre de 0.5mm et le substrat est poli du côté où le film ou le superréseau sera déposé. Le substrat peut être monocristallin (éventuellement maclé) ou polycristallin. Les substrats les plus utilisés pour ce type d'étude sont SrTiO<sub>3</sub>, LaAlO<sub>3</sub>, MgO, NdGaO<sub>3</sub> ou encore le silicium. Le substrat tient un rôle important et contribue à la qualité des films ou superréseaux réalisés car il fixe l'épitaxie et l'orientation de la croissance cristalline du film. Il impose aussi des contraintes mécaniques au film.

### **B. Epitaxie des couches minces et désaccord paramétrique**

L'épitaxie désigne le positionnement des mailles du film par rapport à celles du substrat, c'est-à-dire l'orientation dans le plan qui comprend l'interface film/substrat. Il y a deux catégories d'épitaxies : l'homoépitaxie lorsque le film et le substrat sont composés du même matériau [2] et l'hétéroépitaxie dans le cas contraire [3]. Dans ce dernier cas, de nombreux positionnements entre les mailles du film et du substrat peuvent exister voir coexister. On parle alors d'épitaxie directe lorsque les mailles sont empilées de manière cube sur cube ou d'épitaxie indirecte lorsque l'on a un angle de 45° entre les mailles.

Dans le cas de l'hétéroépitaxie, la croissance du film dépend du désaccord paramétrique des mailles du substrat et du film, noté  $\Delta$ . Celui-ci permet de prévoir si la croissance du film sera ou non possible. En général, si  $\Delta$  est inférieur à 10%, les mailles du film et du substrat peuvent se lier, dans le cas contraire le film ne peut croître de façon ordonnée. Pour déterminer la valeur de  $\Delta$ , il faut impérativement connaître la relation d'épitaxie.

Afin d'exprimer la valeur de  $\Delta$  selon les relations d'épitaxie, nous prenons les exemples suivants de mailles orthorhombiques ( $|\vec{a}| \neq |\vec{b}| \neq |\vec{c}|$ ) primitif et un film orthorhombique primitif en épitaxie directe et indirecte.

Par souci de clarté dans les formules qui présentent des indices, nous utiliserons la nomenclature suivante :

**$X_f$  pour film ;  $X_s$  pour substrat ;  $X_r$  pour relaxé ;  $X_c$  pour contraint et  $X_{in}$  pour interface.**

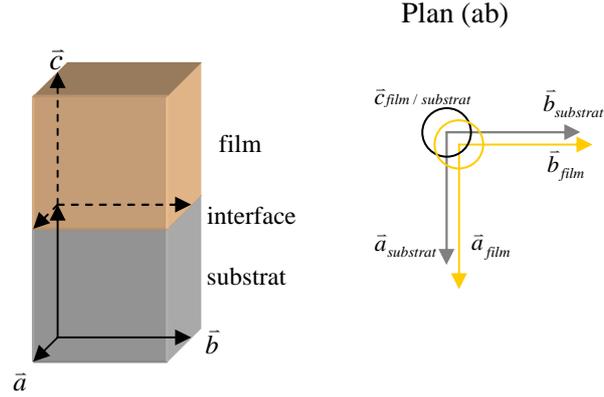
**L'épitaxie directe :** Si l'on considère l'interface film/substrat dans le plan  $(ab)$  et la croissance orientée selon  $\vec{c}$ , l'épitaxie implique les relations suivantes :

$$\vec{a}_f // \vec{a}_s ; \vec{b}_f // \vec{b}_s ; \vec{c}_f // \vec{c}_s \quad (\text{II.1})$$

Soit avec une notation d'axes cristallographiques :

$$[100]_f // [100]_s ; [010]_f // [010]_s ; [001]_f // [001]_s \quad (\text{II.2})$$

Le schéma de la [figure II.3](#) représente l'agencement des mailles du substrat et du film dans le cas d'une épitaxie directe.



[Fig II.3](#) : Epitaxie directe entre le substrat le film.

Dans ce cas, le désaccord de maille  $\Delta$  vaut **(II.3)** :

$$\Delta_{\vec{a}} = \frac{|\vec{a}_s| - |\vec{a}_f|}{|\vec{a}_s|} \quad \text{et} \quad \Delta_{\vec{b}} = \frac{|\vec{b}_s| - |\vec{b}_f|}{|\vec{b}_s|} \quad (\text{II.3})$$

Dans le cas où les mailles n'ont pas les mêmes valeurs de paramètres dans le plan  $(ab)$ , soit  $|\vec{a}| \neq |\vec{b}|$ , le désaccord paramétrique doit être distinct selon les deux directions.

**L'épitaxie indirecte à 45°** : Si l'on considère l'interface film/substrat dans le plan  $(ab)$  et la croissance orientée selon  $\vec{c}$ . Les relations d'épitaxie s'écriront **(II.4)** :

$$[100]_f // [110]_s ; [010]_f // [\bar{1}10]_s ; [001]_f // [001]_s \quad (\text{II.4})$$

La [figure II.4](#) représente l'agencement des mailles du substrat et du film dans le cas d'une épitaxie indirecte :

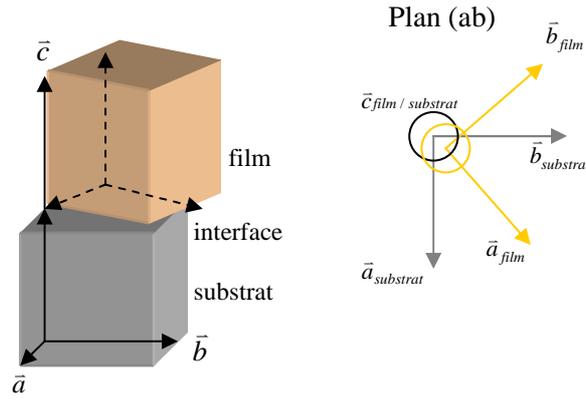


Fig II.4 : Epitaxie indirecte à 45°.

Dans ce cas, le désaccord paramétrique de maille  $\Delta$  selon l'orientations  $\bar{a}$  et  $\bar{b}$  du film vaut :

$$\Delta_{\bar{a}} = \frac{\sqrt{|\bar{a}_s|^2 + |\bar{b}_s|^2} - |\bar{a}_f|}{\sqrt{|\bar{a}_s|^2 + |\bar{b}_s|^2}} \quad (\text{II.5})$$

$$\Delta_{\bar{b}} = \frac{\sqrt{|\bar{a}_s|^2 + |\bar{b}_s|^2} - |\bar{b}_f|}{\sqrt{|\bar{a}_s|^2 + |\bar{b}_s|^2}} \quad (\text{II.6})$$

Un film dont la maille cristallographique est orthorhombique primitif peut ainsi s'accorder avec un substrat orthorhombique de type F, c'est-à-dire que le paramètre  $\bar{a}$  du film s'adapte à la moitié du paramètre de la diagonale  $[110]$  du substrat. La relation du désaccord de maille devient alors :

$$\Delta_{\bar{b}} = \frac{\sqrt{|\bar{a}_s|^2 + |\bar{b}_s|^2} - 2|\bar{b}_f|}{\sqrt{|\bar{a}_s|^2 + |\bar{b}_s|^2}} \quad (\text{II.7})$$

Le calcul du désaccord paramétrique demande de prendre en considération l'orientation de la croissance, le type d'épitaxie et la structure cristallographique des différents matériaux. La relation d'épitaxie est obtenue par la diffraction de rayon X en balayage selon  $\phi$  grâce à un diffractomètre quatre cercles.

### C. Thermodynamique de croissance des films minces et des superréseaux

Lors d'un dépôt sous vide, la croissance du film s'effectue par l'arrivée d'atomes (ad-atomes) qui viennent se fixer sur la surface du substrat puis sur les amas d'atomes déjà déposés. Plusieurs mécanismes interviennent. La figure II.5 présente les différents transferts de matières qui opèrent à la surface du substrat puis du film en construction.

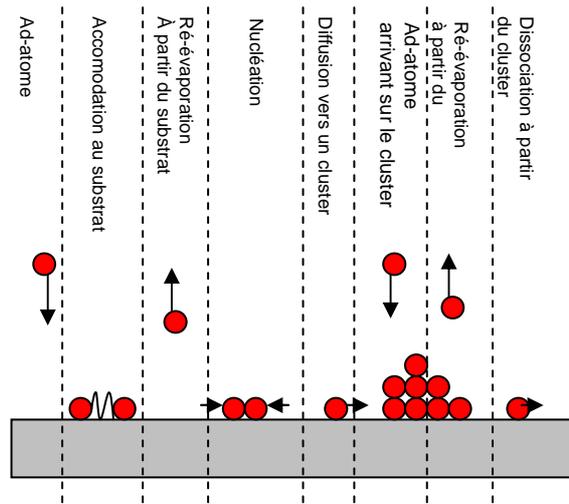


Fig II.5 : Mécanismes mis en jeu lors de la nucléation et de la croissance d'un film mince [4].

La cristallisation du film s'effectue selon les étapes suivantes :

- Nucléation des atomes arrivant à la surface du film
- Coalescence des atomes pour former des îlots
- Coalescence des îlots
- Croissance du film, formation des grains et des joints de grains

Ces étapes ont été suivies par des analyses au microscope électronique en transmission TEM, en microscopie à force atomique et par RHEED [5]. Elles dépendent des facteurs thermodynamiques et structuraux des matériaux déposés. On calcule la variation d'enthalpie libre totale  $\Delta G$  des agrégats, qui est reliée aux différentes enthalpies d'interaction avec l'expression (II.19) :

$$\Delta G = a_1 r^2 \Gamma_{c-v} + a_2 r^2 \Gamma_{s-c} - a_2 r^2 \Gamma_{s-v} + a_3 r^3 \Delta G_v \quad [6] \text{ (II.19)}$$

Avec:  $v = \text{vapeur}; s = \text{substrat}; c = \text{cluster}$

Où  $\Delta G_v$  est la variation d'enthalpie libre en volume de l'agrégat lors de sa formation,  $r$  le rayon moyen des agrégats,  $\Gamma$  les énergies des différentes interfaces et  $a$  les constantes de forme des agrégats.

On peut distinguer quatre modes de croissances des films sur un substrat. La figure II.6 les représente de façon schématique :

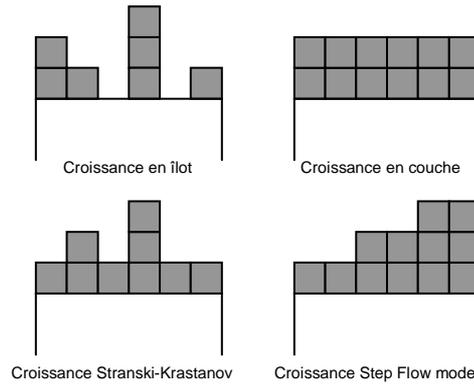


Fig II.6 : Les quatre modèles de croissances.

**La croissance en îlot (Weber-Volmer) :** Elle se produit si les interactions entre atomes sont prédominantes par rapport à celles entre les atomes et le substrat. Les conditions thermodynamiques favorables à ce type de croissance sont (II.20) :

$$a_1\Gamma_{c-v} + a_2\Gamma_{s-c} > a_2\Gamma_{s-v} \quad \text{(II.20) [7]}$$

Ce type de croissance n'est pas recherché car il engendre des rugosités de surface ou d'interface importantes. Malheureusement, il s'agit du type de croissance rencontré pour les films d'YBCO [8][9]. Néanmoins, il est possible de limiter les effets indésirables de ce type de croissance en optimisant la méthode de fabrication des films ou des superréseaux.

**Croissance en couche (Frank Van der Merwe) :** Il s'agit du type de croissance présent lorsqu'il y a une forte interaction des atomes du film avec la surface du substrat. Les atomes forment une couche complète (sur toute la surface) avant de commencer la suivante. Les conditions thermodynamiques qui favorisent cette croissance sont (II.21) :

$$\frac{\Gamma_{s-v}}{\Gamma_{c-v}} - \frac{\Gamma_{s-c}}{\Gamma_{c-v}} > 1 \quad \text{(II.21) [10]}$$

Ce mode de croissance est très recherché car il conduit à des surfaces/interfaces de bonnes qualités du fait de leurs faibles rugosités.

**Croissance Stranski-Krastanov :** Cette croissance s'effectue en deux étapes [11]. Dans un premier temps, il y a une grande interaction entre les atomes et le substrat favorisant la croissance 2D, puis vient une interaction préférentielle entre les atomes nouvellement déposés et ceux du film en train de croître, ce qui favorise la croissance en îlot.

**Croissance Step Flow Mode :** Si l'on a une surface géométrique ayant des paliers (dû au décalage angulaire entre la direction perpendiculaire au substrat et l'axe cristallographique du substrat) et que l'on a une forte diffusion de surface du matériau, les atomes qui arrivent vont venir se déposer sur le substrat puis diffuser vers la marche. Cette croissance est généralement utilisée pour des applications nano-technologiques tels que les nanotubes conducteurs [12].

#### **D. Cinétique de croissance des films minces**

La cinétique de croissance est tout d'abord régie par la diffusion surfacique des atomes. Chaque atome possède une mobilité propre qui le conduira à sa position d'équilibre. On définit un coefficient de diffusion surfacique  $D_s$ . Ce coefficient dépend de l'énergie cinétique  $E_c$ , de l'énergie de barrière de diffusion  $E_b$  et également de la température  $T$ . Il suit une loi d'Arrhenius (II.22) [4].

$$D_s = D_0 e^{-\frac{E_c - E_b}{k_B T}} \quad (\text{II.22})$$

On peut alors déterminer la longueur de diffusion maximale de l'atome incident  $L_D$  à partir du coefficient de diffusion surfacique et de la fréquence d'impulsion du laser  $f$ . On considère que les atomes sont fixés à leurs positions d'équilibre lorsqu'une nouvelle impulsion laser est donnée. On en déduit que la longueur de diffusion d'un atome incident s'écrit (II.23) :

$$L_D = \sqrt{\frac{D_s}{f}} \quad (\text{II.23})$$

Si les espèces atomiques sont très mobiles, alors la formation en îlot sera grandement réduite. Si la fréquence d'impulsion est relativement faible, elle laisse aux atomes le temps de diffuser et donc de se déplacer sur une plus grande distance, ce qui limite la croissance en îlot. Plusieurs conditions limites sont dues à la compétition entre le flux de particules arrivant sur le substrat, qui forme la sursaturation et la température à la surface du substrat, qui favorise la re-évaporation et le déplacement des ad-atomes.

**A haute température avec un faible flux de particules :** La température favorise la diffusion surfacique et le temps entre deux impulsions est assez long pour permettre aux atomes de diffuser vers leurs positions d'équilibre.

***A basse température avec un grand flux de particules :*** Il y a peu de diffusion surfacique. Les particules restent fixées sur leurs sites de chute, la matière ne s'organise pas et la cristallisation ne peut se faire.

***Pour des valeurs de température et de flux de matières intermédiaires :*** Il s'agit du régime classique où la diffusion surfacique est prépondérante. Ce régime thermocinétique favorise les différents modes de croissances en fonction des conditions énergétiques.

## **E. Les interfaces**

L'interface est définie par le plan commun qui sépare deux couches de matériaux différents. Elle est aussi la base de la stabilité de cette structure à cause des nombreux phénomènes qui s'y produisent. Dans le cas d'un film mince, on ne compte qu'une seule interface film/substrat, alors que dans des hétérostructures constituées de  $n$  couches, il existe  $n + 1$  interfaces.

### **1) Interactions physiques aux interfaces**

On compte trois types d'interactions opérants aux interfaces : l'interaction chimique qui définit la force des liaisons chimiques, l'interaction électrostatique et mécanique. Une interface stable requiert à la fois la présence de fortes liaisons chimiques entre les matériaux et une faible contrainte mécanique.

La qualité cristalline des films et l'orientation de la croissance peuvent être différentes selon les cas [13]. On distingue quatre cas :

***Amorphe :*** Si il n'y a pas d'ordre atomique à grande distance.

***Texturé :*** Lorsque les cristallites sont orientés suivant la direction de croissance mais n'ont pas d'alignement avec les axes contenus dans le plan du substrat. Il y a une distribution de l'angle d'orientation de la croissance, il s'agit de la mosaïcité.

***Texturé et orienté :*** Lorsque les cristallites suivent les axes cristallographiques mais avec une inversion possible des axes  $a$  et  $b$ .

***Epitaxié/monocristallin :*** Lorsqu'il y a un arrangement parfait sur des tailles macroscopiques.

## 2) Diffusion d'éléments aux interfaces

Les interfaces sont le siège de phénomènes de diffusion. La diffusion aux interfaces tend à équilibrer la concentration des espèces chimiques de chaque côté de celles-ci. La diffusion d'un élément entraîne le changement de la composition chimique de la zone proche de l'interface et donc, risque de modifier les propriétés physico-chimiques de cette zone. Les éléments lourds ne diffusent pas facilement en raison de leur faible mobilité et de leur grande taille, qui les limitent à des processus d'insertion où de substitution. Les éléments légers diffusent plus facilement et peuvent soit s'insérer dans des sites libres soit se substituer à un élément de taille voisine de l'autre côté de l'interface.

Le schéma de la [figure II.7](#) montre les transferts de matière de l'élément  $i$  à travers l'interface A/B :

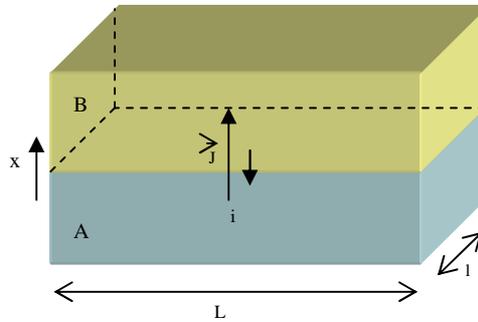


Fig II.7 : vecteur diffusion d'un élément  $i$  à travers l'interface A/B de surface  $S = L \times l$ .

On considère le vecteur de diffusion d'un élément  $\vec{J}$  ( $s^{-1}m^{-2}$ ) de l'espèce  $i$  partant d'un site de la couche A pour aller vers la couche B. La diffusion est régie par la loi de Fick et dépend du facteur de diffusion  $D$  ( $m^2s^{-1}$ ):

Dans un modèle simple à une dimension, en tenant compte de la possibilité d'une contre diffusion (où l'espèce  $i$  part de B pour retourner vers A), l'équation de Fick s'écrit :

$$\vec{J}_{i \rightarrow B} = -D_{i \rightarrow B} \overrightarrow{\text{grad}} C_{i(A)} + D_{i \rightarrow A} \overrightarrow{\text{grad}} C_{i(B)} \quad (\text{II.24})$$

On définit le flux d'éléments  $\Phi$  à travers la surface  $S = L \times l$  à l'interface par (II.25) :

$$\Phi_i = \iint_S \vec{J}_i dS \quad (\text{II.25})$$

La température agit directement sur la valeur du coefficient de diffusion selon une loi d'Arrhenius (II.26) :

$$D = D_0 e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (\text{II.26})$$

Ici  $D_0$  est le préfacteur de diffusion et  $E_a$  l'énergie d'activation de la diffusion.

En général, pour obtenir les propriétés recherchées, la diffusion aux interfaces doit être limitée dans les hétérostructures car elle modifie la composition et donc les propriétés physico-chimiques des matériaux.

### 3) Contraintes aux interfaces

Lorsque l'on se place dans le cas d'une hétéroépitaxie, la différence des paramètres de maille entre les deux matériaux entraîne des contraintes biaxiales dans le plan d'interface. Ces contraintes déforment les mailles du film. Cependant, l'intensité des contraintes décroît dans l'épaisseur de la couche. La relaxation (disparition des contraintes) se produit à une distance donnée de l'interface.

Si on considère qu'il n'y a aucune déformation des mailles du substrat, le désaccord de mailles peut entraîner deux types d'accommodation d'un film sur un substrat.

- L'accommodation cohérente, dans laquelle les paramètres de maille du film sont modifiés mais pas la géométrie (on considère que les angles restent les mêmes). La relaxation s'opère très progressivement le long de l'axe de croissance.

- L'accommodation semi-cohérente, qui entraîne une déformation géométrique des mailles et fait apparaître des défauts localisés à l'interface que l'on appelle « Misfit » [14]. L'interface présente des défauts, en particulier des dislocations quand la déformation imposée par le substrat excède la limite de déformation des mailles du film. On définit  $l$  comme la longueur moyenne entre deux dislocations. Dans le cas d'une croissance en îlots, il peut se former un mur de dislocations « Misfit » localisé à la convergence de deux îlots [15]. Les dislocations « Misfit » peuvent être identifiées par microscopie électronique en transmission sur des sections transverses de films dans des zones proches de l'interface, comme cela a été fait dans le cas d'un film YBCO sur un substrat  $\text{SrTiO}_3$  [16].

Ces deux phénomènes d'adaptation sont représentés par le schéma de la figure II.8.

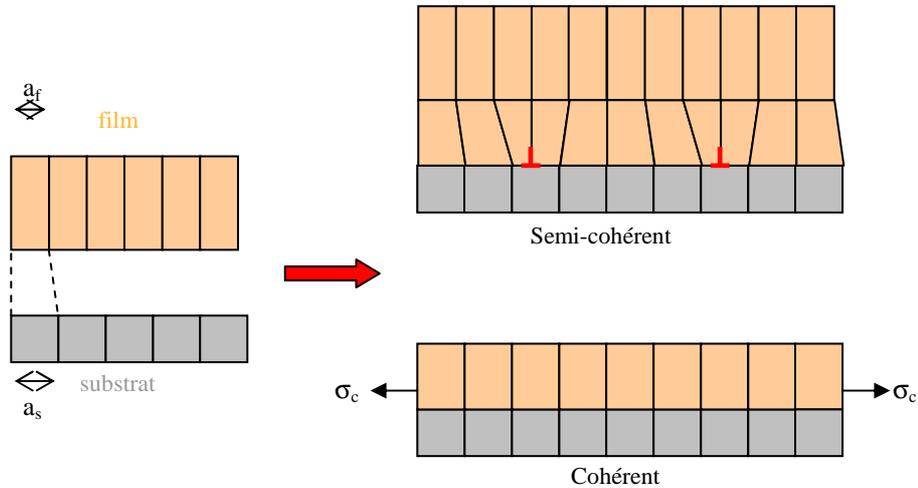


Fig II.8 : Représentation des deux types d'accommodations d'un film sur un substrat qui ne se déforme pas.

La figure II.8 montre les types de déformation des mailles à l'interface mais ne rend pas compte de l'évolution des paramètres de mailles dans l'épaisseur du film. L'accommodation de deux matériaux ayant un désaccord paramétrique se fait de façon élastique jusqu'à l'épaisseur de relaxation (c'est-à-dire l'épaisseur pour laquelle les paramètres de maille sont identiques à ceux de la maille relaxée) [17].

On peut proposer une évolution des paramètres de mailles avec l'épaisseur pour les deux types d'accommodations du film sur le substrat. On peut prévoir que l'épaisseur de relaxation est plus faible dans le cas d'une accommodation semi-cohérente car la déformation des mailles et la présence de défauts permet une relaxation rapide des mailles du film. Dans le cas d'une accommodation cohérente, la relaxation est beaucoup plus lente. Nous examinons ci-dessous ces deux situations.

- L'accommodation semi-cohérente présente une évolution rapide des paramètres de mailles et des angles  $\alpha, \beta, \gamma$  avec l'épaisseur. Le grand nombre de paramètres qui varient avec l'épaisseur fait que ce modèle est compliqué mais plus réaliste.

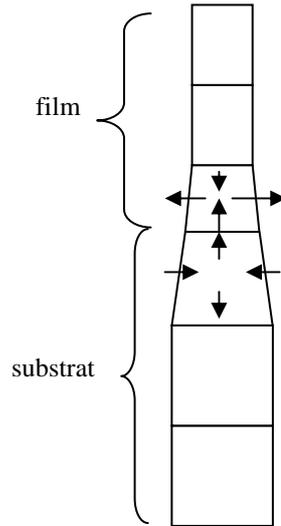


Fig II.9 : La relaxation pour l'accommodation semi-cohérente.

- L'accommodation cohérente conserve les mêmes angles que les mailles relaxées. On considère que la relaxation s'opère à volume constant (transformation isochoire), car la relaxation s'opère plus loin de l'interface film/substrat. Pour raccorder toutes les mailles, la relaxation impose la présence de défauts dans le film. Ce modèle s'éloigne de la réalité car les angles des mailles ne peuvent pas être totalement préservés. Cependant il minimise le nombre de paramètres à prendre en considération, il est donc plus simple.

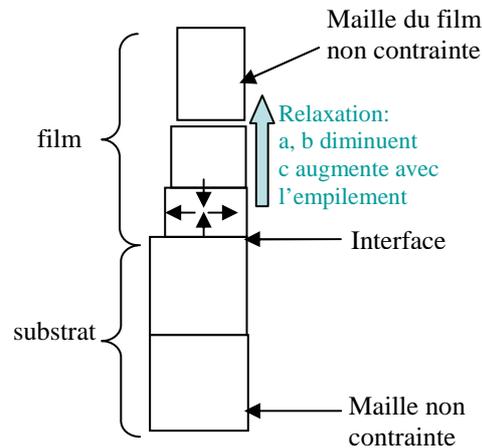


Fig II.10 : La relaxation pour l'accommodation cohérente en considérant une variation isochoire.

Dans le cas d'une accommodation cohérente avec une relaxation isochoire, il est possible de déterminer la valeur du paramètre de maille  $c$  du film contraint noté  $c_c$ . C'est le paramètre des mailles les plus contraintes du film, donc

celles qui sont présentes à l'interface. Les volumes des mailles du film et du substrat dans l'état relaxé sont données par :

$$V_{f,r} = a_{f,r} \times b_{f,r} \times c_{f,r} \quad \text{et} \quad V_{s,r} = a_{s,r} \times b_{s,r} \times c_{s,r} = a_{s,r}^3$$

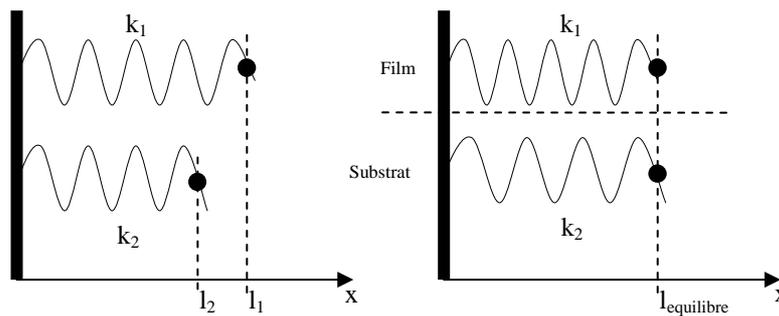
Dans le cas d'une maille contrainte qui conserve les angles cristallographiques on a :

$$V_c = a_c \times b_c \times c_c$$

La transformation isochoire impose  $V_r = V_c$ , on a donc :

$$a_r \times b_r \times c_r = a_c \times b_c \times c_c$$

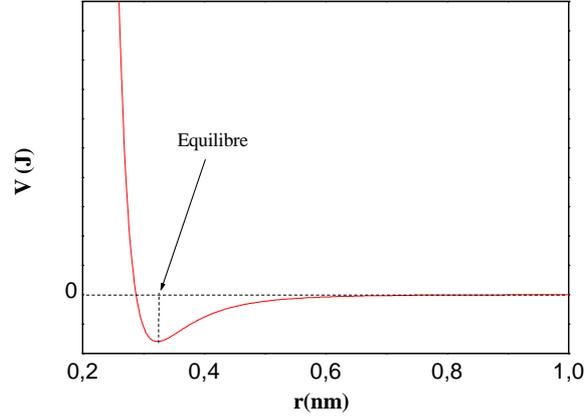
Puisque la diffraction X en mode  $\theta$ - $2\theta$  est une de nos principales techniques de caractérisation, il est important de déterminer la valeur de  $c_c$ . A cette fin, il nous faut estimer la valeur commune des paramètres  $a$  et  $b$  du substrat. Si l'on considère que les mailles du substrat sont elles aussi déformées, il est possible d'utiliser un modèle mécanique simple et unidirectionnel (qui permet de s'affranchir de l'utilisation de tenseurs). Le modèle représente les arrêtes des mailles par des ressorts dont une extrémité est fixée à un même support. Si il n'y a pas d'interaction entre le film et le substrat, l'autre extrémité des ressorts est libre puisque les paramètres de mailles de chaque matériau sont libres. Par contre, si le paramètre de mailles du substrat fixe celui du film, les extrémités des deux ressorts sont liées l'une à l'autre. La [figure II.11](#) schématise le modèle.



**Fig II.11** : Modèle mécanique avec des ressort symbolisant les arrêtes des mailles du substrat et du film à l'interface (relaxées à gauche et contraintes à droite).

Puisque le film et le substrat n'ont pas la même composition, il n'y a aucune raison pour prendre des raideurs identiques pour les deux ressorts. Si le substrat ne se déforme pas, on prendra une raideur  $k_2$  pour le ressort représentant le substrat très grande par rapport à  $k_1$ .

Les paramètres de maille correspondent aux distances interatomiques. Ils sont donc liés à un potentiel qui dépend de la température (dilatation). La position d'équilibre du paramètre de maille dépend des potentiels attractifs de liaisons et de la répulsion coulombienne entre les atomes. Le schéma de la [figure II.12](#) représente qualitativement l'évolution du potentiel d'interaction en fonction de la distance interatomique.



[Fig II.12](#): profil type du potentiel d'interaction entre atomes en fonction de leur distance.

Dans ce modèle, l'élasticité  $E$  du matériau au niveau microscopique est liée au potentiel d'interaction. On ne prend en compte ni les joints de grains ni les mâcles.

Lorsque l'on exerce une contrainte  $\sigma$  sur la maille, elle subit une déformation relative notée  $\varepsilon$ . La loi de Hooke sous sa forme tensorielle permet de relier les éléments du tenseur des contraintes à ceux du tenseur des déformations, dans le domaine élastique, le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\sigma = \begin{pmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{pmatrix}$$

et une expression similaire pour le tenseur des déformations.

La loi de Hooke prend la forme **(II.9)** :

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{1+\nu} \left( \varepsilon_{ij} + \frac{\nu}{1-2\nu} \varepsilon_{kk} \cdot \delta_{ij} \right) \quad \text{(II.9)}$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{E} \left[ (1+\nu)\sigma_{ij} - \nu\sigma_{kk} \cdot \delta_{ij} \right] \quad \text{(II.10)}$$

Où les  $\delta_{ij}$  sont les éléments de la matrice diagonale unitaire et  $\nu$  le coefficient de Poisson microscopique du matériau.

La relation de Hooke peut aussi s'écrire sous la forme suivante [18] :

$$\underline{\underline{\sigma}}_{ij} = \underline{\underline{C}}_{ijkl} \cdot \underline{\underline{\epsilon}}_{kl} \quad (\text{II.11})$$

$$\underline{\underline{\epsilon}}_{ij} = \underline{\underline{S}}_{ijkl} \cdot \underline{\underline{\sigma}}_{kl} \quad (\text{II.12})$$

(Où  $S$  et  $C$  sont les tenseurs des constantes élastiques)

Par souci de simplicité, on exprime le coefficient de Poisson à partir de la diagonale  $l$  de la face  $(ab)$  de la maille. Dans un matériau macroscopique non déformé (dans notre cas, non contraint) de paramètres de mailles  $a_0$ ,  $b_0$  et  $c_0$ , cette longueur s'écrit (II.13) :

$$l_0 = \sqrt{a_0^2 + b_0^2} \quad (\text{II.13})$$

La même relation est établie pour  $l$  avec  $a$  et  $b$  qui sont les paramètres du matériau contraint. Le coefficient de Poisson prend la forme (II.14) :

$$v = \frac{\left( \frac{l_0 - l}{l_0} \right)}{\left( \frac{L - L_0}{L_0} \right)} \quad (\text{II.14})$$

Où  $L_0 = |\vec{c}|$  et  $L - L_0$  représente l'allongement de la maille selon la direction cristallographique  $\vec{c}$ .

Le coefficient de poisson macroscopique pour YBCO (qui rend compte de la déformation des mailles mais aussi de l'effet des joints de grains) est égal à 0,3 [19].

Dans le cas d'un film mince YBCO nous sommes proches des conditions du monocristal, c'est-à-dire que la contribution de la déformation des joints de grains reste négligeable. On considèrera donc que les coefficients de Poisson macroscopique et microscopique sont proches.

Le module d'élasticité d'YBCO vaut :  $E = 157 \text{ GPa}$  [19]. On peut maintenant retrouver une valeur de  $c_c$  avec notre modèle mécanique. A l'équilibre, la somme des forces exercées par les ressorts s'écrit :

$$\sum \vec{F} = \vec{0} \quad (\text{II.15})$$

Soit :

$$k_2 (l_{\text{equilibre}} - l_2) = k_1 (l_1 - l_{\text{equilibre}}) \quad (\text{II.16})$$

D'où :

$$l_{\text{equilibre}} = \frac{k_1 \times l_1 + k_2 \times l_2}{k_1 + k_2} \quad (\text{II.17})$$

Il est difficile d'obtenir les valeurs de  $k$  pour les matériaux. Pour simplifier, on supposera en première approximation que les deux raideurs sont identiques. Dans ce cas on a :

$$a_{f,i} = a_{s,i} \approx b_{f,i}$$

et nous pouvons utiliser l'approximation suivante :

$$a_{f,i} = a_{s,i} = \frac{a_{s,r} + a_{f,r}}{2} \text{ et } b_{f,i} = b_{s,i} = \frac{b_{s,r} + b_{f,r}}{2}$$

En tenant compte du caractère isochoire de la déformation on trouve :

$$c_{f,c} = \frac{4 \times a_{f,r} \times b_{f,r} \times c_{f,r}}{(a_{s,r} + a_{f,r}) \times (b_{s,r} + b_{f,r})} \quad (\text{II.18})$$

Pour être plus proche de la réalité, nous pouvons utiliser le coefficient de Poisson (II.14). Le paramètre  $c_{f,c}$  déduit de cette relation s'écrit :

$$c_{f,c} = \frac{c_{f,r} \left( \frac{l_0 - l}{l_0} \right)}{\nu_{\text{maille}}} + c_{f,r} \quad (\text{II.19})$$

Avec :

$$l = \sqrt{a_{f,i}^2 + b_{f,i}^2} ; l_0 = \sqrt{a_{f,i}^2 + b_{f,r}^2}$$

Néanmoins, il faut connaître le type d'épitaxie du film car celle-ci modifie complètement le sens des contraintes et les déformations. Prenons l'exemple d'une maille YBCO déposée sur un substrat et dont l'épitaxie peut être à la fois directe et indirecte. Le schéma de la [figure II.13](#) représente les deux situations possibles dans le cas où les paramètres  $a$  et  $b$  du film sont plus petits que ceux du substrat.

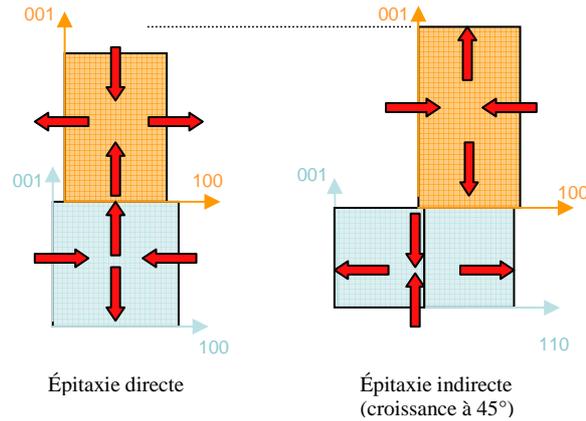


Fig II.13 : Sens des contraintes exercées sur les mailles à l'interface selon deux orientations de croissances (exemple film (orange)/substrat (cyan)).

Dans le cas de l'épitaxie directe, les paramètres de mailles  $a$  et  $b$  du film vont s'allonger pour s'adapter à ceux du substrat, par conséquent le paramètre  $c$  va diminuer.

Dans le cas d'une épitaxie indirecte à  $45^\circ$ , le paramètre  $a$  du film est colinéaire à la direction  $[110]$  du substrat et prend une valeur réduite afin de s'adapter à la maille du substrat. Le sens de la déformation va à l'opposé de celui de l'épitaxie directe.

## F. Présentation des matériaux utilisés

Dans cette sous-partie, nous présentons les différents matériaux que nous avons utilisés pendant cette thèse ainsi que leurs caractéristiques. La fabrication et la caractérisation de films YBCO a été décrite à de nombreuses reprises dans la littérature (voir, par exemple [20][21][22][23][24]). Les études sur les superréseaux YBCO/isolants sont plus rares. Ces systèmes ont toutefois été étudiés dans notre laboratoire [8][25] et au CSNSM-CNRS [26]. Cependant, les propriétés physiques obtenues n'ont pas été celles qui étaient attendues. C'est pour cette raison, que nous avons repris ce travail lors de cette thèse. Nous présenterons également les matériaux utilisés pour les couches d'isolement, les couches tampon ainsi que ceux utilisés comme substrats.

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

Il s'agit d'un oxyde de cuivre supraconducteur de type II. Ce composé est très connu dans le domaine de la supraconductivité du fait qu'il fut l'un des premiers supraconducteurs à présenter une température critique supérieure à celle de l'azote liquide (77K). Wu *et al* [27] fut l'un des premiers groupes d'étude à avoir étudié les propriétés supraconductrices et cristallographiques de ce matériau. Dans les conditions optimales de stoechiométrie sans champ appliqué,

YBCO massif présente une température critique de 92K. Cette température critique élevée, caractéristique des supraconducteurs de type II a permis de s'affranchir de la cryogénie à hélium liquide qui imposait des températures inférieures à 4K et d'utiliser plutôt la cryogénie à l'azote liquide réduisant ainsi considérablement le coût de fonctionnement des matériaux dans l'état supraconducteur.

### a) Structure cristallographique de l'YBCO

L'YBCO est un composé dont les propriétés physico-chimiques et cristallographiques dépendent fortement de la stœchiométrie en oxygène qui s'étale de 6 à 7. Les propriétés supraconductrices d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  n'apparaissent que pour  $\delta < 0.65$ .

La phase la plus oxygénée est obtenue pour la composition  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , sa structure cristallographique est orthorhombique de groupe d'espace  $Pmmm$ . Ses paramètres de mailles sont :  $a = 3,82 \text{ \AA}$ ,  $b = 3,88 \text{ \AA}$  et  $c = 11,68 \text{ \AA}$ . Cette phase est supraconductrice. La figure II.14 représente une maille de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  réalisée à partir du logiciel ATOMS. La phase la moins oxygénée correspond au composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ . Cette structure n'est pas supraconductrice mais antiferromagnétique. Sa maille est quadratique de groupe d'espace  $P4/mmm$ . Ses paramètres de mailles sont :  $a = 3,86 \text{ \AA}$  et  $c = 11,84 \text{ \AA}$ . Une représentation de sa structure cristallographique se trouve à la figure II.15 [28].

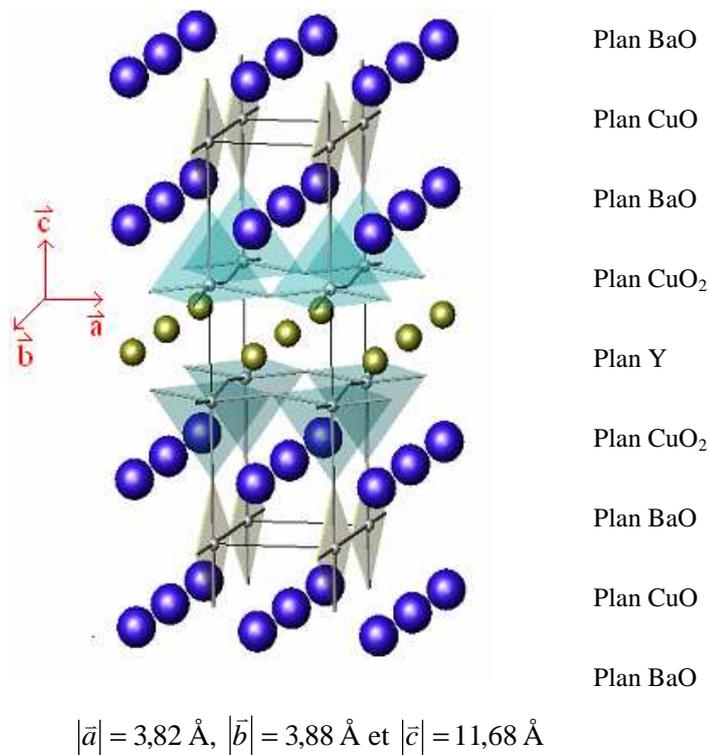


Fig II.14 : Structure de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  réalisée à partir du logiciel ATOMS™ (les positions atomiques se trouvent à l'annexe I).

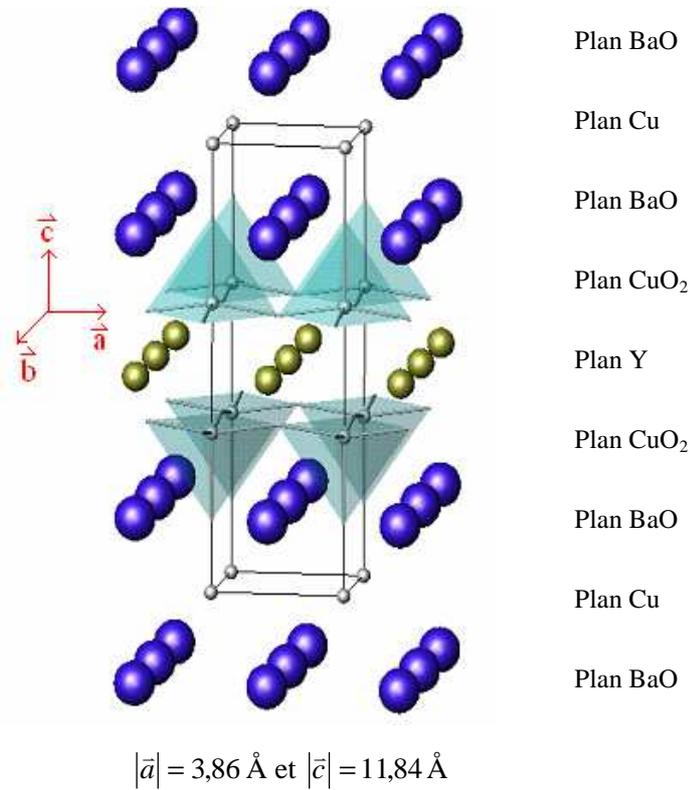


Fig II.15 : Structure de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  réalisée à partir du logiciel ATOMS<sup>TM</sup>.

Les deux structures sont relativement proches, et sont toutes les deux des structures perovskite éclatées déficitaires en oxygène, la différence réside dans l'existence de chaînes CuO pour la structure  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ . Ces dernières servent de réservoir à trous qui dopent les plans  $\text{CuO}_2$  les rendant ainsi supraconducteurs. La neutralité électrique la structure  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  impose au cuivre une valence mixte, les ions de la structure sont aux nombres d'oxydation suivant :  $1\text{Y}^{3+}, 2\text{Ba}^{2+}, (2\text{Cu}^{2+}; 1\text{Cu}^{3+}), 7\text{O}^{2-}$ . La valence mixte du cuivre est une condition nécessaire à la supraconductivité de type II mais n'est pas suffisante. En étudiant le nombre d'oxydation de chaque élément dans l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  nous retrouvons une valence mixte du cuivre sans qu'il soit supraconducteur. Ceci démontre que la supraconductivité dans ce type d'oxyde nécessite non seulement une valence mixte du cuivre mais aussi la présence de chaînes CuO dans la structure.

Les caractéristiques supraconductrices du matériau évoluent de façon continue avec la teneur en oxygène du matériau. Le graphique de la figure II.16 représente l'évolution de la température critique du matériau avec la stœchiométrie en oxygène.

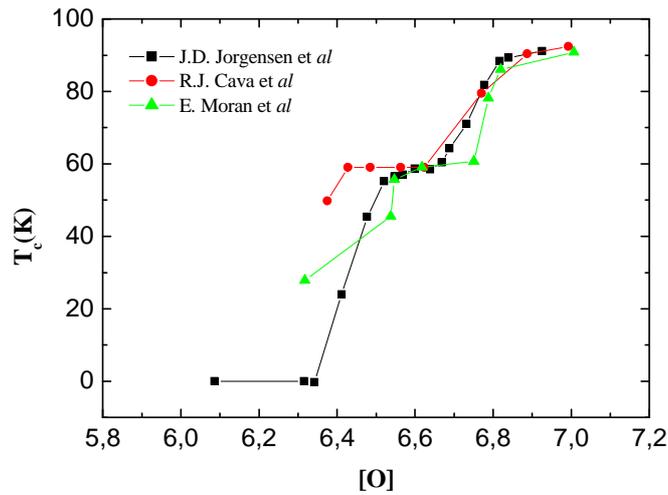


Fig II.16 : Valeur de la température critique en fonction du stoéchiométrie en oxygène dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [29][30][31].

Comme indiqué plus haut, la supraconductivité apparaît pour une valeur de  $\delta$  égale à 0.65 [29].

### b) Transitions de phases

Du point de vue des propriétés physiques selon la teneur en oxygène et la température, on distingue quatre phases, une phase métallique, une phase supraconductrice, une phase antiferromagnétique et la phase isolante. La transition quadratique/orthorhombique est à l'origine des transitions de propriétés physiques et se situe à  $[\text{O}] = 6,35$  à 0K [28]. Le diagramme température - teneur en oxygène de la figure II.17 montre l'étendue des domaines de phases.

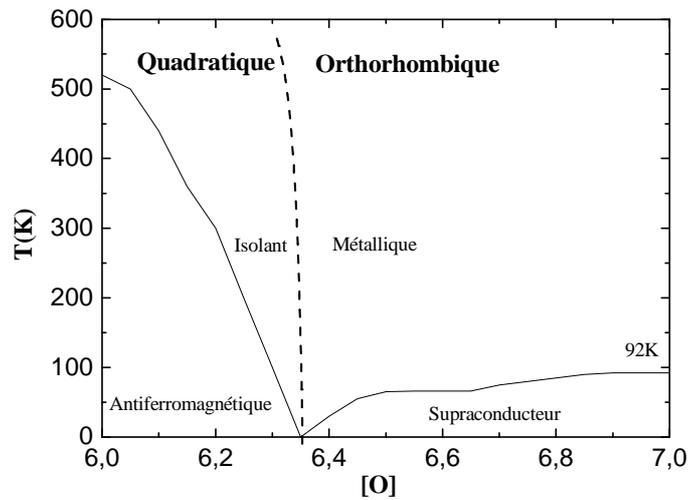


Fig II.17 : Diagramme de phases selon la teneur moyenne en oxygène d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et la température [32].

Les figures II.18 et II.19 montrent l'évolution des paramètres de maille avec la teneur en oxygène si l'on ne tient pas compte de l'effet de la température (on exclue la dilatation thermique). La figure II.18 rend bien compte de la transition de phase quadratique/orthorhombique.

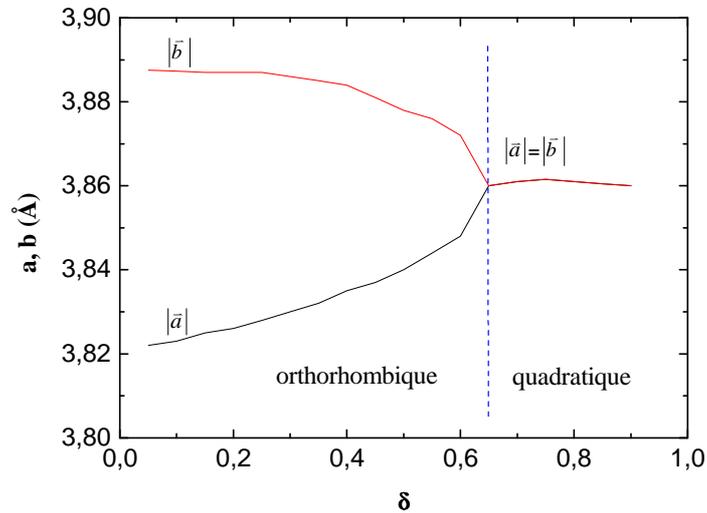


Fig II.18 : Evolution des paramètres  $a$  et  $b$  de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  avec la valeur de  $\delta$  [33].

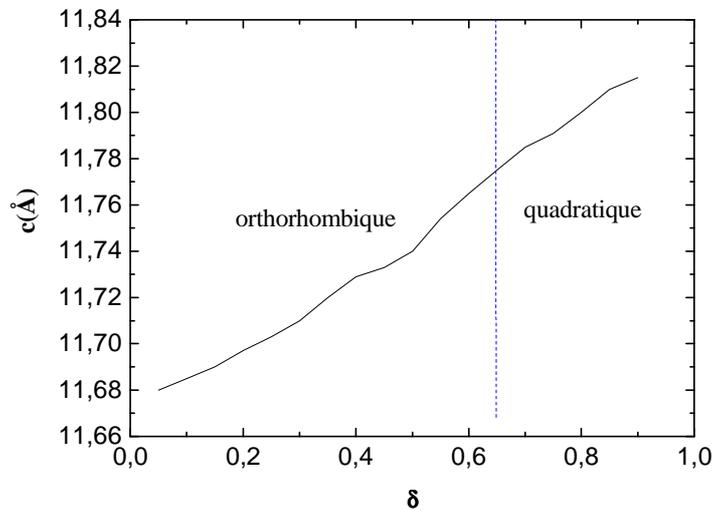


Fig II.19 : Evolution du paramètre  $c$  de l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  avec la valeur de  $\delta$  [33].

L'évolution du paramètre  $c$  en fonction de l'oxygénation est relativement linéaire, comme on pouvait s'y attendre elle n'est pas affectée par la transition de phase orthorhombique/quadratique.

Les coefficients de dilatations linéaires de l'YBCO sont donnés dans le tableau I, il est utile de les connaître pour déterminer l'évolution de l'accord

paramétrique film-substrat avec la température. L'écart doit rester inférieur à 10% quelque soit la température.

paramètre de maille (Å)	Coefficient de dilatation $\alpha$ ( $10^{-6}/K$ )
a=3.8856	$\alpha_{11}=14$
b=3.8185	$\alpha_{22}=13$
c=11.6804	$\alpha_{33}=25$

**Tableau I** : valeurs des coefficients de dilatation thermique de la phase orthorhombique d'YBCO [34].

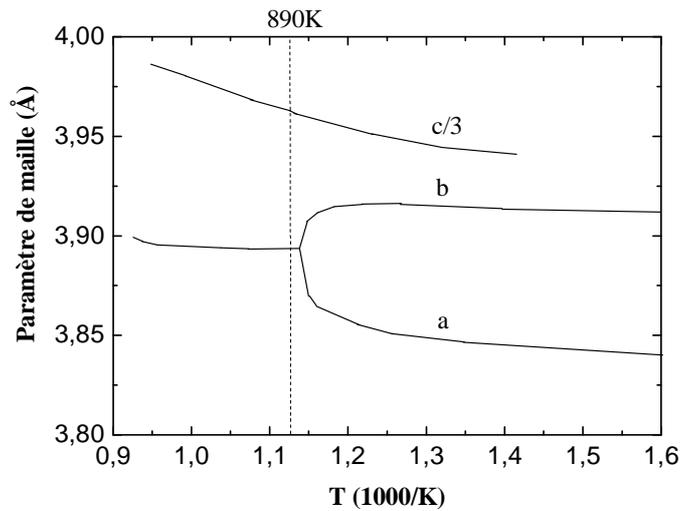
Ces coefficients sont utilisés dans la formule qui relie les dimensions de l'échantillon à la température. Dans le cas d'une expansion isotrope, c'est-à-dire le cas le plus simple, elle s'écrit (II.20) :

$$dl = \alpha \times l_0 \times dT \quad \text{(II.20)}$$

Dans le cas d'YBCO, on a un tenseur car le matériau est anisotrope. Dans le cas de la maille orthorhombique le tenseur des dilatations est symétrique d'ordre deux et s'écrit (II.22) :

$$\begin{pmatrix} \alpha_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{33} \end{pmatrix} \quad \text{(II.22)}$$

Les courbes de la figure II.20 montrent l'évolution des paramètres de maille de YBCO avec la température.



**Fig II.20** : Evolution des paramètres de maille de YBCO avec la température selon [35].

Le diagramme de phase de YBCO d'Hammon et Bormann représente les domaines des phases existantes en fonction de la pression d'oxygène et de la température lors de la fabrication de films d'YBCO [36]. Il est présenté sur la figure II.21. Il montre que lors du dépôt, l'YBCO est toujours dans la phase quadratique et ce n'est que lors du refroidissement, qu'il adopte une structure orthorhombique.

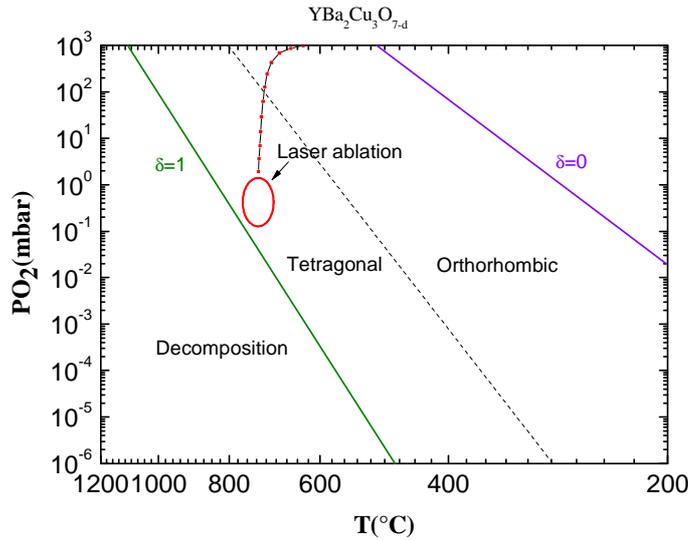


Fig II.21 : Diagramme de phase de l'YBCO d'Hammond et Bormann [36].

La transition quadratique/orthorhombique génère des défauts d'arrangement structuraux au sein de l'YBCO. Les défauts les plus répandus sont les mâcles, elles constituent des défauts étendus avec des caractéristiques particulières, comme le fait que la paroi de mâcle est orientée selon [110]. Le plan de mâcle passe par les atomes communs aux deux mailles. Il existe plusieurs types d'arrangements [37], dont l'existence dépend étroitement de la stœchiométrie en oxygène. Par exemple, les mailles peuvent être liées par les atomes d'oxygènes, il y a alors formation d'une chaîne d'atomes d'oxygène. Lorsque les structures sont déficitaires en oxygène, l'atome commun peut être un cation. Autour de la paroi de mâcle, la stœchiométrie de l'YBCO peut être complètement différente de celle du reste du matériau. En effet, il existe un certain nombre de types de parois de macles, comme l'agencement de pyramides  $\text{CuO}_5$  reliées à des octaèdres  $\text{CuO}_6$  (VI octaèdre+V pyramide) ou des pyramides  $\text{CuO}_5$  (V pyramide) ou seulement des tétraèdres  $\text{CuO}_4$  (IV tétraèdre) où encore la parois de type tétraédrique/pyramidale séparée par une chaîne  $\text{CuO}_2$  (notée V+IV+xII) qui permet une évolution quasi continue de la stœchiométrie en oxygène localement avec le nombre de chaînes  $\text{CuO}_2$  intercalées entre les tétraèdres. La figure II.22 représente les quatre cas de macles cités ci-dessus.

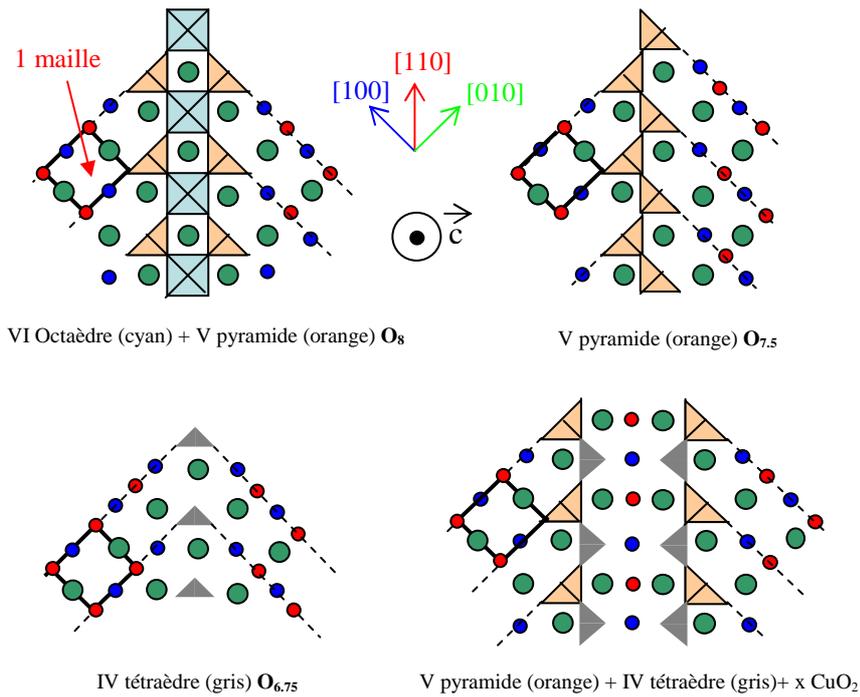


Fig II.22 : Représentation de plusieurs types d'agencements cristallographiques au niveau de la paroi de macle dans le plan ( $ab$ ) d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7.8}$  comprenant le baryum (les atomes de baryum sont représentés en vert (rond plus gros), les atomes de cuivre en bleu (foncé) et les atomes d'oxygène en rouge (clair)). On montre l'orientation  $[110]$  du plan de macle et on indique également la teneur en oxygène des mailles d'YBCO au niveau de la paroi de macle.

Les observations au microscope électronique à transmission montrent qu'il y a des plans de macle orientés de façon perpendiculaire les uns aux autres. La figure II.23 montre comment se termine l'agencement des parois de macles.

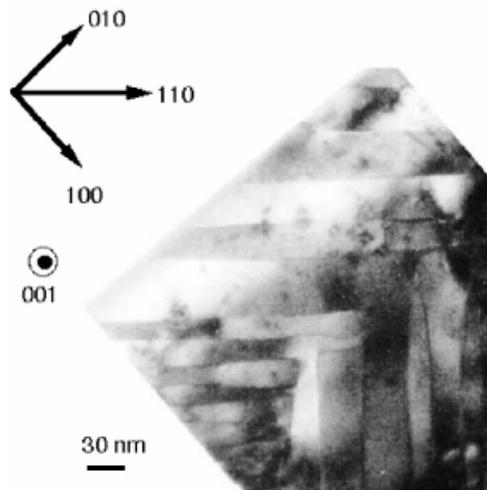


Fig II.23 : Image TEM de parois de macles dans un film d'YBCO [38].

A cause de la discontinuité du réseau cristallin à la parois de macle, ces dernières ont un impact sur le transport du courant supraconducteur. Un modèle proposé par P. Bernstein et J.F. Hamet [39] suppose qu'en l'absence de champ magnétique appliqué, les vortex se déplacent le long des parois de macle qui se comportent comme des rangées de weak links Josephson superposés. Selon ce modèle, les parois de macle détermineraient donc fortement les propriétés de transport des films YBCO.

### c) Les caractéristiques supraconductrices d'YBCO

La structure orthorhombique de YBCO implique une forte anisotropie des propriétés supraconductrices. Les caractéristiques supraconductrices qui sont voisines (on les considérera comme identiques) dans les directions  $\bar{a}$  et  $\bar{b}$  prennent des valeurs différentes selon l'axe  $\bar{c}$  [32].

Les valeurs habituellement attribuées aux longueurs supraconductrices caractéristiques sont à  $T=0K$ , pour les longueurs de pénétrations du champ magnétique :

$$\lambda_{\bar{a},\bar{b}}=149nm \text{ et } \lambda_{\bar{c}} = 600nm$$

et pour les longueurs de cohérence :

$$\xi_{\bar{a},\bar{b}}=1,64nm \text{ et } \xi_{\bar{c}} = 0,3nm .$$

L'anisotropie des caractéristiques supraconductrices se retrouve sur les valeurs de champs critiques  $H_{c1}$  et  $H_{c2}$ . Pour un matériau massif, à  $T=0K$  on a :

$$H_{c1,\bar{a},\bar{b}} \approx 0,2T \text{ et } H_{c1,\bar{c}} \approx 2 \times 10^{-2}T .$$

Les valeurs estimées pour  $H_{c2}$  sont :

$$H_{c2,\bar{a},\bar{b}} \approx 140T \text{ et } H_{c2,\bar{c}} \approx 29T$$

Les valeurs de densité de courant critique mesurées à 4.2K dans un matériau massif sont [32] :

$$J_{c,\bar{a},\bar{b},4.2K} = 3,2 \times 10^6 A/cm^2 \text{ et } J_{c,\bar{c},4.2K} = 1,6 \times 10^5 A/cm^2$$

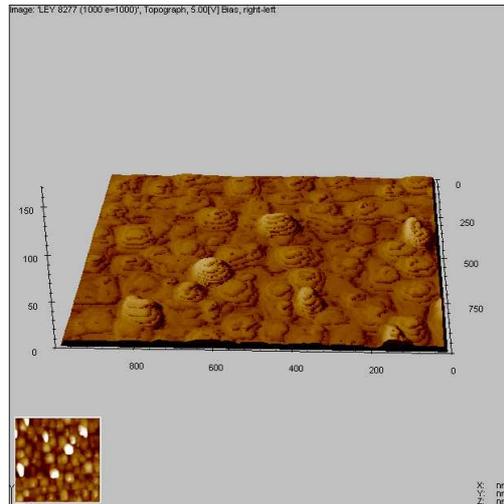
On verra au chapitre III que l'on obtient des valeurs bien supérieures avec les couches minces.

#### **d) Les difficultés liées à YBCO**

L'obtention d'une phase d'YBCO de bonne qualité présente de nombreuses difficultés en termes de croissance, de teneur en oxygène et d'impuretés.

##### *i) Le mode de croissance d'YBCO*

Le principal problème lié à la croissance d'YBCO est qu'il croît préférentiellement en îlots, ce qui engendre une grande rugosité de surface. Cette rugosité doit être limitée car elle peut d'une part, perturber le passage du courant en surface [40] et d'autre part engendrer des courts-circuits entre couches dans les superréseaux. La [figure II.24](#) montre l'effet de la croissance en îlots sur la surface des films.



**Fig II.24** : Image de la surface d'un film d'YBCO faisant apparaître la croissance en îlot (image réalisée au laboratoire CRISMAT).

On remarque la présence de strates au niveau des îlots de croissances. La hauteur de ces strates est de l'ordre de quelques mailles. Ces strates montrent que la croissance du film se fait par le recouvrement des couches déjà déposées par de nouvelles couches.

Le schéma de la [figure II.25](#) représente de façon simpliste un superréseau sans rugosité d'interface et un autre avec un « pont » à travers une couche isolante résultant de la rugosité d'interface des films YBCO, qui s'est cumulée avec l'empilement lors de la croissance. Les « ponts » impliquent la disparition des propriétés qui devraient découler de l'interaction de couches supraconductrices isolées.

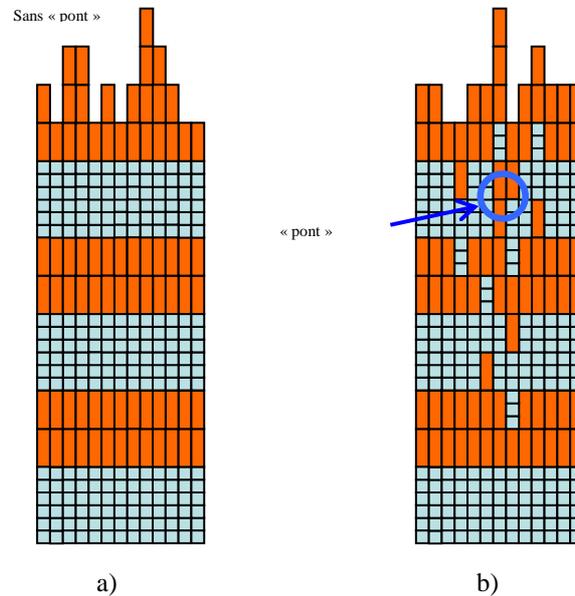


Fig II.25 : a) Représentation schématique d'une hétérostructure superréseau sans « pont » de couche b) Représentation de l'évolution de la rugosité d'interface et faisant apparaître un « pont » à travers une couche isolante dans un superréseau.

## ii) La stœchiométrie en oxygène

Les propriétés physiques de l'YBCO sont dépendantes de la stœchiométrie en oxygène. Pour obtenir les meilleures propriétés de transport, une température critique optimale, il est impératif d'obtenir la stœchiométrie optimale en oxygène. L'oxygène diffuse dans l'épaisseur d'YBCO lors de la fabrication du film. L'orthorhombicité de la maille fait que l'oxygène ne diffuse pas avec la même facilité dans le plan ( $ab$ ) que selon l'axe  $\bar{c}$ . Des travaux [35] réalisés sur des films recuits d'YBCO orientés selon  $\bar{c}$  et déposés sur un substrat  $\text{LaAlO}_3$  ont conclu qu'il existe deux types de diffusions pour l'oxygène : une diffusion volumique et une diffusion aux joints de grains (et parois de macles). La figure II.26 montre le profil de concentration de l'oxygène dans l'épaisseur du film étudié et le compare aux profils type de diffusion volumique et de diffusion aux joints de grains. Proche de la surface, la diffusion volumique est privilégiée par rapport à la diffusion aux joints de grains, puis au delà d'une certaine profondeur, la diffusion aux joints de grains devient majoritaire.

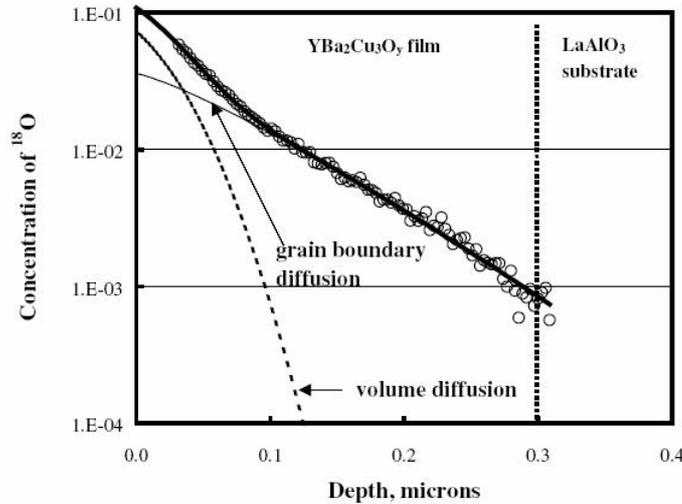


Fig II.26 : Profil de diffusion de l'oxygène dans un film d'YBCO/LAO lorsque l'on fait une entrée d'oxygène à 400°C pendant 26 minutes [35].

Des mesures réalisées sur des monocristaux d'YBCO par SIMS ont permis de déterminer des profils de diffusion et de mettre en évidence l'anisotropie de la diffusion d'O<sub>2</sub> selon les axes cristallographiques. Les valeurs trouvées pour le préfacteur de diffusion  $D_0$  et l'énergie d'activation  $E_a$  sont :

$$D_0 = 2 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}; E_a = 126 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ [35][41].}$$

selon l'axe  $\bar{c}$  et

$$D_0 = 5.4 \times 10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}; E_a = 114.6 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ [35][41]}$$

selon les axes  $\bar{a}$  et  $\bar{b}$ .

Notons toutefois que des valeurs différentes ont été proposées par d'autres auteurs.

La faible valeur du coefficient de diffusion de l'oxygène dans YBCO orienté selon  $\bar{c}$ , permet de comprendre la grande difficulté d'oxygéner les films et les superréseaux. Il est cependant primordial d'y parvenir, en particulier pour obtenir des superréseaux dont les propriétés électriques soient homogènes.

### iii) Les défauts structuraux et phases d'inclusions

L'YBCO est un matériau constitué de quatre éléments avec une stoechiométrie donnée, il existe d'autres phases qui peuvent se présenter dans les

films YBCO et qui sont constituées des mêmes éléments mais dans des proportions différentes :

- *La phase  $Y_2O_3$*

C'est une phase répandue dans les céramiques YBCO, il s'agit d'un défaut isolé qui se retrouve souvent le long d'une paroi de macle. Sa présence compense les défauts structuraux étendus. Cette phase se forme aussi lors de la carbonatation de l'YBCO qui produit également du  $BaCO_3$  et du  $Cu_2O$ . Le fait qu'il ne soit pas conducteur interrompt le passage du courant. Cependant la taille moyenne de ce défaut est de quelques nanomètres, par conséquent il peut être traversé par un courant tunnel. Il a été proposé que ces défauts constituent des pièges pour les vortex et influent sur la dynamique de ces derniers [42].

La figure II.27 montre une image d'une inclusion  $Y_2O_3$  réalisée par microscopie électronique à transmission d'un film YBCO de mauvaise qualité cristalline [43]. Dans notre cas, nous n'avons décelé l'existence d'aucunes inclusions de cette taille dans nos films.

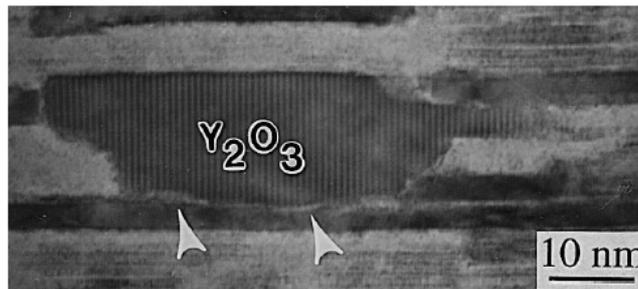
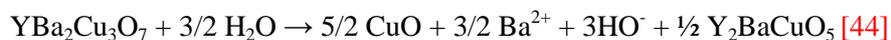


Fig II.27 : Inclusion  $Y_2O_3$  vue par microscopie électronique en transmission [43].

- *La phase de décomposition  $Y_2BaCuO_5$*

Il s'agit de la phase dite verte. Elle se forme lorsque  $YBa_2Cu_3O_7$  réagit avec de l'eau à température ambiante selon la réaction :



Sa structure cristallographique est orthorhombique, mais elle n'est pas supraconductrice. Par conséquent, il est important de protéger les films de toute présence d'eau, par exemple en déposant une couche d'or sur leurs surfaces.

## 2) Autres matériaux utilisés

Les autres matériaux présents dans les hétérostructures servent de substrats, les couches d'adaptations et les couches isolantes. Le choix de ces matériaux peut changer les caractéristiques cristallographiques et les propriétés physiques des films ou des superréseaux.

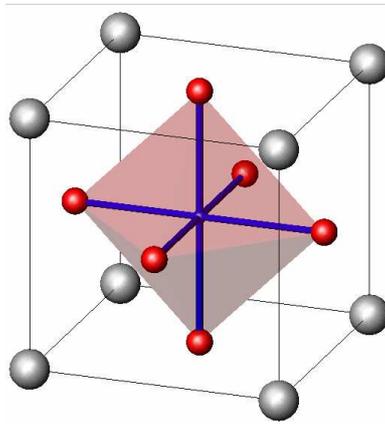
Afin d'obtenir des interfaces stables (substrat/film, couches d'adaptation/films, couches isolantes/YBCO, il faut avoir des liaisons chimiques stables à condition que l'on obtienne :

- un accord paramétrique élevé.
- que l'orientation du substrat force au moins en partie l'orientation du film.
- qu'il y ait épitaxie de la couche déposée sur la surface de dépôt.
- des coefficients de dilatation thermique relativement proches les uns des autres.
- une diffusion des éléments aux interfaces limitée.

De nombreux matériaux entrent dans la constitution ou sont utilisés comme substrats dans les superréseaux, par exemple,  $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{LaAlO}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Si}$ . Cependant, pour les raisons évoquées ci-dessus, seul les trois premiers sont généralement employés pour fabriquer des hétérostructures avec des films YBCO.

#### a) Le titanate de strontium $\text{SrTiO}_3$

Le  $\text{SrTiO}_3$  (STO) est une structure pérovskite cubique dont le paramètre de maille est de  $3,905\text{\AA}$ , l'atome de titane se trouve au milieu de l'octaèdre. La maille est représentée à la [figure II.28](#).



**Fig II.28** : Mailles de STO, les atomes rouges correspondent aux atomes d'oxygènes, les bleus à l'atomes de titane et les gris aux atomes de strontium. Les positions atomiques se trouvent à l'[annexe 2](#).

Il est structuralement proche de l'YBCO et permet d'obtenir un désaccord paramétrique faible (2% selon l'axe  $\bar{a}$  et 0.5% selon l'axe  $\bar{b}$ ). Toutefois, il subit plusieurs transitions de phases : de la phase cubique à température ambiante, il passe à une maille très légèrement quadratique vers 105K puis à une maille orthorhombique à 65K.

Son coefficient de dilatation est  $\alpha=11,1\times 10^{-6} K^{-1}$ , il est proche de celui d'YBCO et procure un bon suivi de l'accord paramétrique avec la température. Le STO favorise la croissance de films YBCO de bonne qualité. L'épitaxie des films YBCO sur STO est directe.

La transition quadratique/orthorhombique est accompagnée d'une transition paraélectrique vers un état ferroélectrique. Le STO paraélectrique suit la loi de Curie-Weiss :

$$\frac{A}{\epsilon_r} = T - T_{Curie} \quad (\text{II.30})$$

$$\text{Avec } T_{Curie} = 30K; \epsilon_r = 3530$$

La permittivité diélectrique est grande et le reste encore en hyperfréquence ( $\epsilon_r = 2000$  et  $\tan\delta = 10^{-3}$  à 10GHz et 77K) [45], ceci limite les applications électroniques à haute fréquence (effet capacitif trop important et existence de courants de fuite).

Tsukada [46] a calculé la structure électronique en surface de STO. Sans lacune d'oxygène, le STO ne présente pas de niveau proche du niveau de Fermi, le gap est important, il est donc isolant. Cependant il peut y avoir des lacunes d'oxygènes (défauts ordonnées) dues à la surstructure  $2a_p \times 2a_p$  qui diminue le gap et conduit à une conductivité électrique par sauts thermiquement activés.

Le STO est très favorable pour la croissance de films YBCO. C'est le matériau qui sera principalement utilisé comme substrat pendant ce travail de thèse. Cependant, en raison de ses pertes diélectriques à haute fréquence et de sa forte permittivité, il est important de s'intéresser aussi à d'autres matériaux.

### **b) Aluminate de Lanthane LaAlO<sub>3</sub>**

Le matériau LaAlO<sub>3</sub> (LAO) présente une structure pérovskite cubique à haute température, qui devient rhomboédrique en dessous de 510°C (pseudocubique avec un paramètre de maille égale à 3,79Å et un angle  $\alpha$  de 90,5° [28]). Dans les superréseaux incluant des films minces de structure cubique, quadratique et orthorhombique, les contraintes forcent la structure LAO à devenir cubique. Les désaccords paramétriques avec YBCO sont faibles et valent 0.8% selon l'axe  $\vec{a}$  et 2.4% selon l'axe  $\vec{b}$  (en épitaxie directe). La maille de LAO s'adapte facilement à celle d'YBCO et favorise la cristallisation de ce dernier.

Il s'agit d'un isolant électrique qui possède une bonne constante diélectriques et des pertes relativement faibles.

$$\epsilon = 20,5$$
$$\tan \delta = 7,6 \times 10^{-6} \quad [47]$$

De ce fait, il est couramment utilisé dans des applications hyperfréquences (il présente une résistance de surface  $R_s < 0,2m\Omega$  à 77K et 10GHz) [47].

Le principal inconvénient de LAO est qu'il est mâclé, ce qui conduit à une anisotropie de ses propriétés diélectriques et peut affecter la reproductibilité des propriétés électriques des systèmes dans lesquels il entre. Pour cette raison, il est rarement utilisé comme substrat. En revanche, les films LAO ne présentent pas de mâcles et peuvent donc servir soit de couches d'adaptation, soit de couches isolantes.

### c) Oxyde de magnésium MgO

Le composé MgO est un cubique face centré  $Fm3m$ , de paramètre de maille  $4,21\text{\AA}$ . Sa structure est représentée à la figure II.29.

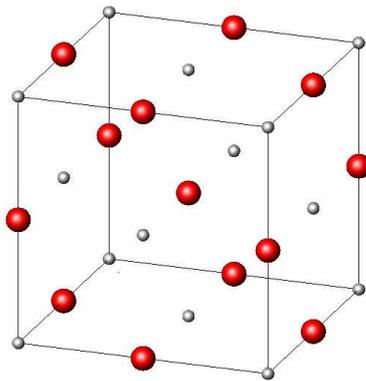


Fig II.29 : Maille de MgO (les positions atomiques se trouvent à l'annexe 3).

Lorsque YBCO est déposé sur un substrat MgO, deux épitaxies coexistent, l'épithaxie directe et l'épithaxie indirecte à  $45^\circ$ . Des analyses en microscopie électronique haute résolution (HREM) ont toutefois montré que la cristallisation de YBCO sur un substrat de MgO était acceptable [20] et que l'épithaxie indirecte était prédominante. L'existence simultanée de ces deux types de grains conduit à la formation de joints de grains supplémentaires qui peuvent modifier les caractéristiques supraconductrices de l'YBCO.

Quelque soit l'épithaxie, le désaccord de maille reste important, car supérieur à 9 %. Bien que MgO dispose d'une bonne tenue mécanique et d'une dilatation thermique assez favorable ( $13,8 \times 10^{-6} K^{-1}$ ), son grand paramètre de maille implique d'importantes contraintes sur les mailles YBCO qui sont proches de l'interface et donc une tenue mécanique du film plus fragile. Il est conseillé d'intercaler une couche d'adaptation entre le substrat et le film afin de relaxer les contraintes et de n'obtenir qu'un seul type d'épithaxie.

Le MgO présente d'autres inconvénients, il est fragile, se clive facilement et est hydrophile.

La constante diélectrique de MgO est faible et vaut :  $\epsilon = 9.6$  [47]. Son comportement en fréquence est très bon, puisque les pertes diélectriques restent faibles. On a :

$$\begin{aligned}\tan\delta &= 6,2 \cdot 10^{-6} \text{ (10GHz et 77K) [47]} \\ \tan\delta &= 0,4 \times 10^{-6} \text{ (8GHz et 77K) [20][48]}\end{aligned}$$

Il est alors possible d'élaborer des antennes supraconductrices qui fonctionnent à des fréquences de l'ordre de 38GHz [49]. Cependant, une nette amélioration des propriétés est visible lorsque l'on insère une couche STO de 6nm entre le film YBCO et un substrat MgO [32]. Les couches d'adaptation n'ont pas d'effets néfastes sur les propriétés hyperfréquences si elles sont suffisamment fines. La couche d'adaptation améliore souvent les propriétés physiques, on a montré par exemple que les propriétés de transport d'un micropont YBCO/STO/MgO de  $100\mu\text{m} \times (6 \text{ à } 12,5\mu\text{m})$  réalisé par gravure ionique étaient bien meilleures que celles d'un micropont identique fabriqué sans couche d'adaptation [24]. Parmi les résultats obtenus les plus remarquables, on soulignera :

- une augmentation de la température critique (de 89K à 92K [20])
- un caractère métallique presque parfait du supraconducteur dans l'état normal ( $R = 0$  à 0K)
- une amélioration de la densité de courant critique [20]
- une diminution de la résistance de surface (de  $0,5\text{m}\Omega$  à  $2\text{m}\Omega$  à 77K et 10GHz) [28], [50]

Même si dans cette thèse nous utiliserons essentiellement le substrat STO, certaines comparaisons pourront être faites avec des films déposés sur MgO.

## *II. L'ablation laser pulsé*

Il existe plusieurs techniques de fabrication des superréseaux et des films minces (évaporation par faisceau d'ions, évaporation thermique, le dépôt chimique en phase vapeur, pulvérisation cathodique). Certaines sont plus utilisées dans le milieu industriel comme la pulvérisation cathodique alors que d'autres le sont plutôt dans des laboratoires de recherche, comme l'ablation laser. Cependant, toutes sont basées sur le principe d'un transfert de matière vers un substrat. Dans cette partie, nous détaillons l'ablation laser pulsé, qui est la technique utilisée au cours de cette thèse.

### **A. Historique**

Depuis le principe de l'émission stimulé décrit par A. Einstein en 1917, l'idée de fabriquer des lasers était au goût du jour. En 1950, A.Kastler proposa un procédé de pompage optique qui permit en 1953 aux physiciens C. Townes aux Etats Unis et N. Bassov et A. Prokhorov en URSS [51] de fabriquer les premiers masers (*Microwave Amplification by Stimulated Emission of Radiation*) qui ne rayonnaient pas encore dans le visible mais dans un domaine de fréquences plus faibles. La première émission laser a été réalisée en 1960 à partir d'un cristal de rubis. Un an après, les lasers à gaz, de conception plus simples, ont été mis au points. A partir de là, des chercheurs ont très vite imaginé d'utiliser les lasers pour effectuer des transferts de matière et réaliser des couches minces.

Les premières expériences de dépôt par ablation laser par H. Smith et A.F. Turner eurent lieu en 1965 [52]. Les lasers de l'époque n'étaient pas encore très puissants, ce qui limitait la variété des matériaux que l'on pouvait déposer. Dans les années soixante-dix, la technique d'ablation laser pulsé a fait son apparition. L'emploi d'impulsions laser brèves mais de grande énergie permet d'éjecter plus facilement la matière irradiée. Cette technique a permis d'élargir considérablement la variété des matériaux déposés [53].

### **B. Principe de la technique**

L'ablation laser consiste à envoyer un flux photonique de grande énergie sur un matériau cible. L'énergie reçue provoque l'expulsion à chaque impulsion d'une certaine quantité d'atomes de la cible sous forme de plasma (gaz ionisé). Le processus est réalisé dans une enceinte totalement hermétique sous pression réduite. Le gaz utilisé dépend de la nature des matériaux. Dans le cas des oxydes on utilise généralement de l'oxygène sous une pression d'environ 0.5mbar. Les éléments principaux du banc d'ablation laser sont : la chambre de dépôt, le laser, la pompe turbomoléculaire, l'élément chauffant et les différentes cibles, ils sont représentés sur le schéma de la [figure II.30](#). Une photographie du banc d'ablation utilisé pour cette thèse est présentée à l'[annexe 4](#).

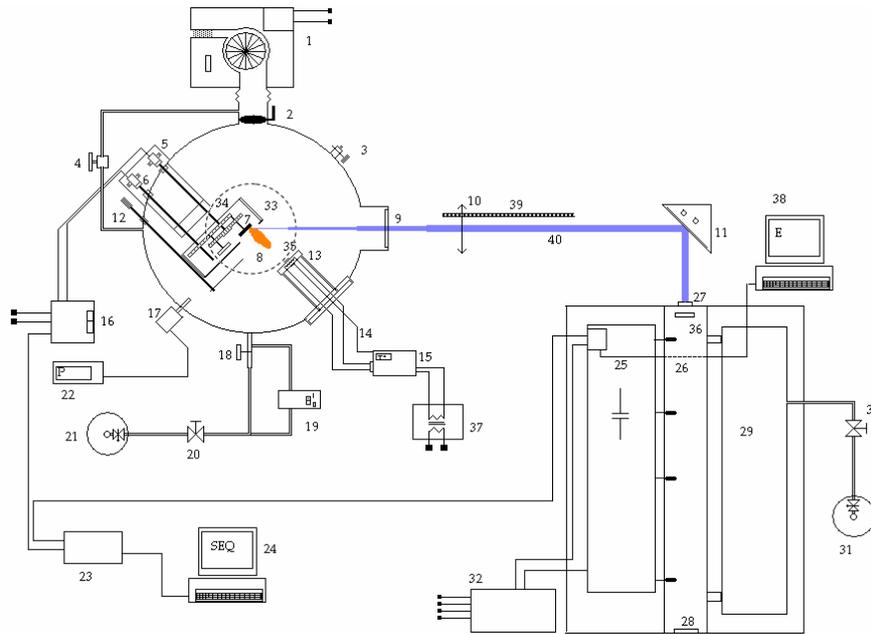


Fig II.30 : Schéma détaillé du banc d'ablation laser pulsé : (1) pompe turbomoléculaire ; (25-26-36-28-29-32) éléments du laser ; (13) chauffage ; (5-6-33-34) système carrousel ; (7) une cible ; (8) plume ; (10-39) élément du banc optique ; (40) faisceau laser. Pour plus de précisions la correspondance se trouve à l'annexe 5.

Le laser émet une onde électromagnétique dans l'ultraviolet en mode pulsé. Il est préférable d'utiliser un rayonnement UV car il ne faut pas provoquer d'évaporation thermique, mais seulement de l'ablation (voir ci-dessous). Le faisceau laser est focalisé par une lentille et pénètre dans l'enceinte via un hublot. Le hublot est en quartz synthétique à faible perte d'absorption dans l'ultraviolet (suprasil).

Le faisceau laser vient frapper une des cibles. Celle-ci est en rotation et l'impact du faisceau laser est excentré à sa surface de manière à éviter une érosion et une surchauffe de la surface.

Le carrousel est composé de plusieurs portes cibles et donne la possibilité de permuter celle qui est dans l'alignement du faisceau laser avec une autre. Les permutations sont contrôlées par une séquence informatique. C'est grâce à ce système qu'il est possible de déposer successivement plusieurs matériaux.

L'impact du faisceau laser est suffisamment énergétique pour arracher les atomes à la surface de la cible. Les mécanismes pouvant *a priori* intervenir dans ce processus sont :

**L'échange de quantité de mouvement :** Ce processus ne fournit pas suffisamment d'énergie. Un photon de 10eV ne fournit que  $8 \cdot 10^{-9}$ eV à son atome cible. Ce processus n'intervient donc pas lors de l'ablation.

**Les mécanismes électroniques :** Ils regroupent l'excitation et l'ionisation. Les électrons des atomes excités peuvent passer dans des niveaux anti-liants, détruisant ainsi les liaisons chimiques entre le reste de la cible et l'atome qui est expulsé. Ce mécanisme n'est important que si l'atome reste excité suffisamment longtemps pour qu'il soit expulsé avant que les liaisons chimiques ne se soient reconstituées. C'est le cas des diélectriques ou encore des semiconducteurs à grand gap. Sa signature se trouve dans les températures mesurées par « temps de vol », qui sont très supérieures à la température d'évaporation du matériau. Pour YBCO, une énergie cinétique de 2,4 à 6,5eV [54] est nécessaire pour que ce type de mécanisme joue un rôle important.

**L'échange thermique :** On considère ici la vaporisation de la matière de la cible. Cependant, les températures requises sont nettement supérieures à la température d'évaporation du matériau constituant la cible, dont le comportement thermocinétique est sinon trop lent. Des mesures de « temps de vol » ont révélées expérimentalement des températures bien inférieures à celles nécessaires pour effectuer ce type d'échange.

**L'échange par processus hydrodynamique :** Il opère lorsque des gouttelettes sont formées puis expulsées lors des fusions locales successives à la surface de la cible. Ce mécanisme est expliqué par un processus d'expansion thermique. Une aspérité en fusion se dilate à la surface du film. A chaque impulsion l'aspérité s'éloigne de la surface de la cible et finit par être éjectée sous forme de gouttelette.

**L'exfoliation :** Il s'agit d'un mécanisme basé sur l'expulsion de « flocons » de matière sous l'effet de l'impact répété du laser. Lorsque la température atteinte localement ne dépasse pas la température de fusion de la cible, l'énergie accumulée ne peut pas être dépensée. Elle provoque alors des craquelures de la surface de la cible qui sont à l'origine d'expulsion de matière lors de leur apparition. Ce phénomène est amplifié par la présence de bulles à l'intérieur de la cible.

### **C. Interaction laser-matériau**

L'interaction entre le faisceau et les espèces ablatées dans l'oxygène forme un plasma appelé « plume ». Sa propagation est perpendiculaire à la surface de la cible, sa couleur est caractéristique de l'élément de la cible. Le laser interagit avec le plasma et le porte à très haute température. D'autres phénomènes se produisent comme la photoionisation ou la dissociation d'amas. La luminescence du plasma qui s'établit quelques dizaines de microsecondes après l'impulsion n'est pas attribuée au laser car les états excités créés par celui-ci ont une durée de vie trop faible. Un plasma d'YBCO comprend les ions ( $Y^+$ ,

Ba<sup>+</sup>, Cu<sup>+</sup>, YO<sup>+</sup>, BaO<sup>+</sup>, CuO<sup>+</sup>), des espèces neutres (Ba, Cu, O•, YO, BaO, CuO) excitées ou non [55], ainsi que des agrégats atomiques.

L'expansion de la plume peut être décrite en trois étapes successives. Dans un premier temps, il y a formation d'une fine couche à la surface de la cible au niveau de l'impact laser, appelée couche de Knudsen [56]. Après cette première étape, il y a une expansion adiabatique du plasma suivant la direction normale à la cible. Enfin l'expansion se fait dans les trois dimensions de l'espace. Ces trois étapes sont représentées à la figure II.31.

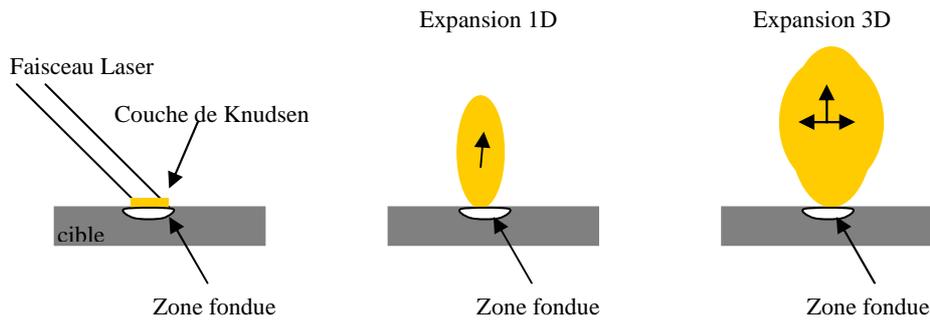


Fig II.31 : Mécanismes successifs de l'expansion de la plume par ablation laser pulsé

**La couche de Knudsen :** Les espèces vaporisées après l'impact laser ne sont pas en équilibre cinétique. Il y a une anisotropie spatiale de la quantité de mouvement. Celle-ci est plus grande dans la direction fuyant la cible.

**L'expansion 1D :** La section de la plume juste après l'impact laser est plus petite que la section du faisceau laser. La conséquence directe est que l'accélération des espèces est privilégiée selon la normale à la surface de la cible. Cette étape dure quelques centaines de nanosecondes.

**L'expansion 3D :** Enfin, lorsque l'équi-répartition de la quantité de mouvement est atteinte après un certain nombre de collision entre espèces du plasma, aucune direction n'est privilégiée, le déplacement se fait de façon isotrope dans l'espace.

L'évolution spatio-temporelle de la plume est décrite par le modèle de Singh et Narayan [57][58]. Il s'agit d'une approche simplifiée mais qui permet d'appréhender de nombreux aspects des mécanismes en cause.

Dans un premier temps, on considère une expansion adiabatique du plasma dans l'approximation des gaz parfaits. On a :

$$TV^{\gamma-1} = cst \quad (\text{II.23})$$

Ici  $\gamma$  dépend du taux d'ionisation du plasma. La taille du plasma évolue dans le temps puisque il y a expansion. Il existe en conséquence une relation du type  $V = f(t)$ .

En appelant  $X, Y, Z$  les dimensions spatiales du plasma on peut écrire (II.24) :

$$T[X(t)Y(t)Z(t)]^{\gamma-1} = cst \quad \text{(II.24)}$$

Par analogie avec les équations de diffusion, la densité  $n$  des espèces (et par conséquent la pression  $p$ ) suit une loi exponentielle décroissante avec la distance d'expansion  $(x, y, z)$  et avec le temps  $t$  limité par la durée de l'impulsion  $\tau$ . Elle reste proportionnelle au nombre de particules  $N$  évaporées à la suite de l'impulsion laser. Il en résulte (II.25) :

$$n(x, y, z, t) = \frac{N \times t}{\sqrt{2\pi}^{3/2} \tau \times X(t)Y(t)Z(t)} e^{-\left(\frac{x^2}{2X(t)^2} + \frac{y^2}{2Y(t)^2} + \frac{z^2}{2Z(t)^2}\right)} \quad \text{(II.25)}$$

Cette équation donne la distribution de la densité de particules en fonction de la distance à la zone de l'impact laser. La figure II.32 représente la distribution de la densité de particules dans une représentation monodirectionnelle.

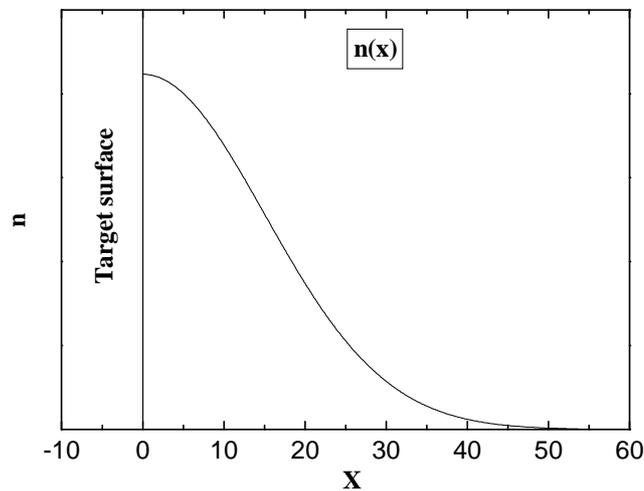


Fig II.32 : Profil de la densité des espèces selon la distance à la surface de la cible.

La pression  $p$  est déduite de la relation des gaz parfaits qui s'écrit (II.26) :

$$pV = nk_B T \quad \text{(II.26)}$$

On a donc :

$$P(x, y, z, t) = \frac{Nk_B T t}{\sqrt{2\pi}^{3/2} \tau \times X(t)Y(t)Z(t)} e^{-\left(\frac{x^2}{2X(t)^2} + \frac{y^2}{2Y(t)^2} + \frac{z^2}{2Z(t)^2}\right)} \quad (\text{II.27})$$

Des équations précédentes et des lois de la mécanique et de la thermodynamique on peut établir l'équation différentielle donnant l'évolution de la dimension du plasma en fonction du temps écoulé depuis l'impulsion laser.

$$X(t) \left( \frac{\partial^2 X}{\partial t^2} \right) = Y(t) \left( \frac{\partial^2 Y}{\partial t^2} \right) = Z(t) \left( \frac{\partial^2 Z}{\partial t^2} \right) = \frac{k_B T_0}{m} \left[ \frac{X_0 Y_0 Z_0}{X(t)Y(t)Z(t)} \right]^{\gamma-1} \quad (\text{II.28})$$

Dans cette équation, les termes  $X_0; Y_0; Z_0; T_0$  représentent les dimensions et la température du plasma à la fin de l'impulsion laser. Evidement pour  $X_0 = Y_0 = Z_0$ , nous aurions une géométrie sphérique du plasma à l'instant initial et une conservation de cette forme lors de son expansion. En réalité les paramètres  $X_0; Y_0; Z_0$  ne sont pas équivalents et correspondent à une géométrie ellipsoïdale de la plume qui est conservée lors de l'expansion, comme le montre l'expérience.

Une solution asymptotique pour un temps infini montre que les dimensions caractéristiques du plasma suivent les lois suivantes (II.29) :

$$X(t) = t \sqrt{\frac{2k_B T_x}{m}}; Y(t) = t \sqrt{\frac{2k_B T_Y}{m}}; Z(t) = t \sqrt{\frac{2k_B T_Z}{m}} \quad (\text{II.29})$$

D'un point de vue pratique, la distance cible-substrat doit être de l'ordre de grandeur du libre parcours moyen des espèces, qui dépend essentiellement de la pression dans l'enceinte de dépôt. En ablation laser il est facile de l'estimer car il est un peu supérieur à la longueur de la plume.

Les atomes qui arrivent à la surface du substrat diffusent sous l'effet de la température de celui-ci puis cristallisent ou forment des clusters.

#### **D. Avantages et inconvénients de la technique**

L'avantage principal de cette technique est que dans la plupart des cas le transfert de la matière de la cible vers le substrat s'effectue de façon stœchiométrique lorsque l'on se place dans des conditions optimales [53]. La possibilité de déposer n'importe quel matériau absorbant la longueur d'onde du laser permet la fabrication d'hétérostructures, et en particulier de superréseaux, à condition de disposer d'un carrousel composé de plusieurs cibles.

Son premier inconvénient est la faible surface sur laquelle le dépôt est uniforme. La forme de l'extrémité de la plume favorise une distribution non uniforme de la matière qui dépend de la distance avec l'axe central de la plume. Le modèle de Singh and Narayan a permis de déterminer que le profil en épaisseur en fonction de l'angle solide d'éjection de la matière suivait une loi de type [57] :

$$J(\theta) = \cos^p(\theta) \quad (\text{II.30})$$

Où  $\theta$  représente l'angle d'éjection de la matière ablatée. Des mesures expérimentales, reportées sur la figure II.33, se sont révélées en bon accord avec la fonction théorique pour une valeur de  $p$  donnée [59].

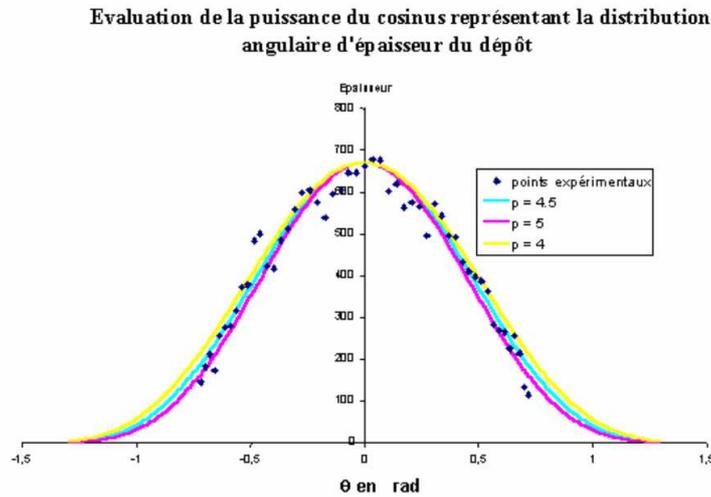


Fig II.33 : profil d'épaisseur de matière déposée en fonction de l'angle solide d'éjection de la matière ablatée [59]

Dans notre cas, nous travaillons avec une distance cible substrat de l'ordre de 50mm, et un substrat carré dont le coté fait 5mm, nous obtenons un angle solide d'éjection effectif égale à :

$$\theta = \tan^{-1} \frac{r}{D} = \tan^{-1} \frac{2.5}{50} = 0.06 \text{ rad} \quad (\text{II.31})$$

Avec cette valeur d'angle solide et pour une valeur de  $p$  égale à quatre, nous restons dans le domaine où :

$$\frac{e}{e_{\max}} \geq 0.99 \quad (\text{II.32})$$

L'épaisseur déposée ne varie que d'un pourcent de la valeur maximale sur toute la surface du dépôt (si on ne tient pas compte de la rugosité des films). La taille de nos substrats est donc bien adaptée à la technique d'ablation laser.

Le second inconvénient de cette technique est qu'elle provoque l'apparition de gouttelettes à la surface des films. La taille de ces dernières est de l'ordre du micron. L'apparition de ces gouttelettes est due au transfert d'agrégats trop gros qui ne se dissocient pas et ne diffusent pas à la surface du film. On peut les détecter par microscopie électronique à balayage où par microscopie à force atomique (elles provoquent souvent la saturation du signal de tension en AFM).

### **E. Les paramètres de dépôt**

De nombreux paramètres agissent sur la qualité des films déposés par ablation laser pulsé, c'est aussi ce qui fait que cette technique est difficile. Ces paramètres sont :

- La température du porte-substrat
- La vitesse de descente en température (après le dépôt)
- La fluence du laser
- La distance cible-substrat
- La pression de gaz
- La stœchiométrie de la cible
- La fréquence des impulsions

La température du dépôt agit sur la croissance et la qualité cristalline des films. La vitesse de descente en température agit sur la thermocinétique de la croissance du film. La fluence du laser et la distance cible-substrat jouent sur la quantité de matière qui vient se déposer à la surface du substrat lors de chaque impulsion. Ces deux paramètres se recoupent, car travailler à forte énergie et grande distance cible-substrat est équivalent à faire un dépôt avec une énergie plus faible et une distance plus courte entre la cible et le substrat [6]. La pression d'oxygène agit à la fois sur la quantité de matière déposée et sur la teneur en oxygène du film oxyde. La composition de la cible est cruciale, car elle fixe celle du film, elle doit être stœchiométrique. La fréquence des impulsions laser définit le temps laissé à la matière pour diffuser à la surface du film en construction.

### **F. La qualité cristalline des films**

Elle dépend essentiellement de la température de dépôt. Le diagramme de Movchan-Demchishin (voir [figure II.34](#)) montre le type de croissance cristalline et la forme des grains obtenus en fonction de la température de dépôt dans le cas de l'ablation laser pulsé.

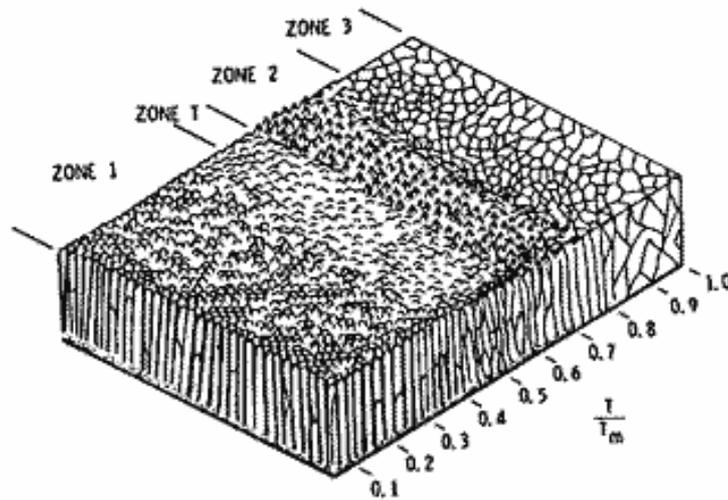


Fig II.34 : Diagramme de Movchan-Demchishin : découpage en zones du dépôt en fonction du rapport entre la température du dépôt et celle de fusion du composé à la pression de dépôt [6].

Le diagramme comporte une zone marquée  $T$  qui définit la zone de température pour laquelle on obtient la meilleure qualité de surface. Les diagrammes dépendent de la technique utilisée, ceux correspondants à l'ablation laser pulsé, par exemple, sont très différents de ceux correspondants à la pulvérisation cathodique.

### G. Les cibles

Les cibles sont constituées du matériau que l'on veut déposer, il peut s'agir de métaux ou de céramiques. Dans le cas des cibles céramiques, leur préparation est cruciale car elle fixe la composition du film que l'on souhaite évidemment stoechiométrique. Les cibles céramiques doivent présenter une densité optimale après frittage car dans le cas contraire, le film ne sera pas de bonne qualité. La préparation de la cible commence par le mélange puis le broyage des précurseurs dans des proportions stoechiométriques. Le mélange est ensuite tamisé, séché, rebroyé puis chamotté. Après chamottage, la poudre est encore broyée et tamisée. La poudre obtenue est pressée dans un moule puis frittée à haute température éventuellement sous flux d'oxygène [60]. Une photographie d'une cible d'YBCO se trouve à l'annexe 6.

### H. Finalisation d'un dépôt d'oxyde par ablation laser pulsé

Lorsque le dépôt d'oxyde est fini, il est nécessaire de faire entrer une pression importante d'oxygène (pour l' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , généralement 500mbars) en restant à la température du dépôt afin de bien oxygéner le film. Après cette étape, une descente en température est programmée jusqu'à la température ambiante,

sauf si l'on effectue un dépôt d'or, cas dans lequel un palier est fixé à la température choisie pour faire ce dépôt.

### *III. Caractérisation des films minces/superréseaux*

Après la fabrication d'hétérostructures, il est impératif de déterminer leurs différentes caractéristiques. Il existe plusieurs types de caractéristiques, il y a les caractéristiques non fonctionnelles (structure, rugosité...) et les caractéristiques fonctionnelles (inductance, résistance électrique...). Ces dernières sont celle recherchées pour des applications technologiques, mais en réalité, elles découlent des caractéristiques non fonctionnelles.

#### **A. Caractérisations structurales**

##### **1) Diffraction des rayons X**

###### **a) Diffraction en mode $\theta$ - $2\theta$**

*i) principe théorique de la diffraction :*

Nous pouvons caractériser la structure cristalline du film au moyen des rayons X, en utilisant un diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$  utilisant la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda=0.15406\text{nm}$ ). Il y a diffraction d'un faisceau incident de rayons X (hors conditions d'extinctions particulières) lorsque la loi de Bragg est vérifiée :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.33})$$

où  $d_{hkl}$  est la distance interréticulaire entre deux plans diffractants. Dans un système cristallin orthorhombique tel que YBCO, cette expression s'écrit :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{II.34})$$

On mesure l'intensité du faisceau diffracté en fonction de l'angle entre le plan du film et la direction du faisceau de rayons X (voir la [figure II.35](#)). La croissance des films sur les substrats que nous utilisons est épitaxiale. En conséquence, il y a un seul axe de croissance qui peut être soit  $\vec{a}$ , soit  $\vec{b}$  soit  $\vec{c}$  (on peut aussi avoir une croissance suivant chacun de ces axes, on parle alors de domaines de croissance). Par conséquent, nous n'observons que des pics de diffractions correspondant aux plans de diffraction ( $h00$ ) ou/et ( $0k0$ ) ou/et ( $00l$ ). Bien sûr, en raison des propriétés anisotropes d'YBCO, nous souhaitons obtenir une croissance orientée selon l'axe cristallographique  $\vec{c}$  seulement et donc

déposer des films dont les diagrammes de diffraction ne font apparaître que les pics de diffractions (00l). Les angles de diffraction de tous les composés répertoriés sont enregistrés dans une base de données (ceux des composés qui nous intéressent sont présentés en annexe 7). L'utilisation des données de la base permet d'indexer les différents pics de diffraction des diagrammes.

L'intensité du faisceau diffracté dépend de nombreux facteurs, le plus important étant la quantité de matière cristallisée présente dans l'échantillon. D'autres facteurs influencent également l'intensité tels que le type d'éléments présents dans le matériau (les numéros atomiques des atomes), ainsi que les paramètres propres au diffractomètre (la taille des fentes). L'intensité du faisceau diffracté s'écrit de la manière suivante :

$$I = \left( \frac{I_0 \lambda^3 I_s}{32 \pi r} \right) V \left( \frac{e^2}{m_e c^2} \right)^2 \frac{j}{V_c^2} L_p |F_{hkl}|^2 \quad [61] \quad (\text{II.35})$$

Dans cette expression  $I_0$  est intensité du rayon incident,  $\lambda$  la longueur d'onde du rayonnement,  $I_s$  la taille de la fente,  $r$  la distance entre l'échantillon et le détecteur,  $V$  le volume de l'échantillon ;  $e$  et  $m_e$  sont respectivement la charge et masse de l'électron et  $c$  la vitesse de la lumière ;  $j$  est la multiplicité de la réflexion et  $V_c$  le volume de la maille. Le facteur de Lorentz  $L_p$  prend la forme (II.36) :

$$L_p = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \quad (\text{II.36})$$

Le facteur de structure  $F_{hkl}$  est donné par la formule suivante :

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_i \cdot e^{-B_i \left[ \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \right]} \cdot e^{2i\pi(hx_i + ky_i + lz_i)} \quad (\text{II.37})$$

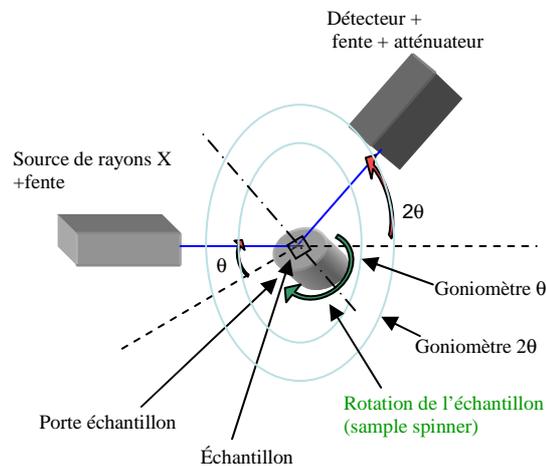
Où  $f_i$  est le facteur de diffusion atomique et  $B_i$  le facteur de Debye-Waller.

#### ii) Principe de la méthode expérimentale :

Dans un premier temps on vérifie le bon positionnement de l'échantillon en mesurant l'intensité d'un des pics du substrat, qui doit être maximale pour l'angle  $2\theta$  indiqué dans les bases de données. Puis une étude en rotation (sample spinner) de l'échantillon permet de placer le film/substrat dans l'orientation optimale de diffraction.

L'analyse est commandée par un programme qui fixe la plage de diffraction entre deux valeurs limites de  $\theta$  ainsi que le nombre d'itérations, c'est-

à-dire la résolution. Une analyse avec un pas très petit donnera un diagramme de diffraction très précis mais durera longtemps et vice versa. Le dispositif de mesure utilisé est un diffractomètre deux cercles ( $\theta$ - $2\theta$ ) de type Bragg-Brentano dont le principe de fonctionnement est représenté à la [figure II.35](#).



**Fig II.35** : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre de type Bragg-Brentano utilisé lors de la thèse.

Une photographie de l'appareil de diffraction  $\theta$ - $2\theta$  est présentée à l'[annexe 8](#).

### iii) Exploitation des résultats :

Une fois l'analyse réalisée, nous obtenons un diagramme de diffraction  $I = f(2\theta)$  qui présente une ligne de base bruitée et des pics de diffraction. A partir de ce diagramme, il est possible de comparer l'emplacement de pics correspondant à la même réflexion sur différents films, de déterminer le type de croissance obtenue, mais il demeure encore impossible d'exploiter l'intensité des pics apparaissant sur ces diagrammes pour comparer des films entre eux. Pour comparer l'intensité de pics de diffraction de différents films, il faut procéder à la normalisation de leurs intensités. Celle-ci rapporte l'intensité du faisceau de diffraction à une surface de référence  $S_{ref}$ . L'intensité normalisée s'écrit :

$$I_{brut} \times \beta = I_2 = f(2\theta) \quad (\text{II.38})$$

Avec :

$$\beta = \frac{S_{ref}}{S} \quad (\text{II.39})$$

Où  $S$  est la surface de l'échantillon. La seconde phase de l'étape de normalisation est la correction de l'intensité des pics du film par le rapport de l'intensité d'un des pics du substrat à une valeur normée (pour STO, nous prendrons le pic (002) du fait de sa grande intensité). Cette procédure nous permet de comparer la cristallisation de deux films.

L'intensité normalisée s'écrit:

$$I_{norm} = I_2 \times \alpha \quad (\text{II.40})$$

Avec :

$$\alpha = \frac{(I_{ref})_{2\theta}}{(I_{max})_{2\theta}} \quad (\text{II.41})$$

Il en résulte la fonction normalisée :

$$I_{norm} = f(2\theta) \quad (\text{II.42})$$

La figure II.36 représente un exemple de diagramme de diffraction normalisé d'un film d'YBCO déposé sur un substrat de STO.

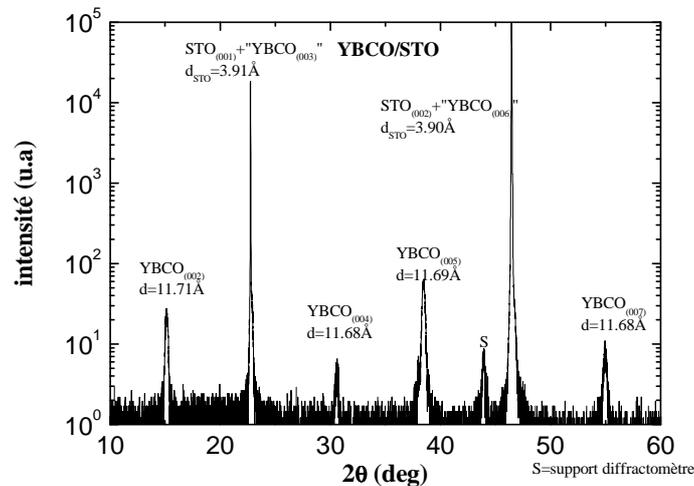


Fig II.36 : Exemple d'un diagramme de diffraction de rayons X normalisé. Il s'agit d'un film YBCO déposé sur un substrat STO. On remarque les différents pics indexés, caractéristiques d'une croissance orientée selon l'axe  $\bar{c}$  d'YBCO.

Seuls les plans parallèles au plan du substrat diffractent. En les indexant et en mesurant leurs positions, nous sommes renseignés sur la nature de l'axe de croissance et nous pouvons déterminer le paramètre de maille d'YBCO dans la direction de la croissance.

*iv) Cas des superréseaux :*

L'intérêt principal de l'analyse par diffraction X des superréseaux est que si l'épaisseur des couches est fixée pour chacun des deux matériaux et que l'on a un nombre suffisant de couches, il y a apparition de nouveaux pics, dits pics satellites. Ces derniers sont placés après les pics caractéristiques des matériaux constituant le superréseau. La [figure II.37](#) montre les pics satellites situés à proximité du pic (006) d'YBCO sur le diagramme de diffraction d'un superréseau (YBCO/LAO)<sub>n</sub>.

On remarque que la différence d'angle entre deux pics successifs est constante. Il y a par ailleurs amortissement de l'intensité des pics satellites quand  $2\theta$  augmente. D'après la formule de Schüller [62], il est possible de déterminer la superpériode  $\Lambda$  d'un superréseau à partir de l'expression (II.44) :

$$\Lambda = \frac{\lambda}{2(\sin \theta_n - \sin \theta_{n-1})} \quad (\text{II.44})$$

Où  $\theta_{n-1}$  et  $\theta_n$  sont deux pics satellites successifs. Le nombre de pics satellites augmente avec le nombre des paires de couches constituant le superréseau. On peut donc calculer une valeur moyenne de la superpériode avec l'expression (II.45) :

$$\bar{\Lambda} = \frac{\sum_{N=1}^{N-1} \lambda}{2(N-1)(\sin \theta_{N+1} - \sin \theta_N)} \quad (\text{II.45})$$

Plus le nombre de pics satellites est grand, moins la valeur obtenue avec (II.45) est entachée d'erreur. A partir de deux superréseaux constitués d'empilements différents mais fabriqués dans des conditions opératoires identiques, on peut déterminer les taux de dépôt (quantité de matière déposé pour un pulse laser) de chacun des composés. Il ne s'agit pas de la seule technique permettant de le faire, on peut donc corréler les valeurs obtenues avec celles fournies par d'autres techniques.

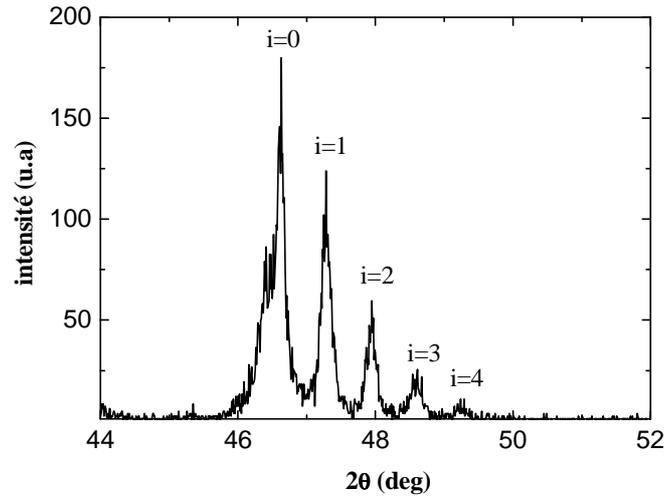


Fig II.37 : Diagramme expérimental de diffraction RX ( $\theta$ - $2\theta$ ) d'un superréseau [YBCO/LAO]<sub>10</sub>.

Soit deux superréseaux 1 et 2, composés du même nombre  $n$  de bicouches des matériaux A et B (de paramètres de maille  $c_A$  et  $c_B$ ) avec des superpériodes différentes. On appelle  $e_{A1}$  et  $e_{B1}$  l'épaisseur des couches A et B dans le superréseau 1. La superpériode de celui-ci s'écrit (II.46) :

$$\Lambda_1 = n_{A1} \times c_A + n_{B1} \times c_B \quad (\text{II.46})$$

avec :

$$n_{A1} = \frac{e_{A1}}{c_A} \quad (\text{II.47})$$

et :

$$e_{A1} = N_{A1} \times T_A \quad (\text{II.48})$$

Où  $N_{A1}$  est le nombre d'impulsions laser reçus par la cible du composé A lors du dépôt d'une bicouche et  $T_A$  le taux de dépôt de A. On en tire :

$$\Lambda_1 = N_{A1} \times T_A + N_{B1} \times T_B \quad (\text{II.49})$$

Pour le second superréseau on a :

$$\Lambda_2 = N_{A2} \times T_A + N_{B2} \times T_B \quad (\text{II.50})$$

La résolution de ce système de deux équations à deux inconnues permet de calculer les taux de dépôt de chacun des matériaux.

### b) Diffraction en mode oméga

Avec un diffractomètre  $\theta$ - $2\theta$ , il est possible de procéder à une étude en mode oméga (nommée aussi rocking curve) des films minces. On fixe l'angle  $2\theta$  sur un pic de diffraction du film puis on effectue un balayage en oméga (c'est-à-dire que l'on fait varier l'angle d'inclinaison du film autour d'un axe perpendiculaire au plan d'incidence des rayons X, le détecteur restant fixe. Ce que l'on appelle balayage en oméga et qui permet de déterminer avec plus de précision la forme des pics de diffraction et leur largeur à mi-hauteur.

- Si les pics sont bien placés mais larges, le film est orienté mais l'orientation de son axe par rapport à la normale au film présente une certaine distribution angulaire que l'on appelle mosaïcité.
- Si les pics sont bien placés et fins, le film est soit texturé et orienté, soit épitaxié.

Le balayage en oméga nous donne donc des informations sur la mosaïcité du film. Un exemple de diagramme de diffraction selon oméga est présenté à la figure II.38.

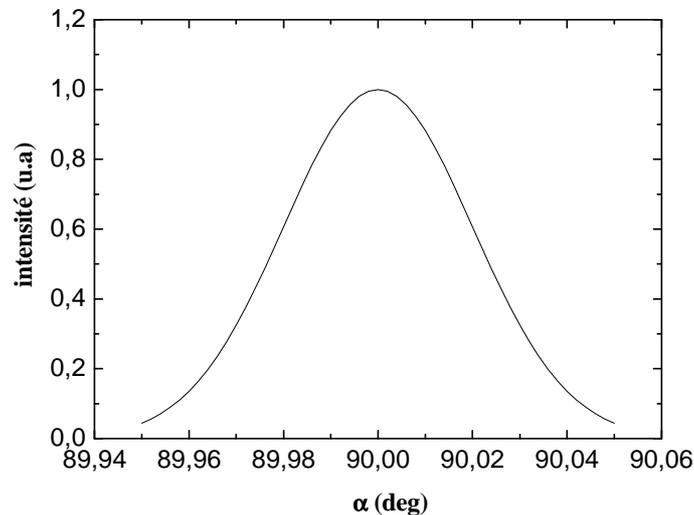


Fig II.38 : Distribution angulaire de l'axe  $\bar{c}$  selon une direction dans le plan du substrat.

Dans la réalité, la mosaïcité n'est pas toujours isotrope. Les directions prises par l'axe  $\bar{c}$  se trouvent dans un cône qui n'est isotrope que si les mailles du substrat sont équivalentes dans toutes les directions.

### c) Diffractomètre quatre cercles

Pour avoir les valeurs des paramètres de maille  $a$  et  $b$  il est nécessaire d'utiliser la diffraction quatre cercles. On observe la diffraction en orientant l'échantillon suivant les quatre angles  $\theta$ ,  $\psi$ ,  $\omega$ ,  $\varphi$  représentés sur la [figure II.39](#). On reconstitue ainsi le réseau réciproque du cristal étudié.

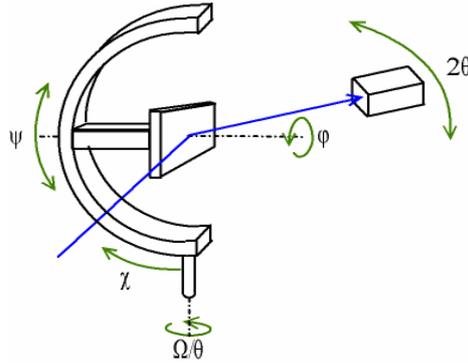


Fig II.39 : Montage du goniomètre quatre cercles.

Il est aussi possible grâce à cette méthode de déterminer la texture des films, c'est-à-dire l'orientation des mailles les unes par rapport aux autres à partir d'analyses en  $\varphi$  sur des plans obliques en condition de réflexion (par exemple le plan (103)). On peut obtenir ainsi une information sur les relations d'épitaxies film/substrat. Une photographie de l'appareil est donnée à l'[annexe 9](#).

## 2) Simulation de diagrammes de diffraction de rayons X

Il s'agit ici d'un travail de simulation des diagrammes expérimentaux de diffraction à l'aide de logiciels. Confronter les données expérimentales avec le résultat des simulations permet de mettre en évidence certaines particularités d'un film ou d'un superréseau. Deux logiciels ont été utilisés dans ce cadre. Le logiciel DIFFaX<sup>TM</sup> [63] qui a été largement utilisé dans les précédentes études menées au laboratoire puis au cours de cette thèse, puis pendant ce travail, le logiciel SUPREX<sup>TM</sup> [64]. Les deux logiciels n'ont pas les mêmes performances surtout au niveau de la prise en compte des facteurs de structures. Dans cette partie nous présentons succinctement les caractéristiques de ces deux logiciels dont la mise en œuvre est très similaire.

Dans un premier temps nous définissons toutes les variables d'entrées tels que le type de composés, le facteur de diffusion électronique, les paramètres de maille, les constantes de fonction Pseudo-Voigt. On définit ainsi le fichier d'entrée. Des exemples de fichiers d'entrées destinés à simuler la diffraction d'un film YBCO sont présentés en [annexe 10](#) et [11](#). Ensuite, on entre les valeurs de simulation telles que la plage  $2\theta$  de simulation et le nombre d'itérations. Le

programme effectue le calcul et génère un fichier de sortie dans lequel on trouve les valeurs d'intensités simulées en fonction de l'angle  $\theta$ . Les valeurs d'intensités sont normalisées sur le plus intense des pics du film [(005) pour YBCO] afin d'accorder diagrammes théoriques et diagrammes expérimentaux.

Les figures II.40 a) et b) montrent un diagramme expérimental de diffraction de rayons X (trait plein) ainsi que les diagrammes simulés au moyen de DIFFaX<sup>TM</sup> a) et SUPREX<sup>TM</sup> b). Le substrat n'est pas simulé car seul la diffraction du film nous intéresse.

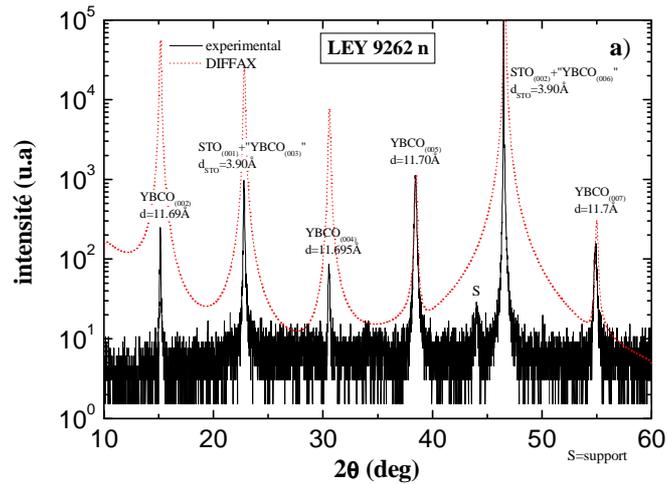


Fig II.40 a) : Comparaison expérimental/simulation DIFFaX<sup>TM</sup> du diagramme de diffraction de rayon X du film d'YBCO de 120nm déposé sur STO fabriqué dans les conditions suivantes : (T=740°C ; E=260mJ ; PO<sub>2</sub>=0.5mbar ; P<sub>f</sub>O<sub>2</sub>=500mbar ; f=4Hz). Le fichier d'entrée est reporté à l'annexe 10).

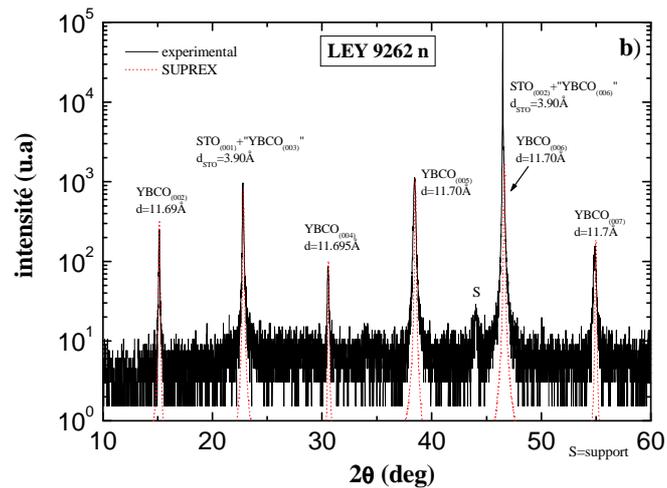


Fig II.40 b) : Comparaison expérimental/simulation SUPREX<sup>TM</sup> du diagramme de diffraction de rayon X du film d'YBCO de la Fig.II.40 a). Le fichier d'entrée est présenté à l'annexe 11).

Les deux diagrammes simulés présentent des pics de diffraction qui coïncident aux pics du diagramme expérimental. Par contre, le diagramme

SUPREX<sup>TM</sup> est plus proche du diagramme expérimental que le diagramme DIFFaX<sup>TM</sup>. La figure II.41 présente les rapports d'intensités constatés expérimentalement, ceux obtenus avec les deux logiciels de simulation et ceux calculés à partir des données de la littérature pour le matériau massif.

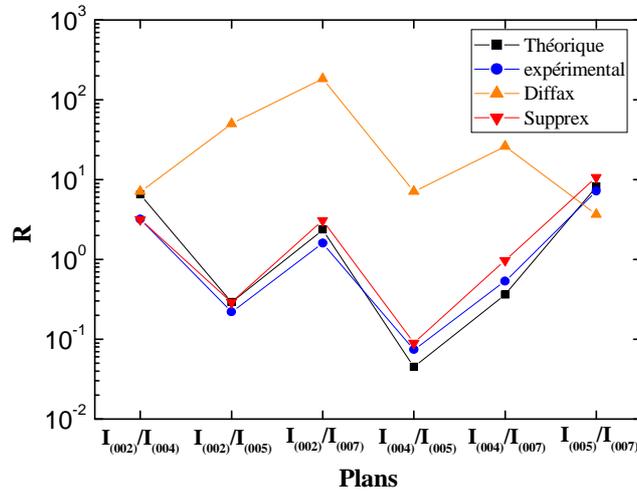


Fig II.41 : Représentation des rapports d'intensités des différents pics de diffraction d'YBCO, le pour le matériau massif diagramme de diffraction expérimental du film YBCO de 120nm et les diagrammes simulés par DIFFaX<sup>TM</sup> et par SUPREX<sup>TM</sup>.

On constate d'abord que les rapports d'intensités du diagramme expérimental sont très proches des valeurs correspondant au massif. Ceci traduit le fait que le film ne présente pas de dégradation structurale par rapport à l'YBCO massif.

Les rapports d'intensités obtenus à l'aide du logiciel DIFFaX<sup>TM</sup> montrent un écart important avec les valeurs théoriques et expérimentales. De plus, cet écart n'est pas constant pour les différents plans mesurés. Par contre, dans le cas de la simulation SUPREX<sup>TM</sup>, le profil des rapports d'intensité suit convenablement ceux des diagrammes du film et du massif. De plus, l'écart de valeurs reste quasi constant. Le logiciel SUPREX<sup>TM</sup> est donc mieux adapté à la simulation de l'intensité des pics de diffraction que le logiciel DIFFaX<sup>TM</sup> et sera privilégié dans l'étude des films minces.

### 3) Microscopie électronique en transmission (TEM)

On s'intéresse ici à la diffraction d'électrons par la matière. Le TEM permet d'observer le réseau réciproque du matériau observé avec une déformation de la sphère d'Ewald bien plus faible que celle résultant de la diffraction des rayons X. Ceci vient de ce que le rayon de la sphère de Laue est quarante fois plus grand ( $R=1/\lambda$ ) en diffraction électronique qu'en diffraction X. Il en résulte une plus faible courbure donc une quasi-coïncidence entre la sphère et son plan tangent (réseau réciproque) sur une grande surface. La figure II.42

montre le principe de fonctionnement du microscope électronique à transmission [65].

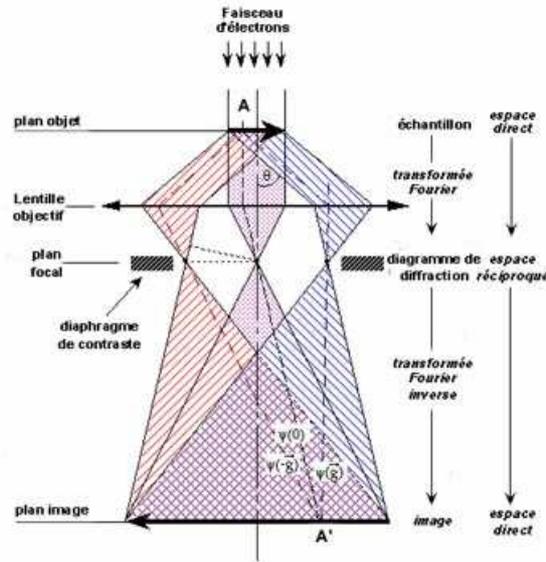


Fig II.42 : Principe de fonctionnement du microscope électronique à transmission (on remarque les deux plans de visualisation (réseau de Fourier (cliché de diffraction) et mode image).

Avec cette technique, on obtient des clichés formés de taches de diffraction caractéristiques du type de réseau cristallin du matériau. On obtient aussi des informations sur la cristallinité de l'échantillon et sur ses paramètres de maille. Selon les orientations, il est possible de repérer des phénomènes de surstructure (nouvelles taches de réflexion entre les réflexions principales), de mâcles (taches dédoublées selon le plan de macle) où encore des déformations structurales dues à d'éventuelles contraintes. De plus, en mode image, on obtient une image projetée 2D d'une réalité 3D qui, par contraste de phase, permet de voir l'arrangement des plans d'atomes et d'identifier les différents défauts locaux. Une photographie du TEM utilisé est représentée à l'annexe 12.

L'avantage de cette technique pour les films minces est qu'elle permet d'observer l'accord paramétrique et une éventuelle modification des paramètres de maille à l'interface film/substrat. S'il y a désaccord paramétrique on voit un décalage des taches de diffraction qui devient de plus en plus important lorsque l'on s'éloigne de la tache centrale. Par ailleurs, l'analyse d'une section transverse (cross section) en mode image est l'unique technique qui permet de voir l'empilement atomique et l'agencement des mailles dans l'épaisseur du film. Cette étude est difficile car pour cela, les échantillons doivent d'abord être découpés et ensuite amincis mécaniquement puis par procédé ionique. Cette technique sera utilisée dans le cadre de l'étude de superréseaux dans le dernier chapitre.

#### **4) Méthode Rutherford Back Scattering (RBS)**

Le principe de cette technique repose sur l'envoi d'ions  $\text{He}^+$  de masse  $m_1$  ayant une énergie de 2MeV ( $E_0$ ) qui frappent la surface de l'échantillon où se trouvent les atomes cibles de masse  $m_2$ . Les ions incidents sont rétrodiffusés après collision. On mesure l'énergie des ions rétrodiffusés sous un angle de  $170^\circ$  [66]. On détermine la quantité  $K_m = E_1/E_0$  qui s'écrit (II.51) :

$$K_m = \left( \frac{m_2 - m_1}{m_2 + m_1} \right)^2 \quad (\text{II.51})$$

Dans la réalité, les ions  $\text{He}^+$  subissent des collisions multiples avec les atomes de la cible qui comprend en général des espèces de masses différentes. En conséquence, les résultats de l'analyse RBS se présentent sous la forme de spectres en énergie des particules rétrodiffusées. L'analyse de ces spectres se fait à l'aide d'un programme de simulation. Un des avantages de cette méthode est qu'elle permet de déterminer de manière précise l'épaisseur d'un film ou d'une sous-couche, comme par exemple la couche d'adaptation déposée entre le film YBCO et le substrat. Par contre, elle ne permet pas de déterminer de manière suffisamment précise la teneur en oxygène des films YBCO déposés sur un substrat oxyde, dont la contribution est masquée par celle des atomes d'oxygène du substrat. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons collaboré avec J.Siejka de l'INSP (Paris) qui a développé une autre technique nucléaire nommée Non Rutherford Elastic Resonance Scattering (NRERS) qui a permis d'extraire la teneur en oxygène à des profondeurs données dans certains de nos films.

Les techniques expérimentales que nous présentons maintenant permettent d'obtenir des informations sur la morphologie de la surface des films. Il est particulièrement important d'obtenir des films de faible rugosité si on veut fabriquer des superréseaux sans court-circuit entre films supraconducteurs.

#### **5) La microscopie électronique à balayage (MEB)**

##### **a) Principe et intérêts de la technique**

La microscopie électronique à balayage est une méthode d'analyse basée sur l'interaction entre un faisceau d'électrons et la matière proche de la surface. L'échantillon est bombardé par un faisceau d'électrons accéléré à 10kV à l'intérieur du microscope qui est sous vide secondaire. L'interaction électron matière conduit à l'émission de diverses particules (voir figure II.43). On reconstitue généralement l'image de la surface en détectant les électrons secondaires, mais la détection des autres particules émises permet d'obtenir

d'autres images apportant des informations complémentaires à celle-ci. Une photographie de l'appareil se trouve à l'annexe 13.

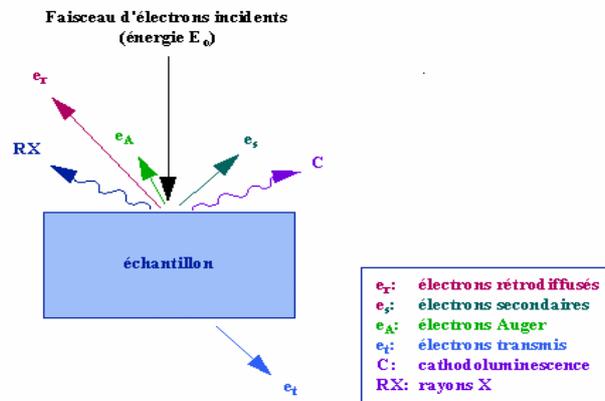


Fig II.43 : Schéma de l'interaction entre électrons et matière [67].

Sur les images en électrons secondaires, on mesurera en particulier la concentration des gouttelettes présentes à la surface du film (voir la figure II.44) [9].

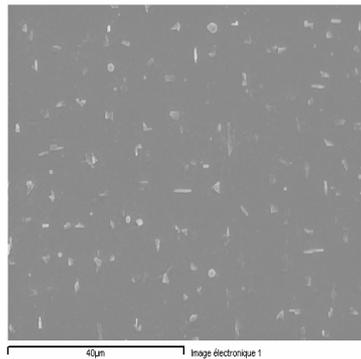


Fig II.44 : Exemple d'une surface analysée au MEB d'un film d'YBCO/LAO/STO [9].

### b) Caractérisation EDS

Les rayons X émis sous l'impact du faisceau électronique sont caractéristiques des éléments présents dans l'échantillon. L'utilisation d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) couplé au MEB permet de déterminer la composition de la surface étudiée. Il est même possible d'en faire une analyse quantitative et de savoir si le film analysé possède la stoechiométrie cationique attendue, à condition qu'il n'existe pas de recouvrement des pics d'émission des différents éléments présents. Il est par contre difficile de déterminer la teneur en éléments légers comme l'oxygène.

## 6) Le profilomètre

Le profilomètre est un outil permettant de mesurer l'épaisseur des films à partir d'une marche qui est obtenue soit par photolithogravure soit en masquant une partie du substrat lors du dépôt (dans ce dernier cas, on prendra garde au phénomène d'ombrage qui conduit à une marche diffuse). La mesure se fait par le déplacement d'une pointe au contact du film. La variation de hauteur de la pointe lors du franchissement de la marche donne l'épaisseur du film. Il est préférable de faire plusieurs mesures pour obtenir des résultats fiables. La [figure II.45](#) schématise la procédure de la mesure et montre un exemple des profils obtenus.

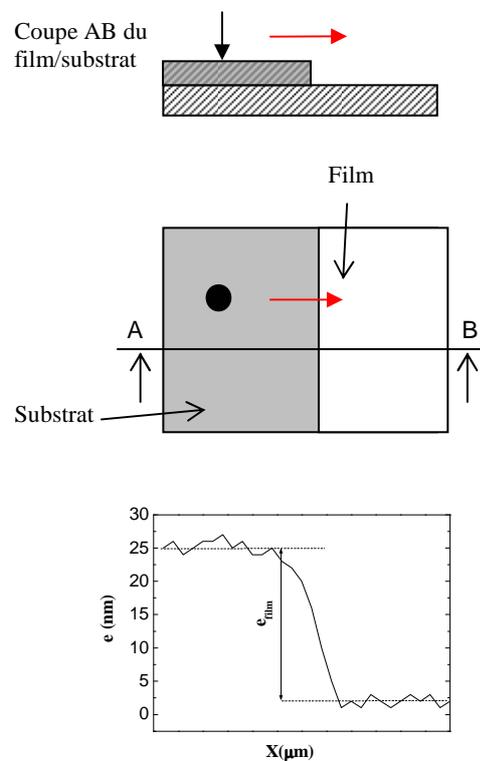


Fig II.45 : Principe de la mesure de l'épaisseur d'un film par profilométrie et exemple de profil expérimental.

Une photographie de l'appareil se trouve à l'[annexe 14](#).

## 7) Microscopie à force atomique (AFM)

### a) Principe de fonctionnement

Il s'agit d'une technique de microscopie en champ proche. Elle nous renseigne sur la topographie d'une surface de quelques micromètres carrés avec une précision de l'ordre du nanomètre. On déplace une pointe (dont l'extrémité ne contient idéalement qu'un seul atome) qui est soit au contact avec la surface

étudiée (mode contact), soit en mode résonnant à une fréquence de l'ordre de quelques centaines de KHz (la pointe ne vient toucher la surface que par intermittence). Les fluctuations de hauteur de la pointe dues à l'interaction de l'extrémité de celle-ci avec les atomes de la surface vont agir sur la déflexion du support de pointe. Un système laser permet de mesurer la déflexion du support de pointe (figure II.46). En mode résonnant, on observera un changement de la fréquence de résonance de la pointe. Le signal optique est traité et restitué sous forme d'une tension proportionnelle à la déflexion qui permet de déterminer la hauteur  $z$  de la pointe en une position  $(x, y)$  donnée (voir figure II.47). Un système micromécanique permet d'effectuer le balayage de la pointe sur la surface étudiée avec un pas fixé par les résolutions latérales (nombre de points de mesure par ligne et par colonne). L'appareillage est montré à l'annexe 15.

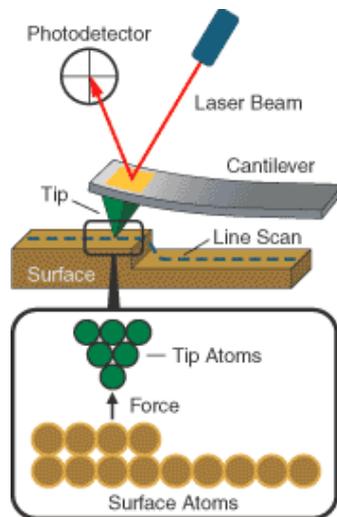


Fig II.46 : Principe de fonctionnement de l'AFM (la pointe sur la surface et le faisceau laser dirigé sur le support de pointe).

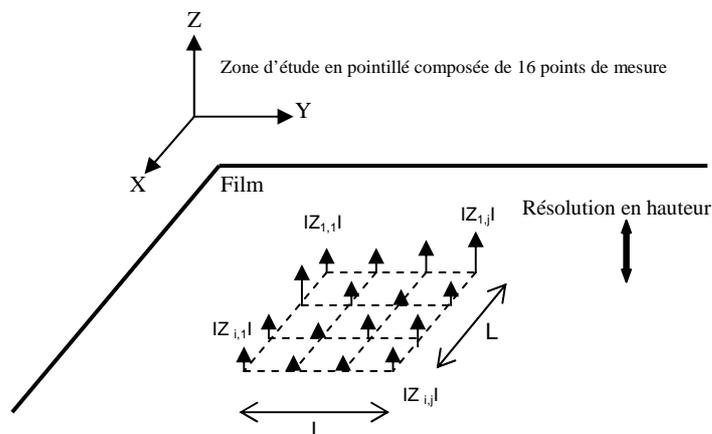


Fig II.47 : Exemple schématisé d'un domaine d'étude constitué de 16 points de mesures.

Le logiciel du système répartit les hauteurs mesurées dans une matrice constituée de  $i$  ligne et  $j$  colonnes (II.52) :

$$S = \begin{pmatrix} |\bar{Z}_{1,1}| & |\bar{Z}_{1,2}| & |\bar{Z}_{1,3}| & \cdots & |\bar{Z}_{1,j}| \\ |\bar{Z}_{2,1}| & |\bar{Z}_{2,2}| & |\bar{Z}_{2,3}| & \cdots & |\bar{Z}_{2,j}| \\ |\bar{Z}_{3,1}| & |\bar{Z}_{3,2}| & |\bar{Z}_{3,3}| & \cdots & |\bar{Z}_{3,j}| \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ |\bar{Z}_{i,1}| & |\bar{Z}_{i,2}| & |\bar{Z}_{i,3}| & \cdots & |\bar{Z}_{i,j}| \end{pmatrix} \quad (\text{II.52})$$

Les éléments de cette matrice doivent être corrigés pour rendre compte des inévitables défauts de positionnement de l'échantillon qui a peu de chance d'être parfaitement horizontal. Le schéma de la figure II.48 montre un profil brut et le profil corrigé par le logiciel.

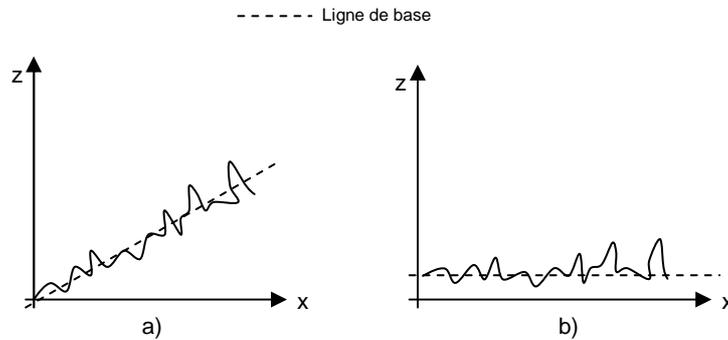


Fig II.48 : a) profil  $z=f(x)$  brut (*raw*) ; b) profil  $z=f(x)$  corrigé (*flattened*).

Lorsque les corrections sont faites, nous obtenons une nouvelle matrice  $|\bar{Z}_{i,j}^*|$  qui contient les valeurs corrigées. Cette matrice permet d'obtenir des images de la surface en deux dimensions avec une correspondance de couleur pour la valeur en  $z$ .

### b) Caractérisations quantitatives à partir de l'AFM

La cartographie de la surface des échantillons étudiés ne permet pas de caractériser les surfaces de manière quantitative. Il faut pour cela extraire des mesures d'autres caractéristiques quantifiables.

#### i) Rugosité RMS

On définit la rugosité comme un écart significatif de la valeur locale  $Z$  par rapport à la valeur moyenne  $\bar{Z}$  du domaine d'étude. Le logiciel calcule la rugosité *rms* (*Root Mean Square*) avec l'expression suivante (II.53) :

$$R_{rms} = \sqrt{\left( \frac{1}{i \times j} \sum_{x=1}^i \sum_{y=1}^j \left( \bar{z}_{x,y}^* - \bar{z} \right)^2 \right)} \quad \text{(II.53) [68]}$$

Il faut toutefois se méfier de cette valeur, elle dépend des paramètres opératoires de mesure (résolution, taille de domaine d'étude...). Par ailleurs, le logiciel nous fournit aussi une différence de hauteur « pic-valley » qui est l'écart entre les hauteurs minima et maxima de la zone étudiée. Elle indique la limite maximale de la rugosité de l'échantillon étudié.

*ii) Statistique des mesures*

Il est absolument indispensable d'effectuer des mesures dans plusieurs zones de l'échantillon car les zones étudiées sont très petites par rapport à la surface des films. On s'aperçoit généralement que la rugosité RMS au voisinage des bords est différente de celle mesurée au centre de la surface. Le logiciel nous donne la distribution et la dispersion (écart type, variance...) des hauteurs dans la zone étudiée,  $J=f(Z)$ . La plupart du temps les distributions sont de type gaussiennes lorsque les films sont peu rugueux, bien que le profil de distribution puisse être corrélé avec une multitude de gaussiennes lorsque l'on a affaire à plusieurs type de rugosités (par exemple plusieurs paliers rugueux).

*iii) Analyse fréquentielle*

Il s'agit d'une analyse similaire à la détermination de la densité spectrale de puissance (DSP) d'un signal. Elle permet de donner une idée de la régularité des structures de surface. Elle est basée sur la corrélation spatiale entre deux motifs semblables. Le signal de sortie AFM étant considéré comme aléatoire, on applique deux fonctions mathématiques successives. La première est une fonction d'autocorrélation qui permet de mesurer les redondances internes du signal. Pour un signal  $z(x)$ , l'autocorrélation continue  $R(\xi)$  est la corrélation croisée continue de  $z(x)$  avec elle-même, à l'intervalle de distance  $\xi$ . Elle est définie de façon générale par :

$$R(\xi) = \int_{-\infty}^{\infty} z(x + \xi) \times z^*(x) dx \quad \text{(II.54)}$$

Lorsque  $R(\xi)$  est déterminée, le logiciel applique une transformée de Fourier à cette fonction, afin de passer dans un espace de fréquence dimensionnel qui s'exprime ici en  $\text{nm}^{-1}$ . La « DSP » est le carré du module de la transformée de Fourier :

$$DSP = \left| \int_{-\infty}^{\infty} R(\xi) \times e^{-ip\xi} d\xi \right|^2 \quad \text{(II.55)}$$

Ainsi, nous obtenons une valeur de « puissance », fonction de la fréquence. La figure II.49 présente une coupe  $z=f(x)$  et sa représentation DSP schématique :

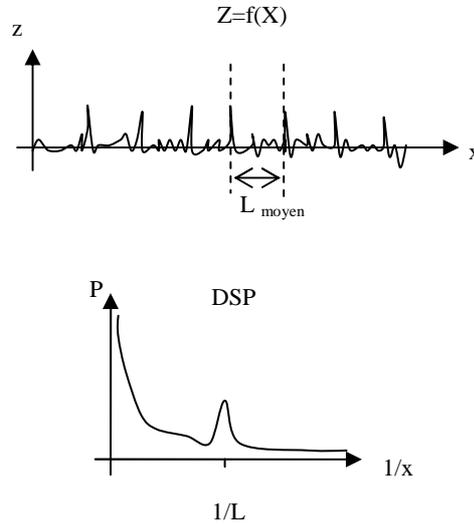


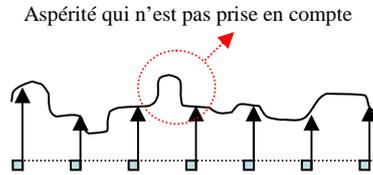
Fig II.49: Représentation d'une fonction  $z=f(x)$  avec représentation schématique de sa DSP (en dessous).

Cette analyse est intéressante pour l'étude des gouttelettes, des îlots de croissances, des plateaux de croissance ou encore si il existe des marches sur le substrat. On peut aussi traiter les résultats comme on filtre un signal bruité en traitement du signal. Ainsi une image présentant un bruit de fond élevé mais ayant une périodicité peut être retraitée pour obtenir une image de meilleure qualité.

### c) Optimisation des paramètres de mesure du microscope à force atomique

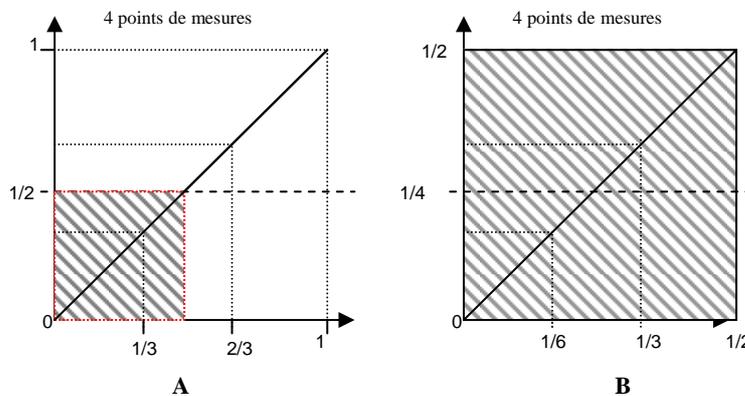
La qualité des résultats obtenus par AFM dépend surtout de l'échantillonnage de la résolution et de la plage d'étude. La qualité des résultats s'estime par des images et des données (rugosité rms, amplitude pic-vallée) précises et représentatives de la surface de tout l'échantillon. Afin de s'assurer d'une statistique convenable, trois à cinq mesures à différents endroits de la surface sont nécessaires sur chaque échantillon. L'échantillonnage permet d'écarter des mesures les cas particuliers non représentatifs de la surface. Il est par ailleurs intéressant d'avoir une idée de la répétition des défauts à l'échelle de l'échantillon. La précision des mesures dépend de la résolution de l'appareil utilisé et de la plage d'étude. La résolution maximale de notre appareil est 1024 points/ligne. Nous n'avons travaillé qu'avec cette valeur de la résolution. La qualité de la mesure n'a donc dépendu que de la taille de la plage d'étude. Si

celle-ci est grande, l'écart entre les 1024 points de mesure est important et il est possible de manquer la mesure d'aspérités de surface de taille inférieure au pas de mesure. Cette situation est schématisée [figure II.50](#).



**Fig II.50** : Problème de mesure lié à une plage d'étude trop grande.

Si la plage d'étude est trop petite, elle peut ne pas être représentative de la surface de l'échantillon, il faudra par conséquent augmenter l'échantillonnage. Par ailleurs, les données peuvent être erronées dans ce cas. Prenons l'exemple d'une modulation périodique de la surface par un profil triangulaire. Si la plage d'étude est plus petite que la période de répétition des motifs, on mesurera une rugosité *rms* qui dépendra de la taille de la plage, comme le montre [figure II.51](#) qui reporte les valeurs *z* mesurées en quatre points équidistants. Le premier balayage (A) est réalisé sur une distance deux fois plus grande que le second (B) (carré bleu de la figure (A)) et donne une valeur deux fois plus grande de la rugosité *rms*.



**Rugosité *rms* A = 0.37Å**  
**Rugosité *rms* B = 0.18Å**

**Fig II.51** : Deux mesures AFM en section transverse avec la même résolution, mais une taille d'analyse deux fois plus petite dans le cas B que dans le cas A.

La détermination de la taille optimale de la plage d'étude a été faite sur un film, où nous avons analysé plusieurs fois la surface mais avec des plages différentes. Nous avons corrélié la valeur de rugosité *rms* à la taille de la plage d'étude et obtenu les résultats présentés à la [figure II.52](#).

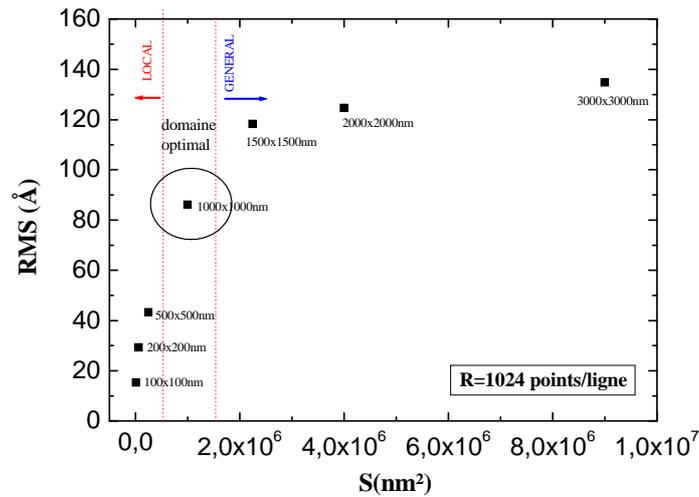


Fig II.52 : Evolution de la valeur de rugosité RMS avec la taille du domaine d'étude.

La rugosité rms augmente de façon monotone avec la taille de la plage d'étude mais on constate deux régimes de variation. Il y a une augmentation importante de la rugosité rms pour des surfaces inférieures à  $0.5 \times 10^{-6} \text{ nm}^2$  mais celle-ci augmente beaucoup moins vite lorsque la taille de la plage d'étude est supérieure à  $1.5 \times 10^{-6} \text{ nm}^2$ . Cela exprime le fait que les grandes plages d'étude sont plus représentatives de la surface de l'échantillon alors que les petites sont adaptées aux études locales de surface. A l'intersection des deux régimes on observe encore avec assez de précision les défauts locaux, en ne sacrifiant que la modulation à très faible fréquence de la hauteur de la surface de l'échantillon. Nous avons donc choisi comme surface d'étude optimale pour toutes les caractérisations de surface de nos films un carré de un micron de coté.

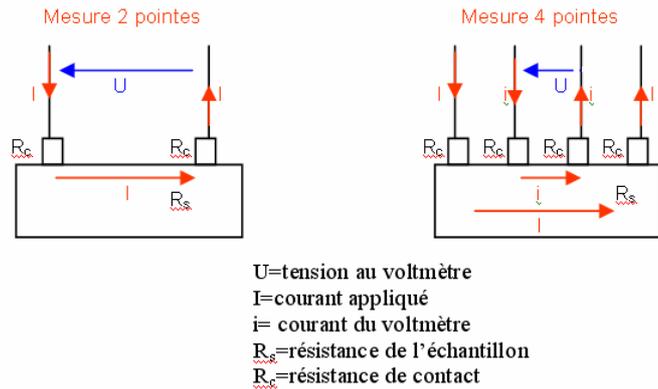
## B. Caractérisations physiques

Les caractérisations physiques sont dans notre cas les propriétés électriques et magnétiques des film et superreseaux.

### 1) Caractérisation de la résistance en fonction de la température au PPMS

Le Physical Properties Measurement System (PPMS) est un appareil permettant de faire diverses mesures liées aux propriétés de transport. Dans le cas des supraconducteurs, nous l'avons utilisé pour suivre l'évolution de la résistance des échantillons avec la température, afin de visualiser la transition supraconductrice et de déterminer la température de transition  $T_c$ . La résistance ne peut pas être mesurée selon la méthode dite des deux pointes, en raison de la chute de tension entraînée par le passage du courant dans les résistances de

contact entre le supraconducteur et les fils de mesure. On effectue la mesure en quatre points suivant le schéma de la [figure II.53](#). Les contacts extérieurs servent à faire passer le courant à travers le film mince, les deux autres sont utilisés pour mesurer la différence de potentiel  $U$ . L'impédance d'entrée du voltmètre mesurant  $U$  étant très grande, le courant traversant les contacts qui y sont reliés est aussi très faible ainsi que la chute de tension en résultant. L'appareil à une gamme de mesure assez large car elle s'étale de  $10^{-4}$  à  $10^7 \Omega$ .



**Fig II.53** : méthodes deux pointes et quatre pointes pour mesurer la résistance électrique des film.

Les mesures  $R(T)$  permettent d'obtenir de façon précise la température critique des échantillons. De plus la résistance extrapolée à  $T=0K$  des mesures faites au-dessus de  $T_c$  est caractéristique de la qualité de l'échantillon. Elle est « bonne » si la résistance extrapolée est égale à zéro, car ceci révèle un comportement métallique au-dessus de  $T_c$ . Dans le cas des supraconducteurs massifs on considère que les supercourants ne circulent que sur une épaisseur sous la surface de l'échantillon égale à la profondeur de pénétration  $\lambda$ . Dans le cas des films minces dont l'épaisseur est inférieure à  $2\lambda$ , on admet que le courant circule dans toute l'épaisseur du film. On verra plus loin que nos résultats nous ont amené à revenir sur cette conception dans le cas des films YBCO. La [figure II.54](#) montre une courbe  $R(T)$  mesurée avec et sans champ magnétique perpendiculaire à la surface du film.

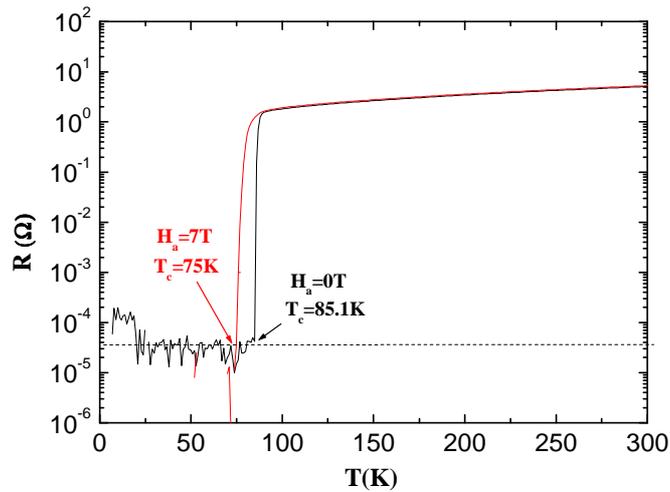


Fig II.54 : Courbe de la résistance électrique en fonction de la température pour deux valeurs de champ magnétique appliqué perpendiculaire à la surface d'un film YBCO d'une épaisseur de 130nm.

La courbe montre une transition état normal- état supraconducteur étroite à  $T_c = 85\text{K}$  lorsque la mesure se fait sans champ appliqué. Lorsque l'on applique un champ magnétique de 7T, la transition devient plus large et la température critique tombe à  $T_c = 75\text{K}$ , bien que le début de la transition se situe à la même température qu'en champ nul. Il s'agit d'un comportement normal pour les films YBCO que l'on trouve aussi dans le cas du matériau massif. Bien que de nombreuses études aient été faites sur les propriétés d'YBCO dans l'état normal [69], il n'est pas facile de déduire d'autres propriétés supraconductrices de ces mesures. C'est la raison pour laquelle nous nous sommes intéressés à la mesure, à l'aide d'un magnétomètre à SQUID, du moment magnétique résultant des courants persistants dans les films après application d'un champ magnétique.

## 2) Caractérisation courant tension $V(I)$

Les caractéristiques courant-tension peuvent être effectuées avec ou sans champ magnétique appliqué et sont en générale effectuées à différentes températures. Elles permettent de déterminer le courant critique  $I_{cr}$  de l'échantillon étudié, à condition que celui-ci soit gravé par photolithographie sous la forme de ponts dont la largeur n'excède pas quelques dizaines de microns. En effet, la très forte densité de courant critique des films YBCO ne permet pas la mesure d'échantillons de taille supérieure par des moyens classiques. Un autre avantage de ces mesures est que pour  $I > I_{cr}$ , les branches résistives nous renseignent sur la dynamique des vortex dans les films [42][70]. Un exemple de courbes  $V(I)$  est montré à la figure II.55 :

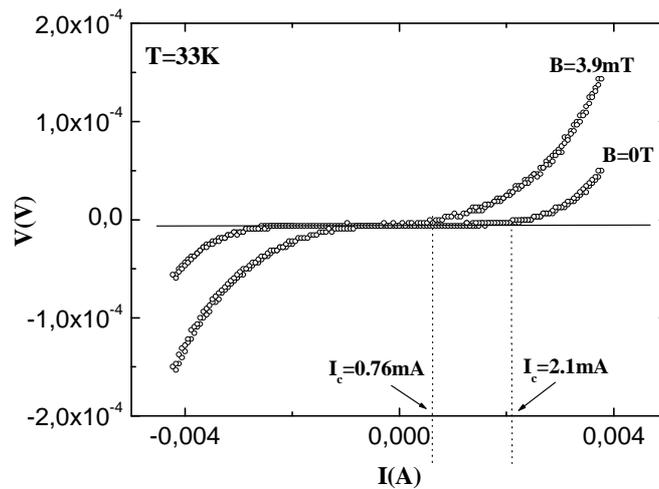


Fig II.55 : Exemple de courbes caractéristiques courant-tension pour un film supraconducteur réalisé à 33K, les valeurs de courant critiques sont respectivement de 2.1mA sans champ magnétique appliqué et 0.76mA lorsque l'on applique un champ de 3.9mT [9]

Une photographie du banc de mesure avec le cryostat est représentée à l'annexe 16 et une photographie de l'appareil qui permet de réaliser les microcontact se trouve à l'annexe 17.

### 3) Mesure du moment magnétique au magnétomètre à SQUID

#### a) Présentation de la technique

Le magnétomètre à SQUID est un appareil qui permet de déterminer le moment magnétique  $m$  d'un échantillon. Dans le cas des supraconducteurs, il est possible d'accéder à la densité de courant critique de surface à partir de ces mesures. L'appareillage est constitué d'un cryostat à hélium liquide muni d'une régulation de température qui permet d'effectuer des mesures dans une gamme de températures comprise entre 4,2K et 400K. Une bobine supraconductrice permet d'appliquer à l'échantillon un champ réversible de plusieurs teslas. Un gradiomètre couplé à une boucle supraconductrice constituée de deux jonctions Josephson (voir chap.I p26) permet de mesurer le champ magnétique créé par l'échantillon et le système calcule le moment magnétique correspondant. Une photographie de l'appareil se trouve à l'annexe 18.

La mesure d'un échantillon suit les étapes suivantes. En premier lieu, l'échantillon est placé dans une « paille amagnétique », on fait descendre sa température jusqu'à 20K. On applique un champ magnétique  $H_a$ , on ramène le champ à zéro puis on procède à la même opération pour la direction de champ opposée. Ensuite, en champ nul, on recherche la position en hauteur pour laquelle

la sensibilité de la mesure est maximale (centrage de l'échantillon) puis on fait croître la température et on relève la courbe  $m(T)$ . La figure II.56 montre le moment magnétique en fonction de la température d'un film d'YBCO.

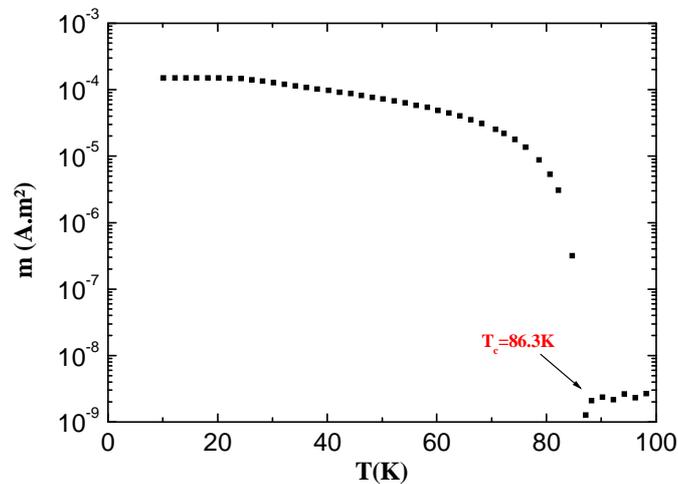


Fig II.56 : Courbe du moment magnétique en fonction de la température pour un film d'YBCO

### b) Détermination des conditions optimales de mesures de moments magnétiques avec le SQUID

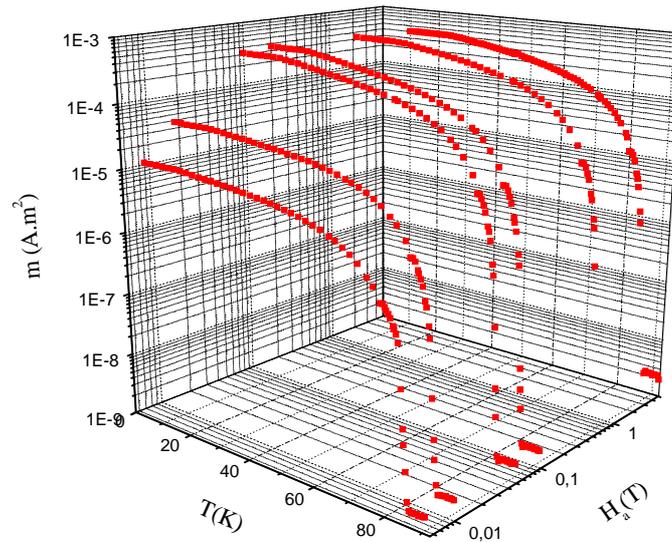
Les mesures de moment magnétique  $m$  sur les films supraconducteurs sont des mesures délicates, et de nombreux paramètres peuvent influencer la qualité des mesures. Pour cela, nous avons identifié l'influence de différents paramètres et vérifié si ils influencent de façon significative ou non sur les résultats.

#### i) Le positionnement de l'échantillon

La surface de l'échantillon doit être placée perpendiculairement au champ appliqué, les modèles que nous utiliserons n'étant établis que pour cette configuration. Il est impératif de faire attention à la mise en place de l'échantillon dans la paille car l'erreur de mesure varie en  $\sin \alpha$ , où  $\alpha$  est l'angle d'inclinaison du film par rapport au plan. Nous avons vérifié que l'erreur sur la valeur du moment magnétique due au positionnement de l'échantillon est faible. De plus, l'échantillon restant fixé dans la paille, cette incertitude ne varie pas au cours de la mesure.

ii) Effet de l'intensité du champ magnétique initial

La valeur du champ magnétique d'excitation influence évidemment les valeurs de moments magnétiques mesurées en champ nul. La [figure II.57](#) reporte sur un diagramme 3D le moment magnétique d'un film YBCO en fonction de la température, pour plusieurs valeurs du champ d'excitation  $H_a$ .



[Fig II.57](#) : Courbes représentant le moment magnétique mesuré en champ nul d'un film YBCO en fonction de la température pour différentes valeurs de champ d'excitation.

La [figure II.57](#) montre que les  $m(T)$  sont quasi-identiques pour  $B > 0.1T$ . Comme on le verra plus loin, ceci suggère que dans cette gamme de champ l'échantillon est dans l'état critique pour toutes les températures de mesure et que les courants persistants circulent en champ nul dans tout l'échantillon. Nous effectuerons nos mesures avec un champ d'excitation  $0.5T < B < 5T$ .

Par ailleurs, l'application du champ d'excitation a généré des vortex. Ces derniers ont un moment magnétique propre orienté à l'opposé de celui généré par le super courant d'écrantage. Le moment magnétique total du film est la somme de la contribution des vortex et de celle du courant d'écrantage, il est donné par la différence [\(II.56\)](#) :

$$m = m_{ecr} - m_{vortex} \quad \text{(II.56)}$$

Si dans les films très minces, le champ magnétique dû aux vortex diminue selon  $1/r^2$ , ce n'est pas le cas des films dont l'épaisseur est de l'ordre de

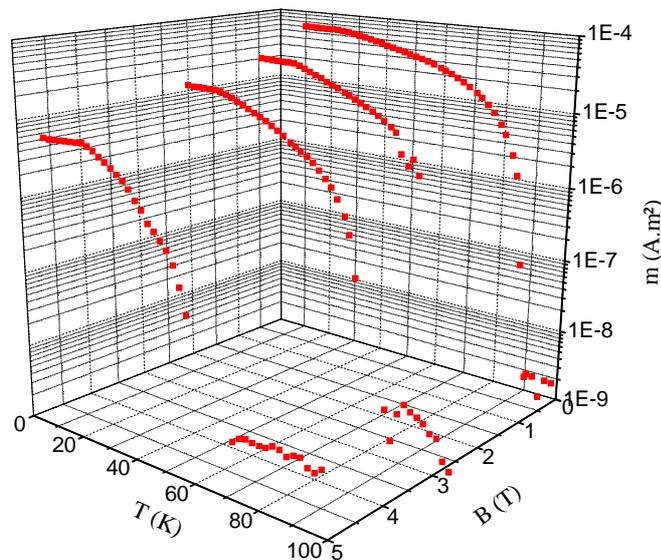
grandeur de ceux que nous avons étudiés, dans lesquels ce champ magnétique diminue selon :

$$e^{-\frac{r}{\lambda}} \text{ (II.57) voire, } e^{-\frac{r}{\lambda}} / r \text{ (II.58)}$$

si il s'agit de vortex « pancake » [71][72], comme cela est supposé dans le modèle que nous avons utilisé pour interpréter nos résultats (voir chapitre III). Par contre, le champ magnétique dû aux courants d'écrantage décroît en  $1/r^2$ . En conséquence, seul ce dernier donne une contribution au niveau du détecteur.

*iii) Effet d'un champ magnétique permanent*

Même si cette caractéristique est très connue, il est toujours intéressant de constater l'effet d'un champ magnétique appliqué pendant la mesure du moment magnétique du film. La figure II.58 reporte sur un diagramme 3D le moment magnétique d'un film YBCO de 60nm déposé sur STO en fonction de la température pour plusieurs valeurs du champ appliqué.



**Fig II.58 :** Graphique représentant le moment magnétique d'un film d'YBCO de 60nm déposé sur STO en fonction de la température pour plusieurs valeurs de champ appliqué.

A la différence des mesures en champ nul, la température critique diminue linéairement avec le champ appliqué, comme le montre la figure II.59 et le moment magnétique mesuré diminue linéairement avec l'intensité du champ appliqué, quelque soit la température. C'est une caractéristique représentative du comportement d'un supraconducteur de type II qui s'explique par l'augmentation

proportionnelle du nombre de vortex dans le film avec le champ et qui réduit le comportement diamagnétique.

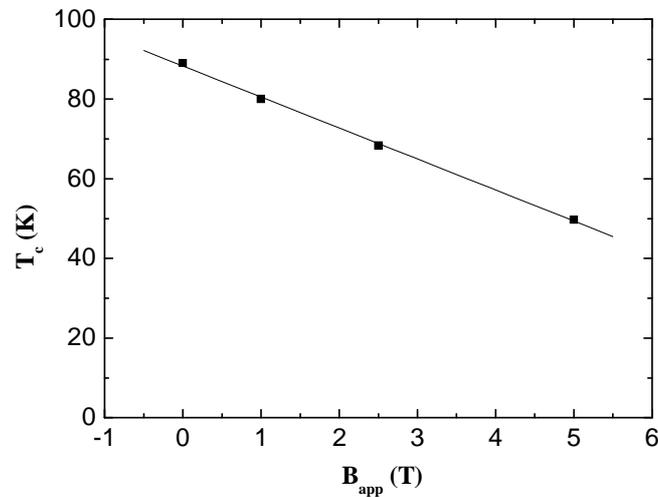


Fig II.59 : dépendance de la température critique avec l'intensité du champ magnétique appliqué de façon permanente sur le film.

iv) *Le temps de mesure*

L'expérience vise à examiner comment évolue le moment magnétique mesuré en champ nul en fonction du temps. Un film YBCO a été refroidi à 20K puis soumis à l'action d'un champ d'excitation  $B=0.5T$ . La mesure a été faite pendant une demi-heure en champ nul et a permis de se rendre compte que le moment magnétique diminuait un peu avec le temps. La figure II.60 présente l'évolution de la variation relative du moment magnétique avec le temps.

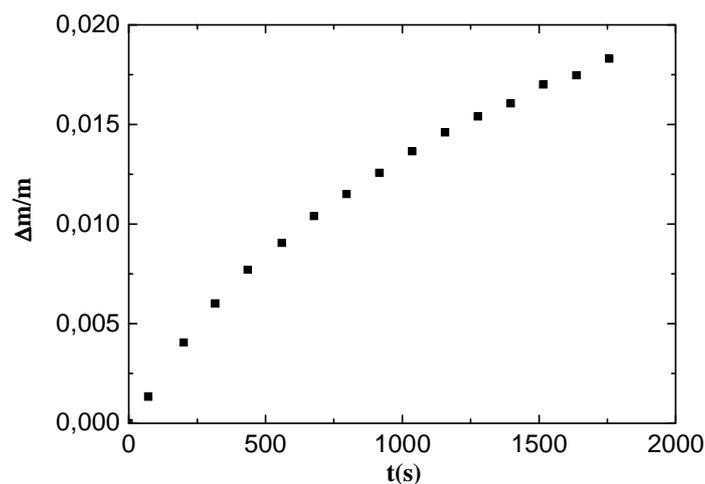


Fig II.60 : Evolution de la variation relative du moment magnétique d'un film YBCO déposé sur STO en fonction du temps et à température constante (20K).

On observe une diminution du moment magnétique avec le temps, toutefois, elle reste limitée à moins de 2% de la valeur initiale de celui-ci sur 2000 secondes. Ce phénomène est gênant, cependant le temps de la mesure de  $m(t)$  entre 20K et 100K étant de 45 mn, on n'attend pas un effet important sur les valeurs mesurées.

v) *La répétitivité des mesures*

Nous avons voulu nous assurer que des films réalisés dans les mêmes conditions présentent sensiblement la même variation du moment magnétique avec la température. La [figure II.61](#) montre les courbes de moment magnétique obtenues avec deux films fabriqués à une semaine d'intervalle avec les mêmes paramètres de dépôt.

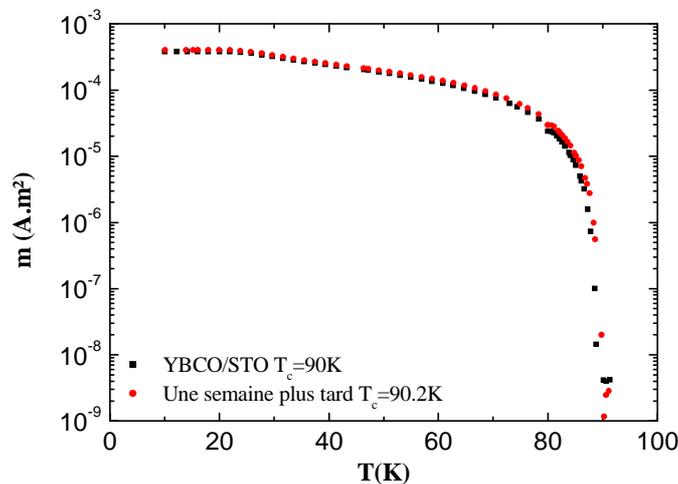


Fig II.61 : Mesure magnétique de deux films fabriqués dans des conditions identiques.

On constate que les courbes  $m(T)$  se superposent presque parfaitement et que les températures critiques sont très voisines. Nous en concluons que la fabrication des films est bien contrôlée et que les mesures sont reproductibles.

## C. Réalisation de motifs

### 1) Photolithographie

La photolithographie est une étape de mise en forme des films. Elle permet de fabriquer des motifs de dimensions micrométriques destinés aux caractérisations physiques des échantillons ou bien des dispositifs qui, espère-t-on, possèdent certaines propriétés. Elle est réalisée en deux étapes qui sont la photolithographie et la gravure.

### **a) Photolithographie**

Le but de la photolithographie est de faire apparaître un motif de résine à la surface du film à graver. Cette étape est réalisée en salle blanche. Bien qu'il existe plusieurs techniques de photolithographie nous avons utilisé la méthode standard qui comporte trois étapes successives :

- On recouvre l'intégralité de la surface de échantillon avec une résine photosensible (dans notre cas une résine positive). Cette opération se fait à l'aide d'une tournette (*spin coater*) qui permet de répartir de façon homogène la résine à la surface de l'échantillon sous l'effet de la force centrifuge. La vitesse de rotation et le temps déterminent l'épaisseur de résine déposée.
- On insole la résine à travers un masque avec une source UV. Le masque porte un motif identique à celui que l'on veut réaliser. Il cache les zones du film que l'on veut conserver. Il est constitué d'une fine couche de métal (par exemple du nickel) déposée sur une plaque de verre. L'insolation est réalisée à l'aide d'un aligneur qui permet d'insoler la résine aux endroits voulus.
- L'échantillon est placé dans un bain révélateur qui dissout préférentiellement la résine insolée et fait apparaître le motif à graver.

### **b) La gravure**

L'objectif est de faire disparaître les zones du matériau qui ne sont pas protégés par de la résine. En général, l'agent de gravure attaque aussi la résine mais avec une vitesse différente de celle avec laquelle il attaque le film. Le temps de gravure est pour cette raison un paramètre primordial. Il doit être assez long pour que les zones à graver disparaissent et suffisamment court pour ne pas faire disparaître la résine des zones protégées. Deux grandes techniques de gravure sont utilisées.

- L'attaque chimique : On place l'échantillon dans un bain qui contient un agent chimique complexant tels que l'EDTA pour graver YBCO ou l'iodure de potassium (KI) pour l'or. L'avantage de cette technique est sa grande simplicité et sa rapidité. Le principal inconvénient est que la gravure se fait de manière isotrope et qu'il y a peut y avoir gravure latérale. Pour cette raison, on observe souvent une réduction de la taille des motifs par rapport à celle qui était prévue.

- L'attaque par faisceaux d'ions : On bombarde la surface de l'échantillon avec des atomes d'argon qui ont été préalablement ionisés et accélérés, puis neutralisés. Le transfert d'énergie qui s'opère entre les atomes d'argon et les atomes de la surface du film permet de « pulvériser » ceux-ci. La vitesse de gravure dépend de la tension appliquée entre les électrodes permettant d'accélérer les ions  $Ar^+$  et de la nature du matériau qui doit être gravé. L'avantage de cette technique est que la gravure est très anisotrope puisque elle se fait parallèlement à la direction du faisceau d'ions. On réduit considérablement la gravure latérale.

Après gravure on dissout les restes de résine pour obtenir les motifs désirés. Il existe des variantes de cette procédure, par exemple la méthode « lift-off ». En lift-off, on commence par effectuer un dépôt de résine sur la surface sur laquelle on veut faire apparaître des motifs, par exemple des carrés en or pour les contacts électriques. On insole la résine aux endroits où se trouveront les motifs à travers un masque. Le masque est révélé et présente donc des « trous » aux endroits prévus, pour les contacts par exemple. On installe l'échantillon dans une enceinte de dépôt et on effectue celui-ci, généralement par évaporation thermique ou par pulvérisation cathodique. On sort l'échantillon de l'enceinte et on dissout la résine. La matière déposée ne subsiste qu'aux endroits qui n'étaient pas protégés par la résine. La [figure II.62](#) compare les étapes successives de la méthode standard et de la méthode lift-off. En général, on ne peut pas réaliser par lift-off des motifs aussi petits que par la méthode standard.

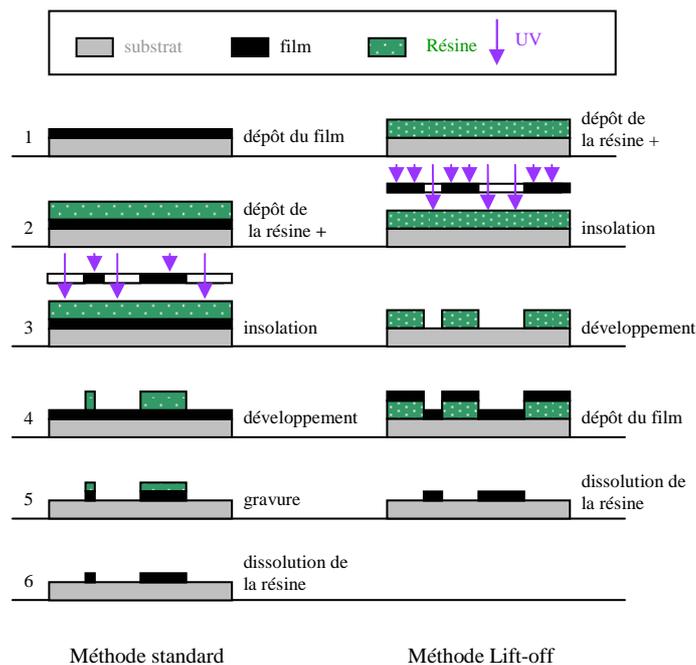


Fig II.62 : Principe de la photolithographie en méthode standard et lift off [73].

Des photographies de la salle blanche (tournette+aligneur) et du graveur ionique se trouvent à l'[annexe 19](#).

## **2) Focused Ion Beam (FIB)**

La Focused Ion Beam, est un instrument qui ressemble au MEB. Mais là où le MEB utilise un faisceau d'électrons focalisés pour faire l'image d'un échantillon, la FIB utilise un faisceau d'ions gallium. Bien que comme un MEB, une FIB permet de faire des images, son utilisation est surtout dédiée à la microfabrication. Une FIB permet avant tout de graver des motifs de tailles micrométriques [74].

Dans une source à métal liquide, le gallium est placé en contact avec une pointe de tungstène et est chauffé. Le gallium mouille le tungstène et un champ électrique intense, supérieur à  $10^8$  volts par centimètre, provoque une ionisation et une émission par effet de champ des atomes de gallium. Les ions extraits de la source sont accélérés à une énergie comprise entre 1 et 50 keV et sont ensuite focalisés par des lentilles électrostatiques. Ce faisceau permet de graver un échantillon car lorsque les ions gallium de haute énergie sont projetés sur un échantillon, ils pulvérisent les atomes de la surface. En même temps, les atomes de gallium sont implantés dans les premiers nanomètres de la surface de l'échantillon. Nous nous servons d'une FIB pour réaliser des nano traits de découpe (70nm) sur des ponts de  $10\mu\text{m}$  de large précédemment réalisés par photolithographie puis gravure ionique.

## **BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II**

- [1] Dépôt de brevet par P. Bernstein, J. F. Hamet, N. Touitou, S. Mouchel (2005)
- [2] B. Mercey, P.A. Salvador, P. Lecoer, W. Prellier, M. Hervieu, C. Simon, D. Chippaux, A.M. Haghiri-Gosnet, B. Raveau, Appl. Phys. Lett. 94, 413 (2003)
- [3] M. Sirena, N. Haberkorn, L.B. Steren and J. Guimpel, J. Appl. Phys. 93, 6177 (2003)
- [4] Thèse de R. Bernard, Dynamique des réseaux de vortex dans des films minces supraconducteurs à haute température critique en vue de l'optimisation d'un transformateur à flux de vortex, CNRS-THALES, (2006)
- [5] S. J. Kim, X. Grison, G. Passerieux, J. Ayache, J. Lesueur, F. Lalu , High-quality [100] and [110]  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films for Josephson tunnelling, Journal of Crystal Growth, Volume 249, Issues 1-2, February 2003, Pages 186-190
- [6] D. Chrisey, G. Hubler, Topical Report DOE/PC195231-16, draft (1998). 6. D.
- [7] M. Volmer and A. Weber, Z.Phys. Chem, 119, p.277, (1926)
- [8] Thèse de S. Mouchel, Contribution à l'étude d'un composant supraconducteur à inductance élevée : synthèse et caractérisation, CRISMAT, (2006)
- [9] Rapport de Master recherche de Y. Thimont, Réalisation et caractérisation de superréseaux ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{LaAlO}_3$ ), (2006)
- [10] F. C. Frank and J.V. Der Merwe, Proc. Roy Soc. Lond. A, 198, p.205 (1949)
- [11] I. N. Stranski and V.L. Krastanov, Akad. Wiss. Litt. Mainz Math. Natur. KI, 116, p.797 (1939)
- [12] A. Kakuta, N. Moronuki and Y. Furukawa, CIRP Annal vol51 issue 1, page 323-326 (2002)
- [13] Thèse de N. Cheenne, Synthèse de films minces de type superréseau pour la réalisation et l'étude de micro-bolomètres. Rôle des interfaces sur la transmission des phonons, Université de Caen, (2000)
- [14] Thèse d'A. DeBelle, contraintes, microstructure et sollicitation sous irradiation aux ions de films minces élaborés par pulvérisation ionique : modélisation et application à l'étude des effets interfaciaux dans les multicouches métalliques, (2005)

- [15] I. A Ovid'Ko, Russian Academy of Sciences, Bolshoj 61, Vasilyevsky Ostrov, St Petersburg, 1991 78, Russia
- [16] L. Ryen, E. Olsson, C.N.L. Edvardsson, U. Helmersson, Physica C 304 (1998) 307-313
- [17] J. W. Matthews, A. E Blakeslee, J Crystal Growth 27,118 (1974)
- [18] Thèse de Kalyana N'Guy – Maréchal, Tenue sous irradiation de supermiroir pour guide de neutrons, Orsay, (1997)
- [19] J. H. Cheon, P. S. Shankar and J. P. Singh, Supercond. Sci. Technol. 18 (2005), p. 142
- [20] C. Prouteau, J. F. Hamet, B. Mercey, M. Hervieu, B. Raveau, D. Robbes, L. Coudrier, G. Ben, Physica C, vol 248 p. 108, (1995)
- [21] H. Wang, S. R. Foltyn, P. N. Arendt, Q. X. Jia, Y. Li, X. Zhang, Physica C, vol 433, p. 43, (2005)
- [22] F. Pailloux, R. J. Gaboriaud, C. Champeaux, A. Catherinot, material characterization 46, (2001) 55-63
- [23] J. Xiong, W. Qin, X. Cui, B. Tao, J. Tang, Y. Li, Physica C, vol 455, p.52, (2007)
- [24] C. Jooss, A. Forkl, R. wathmann, H. U. Habermeier, B. Leibold, H. Kronmuller, Physica C, vol 266, p.235, (1996)
- [25] Thèse de N. Touitou, Etude de quelques propriétés supraconductrices des systèmes multicouches en films minces préparés avec l'oxyde  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , Caen/Cherbourg, LUSAC, (2006)
- [26] J. Ayache, J. P. Contour, D. Dolin, M. Drouet, D. Ravelosona, Journal of Allows and Compound, vol 251, p.185, (1997)
- [27] M. K. Wu and al. Physical Review letter, 58, p908, (1987)
- [28] Thèse de C. Couvert, Hétéroépitaxie du  $\text{SrTiO}_3$  sur  $\text{LaAlO}_3$ , Application à la réalisation de filtres accordables supraconducteurs à base d'YBCO
- [29] B. Batlogg, R. J. Cava, C. H. Chen and all, El. StuartWolf and Vladimir Kresin, Plenum Pres, p653 (1987)

- [30] J. D. Jorgensen, B.W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus, W. K. Kwok, Phys Rev. B41, 1863 (1990)
- [31] E. Moran, U. Amador, M. Barahona, M. A. Alario-Franco, A. Vegas and J. Rodriguez-Carvajal, Physica C153-155, 423 (1988)
- [32] B. Leridon, J. P. Contour, supraconducteurs à haute température critique et applications et B. Leridon, J.P. Contour, PE1-110
- [33] H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber, R.L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss and A. P. Paulikas, Phys. Rev. B 41 (1990) 4173
- [34] M. Leshelä, H. Moselä, L. Nünisto, supecond. Sci. Technol. 6p627
- [35] S. Tsukui, M. Adachi, R. Oshima, H. Nakajima, F. Toujou, K. Tsukamoto and T. Tabata, Physica C, vol 351, p.357, (2000)
- [36] R. H. Hammond and R. Bormann, Physica C, 162-164, p.703, (1989)
- [37] Z. Zhu, M. Suenaga, J. Tafto and D.O. Welch, Phys Rev. B44, 2871 (1991)
- [38] S. Berger, D. G. Crété, J. P. Contour, K. Bouzehouane, J. L. Maurice and O. Durand, Phys Rev, vol 63, 144506, (2001).
- [39] P. Bernstein and J. F. Hamet, Journal of Applied Physics, 95, 2569, 2004
- [40] Ch. Jooss, A. Forkl, R. Warthmann, H.-U. Habermeier, B. Leibold and H. Kronmüller, Physica C.266 (1996)
- [41] S. Tsukui, R. E. Koritala, M. Li a, K. C. Goretta a, M. Adachi b, J. E. Baker c, J. L. Routbort, Physica C 392–396 (2003) 841–846
- [42] P. Bernstein, J. F. Hamet and Y. Thimont, Physica C.468, 200 (2008)
- [43] L. Ryen, E. Olsson, C. N. L. Edvardsson and U. Helmersson, Physica C Superconductivity, Volume 304, Issues 3-4, 10 August 1998, Pages 307-313
- [44] L. Dusoulier, R. Cloots, B. Vertruyen, J. L. Garcia-Fierro, R. Moreno and B. Ferrari, Materials Chemistry & Physics, vol 116, 368-375, (2009)
- [45] Thèse de C. Dubourdieu, Etude de la microstructure et de l'impédance de surface de films supraconducteurs d'YBCO élaborés par dépôt chimique en phase vapeur, Université Joseph Fourier de Grenoble, (1995)

- [46] T. Matsumoto, H. Tanaka, T. Kawai and S. Kawai , Surface Science, vol 278, p.153, (1992)
- [47] K. H. Young, G.V. Negrete, M.M. Eddy, J.Z. Sum, T.W. James and all, Thin Solid Films 206, 116 (1991)
- [48] M. Lenkens, B. Aschermann, S. Hensen, M. Jeck, S. Orbach and all, J. Alloys Comp.195,559, (1993)
- [49] A. Perrin, M. Guilloux-Viry, X. Castel and C. Le Paven-Thivet, Microelectronics Journal, Volume 27, Issues 4-5, July-August 1996, Pages 343-360.
- [50] J. P. Contour, C. Couvert, O. Durand, Y. Lemaître, R. Lyonnet and B. Marcilhac, Eur. Phys. J. AP 5, 3-8 (1998)
- [51] Dossier de Pour la Science, La lumière dans tous ses états, (2006)
- [52] H. M. Smith and A.F. Turner, Appl. Opt. 4, 147 (1965)]
- [53] H. U. Krebs, Advance in solid state Physics, vol 43, 2003
- [54] C. E. Otis, P. M. Goodwin, JAP 73, 1957, (1993)
- [55] W. A. Weimer APL 52, (1998)
- [56] R. Kelly, J. Chem. On the dual role of the Knudsen layer and unsteady, adiabatic expansion in pulse sputtering phenomena Phys. 92, 5047 (1990)
- [57] R. K. Singh and J. Narayan. Phys. Rev. B 41 (1990), p. 8843
- [58] W. Guan, T. Matsumoto and T. Kawai, Chemical Physics Letters 291\_1998.161–166
- [59] Thèse de J-C. Orlianges, Optimisation du dépôt par ablation laser de films minces d'alumine et de carbone tétraédrique amorphe pur et dopé ; propriétés des couches et intégration dans la fabrication de composants MEMS RF, (2003)
- [60] Thèse de C. Prouteau, Synthèse de films minces d'YBCO par ablation laser. Etude de la croissance par microscopie électronique à transmission. Relation entre microstructure et propriétés supraconductrices, (1996)
- [61] J. Pannetier, Techniques of analysis of powder diffraction patterns, Institut Laue Langevin, (1992)
- [62] I. K. Schuller, Physical Letter, vol 44, P1597, (1980)

- [63] Logiciel DIFFaX, M. M. J. Treacy, M. W. Deem and J. M. Newsam (2000)
- [64] E.E. Fullerton, J. Guimpel, O. Nakamura and I.K. Schuler, Phys.Rev. Lett 69, 2859 (1992), (<http://ischuller.ucsd.edu/Suprex/WindowsManual.pdf>)
- [65] Transmission Electron Microscopy, L. Reimer ISBN (1993)
- [66] L. C. Feldman and J. W. Mayer, Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis, North Holland-Elsevier, New York (1986)
- [67] C-W. Oatley, The Scanning electron microscope. Pt 1, The instrument., Cambridge University Press, Londres, 1972, ISBN 0521085314
- [68] [http://en.wikipedia.org/wiki/Root\\_mean\\_square](http://en.wikipedia.org/wiki/Root_mean_square)
- [69] F. Vidal, J. A. Veira, J. Maza, J. Mosqueira and C. Carballeira, Materials Science, Fundamental Properties and Future Electronic Applications of High-Tc Superconductors, Eds. S.L. Dreschler and T. Mishonov (Kluwer, Dordrecht, 1999), p. 289.
- [70] P. Bernstein and J. F. Hamet, J.Appl.Phys.**95**, 2569 (2004)
- [71] Introduction to Superconductivity, Michael Tinkham, McGraw Hill, New York (1975)
- [72] G. Blatter, M. V. Feigel'man, M. V. Geshkenbein, A. I. Larkin, and V. M. Vinokur, Rev.Mod.Phys.**66**, 1125 (1994)
- [73] Thèse de P. Crozat, Etude de l'affaiblissement de la supraconductivité par implantation des films de niobium. Analyse des phénomènes de cohérence dans les microponts de niobium implanté, (1980)
- [74] C.A. Volkert and A.M. Minor, Guest Editors (2007). "Focused Ion Beam: Microscopy and Micromachining". MRS Bulletin **32**: 389.



# *Chapitre III*

## *Croissance, optimisation et méthodes d'études des films d'YBCO*

Ce chapitre est consacré aux relations entre les paramètres de dépôt des monocouches du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  et leurs propriétés. L'optimisation de leurs conditions de dépôt se fait à partir de celle de films minces dont on a fait varier les paramètres de fabrication. Les paramètres étudiés sont, la température  $T$ , l'énergie du laser  $E$ , la pression d'oxygène  $PO_2$ , la pression d'oxygène en fin de dépôt  $P_fO_2$ , la température et la durée des paliers d'oxygène, la vitesse de refroidissements  $V_r$  et éventuellement, la température de recuit.

## *I. Protocole opératoire*

Les films ont tous été fabriqués par la technique d'ablation laser pulsé. Cette technique a été présentée dans le second chapitre. Le protocole de fabrication est toujours le même.

Dans un premier temps le substrat est nettoyé à l'aide de deux bains à ultrasons successifs. Le premier se fait dans l'acétone. Le substrat est séché puis placé dans un bain d'éthanol. Il est ensuite minutieusement séché. Cette étape est déterminante car il est indispensable d'obtenir une surface de dépôt parfaitement propre pour éviter la détérioration de la qualité de la surface du film.

La seconde étape est le collage du substrat sur le porte substrat chauffant. Le collage est réalisé avec de la laque d'argent (Argent + acétate de butyle). Il s'agit là aussi d'une étape importante. En effet il est impératif d'éliminer toute bulle d'air entre le substrat et la platine chauffante. La présence de bulles engendre des altérations locales de conductivité thermique qui rendent hétérogène la température à la surface du substrat. Le risque majeur est d'obtenir des domaines cristallisés de façons différentes en différentes zones du substrat.

L'étape suivante réside dans la préparation du dépôt, l'échantillon collé sur le porte substrat chauffant est inséré dans l'enceinte, qui est portée en vide secondaire ( $10^{-6}$  mbar). Lorsque cette pression est atteinte, le substrat est amené à la température du dépôt. L'oxygène est alors introduit dans l'enceinte par le biais d'une micro-fuite, la pression dynamique d'oxygène étant ajustée et maintenue constante pendant le dépôt en entrouvrant la vanne by-pass et en régulant la micro-fuite. Avant d'effectuer le dépôt, on effectue un décapage des cibles. Pour cela on interpose une plaque entre la cible et le substrat afin d'éviter tout dépôt de matière sur le substrat.

La phase finale de dépôt peut être réalisée de plusieurs manières, ce qui conduira à des qualités cristallines et des propriétés différentes. Néanmoins, cette phase consiste toujours à introduire de l'oxygène sous une pression de plusieurs centaines de millibars dans l'enceinte puis à refroidir l'échantillon.

## *II. Optimisation des paramètres de dépôt des films*

Cette partie a pour objet de déterminer les paramètres de dépôt conduisant à des films qui présentent de bonnes propriétés structurales et physiques. Nous allons examiner l'influence de chacun des paramètres suivants : la température de dépôt  $T$ , l'énergie  $E$ , la fréquence  $f$ , le nombre d'impulsions laser  $n$ , la pression d'oxygène pendant le dépôt  $PO_2$ , celle en fin de dépôt  $P_fO_2$ , la vitesse de refroidissement du film  $V_r$ , ainsi que l'effet des paliers de température et des recuits.

## **A. Effet de la température de dépôt**

La température de dépôt est un paramètre crucial qui va déterminer la cristallinité du film, l'orientation de la croissance ou encore l'oxygénation du film YBCO. Il faut cependant bien comprendre que la température de travail optimale que l'on va déterminer dépend du système de chauffage adopté. La température lue par le biais d'un thermocouple n'est jamais celle de la surface de dépôt mais celle de l'endroit où est localisé le thermocouple.

### **1) Optimisation grâce aux caractéristiques structurales**

#### **a) Détermination de la gamme de température à étudier**

La gamme des températures de travail est celle définie par le diagramme d'Hammon et Bormann [1], présenté dans le second chapitre. Ce diagramme nous montre le domaine délimité par la température et la pression d'oxygène lors du dépôt par ablation laser qui permet d'obtenir la bonne phase. Dans notre cas, ce domaine se situe entre 650°C et 800°C et nous étudierons les caractéristiques des films déposés sur STO dans ce domaine.

#### **b) Evolution de la cristallinité des films en fonction de la température de fabrication et du type de chauffage**

La première propriété que l'on cherche à obtenir est une bonne qualité cristalline des films. Il faut évaluer la manière dont celle-ci évolue avec la température de dépôt. La première série de film a été réalisée avec un porte substrat intégrant un filament et chauffant le substrat par contact, alors que les séries suivantes ont été réalisées après la fabrication et la mise au point d'un système de chauffage par rayonnement.

Les films fabriqués ont été caractérisés par diffraction X. Les analyses ont été faites à partir de la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre dont la longueur d'onde est égale à 1.5406Å. La tension appliquée était de 40kV et l'intensité du courant de 30mA. La première fente placée à la sortie du générateur était de 0.5° et la seconde placée sur le détecteur de 0.1°. Nous avons utilisé un atténuateur afin d'éviter la saturation de la détection sur les pics intenses, le coefficient d'atténuation étant de 2,8. Le pas du goniomètre était de 0.01°, ce qui permet d'obtenir une résolution suffisante des diagrammes de diffraction pour caractériser les films. Le balayage en  $2\theta$  s'étalait entre 10° et 60°. Les intensités ont été normalisées par rapport à l'intensité du pic du substrat le plus intense affecté de 100000 coups, ce qui permet une pleine comparaison de tous les diagrammes. Ces conditions de mesures sont aussi adaptées à la diffraction en balayage en oméga. Par contre, elles ne sont pas adaptées à la caractérisation des superréseaux qui demande un pas de 0.005°.

i) Résultats obtenus avec le porte-substrat à filament chauffant

Dans ce système, le filament gainé est enroulé et serré entre deux plaques d'inconel, le substrat étant collé sur la plaque supérieure. Une représentation schématique de ce porte substrat et une photographie se trouvent en [annexe 19](#). Les chocs thermiques subis lors de l'introduction d'oxygène froid dans l'enceinte, quand celle-ci est à la température de dépôt, fragilisent les filaments qui finissent par se rompre. Ceci se produit surtout au-dessus de 760°C. De plus, ce type de chauffage ne permet pas de maintenir la température constante lorsque l'on introduit l'oxygène froid après dépôt. On verra que cet aspect a une incidence sur la qualité des films. Avec ce type de chauffage la gamme de température de dépôt permettant d'obtenir la phase YBCO s'étale entre 680°C et 760°C.

Une série de films a été fabriquée dans cette gamme à différentes températures avec une énergie laser de 220mJ sous 4Hz avec 6000 impulsions. La pression d'oxygène était de 0.5mbar et l'oxygène froid était introduit à la pression de 500mbar. La descente en température s'effectuait sans palier à la vitesse de 10°C/min. Les [figure III.1 a\) et b\)](#) montre les diagrammes de diffraction obtenus.

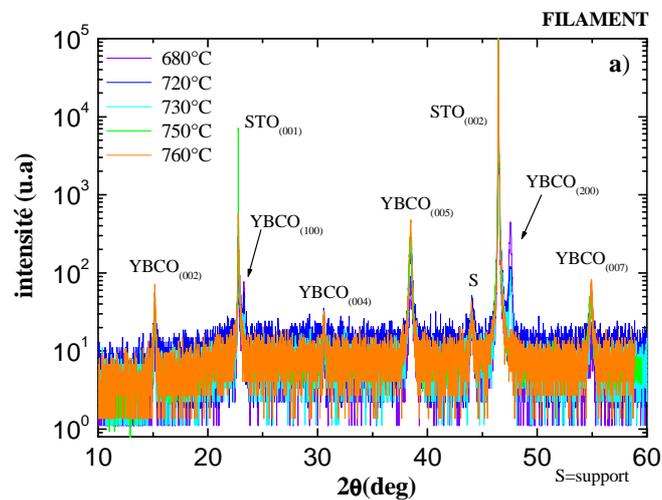


Fig III.1 a) : Diagrammes de diffraction de rayons X en fonction de la température de dépôt avec un chauffage à filament.

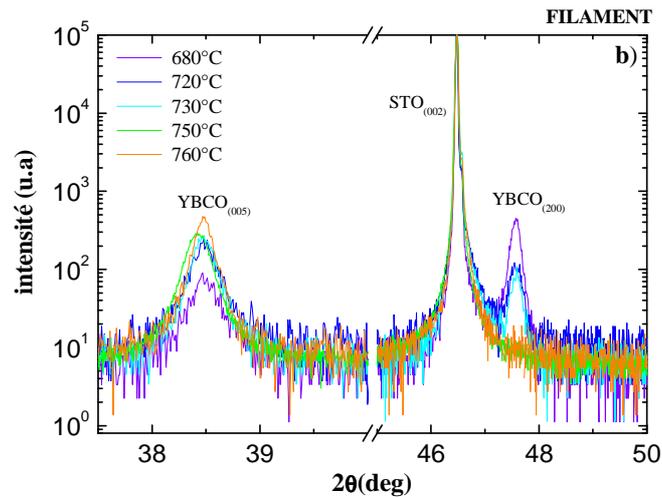


Fig III.1 b) : Agrandissement autour des zones de diffraction des plans YBCO (002) et STO (005).

Tous les pics de diffraction des diagrammes ont été indexés et correspondent aux plans réticulaires des matériaux présents dans les échantillons. En effet, dans le cas de films YBCO/STO, il n'y a pas de condition d'extinction des pics.

On remarque que pour des températures inférieures à 750°C, des pics de diffraction supplémentaires apparaissent à  $2\theta=23.2^\circ$  et à  $2\theta=47.6^\circ$ . L'indexation de ces pics montre qu'il s'agit de réflexion sur les plans (100) et (200) de l'YBCO, ce qui caractérise une croissance orientée selon l'axe  $\bar{a}$ . Le fait qu'il reste la signature d'une croissance selon  $\bar{c}$ , indique que dans cette gamme de températures, il y a co-existence des deux orientations.

Au delà de 750°C et jusqu'à 760°C seule la croissance selon  $\bar{c}$  est présente dans les films. On constate par ailleurs, que l'intensité de pics de diffraction tels que YBCO (005) augmente avec la température. Ceci est le signe d'une quantité de matière cristallisée plus importante. La largeur des pics évolue peu avec la température, ce qui indique que la qualité cristalline est sensiblement la même. Les pics de diffraction sont placés aux bonnes valeurs de  $2\theta$  et conduisent à une distance interréticulaire moyenne de 11.69Å. Cette valeur est relativement proche de la valeur du paramètre  $\bar{c}$  de la maille d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> (11.68Å), et correspond selon [2] à YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.85</sub>. Les films sont donc relativement bien oxygénés.

Avec ce système de chauffage, il ressort que les dépôts doivent être faits dans une gamme de température étroite s'étalant de 750°C à 760°C. En dessous de cette gamme de température, les films présentent de multiples orientations de croissance et globalement ne présentent pas les propriétés attendues. Le problème principal de ce type de chauffage est qu'il se détériore vite si on dépose régulièrement au voisinage de 760°C et qu'il ne peut maintenir une température constante lors de l'introduction d'oxygène en fin de dépôt.

*ii) Le chauffage par rayonnement*

Il nous a fallu trouver une solution alternative au chauffage à filament chauffant. Nous avons développé un porte substrat chauffant basé sur le rayonnement de deux lampes halogènes de 150W disposées en parallèle et confinées entre une cavité d'alumine et une plaque en inconel. Le substrat est collé sur le dessus de la plaque d'inconel, le dessous la plaque étant irradiée par le rayonnement produit par les lampes. Le schéma technique et une photographie de ce porte substrat chauffant sont présentés à l'[annexe 21](#).

Pour mettre au point, cet élément chauffant il a fallu déterminer quelles propriétés étaient requises pour les pièces formant le dispositif et il nous a fallu faire l'apprentissage de son utilisation afin d'en déduire ses limites thermocinétiques.

Lors des premiers tests, ce dispositif a montré qu'il possédait une faible inertie thermique, ce qui présentait l'avantage de pouvoir faire varier sa température très rapidement. Par contre, pour la même raison, le fonctionnement en tout ou rien du régulateur conduisait à de grandes fluctuations de température, particulièrement pendant la phase de dépôt. Pour résoudre ce problème, nous avons interposé un variateur de puissance (Variac) entre le régulateur de température et les lampes et modifié la procédure de contrôle de la température. Les rampes de montée et de descente en température sont restées commandées par le régulateur. Par contre, à la température de dépôt, on fixait la température de consigne du régulateur à une température légèrement supérieure à celle qui était souhaitée et on limitait la puissance disponible de façon à ce que les lampes soient toujours alimentées. Lors de l'introduction de l'oxygène froid, la puissance délivrée aux lampes était contrôlée manuellement à partir du Variac. La faible inertie thermique du système nous a permis de limiter l'amplitude des fluctuations de température à 2°C, ce qu'il était impossible de faire en jouant sur les paramètres PID du régulateur et de pouvoir atteindre une vitesse de refroidissement supérieure à celle du système à filament chauffant (jusqu'à 30°C/min).

La maintenance du système était très simple car le coût des pièces qui composent le porte substrat chauffant est faible et peut être réalisé simplement. Pour changer les lampes, il suffisait de dissocier le support des lampes du système sans modifier la position du thermocouple, ce qui a assuré la répétitivité des mesures de température. Pour éviter toute défaillance lors de leurs utilisations les lampes devaient être changées après cinq dépôts. Cependant, contrairement aux systèmes de chauffage à filament qui sont chers et ont un temps de livraison relativement long, l'approvisionnement en lampes est rapide et peu coûteux. Par ailleurs, les plaques des systèmes de chauffage à filament devaient être usinées pour assurer un contact complet du filament avec la plaque supérieure avant

d'être mis en service, alors que les lampes pouvaient être remplacées sans usinage de pièces.

La gamme de température de dépôt permettant d'obtenir la phase YBCO avec ce porte substrat chauffant s'étend entre 700°C et 800°C, en reprenant des conditions de dépôt identiques à celles utilisées avec le système à filament chauffant.

Les figure III.2 a) et b) représentent les diagrammes de diffraction de ces films.

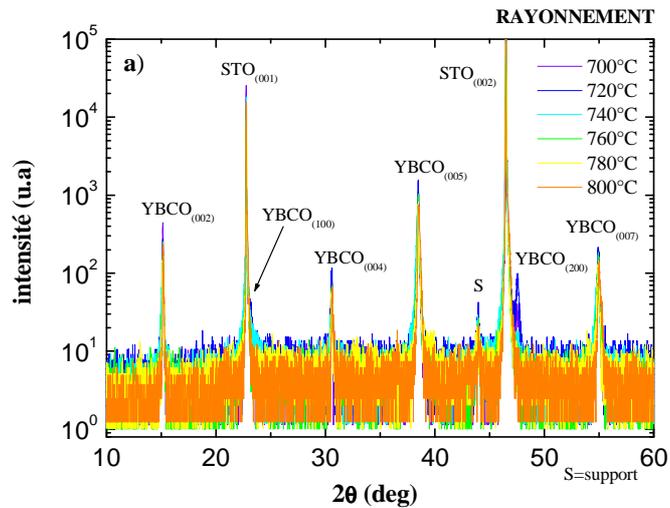


Fig III.2 a) : Diagrammes de diffraction de rayons X en fonction de la température de dépôt avec le chauffage par rayonnement.

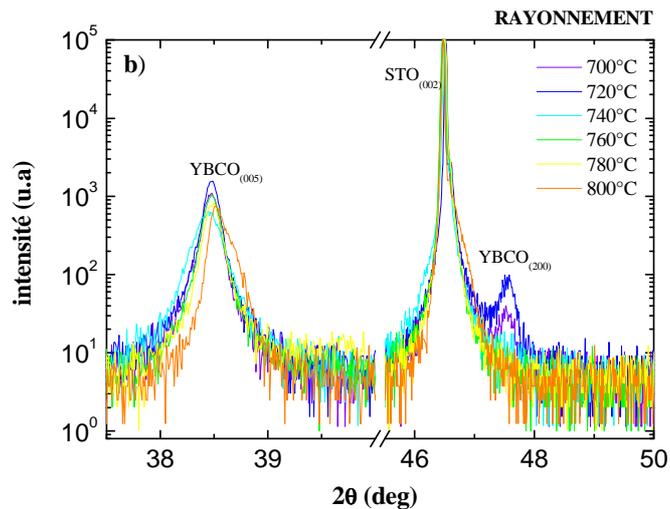


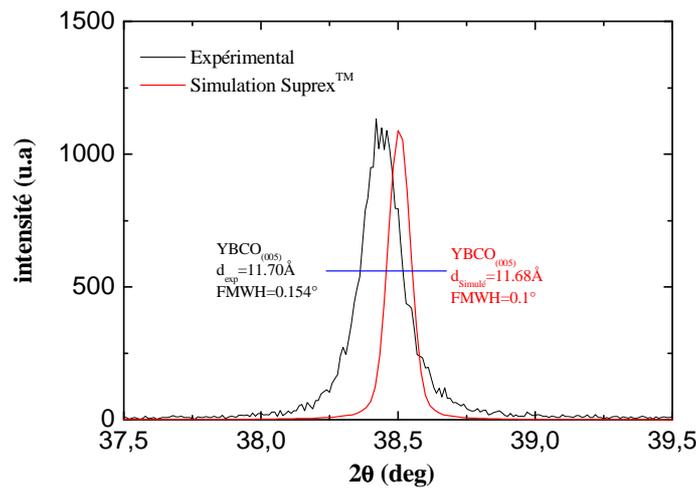
Fig III.2 b) : Agrandissement autour des zones de diffraction des plans YBCO (005) et STO (002).

On retrouve aux [figure III.2 a\)](#) et [b\)](#) des diagrammes de diffractions montrant une évolution comparable à celle obtenue avec le chauffage à filament dans la gamme de température allant jusqu'à 760°C.

Les diagrammes de diffraction nous montrent encore une fois que l'orientation de croissance cristalline dépend de la valeur de la température de dépôt. A partir de 740°C, on ne décèle pas de croissance selon  $\bar{a}$  et on ne voit pas d'évolution notable pour les températures supérieures à 750°C. La zone où disparaît la croissance selon  $\bar{a}$  se trouve sensiblement aux mêmes valeurs de températures avec les deux types de chauffages. Cela montre que, en dépit des différences entre ceux-ci, on a une bonne représentation de la température de dépôt. On constate aussi que les pics de diffractions sont placés aux mêmes valeurs de  $2\theta$  dans les deux cas, ce qui veut dire que l'utilisation de l'un ou l'autre système de chauffage n'a pas d'effet sur la teneur moyenne en oxygène des films.

*iii) Comparaison avec les simulations*

Nous avons agrandi une zone d'un diagramme de diffraction autour du pic YBCO (005) car celui-ci est bien marqué et isolé des pics du substrat. La [figure III.3](#) montre le pic de diffraction expérimental et le compare à la simulation réalisée avec SUPREX<sup>TM</sup>.



**Fig III.3 :** Déplacement du pic de diffraction YBCO (005) d'un film mince YBCO/STO par rapport au pic simulé par SUPREX<sup>TM</sup> suite à la variation du paramètre c du au déficit de la teneur en oxygène moyenne du film

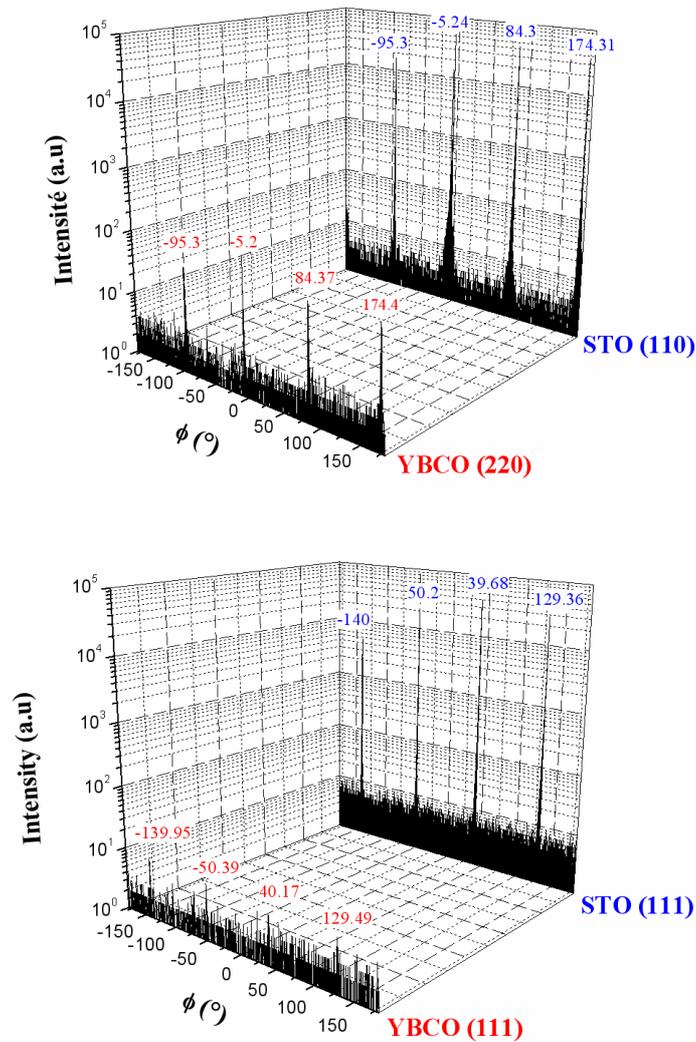
Le pic expérimental est situé à un angle  $2\theta$  plus petit que le pic simulé, ce qui veut dire que l'échantillon a un paramètre de maille  $\bar{c}$  plus grand que celui de la phase YBCO idéale et présente un déficit en oxygène.

Par ailleurs, la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction expérimental est de  $0.154^\circ$  ce qui est le signe d'une bonne croissance cristalline.

*iv) Qualité de l'épitaxie des films YBCO sur STO*

A l'aide du diffractomètre quatre cercles, nous avons déterminé la relation d'épitaxie entre le film et le substrat en comparant la diffraction de leurs plans respectifs  $(110)$  et  $(111)$ . Les plans avec ces orientations dans le substrat et dans le film sont parallèles. Les analyses ont été faites sur un film YBCO de 65nm d'épaisseur déposé sur STO.

La première analyse compare la diffraction du plan  $(110)$  du STO avec le plan  $(220)$  d'YBCO (car le plan  $(110)$  diffracte peu) en fonction de  $\phi$ . La seconde compare la diffraction des plans  $(111)$  du STO et d'YBCO. La [figure III.4](#) représentent les diagrammes de diffractions obtenus.



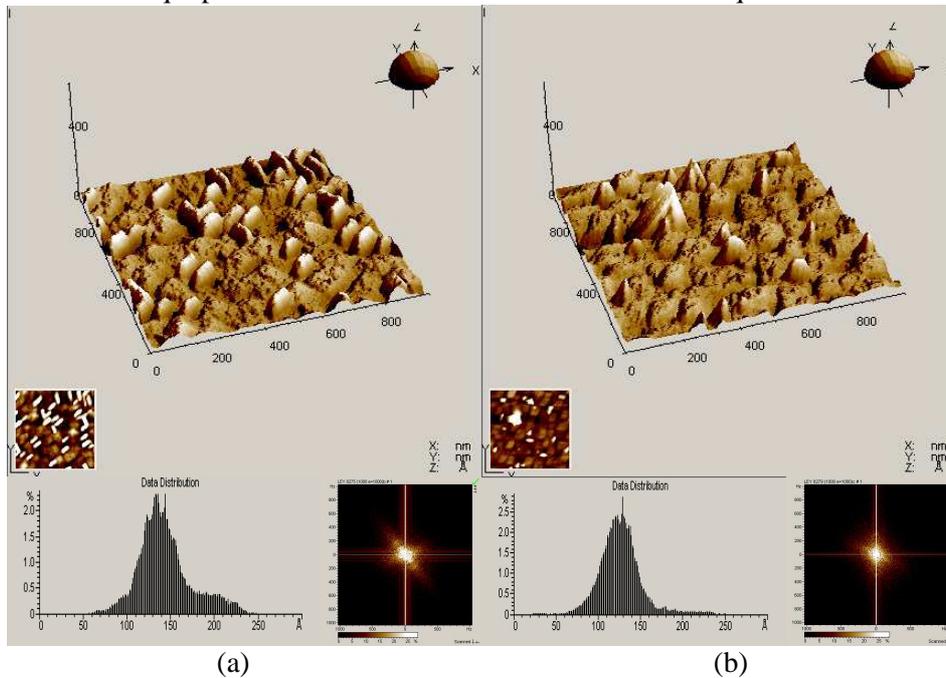
**Fig III.4 :** Représentation des diagrammes en balayage selon  $\phi$  en haut : pour les plans  $(110)$  STO et  $(220)$  YBCO et en bas :  $(111)$  STO et  $(111)$  YBCO.

Chacun des diagrammes possède quatre pics espacés de  $90^\circ$ . On en déduit qu'il n'existe qu'une seule relation d'épitaxie. Par ailleurs, la valeur de  $\phi$  pour les pics de diffraction des plans YBCO (220) et STO (110) d'une part et celles des plans (111) d'autre part est la même, ce qui indique que l'on a affaire à une épitaxie directe et prouve qu'il n'y a pas de domaines avec différentes orientations.

**c) Influence de la température sur la morphologie de la surface des films**

Précédemment, nous avons montré qu'une température trop faible privilégie une croissance orientée selon  $\bar{a}$ . Nous allons examiner ici l'influence de l'orientation de la croissance sur la morphologie de la surface à l'aide du microscope à force atomique. L'analyse a été faite sur la surface d'un film orienté selon les axes  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  (a) dans un premier temps et sur celle d'un film dont la croissance était uniquement orientée selon  $\bar{c}$  (b). Ces deux films, dont l'épaisseur était voisine, ont été fabriqués dans des conditions de dépôt similaires excepté leurs température de dépôt ( $720^\circ\text{C}$  pour (a) et  $740^\circ\text{C}$  pour (b)). Leurs orientations de croissance a été déterminée à l'aide des clichés de diffraction de rayons X.

Les images des surfaces des deux films obtenues à l'aide de l'AFM sont présentées sur la [figure III.5](#). L'image de gauche (a) montre la surface du film qui présente une orientation de croissance selon  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$ , l'image de droite (b) montre celle du film qui présente une croissance orientée selon  $\bar{c}$  uniquement.



**Fig III.5 :** Représentation de la surface selon deux types de croissance  
 (a) croissance selon  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  :  $R_{\text{rms}}=32\text{Å}$  et  $A_{\text{pk/v}}=235\text{ Å}$ ; (b) croissance uniquement selon  $\bar{c}$  :  $R_{\text{rms}}=36\text{Å}$  et  $A_{\text{pk/v}}=202\text{ Å}$ .

Sur l'image de gauche on remarque la présence de bâtonnets qui n'apparaissent pas sur l'image de droite. Ces bâtonnets peuvent apparaître lorsqu'il existe des domaines de croissance orientés selon  $\vec{a}$  dans le film. Les bâtonnets sont orientés selon deux directions perpendiculaires. Plusieurs auteurs mentionnent l'existence de ces bâtonnets à la surface des films YBCO [3]. Ils ont aussi été observés au laboratoire en microscopie électronique à balayage.

La surface du second film présente des îlots de croissance avec de grandes amplitudes. Ces îlots sont caractéristiques de la croissance d'YBCO orienté dans la direction  $\vec{c}$ . Cependant, on constate une texture de la surface de base est semblable (hors bâtonnets et îlots) pour les deux films.

Les rugosités rms des deux films, sont très voisines. On en déduit que le type de croissance agit peu sur la rugosité de surface. Cela est corroboré par les amplitudes maximales qui sont relativement proches.

Lorsque l'on examine la distribution des hauteurs, on obtient deux profils possédant une partie commune de forme Gaussienne. Dans le cas du film (a) on peut détecter une seconde distribution décentrée sur le flanc droite de la première. La seconde distribution correspond à la rugosité des bâtonnets. Ceux-ci ont une surface plus grande que les îlots, par conséquent leur poids dans la distribution est plus important.

En regardant la transformée de Fourier de l'image (a), on détecte une régularité caractérisée par deux points. Il s'agit des bâtonnets qui sont disposés de façon quasi régulière à la surface du film. On n'observe pas de phénomène similaire à la surface du film (b). Cela signifie que les îlots sont distribués de façon aléatoire avec un certain espacement moyen.

## **2) Optimisation via les caractéristiques physiques**

Les résultats précédents indiquent que pour les deux modes de chauffage la température de dépôt doit être supérieure à 740°C pour obtenir des films cristallisés et orientés selon l'axe  $\vec{c}$ . Il nous faut maintenant examiner les propriétés physiques des films fabriqués dans ces conditions.

### **a) Développement du modèle permettant l'extraction du profil de température critique des films**

Les mesures effectuées avec le magnétomètre à SQUID nous permettent d'obtenir d'autres indications que la température critique du film. Elle permettent notamment de déterminer la densité de courant critique de surface par l'application de considérations dues à Brandt et Indenbom [4].

*i) Détermination de la densité de courant critique de surface à partir du modèle de Brandt et Indenbom*

L'application d'un champ magnétique  $H_a$  créer des courants d'écrantage dans un supraconducteur. Ces courants persistent dans le supraconducteur si le champ appliqué est supprimé. Dans le cas d'un film les courants circulent dans le plan de celui-ci et le moment magnétique qui en résulte s'écrit **(III.1)** [4].

$$m = \frac{1}{2} \iint_S (yJ_x^S - xJ_y^S) dx dy \quad \text{(III.1)}$$

On considère que les lignes de courant à l'intérieur du film conservent la symétrie de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon carré elles sont parallèles aux bords. Suivant Brandt et Indenbom, si le champ appliqué  $H_a$  est suffisamment grand ( $H_a \gg J_{cr}^S / \pi$ ) la densité du courant de surface est égale à sa valeur critique. Dans le cas d'un échantillon carré de côté  $w$  on obtient (voir annexe 22) **(III.2)** :

$$m(T) = -J_{cr}^S(T) \times \frac{w^3}{12} \quad \text{(III.2)}$$

Lors de nos mesures nous avons appliqué un champ  $H_a = 0.5T$  suffisamment intense pour que  $H_a \gg H_{cr}$ , puis nous avons mesuré le moment magnétique de l'échantillon en champ nul. Nous avons vérifié que des champs plus intenses ne modifiaient pas la forme des courbes  $m(T)$  obtenues (cf chap II), ce qui suggère que les échantillons étaient bien dans l'état critique dans toute la gamme de température étudiée. La courbe du moment magnétique de l'échantillon A constitué d'une couche YBCO d'épaisseur 90nm est représentée à la figure III.6.

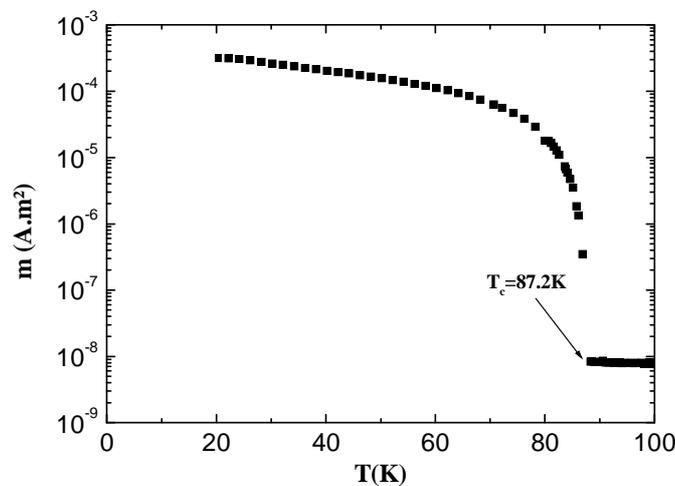


Fig III.6 : Courbe  $m(T)$  de l'échantillon A.

La figure III.7 montre la courbe  $J_{cr}^S(T)$  correspondante calculée avec la relation (III.2).

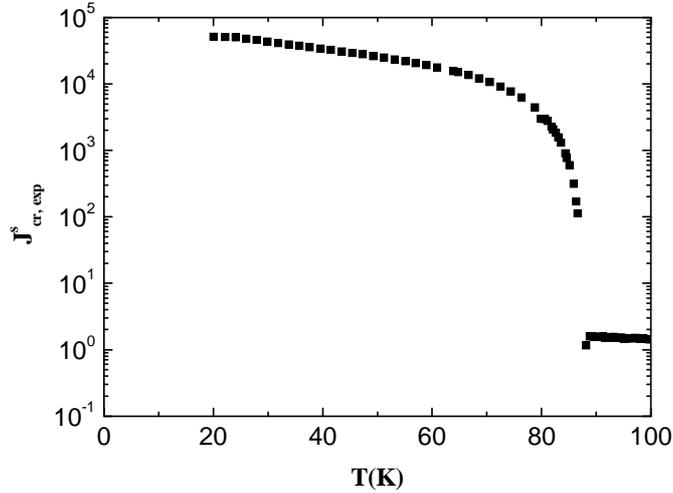
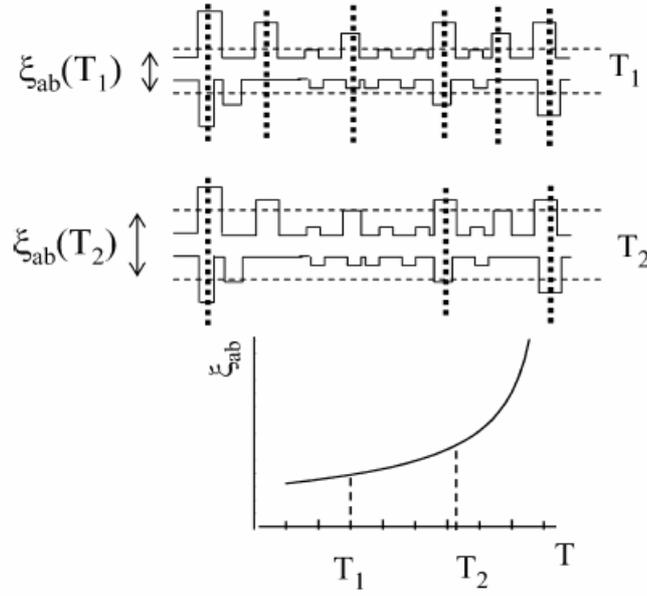


Fig III.7 : Densité de courant critique de surface calculé à partir de l'expression de Brandt et des valeurs de moments magnétiques de l'échantillon A.

ii) *Détermination du profil de température critique des films*

On trouve des jonctions Josephson naturelles dans les films YBCO. En effet, la phase YBCO présente de nombreux défauts étendus comme les parois de mâcles (dues à la transition quadratique/orthorhombique du matériau [5]) ou encore des joints de grains à faibles angles. La largeur de ces défauts est de l'ordre de grandeur de la longueur de cohérence dans YBCO [6]. De nombreux auteurs suggèrent qu'un courant tunnel peut donc les traverser [7][8][9][10]. Cependant, les parois de mâcles et les joints de grains sont aussi des lieux privilégiés pour les défauts ponctuels [5][11]. Certains peuvent être notablement plus larges que la longueur de cohérence à une température donnée. Dans ce cas, ils ne sont pas traversés par le courant tunnel qui circule par contre dans les zones où de tels défauts ne sont pas présents. La section entre deux défauts peut donc être considérée comme un weak-link Josephson de longueur moyenne  $\bar{\delta}$ . Cependant, la longueur de cohérence croît avec la température. Quand celle-ci augmente, la corrélation électronique peut se faire sur une distance plus grande que la largeur des défauts qui empêchaient son établissement à plus basse température et permettre le passage d'un courant tunnel à travers ces derniers. Il en résulte que  $\bar{\delta}$  augmente avec la température.

La figure III.8 représente de façon schématique l'évolution de la longueur moyenne des weak-links Josephson (distance moyenne entre deux traits pointillés verticaux adjacents) avec la température dans le cas d'une paroi de mâcle.



**Fig III.8 :** Représentation schématique d'une paroi de mâcles contenant des défauts à deux températures différentes et de la variation de la longueur de cohérence  $\xi_{(ab)}(T)$  avec la température. Le passage du courant tunnel n'est possible qu'aux endroits où la taille des défauts n'est pas trop grande par rapport à la longueur de cohérence. Les défauts imperméables au courant tunnel définissent les frontières des weak-links (représentées par des pointillés en traits forts). Puisque la longueur de cohérence augmente avec la température, lorsque celle-ci augmente, les défauts les plus petits peuvent alors être traversés par le courant tunnel et la longueur moyenne des weak-links augmente [12].

Des mesures électriques réalisées au CRISMAT par P. Bernstein et J. F. Hamet [12] ont montrées que la largeur moyenne des weak-links était régie par l'expression empirique (III.3) :

$$\bar{\delta} = \delta_0 \times \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{\frac{3}{2}} \quad \text{avec : } \delta_0 = 5.5 \times 10^{-10} \text{ m (III.3) [13]}$$

Le courant  $I_J$  traversant un weak link peut être établi en partant de considérations développées par Brandt et Indenbom. Pour ces auteurs, un strip supraconducteur est dans l'état critique quand il est complètement pénétré par le courant appliqué. Dans notre cas cela correspond à la situation dans laquelle tous les weak links Josephson des parois de mâcles ou des joints de grains transportent du courant. L'énergie du système sera minimale si l'énergie de chaque weak-link est égale à la plus petite valeur permettant de garder la différence de phase à travers celui-ci en dépit des fluctuations thermiques, c'est-à-dire si elle est égale à  $k_B T$ . En conséquence, le courant  $I_J$  s'écrit (III.4) :

$$I_J = \frac{2\pi k_B T}{\Phi_0} \quad \text{(III.4) [12]}$$

Dans les films YBCO, avec P. Bernstein et J. F. Hamet nous avons suggéré que les défauts étendus étaient constitués par plusieurs rangées des weak-links superposées [13]. La figure III.9 représente de façon schématique un tel agencement des rangées de weak-links dans le plan d'une paroi de macle.

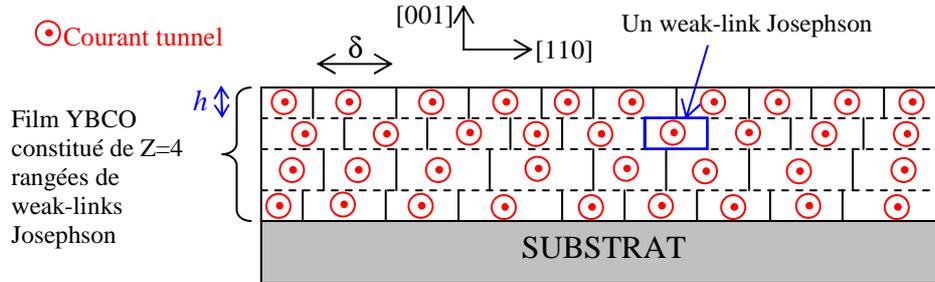


Fig III.9 : Représentation schématique d'un arrangement en Z rangées de weak-links Josephson le long d'une parois de macle [110] dans un film YBCO. La grandeur \$h\$ représente la hauteur moyenne des rangées de weak-links Josephson.

Il en résulte que la densité de courant critique de surface, \$J\_{cr}^s(T)\$, est égale à celle d'un weak link multipliée par le nombre de rangées, c'est-à-dire (III.5) :

$$J_{cr,cal}^s(T) = Z \frac{2\pi k_B T}{\Phi_0 \delta_0} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{3/2} \quad (\text{III.5})$$

En choisissant judicieusement la valeur de \$Z\$, c'est-à-dire le nombre de rangée de weak-links, les valeurs de \$J\_{cr}^s(T)\$ déterminées avec la relation (III.5) doivent coïncider avec les valeurs expérimentales déduites de la relation (III.2).

La relation (III.5) n'est valable qu'au dessus de \$T\_c/2\$ car pour des températures plus basses on a \$\delta(T) < \xi(T)\$. On remarque d'ailleurs que l'expression de \$J\_{cr}^s(T)\$ passe par un maximum, \$J\_{cr,max}^s\$, à \$T\_c/2\$, ce qui ne correspond à aucune réalité physique car la densité de courant critique de surface ne peut diminuer lorsque la température décroît. Nous imposerons donc \$J\_{cr}^s(T) = J\_{cr,max}^s\$ pour \$T < T\_c/2\$.

La figure III.10 compare une courbe \$J\_{cr}^s(T)\$ expérimentale à la courbe calculée avec la relation (III.5) en prenant \$Z=24\$ comme seul paramètre ajustable.

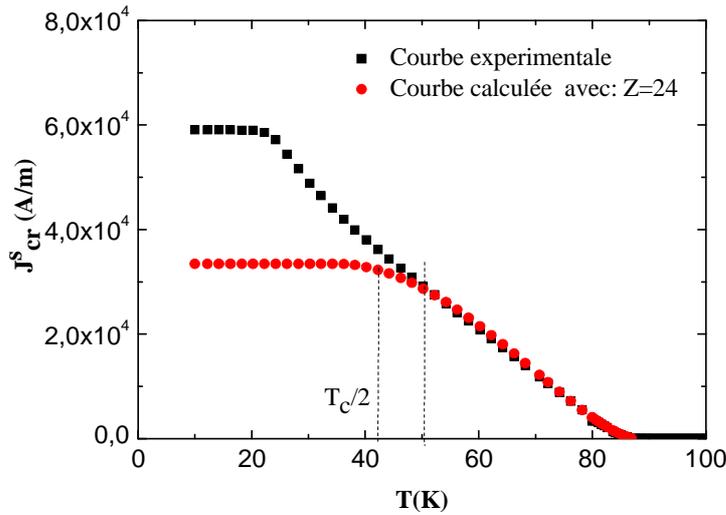


Fig III.10 : Comparaison entre la densité de courant critique de surface expérimentale du film A et les valeurs calculées avec la relation (III.5) et  $Z=24$ .

Cette figure montre que l'accord entre les deux courbes n'est plus valable en dessous 50K. Une explication à propos ce désaccord serait que la distribution du courant critique n'est pas uniforme dans l'épaisseur des films. L'hétérogénéité de la densité de courant critique dans YBCO a longtemps été discutée et a été attribuée à différentes causes [15]. Ici nous allons supposer que la température critique des rangées de weak links Josephson empilées dans les parois de mâcles ou les joints de grains n'est pas uniforme. Les films comporteraient plusieurs domaines le long de l'axe  $\bar{c}$  constitués eux mêmes d'une ou plusieurs rangées de weak-links de même température critique, cette dernière étant différente d'un domaine à l'autre. Le schéma de la figure III.11 représente l'empilement de  $k$  domaines caractérisés par une température critique  $T_{ck}$  et constitués de  $Z_k$  rangées de weak-links.

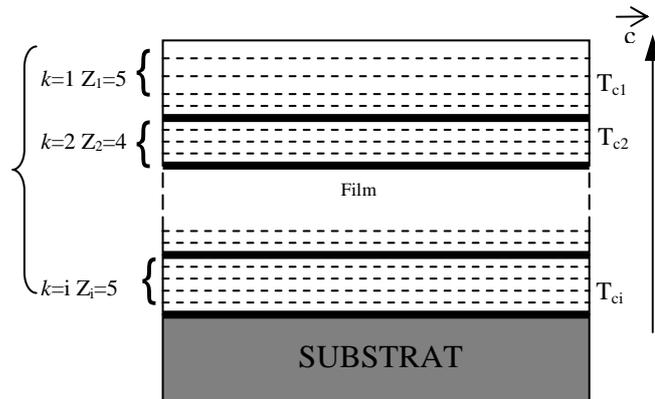


Fig III.11 : Représentation schématique de l'agencement des domaines  $k$  dans un film mince. Les domaines sont délimités par des traits forts. Chaque domaine est constitué d'un nombre de rangées de weak-links  $Z_k$  délimités par des traits pointillés et par une température critique  $T_{ck}$ .

On obtient la densité de courant critique de surface du film en sommant les contributions de densité de courant critique de surface de chaque domaine  $k$ . On procède de la façon suivante : Soit  $J_{cr,cal,1}^s$  la densité de courant critique de surface du premier domaine ( $k=1$ ). On ajuste  $Z_1$  pour que la différence  $J_{cr,exp}^s - J_{cr,cal,1}^s$  soit la plus petite possible dans le plus grand domaine de température possible. La figure III.12 illustre ce processus pour le film A.

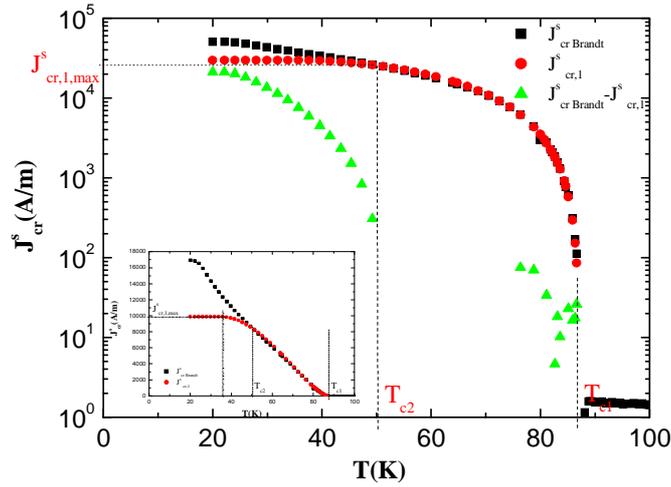


Fig III.12 : Comparaison entre la densité de courant critique de surface expérimentale de l'échantillon A (carrés noirs) et la densité de courant critique de surface calculée pour le premier domaine (cercles rouges). Les triangles verts correspondent à la différence entre les deux courbes.

La température critique  $T_{c2}$  du second domaine est la température à laquelle la quantité  $J_{cr,exp}^s - J_{cr,cal,1}^s$  devient nettement différente de zéro. Dans l'exemple présenté, la température critique du second domaine  $T_{c2}$  est égale à environ 51K.

On procède à une seconde itération en ajustant le nombre  $Z_2$  de rangées du second domaine pour que sa contribution  $J_{cr,2}^s$  reproduise au mieux la courbe  $J_{cr,exp}^s - J_{cr,cal,1}^s$ . On répète le processus sur toute la gamme de température de mesures et on compare la courbe expérimentale à la somme des  $J_{cr,cal,k}^s(T)$  (III.6) :

$$J_{cr,cal}^s(T) = \sum_{k=1}^i J_{cr,cal,k}^s(T) \quad (\text{III.6})$$

La figure III.13 compare la courbe de densité de courant critique de surface expérimentale de l'échantillon A aux courbes correspondant aux sommes successives des contributions  $J_{cr,k}^s(T)$  des différents domaines.

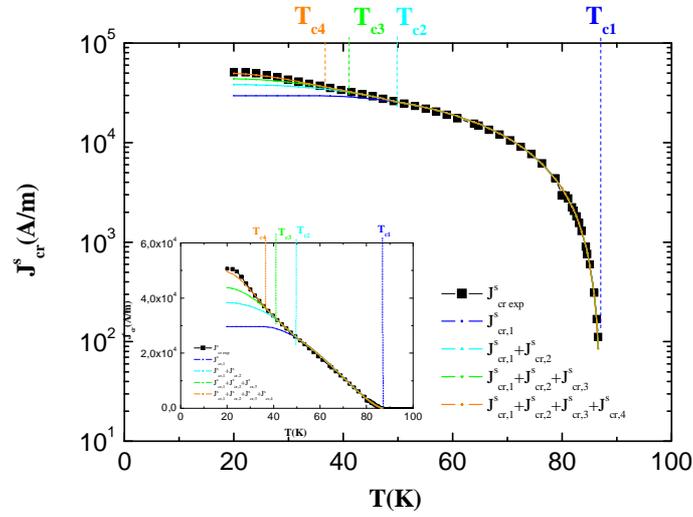


Fig III.13 : Comparaison entre la courbe de densité de courant critique de surface expérimentale de l'échantillon A et les courbes correspondant aux sommes successives des contributions  $J_{cr,k}^s(T)$  des différents domaines.

Dans ce cas, on peut reproduire la courbe  $J_{cr,exp}^s(T)$  avec la somme des contributions de quatre domaines. Le [tableau III.1](#) présente le nombre  $Z_k$  de rangées de weak-links Josephson de chaque domaine et leur température critique  $T_{ck}$ .

Domaine	$Z_k$	$T_{ck}$ (K)
k=1	24	87,2
k=2	12	51
k=3	9	43,5
k=4	12	37,5

Tableau III.1 : Caractéristique des domaines (nombre de rangées de weak-links et température critique de chaque domaine).

On peut à présent tracer un profil de température critique du film en fonction du nombre cumulé de rangées de weak-links Josephson. Le profil de température critique correspondant à l'échantillon A est présenté sur la [figure III.14](#).

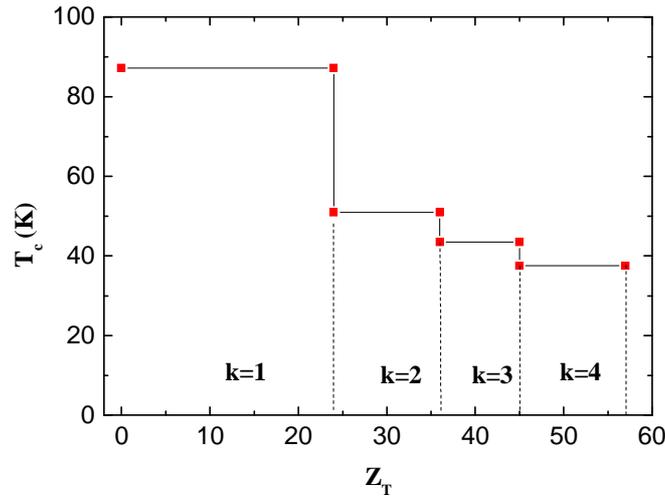


Fig III.14 : Profil de température critique en fonction du nombre cumulé de rangées de weak-links Josephson de l'échantillon A.

Cependant, il serait plus intéressant de reporter la température critique en fonction de la distance par rapport à la surface (ou au substrat). Sur la figure III.15 on a reporté la valeur maximale de la densité de courant critique de surface mesurée à basse température,  $J_{cr}^{S,sat}$ , au nombre total de rangées de weak-links Josephson,  $Z_T$ , des films que nous avons mesurés.

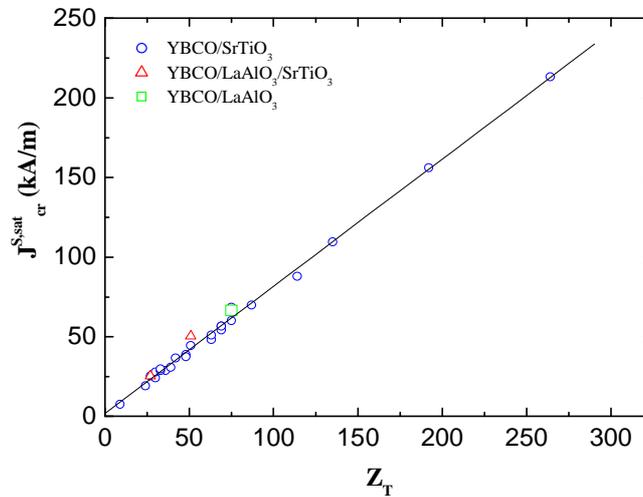


Fig III.15 : Evolution de la densité de courant critique de surface à saturation en fonction du nombre total de rangées de weak-links  $Z_T$  présent dans l'épaisseur des films.

Bien que ceux-ci aient été déposés dans des conditions variables sur différentes surfaces,  $J_{cr}^{S,sat}$  est proportionnel à  $Z_T$ . Il est raisonnable de supposer que  $Z_T$  est par ailleurs proportionnel à l'épaisseur supraconductrice du film,  $d_s$ . On peut donc écrire (III.7) :

$$J_{cr}^{S,sat} = j_{cr}^{sat} \times d_s \quad (\text{III.7})$$

où  $j_{cr}^{sat}$  est la densité volumique de courant critique à saturation. Avec la relation (III.7) on peut calculer  $d_s$  si on connaît  $j_{cr}^{sat}$ . Sur la figure III.16 on a reporté en fonction de  $Z_T$  l'épaisseur physique des films YBCO déposés dans différentes conditions sur STO et LAO/STO notée  $e$ .

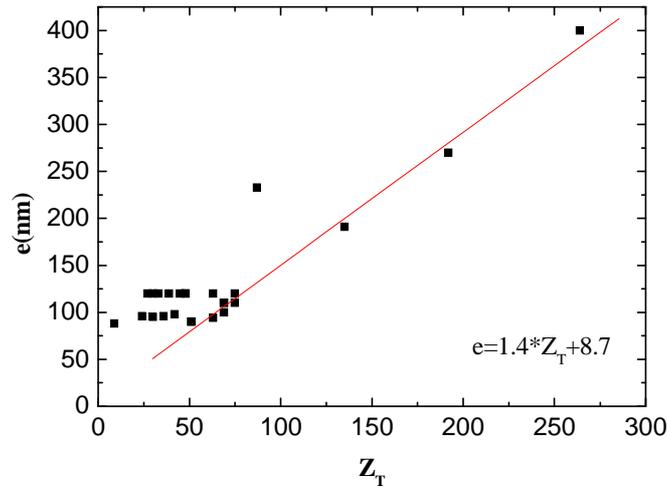


Fig. III.16 : Epaisseur physique de plusieurs films YBCO en fonction du nombre total de rangées de weak-links qui les compose.

Pour une épaisseur physique donnée, on peut avoir plusieurs valeurs de  $Z_T$ . Ceci traduit simplement que l'épaisseur effectivement supraconductrice des échantillons dépend des conditions de fabrication. On remarque, cependant, que pour les échantillons présentant les plus grandes valeurs de  $Z_T$  à épaisseur physique donnée,  $e$  croît linéairement avec  $Z_T$ , ce qui suggère que dans le cas de ces échantillons on a  $e=d_s$ . La pente de la droite correspondante est la hauteur moyenne d'une rangée de weak links Josephson  $h \approx 1.4nm$ . La faible valeur de  $h$  est surprenante et sera discutée à la fin de ce chapitre. On peut alors déterminer  $j_{cr}^{sat}$  qui est la pente de la droite  $J_{cr}^{S,sat} = f(e)$  obtenue à partir des échantillons pour lesquels  $e=d_s$  (voir figure III.17). On obtient :  $j_{cr}^{sat} \approx 5.6 \times 10^{11} A/m^2$ .

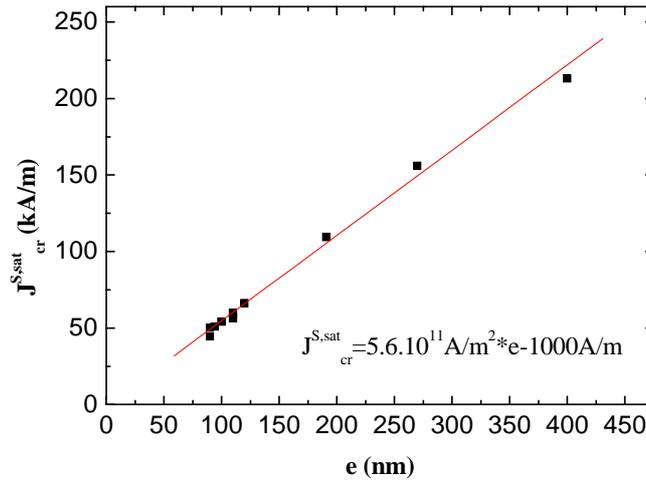


Fig.III.17 : La densité de courant critique à saturation en fonction de l'épaisseur des films dont  $ds=e$ .

Cette valeur est notablement plus élevée que celle obtenue par des mesures de transport [16][17]. On peut calculer la hauteur de chaque domaine d'un film avec la relation  $d_k = Z_k \times h$ . Cependant, nous ignorons *a priori* comment les domaines de différentes températures critiques sont disposés le long de l'axe  $\bar{c}$  des films. Il est toutefois logique de supposer que le domaine qui présente la plus grande température critique se trouve à la surface du film car il s'agit de l'endroit qui est le mieux exposée à l'oxygène pendant la fabrication de l'échantillon. Nous vérifierons la validité de cette hypothèse par les mesures nucléaires de teneur en oxygène - Non Rutherford Elastic Resonance Scattering (NRERS) – effectuées par J.Siejka à l'INSP (voir plus bas). La figure III.18 montre le profil de température critique du film A en fonction de la distance à la surface rapportée à l'épaisseur supraconductrice du film.

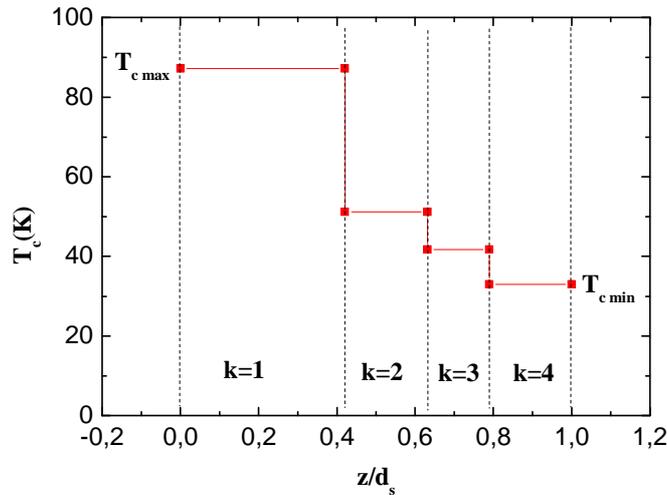


Fig III.18 : Profil de température critique en fonction de la distance à la surface de l'échantillon A rapportée à l'épaisseur supraconductrice du film.

Le profil montre une évolution par paliers de la température critique dans l'épaisseur du film. Il est remarquable que le palier avec la température critique maximale s'étale sur 42% de l'épaisseur supraconductrice du film seulement. Puisque nous avons la possibilité de déterminer l'épaisseur physique des films par de nombreuses méthodes, le profil de température critique peut aussi être rapporté à celle-ci, ce qui permet de mieux se rendre compte de l'extension réelle des différents domaines et de la part des zones non supraconductrices dans les films. La figure III.19 présente le profil de la température critique de l'échantillon A en fonction de la distance à la surface rapportée à son épaisseur physique.

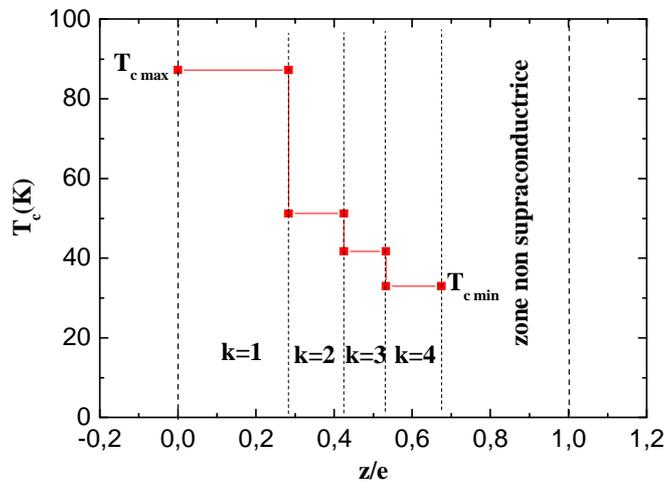


Fig III.19 : Profil de  $T_c$  en fonction de l'épaisseur (ou profondeur) physique relative de l'échantillon A.

La figure III.19 montre que, comme annoncé plus haut, une partie de l'épaisseur du film n'est pas supraconductrice. La zone supraconductrice s'étale sur 68% de l'épaisseur physique du film et la zone à la température critique la plus élevée s'étale sur seulement 28% de celle-ci. Les profils de température critique mettent en évidence et quantifient l'hétérogénéité des propriétés supraconductrices qui étaient soupçonnées dans les films minces YBCO.

iii) Distribution de la teneur en oxygène des films YBCO le long de l'axe  $\bar{c}$

Lors de la fabrication des films, après l'introduction de l'oxygène froid, la diminution de la température s'effectue de façon contrôlée et lente. On peut donc supposer que la distribution en oxygène dans le matériau est proche de l'équilibre et que l'on peut écrire  $\partial[O]/\partial t = 0$ . La seconde loi de Fick (III.8) :

$$\frac{\partial [O]}{\partial t} = D \frac{\partial^2 [O]}{\partial z^2} \quad (\text{III.8})$$

où  $D$  est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans le film d'YBCO selon l'axe  $\bar{c}$ , suggère alors que  $[O]$  dépend de façon linéaire de la distance à la surface du film.

Les profils de température critique permettent grâce à l'utilisation des mesures  $T_c$ - $[O]$  effectuées sur des échantillons massifs [18][19][20] de déterminer  $[O]$  aux extrémités de la zone supraconductrice des films. On peut donc tracer la droite  $[O]$  en fonction de  $z/d_s$ . C'est ce qui a été fait sur la figure III.20 pour l'échantillon A en utilisant les courbes  $T_c$ - $[O]$  proposées par E. Moran *et al* [18] et J. D. Jorgensen *et al* [19].

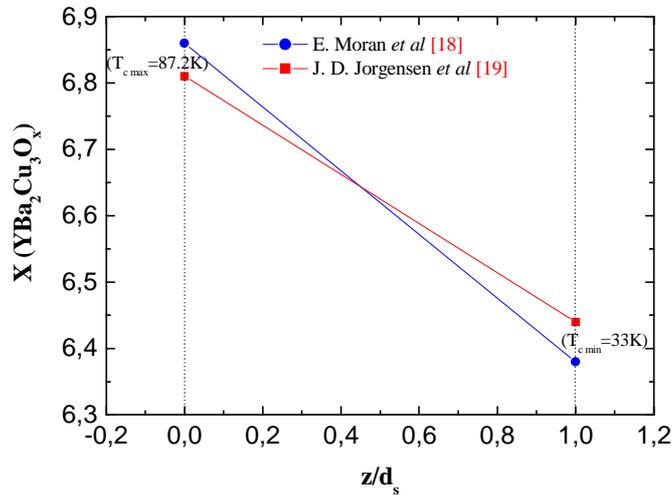


Fig III.20 : Distribution de la teneur en oxygène dans l'échantillon A. La droite bleue est établie à partir des données de E. Moran *et al* [18] et la rouge à partir de celles de J. D. Jorgensen *et al* [19].

On peut alors tracer le graphe  $T_c$ - $[O]$  du film et le comparer à celui établi pour YBCO massif par différents auteurs [18][19][20], comme cela est fait sur les figures III.21 a), b) et c).

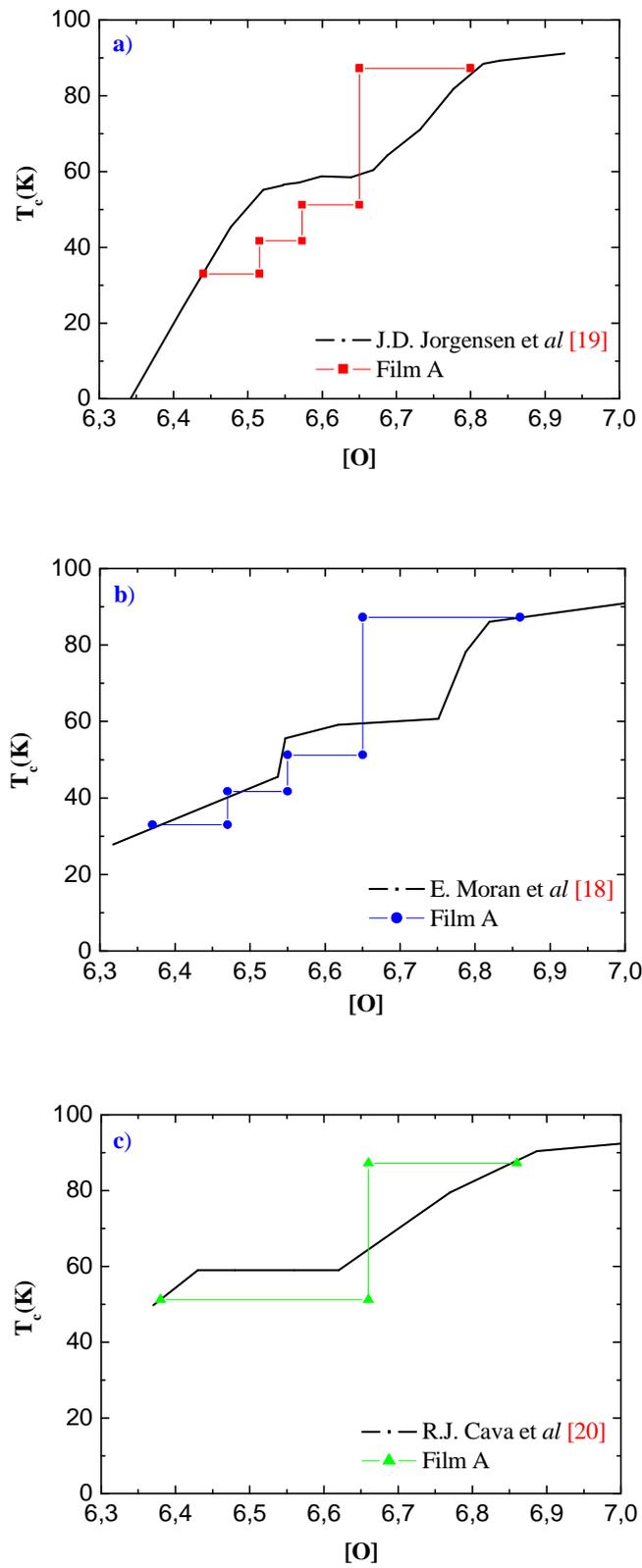


Fig III.21 : Profils de température critique en fonction de la composition en oxygène de YBCO dans le film A comparé aux références de J.D. Jorgensen *et al* [19] en a), E. Moran *et al* [18] en b) et R.J. Cava *et al* [20] en c).

Même si l'accord n'est pas parfait, on remarque que la variation et le profil des courbes sont assez similaires avec les références de J. D. Jorgensen *et al* [19] et E. Moran *et al* [18] mais différent avec la référence de R. J. Cava *et al* [20] qui s'écarte des deux autres références en dessous une teneur en oxygène de 6.55. Le profil qui correspond le mieux aux courbes de références est celui établi par E. Moran *et al* [18] car on y retrouve l'emplacement du second plateau de température critique retrouvé entre les teneurs en oxygène 6.55 et 6.75.

*iv) Comparaison avec des mesures réalisées par Non Rutherford Elastic Resonance Scattering (NRERS)*

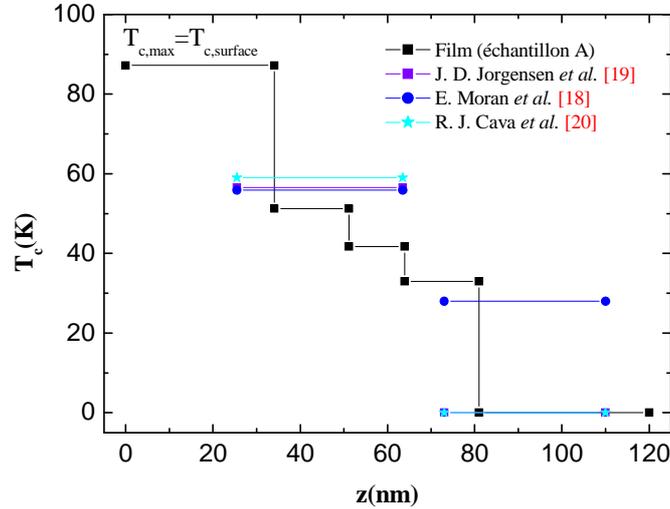
Dans le cadre d'une collaboration avec J.Siejka (INSP, Paris) celui-ci a déterminé la teneur en oxygène à l'intérieur du film A par une méthode nucléaire appelée *Non Rutherford Elastic Resonance Scattering (NRERS)*, qu'il développe actuellement. L'analyse RBS classique ne permet pas de déterminer avec précision la teneur locale en oxygène des films YBCO déposés sur STO en raison de la forte contribution des atomes d'oxygène du substrat. En NRERS on étudie la rétrodiffusion de particules  $\alpha$  par les noyaux  $^{16}\text{O}$  à proximité de leur fréquence de résonance élastique (3045KeV). A la résonance, un nouveau pic, dont la surface est proportionnelle à la teneur en oxygène de la zone étudiée, apparaît dans le spectre de rétrodiffusion. Pour les films YBCO, la zone étudiée s'étend sur environ 40nm. On peut sonder différentes zones en modifiant l'énergie du faisceau  $\alpha$ . La précision de l'analyse dépend des particules  $\alpha$  rétrodiffusées par les atomes lourds du substrat. Les spectres expérimentaux sont comparés à des simulations effectuées avec les logiciels utilisés en RBS. Dans le cas du film A, deux zones d'épaisseurs respectives 38nm et 43nm localisées respectivement 25.5nm et 73nm sous la surface ont été analysées. La détermination de la teneur absolue en oxygène s'est faite par comparaison avec une référence qui était un film YBCO fabriqué par la société THEVA GmbH de composition  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  dont l'épaisseur était de 200nm et la teneur en oxygène supposée uniforme. Cette couche de référence comprenait cependant des inclusions  $\text{Y}_2\text{O}_3$  et des précipités CuO.

La teneur en oxygène des zones étudiées dans le film A est reportée dans le [tableau III.2](#).

épaisseur physique (e)	épaisseur supraconductrice ( $d_s$ )	teneur en oxygène dans la zone 1 (25,5nm à 63,5nm)	teneur en oxygène dans la zone 2 (73nm à 116nm)
110nm	80nm	6,55	6,32

**Tableau III.2 :** Caractéristiques du film A et sa teneur en oxygène dans deux zones analysées par NRERS

A partir des teneurs en oxygène du [Tableau III.2](#) et des différentes courbes  $T_c$ -[O] proposées dans la littérature [18][19][20], nous avons pu estimer la température critique des deux zones analysées. Sur la [figure III.22](#) on compare ces valeurs au profil de température critique obtenu à partir des mesures magnétiques décrites au paragraphe précédent.



[Fig III.22](#) : Comparaison du profil de température critique de l'échantillon A avec les températures critiques déterminées à partir de la teneur en oxygène obtenue par NRES et en utilisant les relations  $T_c$ -[O] proposées par différents auteurs [18][19][20].

Les mesures NRERS donnent des valeurs de  $T_c$  qui sont assez proches de celles du profil de température critique. Elles confirment par ailleurs que la  $T_c$  décroît à partir de la surface du film. Enfin, on notera que l'épaisseur du film estimée au laboratoire par diverses techniques (120nm) est presque identique à celle déduite de l'analyse NRERS (110nm).

- v) *Comparaison avec des mesures de moment magnétique à bas champ effectuées en configuration longitudinale en refroidissant l'échantillon sous champ.*

J.Mosqueira et F. Vidal du Laboratoire des Basses Températures et de Supraconductivité de l'Université de S<sup>t</sup> Jacques de Compostelle en Espagne (Galice), ont mesuré en fonction de la température le moment magnétique d'un film refroidi sous un champ de  $2mT$  et  $3mT$  appliqué parallèlement à la surface d'un film (échantillon B). L'idée de l'expérience était d'identifier les transitions entre l'état normal et l'état supraconducteur des différents domaines qui auraient dues être marquées par l'existence de paliers dans les courbes  $m(T)$ . Le profil de température critique de l'échantillon B tel qu'il a été établi par notre modèle est représenté à la [figure III.23](#).

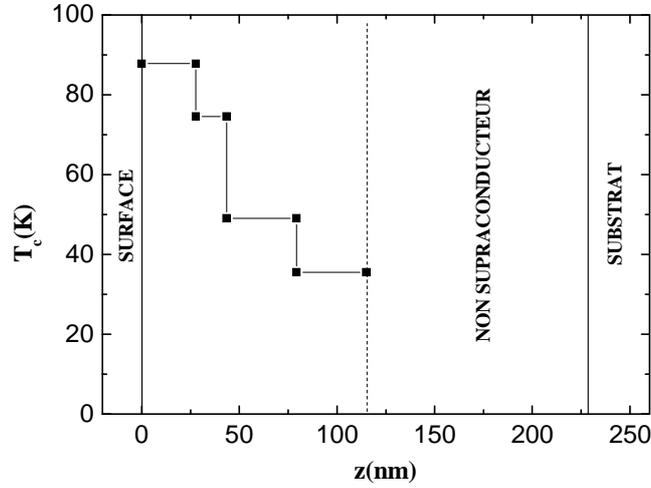


Fig III.23 : Variation de la température critique ( $T_c$ ) dans la profondeur du film B.

Le [tableau III.3](#) indique l'épaisseur totale du film, l'épaisseur supraconductrice déterminée par l'analyse magnétique, la hauteur moyenne des rangées de weak-links, la température critique de chaque domaine  $k$ , le nombre de rangées de weak-links Josephson comprises dans chaque domaine et l'épaisseur de ceux-ci.

épaisseur matérielle du film ( $e$ )	épaisseur supraconductrice du film ( $d_s$ )	hauteur moyenne de rangée ( $h$ )	$k$	Température critique du domaine ( $T_{ck}$ )	Nombre de rangées comprises dans le domaine $k$ ( $Z_k$ )	épaisseur du domaine $k$ ( $d_k$ )
233nm	115nm	1.4nm	1	87,8K	21	27,8nm
			2	74,5K	12	15,9nm
			3	49K	27	35,7nm
			4	35,5K	27	35,7nm

Tableau III.3 : Caractéristiques physiques du film B

Les courbes  $m(T)$  relevées à 2mT et 3mT sont présentées sur la [figure III.24](#).

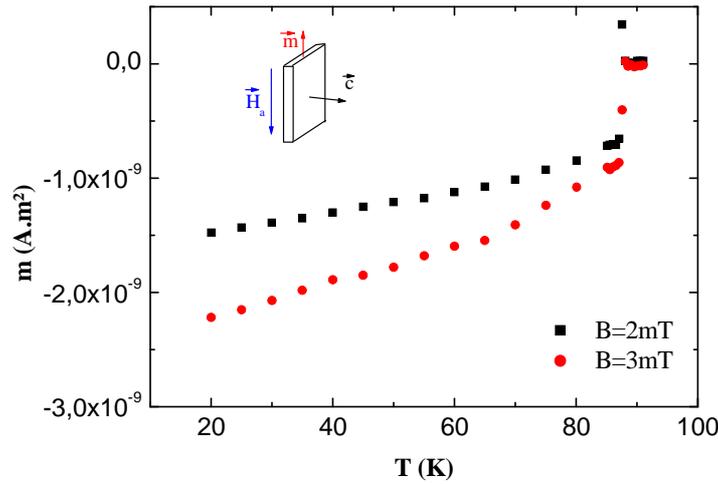


Fig III.24 : Moment magnétique du film B en field cooled à 2mT et à 3mT.

Le film comportant quatre domaines, les courbes  $m(T)$  devraient présenter quatre plateaux, ce qui n'est pas observé. Comme nous le développons ci-dessous, ce résultat résulte de la présence de vortex dans le film.

Le champ magnétique étant dans le plan du film, le champ démagnétisant peut être considéré comme nul [22]. Il en résulte que le premier champ critique est beaucoup plus élevé que le champ appliqué, sauf au voisinage immédiat de la température critique d'un domaine  $T_{ck}$ . Les vortex ne peuvent donc entrer ou quitter le film que dans une étroite zone de température proche de chacune des températures  $T_{ck}$ .

A une température donnée, si  $i$  domaines sont dans l'état supraconducteur, le flux magnétique piégé dans le film est donné par la relation (III.9) :

$$Bw \sum_{k=1}^i d_k = N_i \phi_0 \quad (\text{III.9})$$

Dans cette relation,  $d_k$  représente l'épaisseur du domaine  $k$ ,  $N_i$  le nombre de quanta de flux piégés dans le film,  $w$  le côté du film et  $B$  le champ magnétique appliqué. Puisque l'épaisseur du film est inférieure à la longueur de pénétration de London à  $T=0\text{K}$ , le flux piégé forme une seule rangée de vortex parallèle au plan du film dont les courants d'écrantage s'étendent dans toute la partie supraconductrice. Il y a peu de recouvrement entre les vortex car  $H_a \ll H_{c2}$ . En première approximation, le volume écranté par les vortex dans le domaine  $k$  s'écrit (III.10) :

$$V_{vk} = 2N_i \lambda_k w d_k \quad (\text{III.10})$$

où  $\lambda_k$  est la longueur de pénétration du champ magnétique dans le domaine  $k$ . La contribution du domaine  $k$  au moment magnétique total est donnée par **(III.11)**.

$$m_k = -H_a (V_k - V_{vk}) \quad \text{(III.11)}$$

où  $V_k$  est le volume du domaine  $k$  donné par **(III.12)** :

$$V_k = w^2 d_k \quad \text{(III.12)}$$

Le moment magnétique total du film prend alors la forme **(III.13)** :

$$m(T) = \sum_{k=1}^i m_k(T) = -H_a w \left( w \sum_{k=1}^i d_k - 2N_i \sum_{k=1}^i d_k \lambda_k \right) \quad \text{(III.13)}$$

$N_i$  augmente avec le nombre de domaines qui deviennent supraconducteurs. Puisque  $d_k$  est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres, la longueur de pénétration du champ magnétique  $\lambda_k$  prend la forme **(III.14)** :

$$\lambda_k = \frac{2\lambda^2(0)}{d_k} f(T/T_c) \quad \text{(III.14)}$$

Plusieurs expériences en haute fréquence réalisées sur divers échantillons ont permis de donner une expression de  $f(T/T_c)$  [23][24] **(III.15)**.

$$f(T/T_c) = \left( 1 - \left( \frac{T}{T_c} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{(III.15)}$$

Nous avons vérifié avec l'aide de mesures de transport rapportées par Zuev *et al* [25] que cette expression est valable si l'épaisseur des films est supérieure à dix mailles dans YBCO, ce qui est le cas des domaines du film étudié. Le moment magnétique du film s'écrit finalement **(III.16)** :

$$m(T) = \sum_{k=1}^i m_k(T) = -H_a w \left( w \sum_{k=1}^i d_k - 4\lambda^2(0)N_i \sum_{k=1}^i \left( 1 - \left( \frac{T}{T_{ck}} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right) \quad \text{(III.16)}$$

A partir de cette expression, il est possible de simuler les courbes  $m(T)$  mesurées sur le film B en utilisant les données du [tableau III.3](#).

Les [figures III.25 - III.26](#) montrent les courbes  $m(T)$  expérimentales mesurées à 2mT et 3mT ainsi que les courbes calculées à partir de l'expression

(III.16) et du tableau III.3 avec  $\lambda(0) = 145$  nm (ce qui est la valeur moyenne attribuée à la profondeur de pénétration dans le plan ( $ab$ ) pour YBCO).

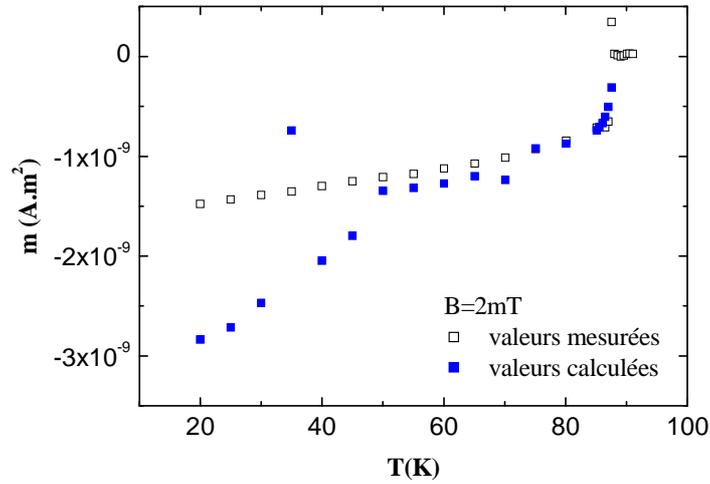


Fig III.25 : Comparaison entre le moment magnétique mesuré sur le film B avec un champ de 2mT et la courbe calculée à partir de la relation (III.16) et des valeurs indiquées dans le tableau III.3

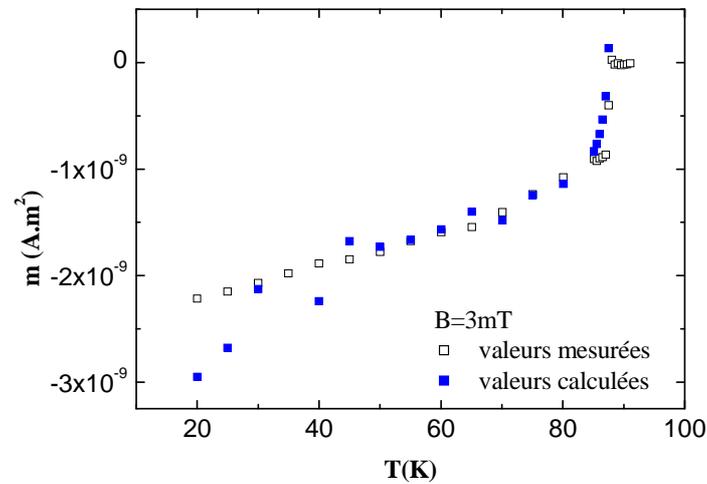


Fig III.26 : Comparaison entre le moment magnétique mesuré sur le film B avec un champ de 3mT et la courbe calculée à partir de la relation (III.16) et des valeurs indiquées dans le tableau III.3

Pour les deux valeurs de champ appliqué, l'accord entre les courbes expérimentales et les courbes calculées à partir de l'expression (III.16) est bon lorsque la température reste supérieure à 50K. En dessous 50K, la raison probable des écarts observés est que les valeurs  $m(T)$  calculées sont très sensibles à la forme de  $\lambda(T)$  et à la valeur de  $\lambda(0)$ . Les domaines à basse température critique sont certainement sous-dopés en oxygène. Des mesures sur des films YBCO sous-dopés ont montrées que leurs profondeurs de pénétration est

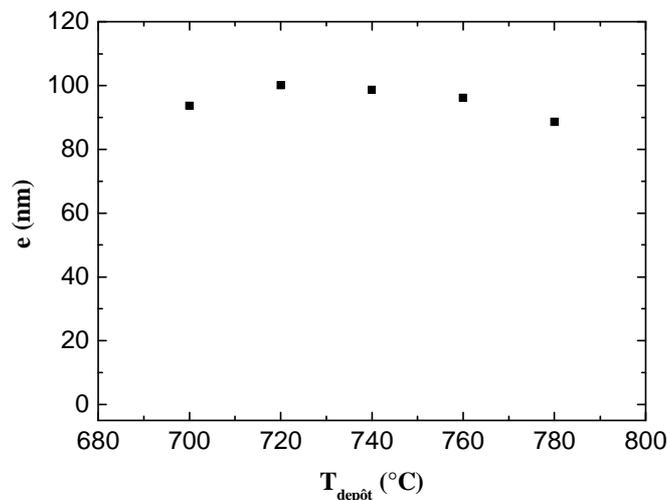
différente de celle de films riches en oxygène. En conséquence, les relations (III.14-III.16) avec  $\lambda(0) = 145\text{nm}$  ne sont probablement pas adéquates pour estimer la contribution au moment magnétique du film des domaines présentant une basse température critique.

*vi) Les données intéressantes extraites des profils de température critique avec l'épaisseur*

En sus de l'épaisseur supraconductrice, trois grandeurs que l'on peut extraire de la variation des profils de température critique sont utiles pour comparer les propriétés physiques des films et juger de leurs qualités. Il s'agit de la température critique maximale, qui n'est autre que la température critique de surface, de l'étendue du premier pallier et de la température critique minimale.

### **b) Propriétés physiques en fonction de la température**

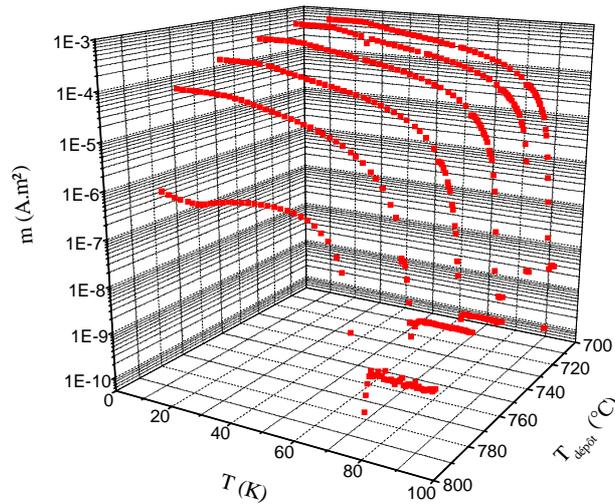
Lors de la synthèse d'un film d'YBCO, nous cherchons à obtenir une température critique et un moment magnétique aussi élevés que possible. Une série de films fabriqués dans des conditions identiques entre 700°C et 800°C avec le porte substrat à rayonnement et dont les résultats de diffraction X ont été reportés à la [figure III.2](#) a aussi été mesurée au magnétomètre à SQUID. Afin d'établir des comparaisons valables nous nous sommes d'abord assurés que les films avaient la même épaisseur. Les épaisseurs des films ont été déterminées par gravure humide d'une marche avec de l'EDTA suivie d'une mesure de la hauteur de la marche par profilométrie. Cette technique fournit une bonne approximation de l'épaisseur des films. Les résultats reportés sur la [figure III.27](#) sont les épaisseurs moyennes établies à partir d'au moins trois mesures effectuées à différents endroits de la marche.



**Fig III.27** : Evolution de l'épaisseur des films avec la température de dépôt.

Dans la gamme de température de dépôt étudiée, on remarque un effet négligeable de la température de dépôt sur l'épaisseur des films. Cette dernière reste voisine de 100nm.

On a reporté à la [figure III.28](#) l'évolution du moment magnétique des films avec la température pour les différentes températures de dépôt.



**Fig III.28 :** Evolution du moment magnétique en fonction de la température pour des films déposés dans des conditions similaires entre 700°C et 800°C. Les films réalisés ont été fabriqués avec des conditions similaires avec le chauffage à rayonnement, une énergie de 220mJ à 4Hz sous 0.5mbar puis 500mbar en fin de dépôt.

On remarque une évolution notable des valeurs de moment magnétique avec la température de dépôt. Entre 700°C et 740°C le moment magnétique varie peu et est maximal autour de 720°C, par contre, il diminue au delà de 740°C. A une température de fabrication de 800°C le moment magnétique est très faible ce qui indique qu'à cette température les propriétés supraconductrices du film sont dégradées de façons significatives.

La [figure III.29](#) montre l'évolution de la température critique de surface avec la température de dépôt.

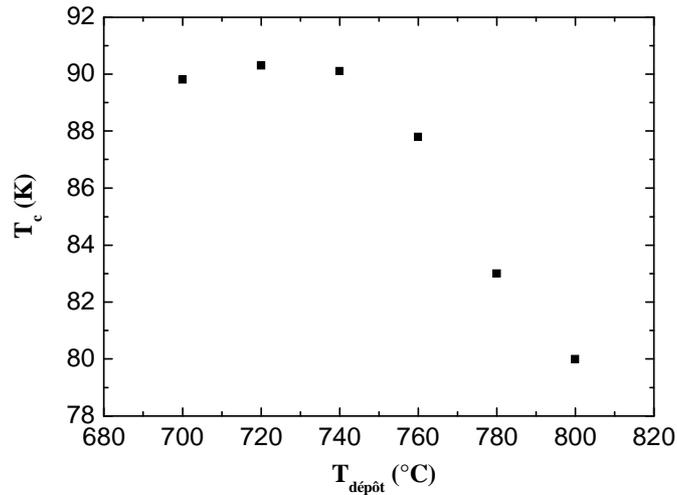


Fig III.29 : Evolution des températures critiques de surfaces en fonction de la température de dépôt pour des mêmes films réalisés avec les mêmes paramètres de dépôt exceptée la température de dépôt.

On remarque que la température critique de surface évolue avec la température de dépôt et passe par une zone où elle est maximale et vaut 90.3K lorsque la température de dépôt est comprise entre 720°C à 740°C. Cette température critique est bonne car elle demeure proche de la température critique du matériau massif (92K) et n'a pu être obtenue à partir de chauffage à filament. Cette caractéristique peut être due aux caractéristiques thermocinétiques spécifiques du chauffage à rayonnement, comme le fait que l'on puisse conserver la température de dépôt lors de l'introduction finale d'oxygène. On constate que, au delà de 760°C la diminution de la température critique de surface est brutale, on s'éloigne de la température optimale de dépôt. L'épaisseur supraconductrice  $d_s$  dépend elle aussi de la température de dépôt comme le montre la figure III.30.

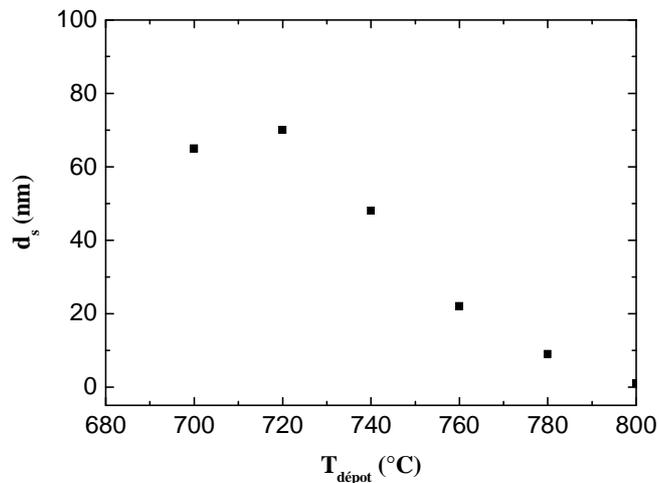
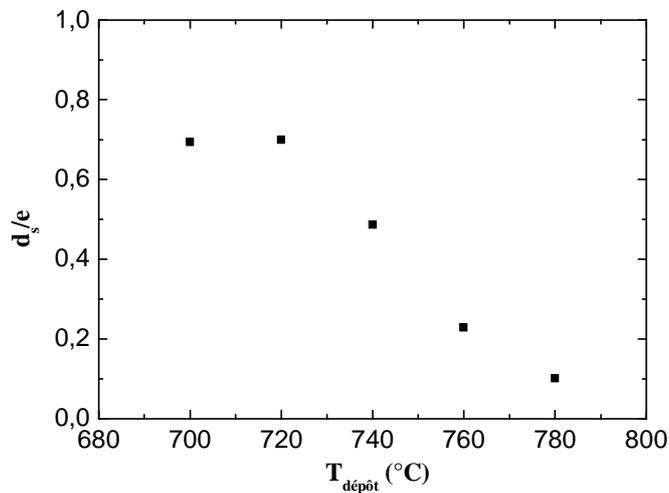


Fig III.30 : Evolution de l'épaisseur supraconductrice dans les films en fonction de la température de dépôt.

L'épaisseur supraconductrice est maximale pour une température de dépôt de 720°C et diminue rapidement pour des températures plus élevées, jusqu'à devenir nulle à 800°C. En comparant les courbes de température critique et d'épaisseurs supraconductrices en fonction de la température de dépôt, nous constatons que l'évolution est sensiblement la même : A la plus basse température critique de surface est associée la plus faible épaisseur supraconductrice. La valeur optimale de la température de dépôt donnée par la comparaison des températures critiques et celles des épaisseurs supraconductrices est de 720°C.

La [figure III.31](#) montre l'évolution du rapport de l'épaisseur supraconductrice sur l'épaisseur des films avec la température de dépôt.



[Fig III.31](#) : Evolution du rapport de l'épaisseur supraconductrice sur l'épaisseur totale du film en fonction de la température de dépôt.

On remarque que la proportion de l'épaisseur supraconductrice diminue rapidement à une température supérieure à 720°C et que dans cette gamme de température et avec ces conditions de dépôt, l'épaisseur supraconductrice ne dépasse pas 70% de l'épaisseur complète des films.

**c) Evolution des profils de températures critiques avec l'épaisseur pour les diverses températures de fabrications des films**

La [figure III.32](#) représente les profils de températures critiques des films étudiés en fonction de  $z/e$ , où  $z$  est la profondeur à compter de la surface et  $e$  l'épaisseur physique des films.

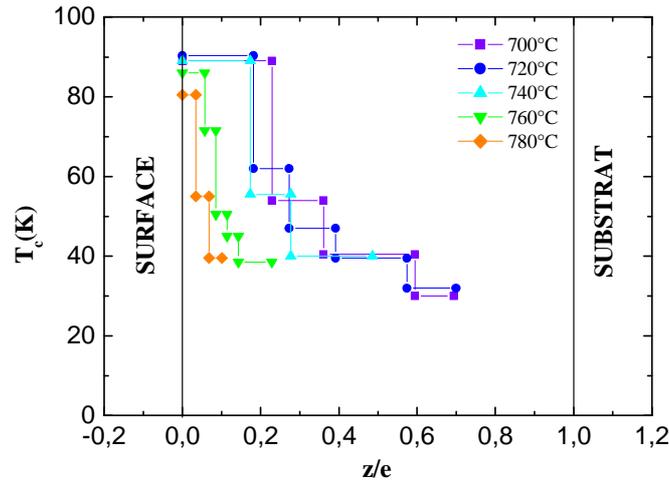


Fig III.32 : Représentation du profil de températures critiques dans l'épaisseur relative des films pour diverses températures de dépôt.

Le premier plateau supraconducteur devient de plus en plus petit au fur et à mesure que la température de dépôt augmente, il en va de même pour l'étendue de toute la zone supraconductrice. Il n'est cependant plus possible de différencier de cette façon les profils si on trace en fonction de  $z/d_s$ , comme le montre la figure III.33. Cette figure montre que les profils de températures critiques sont très semblables dans la zone supraconductrice.

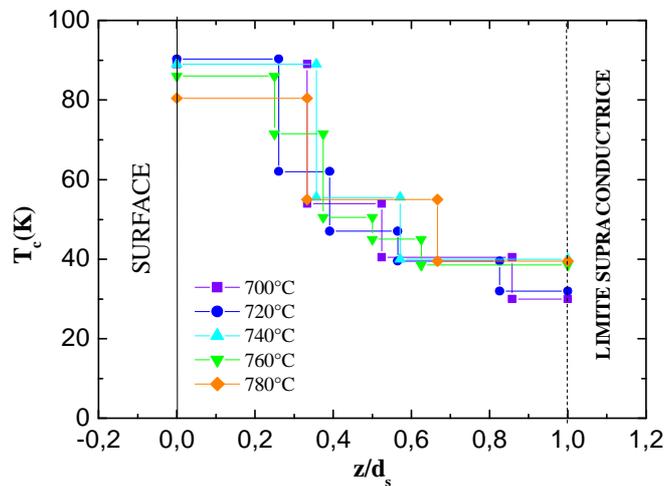


Fig III.33 : Evolution de la température critique en fonction de l'épaisseur supraconductrice relative pour diverses températures de dépôt.

On observe toutefois que la température critique minimale dépend de la valeur de la température de dépôt. On distingue deux zones correspondant pour l'une des températures de dépôt allant de 700°C à 720°C, dont la température critique minimale est de 35K et pour l'autre à des températures de dépôt supérieures dont la température critique minimale est augmentée à 40K.

**d) Observation de la relation entre la température critique et la teneur en oxygène pour les diverses températures de dépôt**

Nous avons reporté les différentes valeurs de températures critiques en fonction de la stoechiométrie en oxygène de YBCO pour les différentes températures de dépôt, les figure III.34-35 représentent les profils de température critique en fonction de la teneur en oxygène et les compare aux courbes définies par Jorgensen *et al* [19] et Moran *et al* [18].

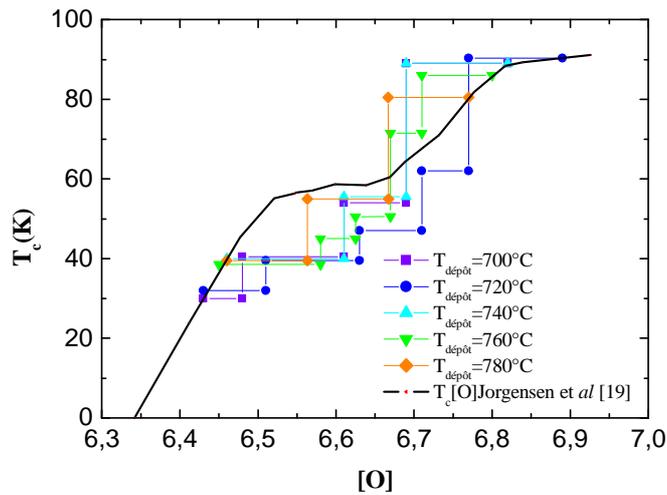


Fig III.34 : Rapport entre la température critique et la teneur en oxygène pour les films YBCO/STO réalisés à différentes températures de dépôt et comparaison avec la référence de Jorgensen *et al* [19].

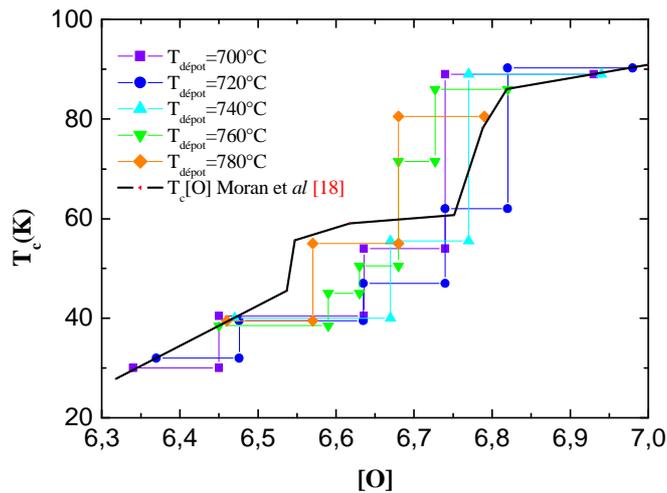


Fig III.35 : Rapport entre la température critique et la teneur en oxygène pour les films YBCO/STO réalisés à différentes températures de dépôt et comparaison avec la référence de Moran *et al* [18].

Quelque soit les valeurs des températures de dépôt, nous retrouvons des profils qui coïncident assez bien avec la courbe déterminée à partir des mesures réalisées sur les massifs YBCO. De plus, on remarque que la dispersion des profils est faible.

**e) Discussion sur le choix de la température de fabrication la plus appropriée**

Les diagrammes de diffraction de rayons X nous ont montrés que la température est cruciale pour la croissance car, elle agit sur son orientation. Lorsque la température est inférieure à 740°C, il y a présence de deux orientations de la croissance ( $\bar{c}$  et  $\bar{a}$ ). Pour les applications désirées nous devons favoriser l'orientation de la croissance cristalline selon l'axe  $\bar{c}$ . Cela nous impose de déposer nos films à une température de 740°C.

L'analyse des propriétés physiques nous a permis d'établir que les films ont une bonne température critique de surface lorsqu'ils sont fabriqués à des températures comprises entre 700°C et 740°C. Par ailleurs, l'étendue de la zone supraconductrice est plus grande dans le film lorsque la température de dépôt est faible (700°C à 720°C), tandis que la température critique minimale est augmentée pour les hautes température (740°C jusqu'à 780°C). Du point de vue des caractéristiques physiques, il serait plus judicieux de fabriquer les films à des températures inférieures à 740°C.

La cristallisation optimale et les meilleures propriétés supraconductrices ne sont pas obtenues aux mêmes températures de dépôt (740°C contre 700°C). Cela impose de trouver un compromis pour garantir à la fois de bonnes propriétés structurales et supraconductrices pour les films. Si la non-existence de zones de croissance en  $\bar{a}$  est primordiale, il faut toutefois obtenir les meilleures propriétés physiques en satisfaisant à cette condition. Nous avons donc choisi 740°C comme température de dépôt. A cette température les propriétés supraconductrices ne sont pas optimales, mais on peut espérer les améliorer à l'aide des autres paramètres de dépôt. C'est pour cette raison nous avons étudié l'effet de ceux-ci sur les caractéristiques physiques et structurales des films.

**B. Optimisation du taux de dépôt par l'action de la fluence laser**

La densité d'énergie du faisceau laser (fluence) agit directement sur les taux de dépôt. A nombre d'impulsions constant mais à fluence différente on obtient une épaisseur de matière déposée différente. Cela constitue un problème car pour pouvoir comparer la topographie, les films doivent présenter la même épaisseur. Cela impose donc de comparer l'action des taux de dépôt sur la

topographie des films. Deux films d'YBCO d'une épaisseur de 640Å réalisés avec des taux de dépôt différents ont été comparés par AFM. Le premier (a) a été réalisé avec un taux de dépôt de 0.65Å d'YBCO par impulsion alors que le second (b) a été réalisé avec un taux de dépôt de 0.15Å d'YBCO par impulsion.

Les deux images AFM de la figure III.36 représentent la surface des deux films.

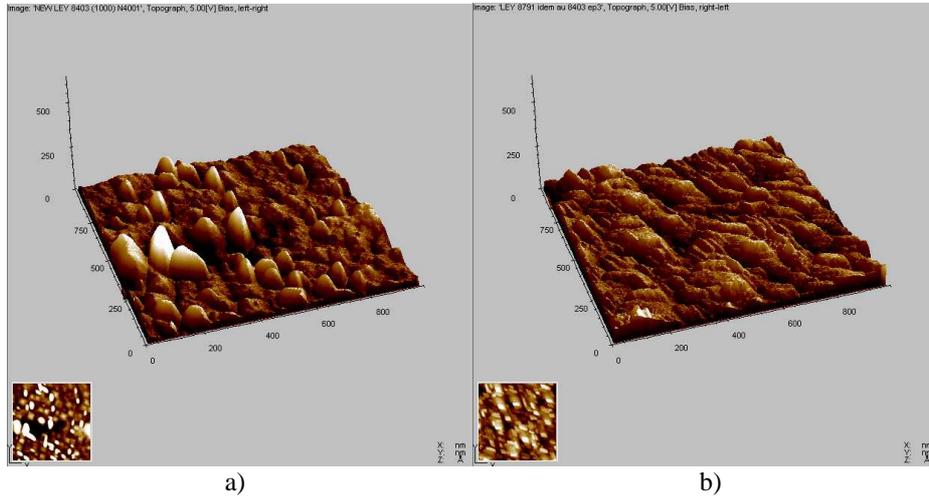


Fig III.36 : Ces deux images AFM ont été réalisées dans les mêmes conditions d'analyse AFM. L'image (a) correspond à la morphologie de surface du film réalisé avec un taux de dépôt de 0,65Å/pulse alors que le film (b) a été réalisé avec un taux de dépôt de 0,15Å/pulse. L'épaisseur des films est de 640 Å.

Les données obtenues par les analyses AFM sont présentées dans le tableau III.4 :

film	épaisseur (Å)	r (Å/pulse)	r RMS (Å)	Pic/vallée (Å)
a)	640	0,65	40,1	400
b)	640	0,15	32,5	250

Tableau III.4 : Données topographique des films a) et b)

La rugosité *rms* ainsi que les valeurs pic-vallée augmentent avec le taux de dépôt. Seule la surface du film qui a été réalisé avec le taux de dépôt de 0.65Å par impulsion présente des excroissances importantes qui augmentent considérablement la valeur du pic/vallée.

Pour diminuer le nombre et l'amplitude des excroissances, il faut donc privilégier un taux de dépôt plus faible. Des valeurs de l'ordre de 0.15Å par impulsion semblent satisfaisantes pour obtenir une bonne qualité de surface même pour des films de cette épaisseur. A des taux de dépôt plus faibles que 0.15Å par impulsion la qualité de surface des films d'YBCO doit être bonne mais les dépôt deviennent trop long pour assurer un bon contrôle sur le temps. C'est pourquoi nous nous limiterons à un taux de dépôt de 0.15Å par impulsion

### C. Optimisation de la fréquence des impulsions laser

La figure III.37 montre la topographie par AFM de deux films fabriqués avec des fréquences d'impulsions laser différentes.

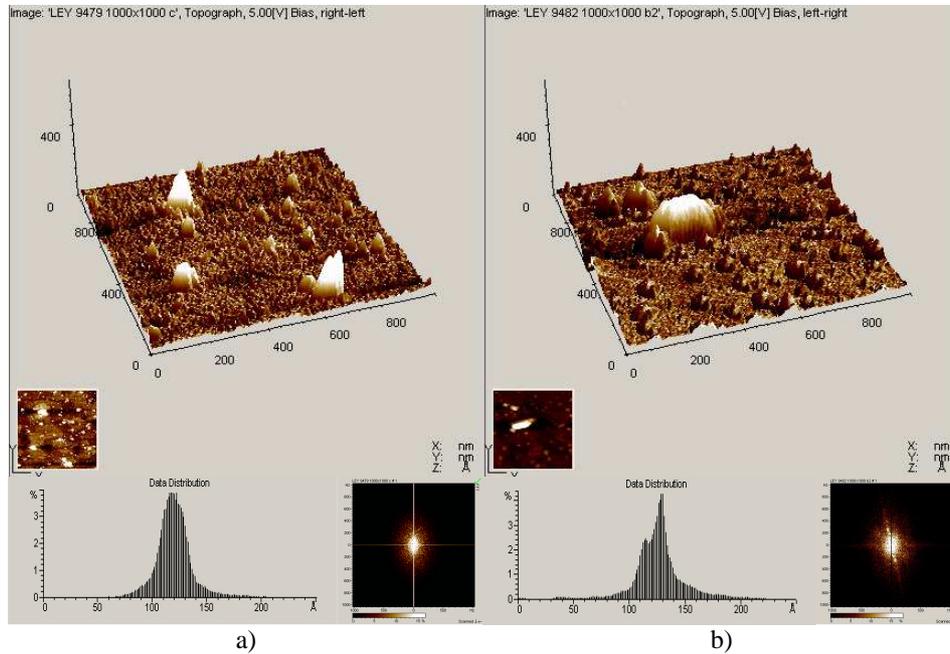


Fig III.37 : Représentation de la surface de deux films réalisés à deux fréquences d'impulsion laser différentes : a) à 4Hz et b) à 6Hz.

A 6Hz on note la présence de fines aspérités dont la taille et la forme est presque uniforme et la répartition statistique. Ces aspérités pourraient être des précipités de CuO causé par une fréquence laser trop élevée.

L'état de surface des films est d'autant meilleur que la fréquence des impulsions laser est faible. L'idéal serait d'utiliser des fréquences de l'ordre de 2Hz, mais ceci imposerait un temps de dépôt beaucoup trop long qui peut conduire à des phénomènes indésirables comme la diffusion incontrôlée d'espèces entre les films ou entre le film et le substrat.

En conclusion, nous avons estimé que le meilleur compromis était un taux de dépôt de  $0.15 \text{ \AA}$  par impulsion à une fréquence de 4Hz.

### D. Optimisation de la teneur en oxygène des films supraconducteurs

La teneur en oxygène des films détermine leurs propriétés supraconductrices. Les paramètres influant *a priori* sur celle-ci sont :

- la pression d'oxygène pendant le dépôt
- la pression d'oxygène à la fin du dépôt
- le temps de contact en milieu oxydant, résultant d'étapes d'attente, de paliers, des recuits et de la vitesse de refroidissement.

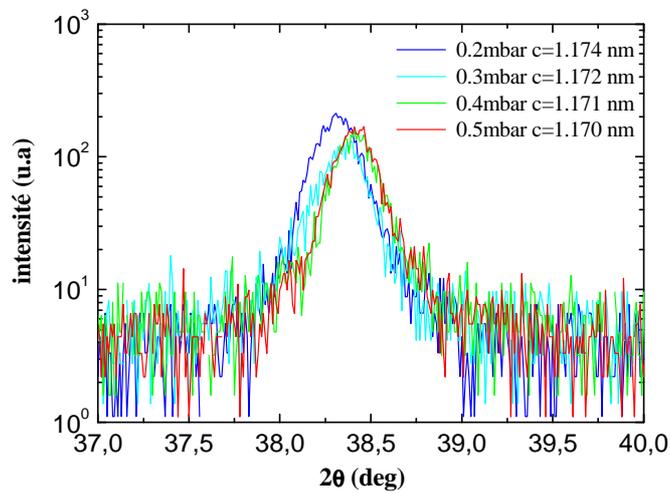
Nous avons étudié l'influence de chacun de ces facteurs sur la qualité des films.

### 1) Effet de la pression d'oxygène lors du dépôt

La pression au cours du dépôt devrait agir sur l'oxygénation de chaque strate d'YBCO et dépendre peu de la diffusion volumique de l'oxygène à travers la matière puisque les atomes d'oxygène devraient être piégés lors de l'empilement des mailles. La pression influe aussi sur les taux de dépôt des composés. Plus elle est élevée, plus les taux de dépôts sont faibles. De plus, il faut tenir compte que si des atomes d'oxygène diffusent dans le film, d'autres s'en échappent (exodiffusion).

Afin de déterminer l'impact de la pression de dépôt nous avons fabriqué plusieurs films avec les paramètres de dépôts identiques mais à différentes pressions ( $p_{O_2} = 0.2, 0.3, 0.4$  et  $0.5$  mbar). Les dépôts ont été fait à  $800^\circ\text{C}$  (avec un chauffage à filament chauffant), avec une énergie de  $220\text{mJ}$  à  $4\text{Hz}$ . En fin de dépôt la pression de l'enceinte a été porté à  $p_{O_2}=500\text{mbar}$  et la descente en température jusqu'à la température ambiante a été effectuée à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

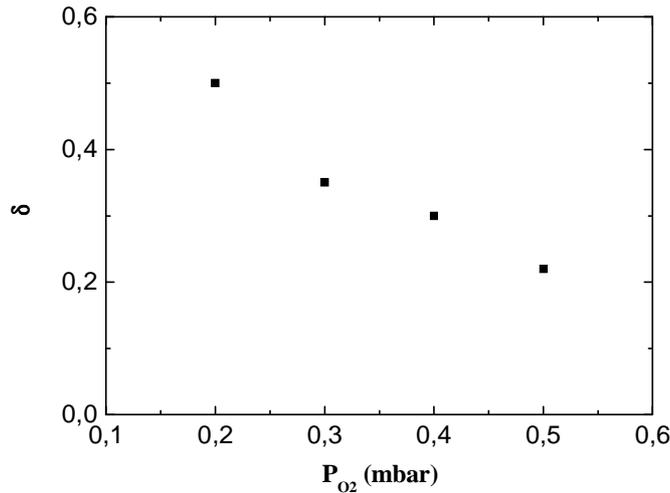
La [figure III.38](#) montre l'évolution du pic de diffraction YBCO (005) avec la pression d'oxygène pendant le dépôt.



**Fig III.38** : Evolution du pic de diffraction YBCO (005) avec la pression d'oxygène pendant le dépôt.

La position du pic de diffraction évolue avec la valeur de la pression. Le paramètre de maille  $\bar{c}$  diminue lorsque la pression d'oxygène augmente. Le rapport entre le paramètre  $\bar{c}$  et la teneur en oxygène (présentée à la [figure II.19](#)) suggère que l'YBCO est en moyenne mieux oxygéné lorsque la pression

d'oxygène est plus forte pendant le dépôt. Cette conclusion ne tient cependant pas compte d'un éventuel effet de déformation des mailles du aux contraintes induites par le substrat sur le film. En négligeant ce facteur, nous pouvons estimer la teneur moyenne en oxygène des films en fonction de la pression d'oxygène pendant le dépôt grâce à la courbe  $c(\delta)$ . Cela nous donne le graphique présenté à la [figure III.39](#).



**Fig III.39** : Evolution de la teneur moyenne en oxygène d' $YBa_2Cu_3O_{7-\delta}$  en fonction de la pression pendant le dépôt.

On constate dans le domaine des pressions considérées, une dépendance quasi linéaire de la teneur d'oxygène moyenne d'YBCO avec la valeur de la pression lors du dépôt. A une pression de 0.5mbar, nous avons la composition  $YBa_2Cu_3O_{6,8}$ .

Nous avons réitéré l'expérience à des pressions plus fortes en utilisant cette fois le chauffage par rayonnement. Les conditions de dépôt ne sont par conséquent pas les mêmes que précédemment. Nous avons comparé deux films fabriqués avec les pressions  $p_{O_2}=0.7\text{mbar}$  et  $p_{O_2}=0.9\text{mbar}$ . La température de dépôt était fixée à  $740^\circ\text{C}$ . Après l'introduction de 500mbar d'oxygène la descente en température a été effectuée à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  avec un palier de 30 minutes à  $600^\circ\text{C}$ . Les diagrammes de diffraction X sont présentés à la [figure III.40](#).

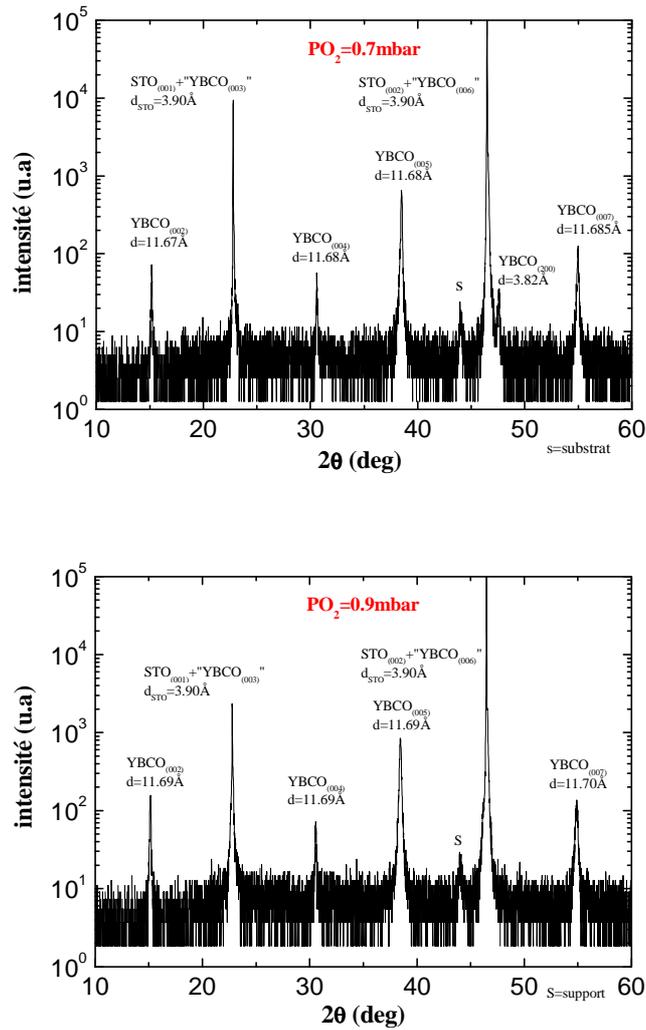


Fig III.40 : Evolution des diagrammes de diffractions pour les pressions de 0.7mbar et 0.9mbar (réalisés avec le chauffage à rayonnement à la température de 740°C)

Le paramètre de maille ne diminue plus avec l'augmentation de la pression d'oxygène. Le film réalisé sous une pression de 0.7mbar présente un paramètre de maille proche de la valeur idéale. Cependant on constate la présence de domaines de croissance orientés selon l'axe  $\bar{a}$ , dont la quantité reste néanmoins faible. D'un point de vue cristallographique, il n'y a aucun intérêt à porter la pression d'oxygène à  $p_{O_2}=0.9\text{mbar}$  pendant le dépôt.

La caractérisation du moment magnétique de ces deux films est représentée par les courbes  $m(T)$  de figure III.41.

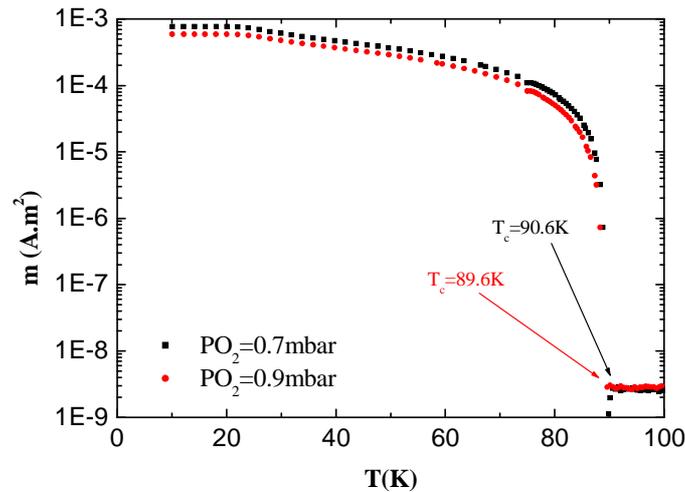


Fig III.41 : Représentation des courbes de moment magnétique en fonction de la température pour des films fabriqués à des pressions de dépôt de 0.7 et 0.9mbar.

Le moment magnétique du film réalisé avec  $p_{O_2}=0.9\text{mbar}$  est plus faible que celui fabriqué avec  $p_{O_2}=0.7\text{mbar}$ . Cela peut être dû à ce que les taux de dépôt sont réduites lorsque la pression est plus importante (donc moins de matière dans le cas du film réalisé avec  $p_{O_2}=0.9\text{mbar}$ ). Cependant, la température critique du film déposé avec  $p_{O_2}=0.9\text{mbar}$  est réduite de 1K, ce qui ne peut pas être dû à un effet d'épaisseur.

En conclusion, la pression d'oxygène pendant le dépôt permettant de concilier propriétés structurales et propriétés supraconductrices est comprise entre 0.5 et 0.7mbar.

## 2) Effet de la pression d'oxygène à la fin du dépôt

Il est raisonnable de penser que la pression de l'oxygène introduit dans l'enceinte après le dépôt agit sur la teneur en oxygène des films. Les propriétés de deux films déposés sur STO avec le chauffage à rayonnement, dans les mêmes conditions opératoires mais avec différentes pressions d'oxygène après dépôt sont discutées ci-dessous. La température de dépôt de ces films était de  $750^\circ\text{C}$  avec une énergie de 260mJ sous 4Hz et une pression d'oxygène pendant le dépôt de 0.7mbar. La vitesse de descente en température était de  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  et comportait un palier à  $600^\circ\text{C}$  pendant 30 minutes.

La figure III.42 compare les diagrammes de diffraction des films dans deux zones. La première zone contient le pic YBCO (005) alors que la seconde inclut le pic (002) du substrat.

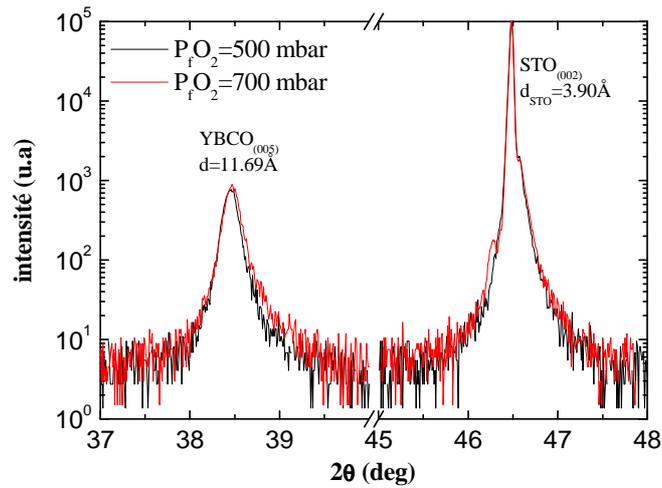


Fig III.42 : Représentation de deux zones des diagrammes de diffraction des films fabriqués avec des pressions d'oxygène différentes après dépôt.

L'intensité des pics YBCO (005) est la même pour les deux films ce qui suggère que la pression d'oxygène introduite à la fin du dépôt n'influence pas la cristallinité des films. On ne remarque pas non plus de déplacement du pic YBCO (005) ce qui indique qu'il y a aussi peu d'effet sur leur teneur moyenne en oxygène. On note toutefois un épaulement du pic YBCO (005) plus important pour le film fabriqué avec  $p_{O_2}=700\text{mbar}$ . Cet élargissement du flanc droit du pic est dû à des mailles YBCO possédant un paramètre  $\bar{c}$  plus petit, ce qui correspond en principe à une teneur en oxygène plus élevée. Cependant, il peut s'agir d'un effet de la déformation engendrée par les contraintes mécaniques à l'interface film/substrat. De ce fait, il est difficile de tirer une conclusion exacte de l'impact de la pression en fin de dépôt sur les diagrammes de diffraction X.

La figure III.43 montre les courbes  $m(T)$  des deux films.

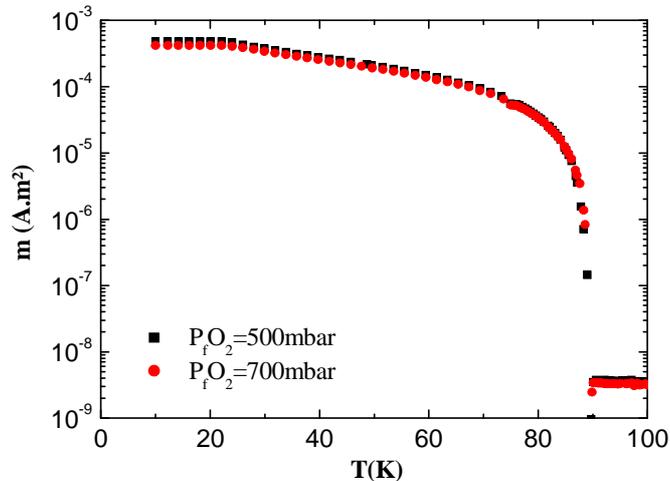


Fig III.43 : Courbes des moments magnétiques de deux films réalisés dans les mêmes conditions de dépôt.

Les deux courbes sont très semblables et présentent la même température critique valant 89.5K

L'épaisseur supraconductrice  $d_s$  est égale à 77.5nm pour le film fabriqué avec  $p_{O_2}=500\text{mbar}$  alors qu'elle est égale à 56nm pour celui fabriqué avec  $p_{O_2}=700\text{mbar}$ . Les deux films ayant la même épaisseur physique, ce résultat suggère contre toute attente qu'augmenter la pression d'oxygène à la fin du dépôt réduit l'épaisseur de la zone supraconductrice.

La [figure III.44](#) montre l'évolution de la température critique en fonction de  $z/e$  où  $e$  est l'épaisseur physique des films.

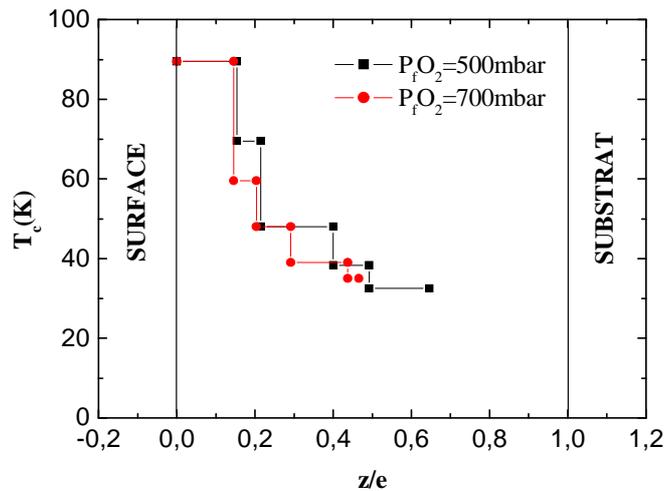


Fig III.44 : Représentation du profil de température critique des films fabriqués avec une pression finale différente en fonction de  $z/e$ , où  $z$  est la profondeur comptée depuis la surface des films et  $e$  l'épaisseurs physiques des films.

On remarque que les profils de température critique des deux films fabriqués avec une pression de 500mbar et 700mbar sont relativement similaires du point de vue de l'étendu du premier plateau de température critique et de leurs profils généraux.

Ces résultats suggèrent que la teneur en oxygène des films n'est pas directement fonction de la pression finale d'oxygène. La [figure III.45](#) montre l'évolution de la température critique en fonction de  $z/d_s$  où  $d_s$  est l'épaisseur supraconductrice des films

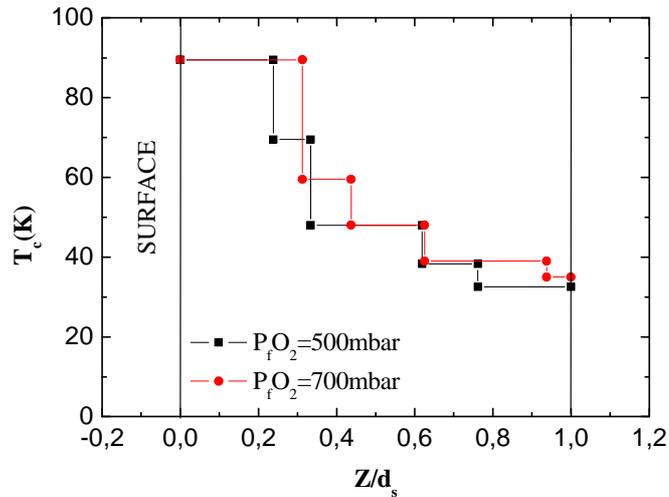


Fig III.45 : Evolution de la température critique des films fabriqués avec différentes pressions d'oxygène en fin de dépôt en fonction de  $z/d_s$ , où  $d_s$  est l'épaisseur supraconductrice des films.

Le premier palier du film déposé avec  $p_{O_2}=700$  mbar est légèrement plus grand que celui du film déposé avec  $p_{O_2}=500$  mbar, mais cet effet n'est que relatif puisque les étendues de ces paliers sont quasi-identiques dans l'épaisseur supraconductrice de ces films.

Il n'y a donc pas vraiment d'avantages à introduire une pression supérieure à 500 mbar en fin de dépôt. Nous allons donc examiner l'effet du temps de contact avec le milieu oxydant dans différentes conditions.

### 3) Effet d'un délai post oxygénation finale

Le temps pendant lequel on maintient le film à haute température en présence de l'oxygène sous forte pression après le dépôt peut éventuellement permettre une meilleure oxygénation globale du film.

Deux films d'YBCO déposés sur STO ont été fabriqués dans les mêmes conditions, sauf qu'un délai de 10 minutes entre l'entrée de l'oxygène sous forte pression et la descente en température a été introduit lors de la fabrication de l'un d'entre eux. On a représenté les diagrammes de diffraction de ces deux films à la figure III.46.

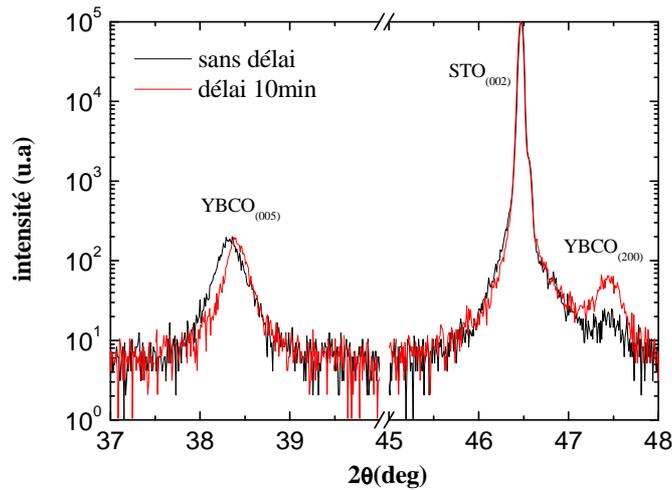


Fig III.46 : Représentation des diagrammes de diffraction autour du pic YBCO (005) et du pic STO (002) de deux films de 90nm réalisés dans les mêmes conditions avec et sans délai après l'introduction de l'oxygène sous forte pression.

L'intensité des pics est comparable dans les deux cas, ce qui veut dire, que la quantité de matière cristallisée est inchangée et que les films ont des épaisseurs similaires. Ceci suggère qu'avec le délai, le phénomène de réévaporation est peu important. Les pics (005) des deux films sont légèrement décalés. Le paramètre  $c$  du film ayant subi le délai est de  $11.70\text{\AA}$  contre  $11.73\text{\AA}$  pour l'autre film. Si on néglige les effets de contraintes mécaniques, ceci indiquerait que la teneur moyenne en oxygène du premier film est plus élevée que celle du second, leurs formules chimiques étant respectivement  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.78}$  et  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.6}$ .

Néanmoins, l'application du délai entraîne une augmentation de la croissance selon l'axe  $\bar{a}$ . Le pic YBCO (200) devenant beaucoup plus intense lorsqu'un délai est appliqué. La cristallisation au cours du délai n'est pas achevée et l'orientation de croissance n'est pas encore fixée. De nombreux facteurs, tels que la diffusion surfacique, peuvent intervenir et influencer sur l'orientation de la croissance.

Il n'est donc pas souhaitable d'appliquer un délai après l'introduction de l'oxygène sous forte pression si nous voulons fabriquer des films orientés seulement selon l'axe  $\bar{c}$ . Il vaut mieux imposer un palier d'oxygénation à une température en dessous de la transition de phase quadratique/orthorhombique. Nous avons étudié l'effet de tels paliers lors du refroidissement du film.

#### 4) Effet d'un palier d'oxygénation

Nous avons comparé les caractéristiques de films ayant subi des paliers de trente minutes à différentes températures lors de leurs phases de refroidissement. Le [tableau III.5](#) donne les caractéristiques de ces paliers. Les

autres paramètres de dépôt étaient identiques. Les films ont été déposés à 740°C avec le chauffage par rayonnement, l'énergie laser était de 220mJ sous 4Hz, la pression d'oxygène était de 0.5mbar pendant le dépôt et de 500mbar après celui-ci. La vitesse de refroidissement était de 10°C/min.

		température	durée
A	pas de palier	X	0 min
B	palier	300°C	30 min
C	palier	500°C	30 min

Tableau III.5 : Caractéristiques des paliers appliqués aux trois films lors de leurs refroidissements.

La figure III.47 représente les diagrammes de diffractions obtenus.

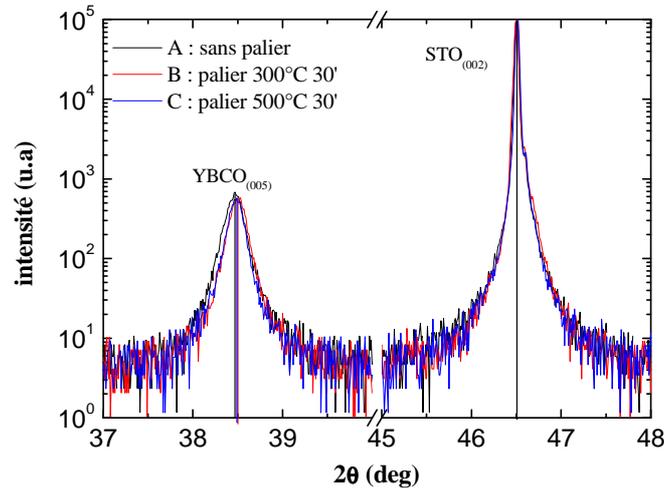


Fig III.47 : Diagrammes de diffraction autour du pic YBCO (005) et du pic STO (200) des films ayant subi différentes procédures de refroidissement.

Les paliers ont une faible influence sur le positionnement des pics de diffraction. Le pic YBCO (005) est légèrement déplacé si un palier a été appliqué mais on ne relève pas de différence entre des diagrammes de diffraction des films ayant subi des paliers avec des températures différentes.

Les courbes  $m(T)$  des films sont présentés sur la figure III.48.

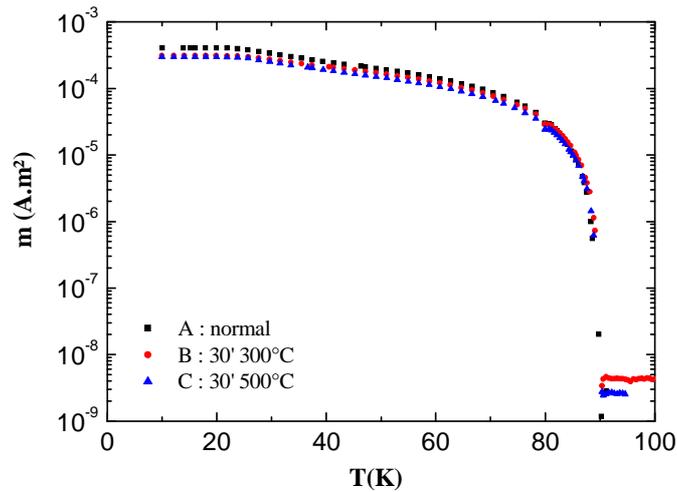


Fig III.48 : Moment magnétique en fonction de la température des films ayant subi différentes procédures de refroidissement.

Les courbes présentent toutes une température critique de 90.5K qui n'est pas affectée par l'application des paliers. On note toutefois une différence dans les valeurs de moment magnétique à basse température. Bien que l'épaisseur physique des films soit toutes voisines de 90nm, les épaisseurs supraconductrices sont différentes, comme le montre le [tableau III.6](#).

				épaisseur supraconductrice $d_s$ en nm
		température	durée	
A	pas de palier	X	0 min	62
B	palier	300°C	30 min	48
C	palier	500°C	30 min	46

Tableau III.6 : Epaisseurs supraconductrices des films ayant subi différentes procédures de refroidissement.

Aux températures auxquelles ont été faits les paliers, il ne peut y avoir d'évaporation significative du dépôt. Par contre, l'épaisseur supraconductrice est de 62nm pour le film fabriqué sans palier et de  $47\pm 1$ nm pour les films ayant subi un palier. La [figure III.49](#) montre l'évolution de la température critique en fonction de l'épaisseur relative  $z/e$  pour les films étudiés.

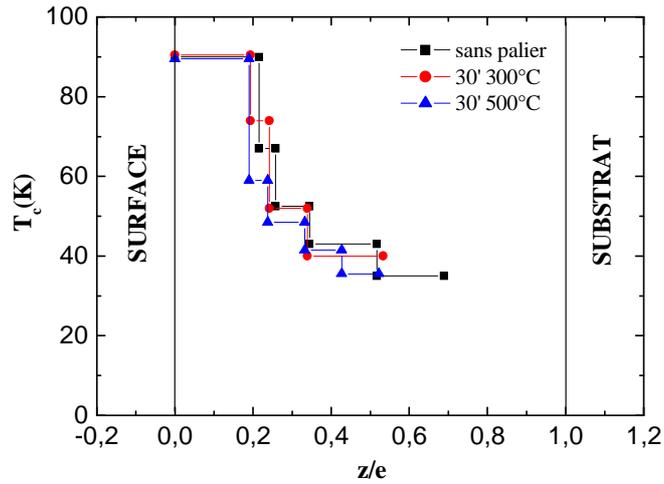


Fig III.49 : Profil de température critique en fonction de l'épaisseur relative  $z/e$  pour des films ayant subi différentes procédures de refroidissement.

L'application d'un palier a tendance à réduire l'extension des plateaux de températures critiques. Cela suggère que contrairement au but recherché, on a exodiffusion de l'oxygène pendant le palier. La désoxygénation du film est d'autant plus importante que la température du palier est élevée.

La figure III.50 montre l'évolution de la température critique en fonction de l'épaisseur supraconductrice relative des films.

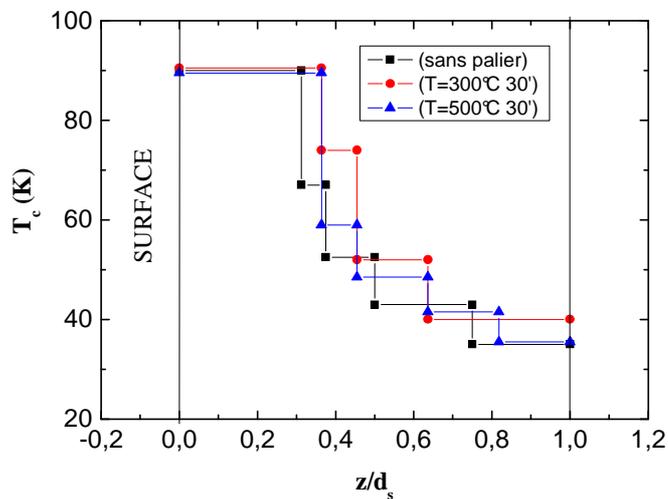


Fig III.50 : Profil de température critique en fonction de l'épaisseur supraconductrice relative  $z/d_s$  pour des films ayant subi différentes procédures de refroidissement.

Le premier plateau des films ayant subi un palier est plus étendu que celui du film fabriqué sans palier. Cependant, on ne note pas de corrélation entre la température à laquelle s'est effectué le palier et l'étendue du premier plateau, du moins dans le domaine de température exploré.

L'application d'un palier de température lors du refroidissement n'améliore pas vraiment les propriétés supraconductrices des films, car si la

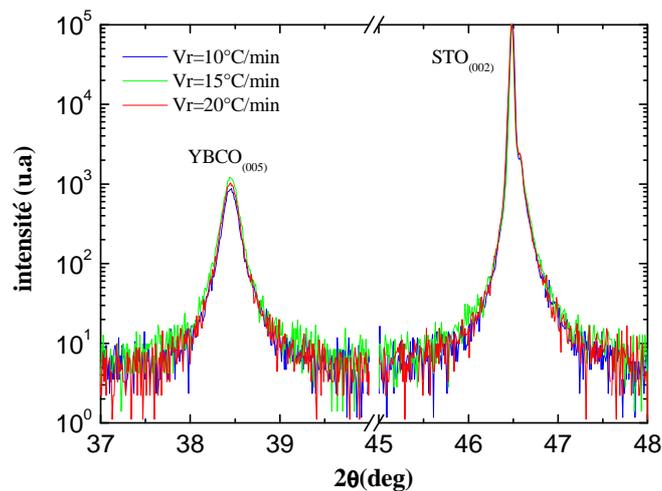
largeur relative du plateau à haute température critique est plus grande après recuit, sa largeur réelle est réduite.

### 5) Effet de la vitesse de refroidissement

La vitesse de refroidissement peut jouer un rôle sur la teneur en oxygène des films puisque ce paramètre détermine le temps d'exposition du film avec l'atmosphère oxydante. Trois films ont été fabriqués dans les mêmes conditions avec trois vitesses de refroidissement différentes. L'épaisseur physique de ces trois films était de l'ordre de 120nm.

#### a) Effet de la vitesse de refroidissement sur la cristallisation

Les diagrammes de diffraction des trois films autour des pics (005) YBCO et (002) STO sont reproduits sur la [figure III.51](#).



**Fig III.51** : Diagrammes de diffraction autour du pic YBCO (005) et du pic STO (002) de films YBCO de 120nm d'épaisseur fabriqués avec des vitesses de refroidissement différentes.

La figure [figure III.51](#) montre que dans la gamme des vitesses de refroidissement étudiée, la vitesse de refroidissement n'influence pas la cristallisation d'YBCO car les pics de diffraction YBCO (005) sont similaires et sont placés à la même valeur angulaire. De plus, leurs intensités identiques indique que les films ont certainement la même épaisseur.

Nous avons aussi mesuré l'impact de la vitesse de refroidissement sur la mosaïcité du film. La [figure III.52](#) montre les pics de diffraction en balayage en  $\omega$  autour du pic YBCO (005).

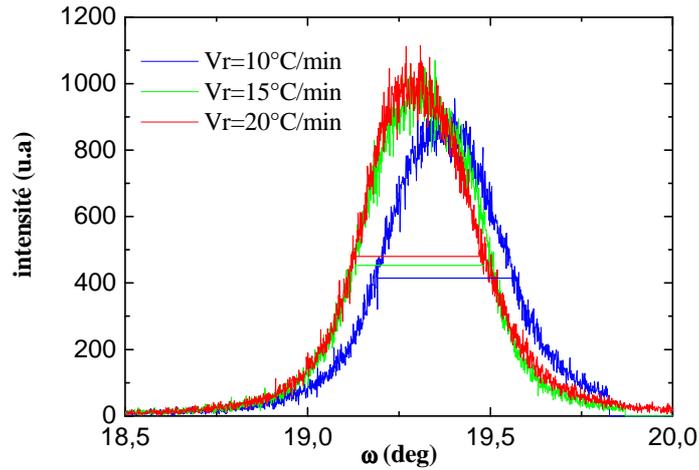


Fig III.52 : Balayage en  $\omega$  autour du pic YBCO (005) pour trois films fabriqués avec des vitesses de refroidissement distinctes.

Les pics obtenus ont été simulés avec une fonction Gaussienne. Les constantes déduites des ajustements de courbes sont présentées dans le [tableau III.7](#) :

Vr (°C/min)	yo	xc	w	A	chi <sup>2</sup> /Dof	R <sup>2</sup>
10	10.16 +/-0.71	19.37	0.32	342.88+/-0.92	582.23	0.99228
15	15.32+/-1.13	19.31	0.30	368.76+/-1.24	891.15	0.9919
20	18.52+/-0.83	19.30	0.30	370.00+/-1.05	838.71	0.99122

Tableau III.7 : Paramètres obtenus par le fit Gaussien du pic YBCO (005) balayé selon  $\omega$ . (yo correspond à la hauteur de la ligne de base, xc au positionnement angulaire, w à la largeur à mi-hauteur et A à l'amplitude du pic.

Les coefficients R<sup>2</sup> sont relativement bons, ce qui confirme que le fit Gaussien est bien adapté. La largeur à mi-hauteur du pic de diffraction diminue lorsque l'on augmente la vitesse de refroidissement. Cela indique que la désorientation de la croissance cristalline est plus faible lorsque la vitesse de refroidissement est plus élevée, ce qui reste cohérent car le temps laissé au processus de cristallisation ne permet plus autant de diffusion des éléments.

### b) Effet sur les caractéristiques physiques

La [figure III.53](#) montre les courbes  $m(T)$  des trois films réalisés avec différentes vitesses de refroidissement.

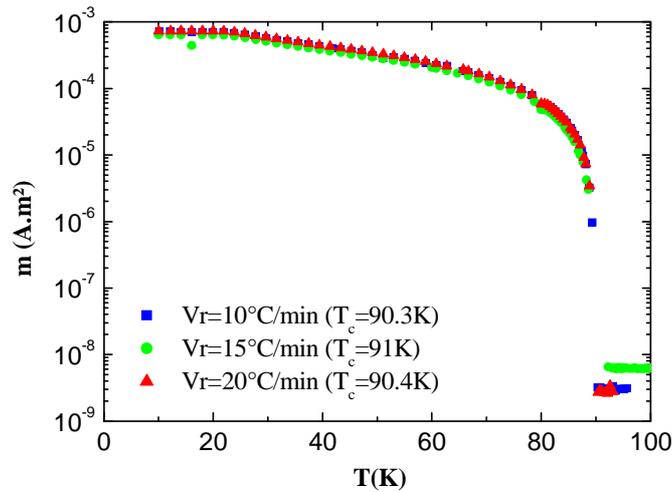


Fig III.53 : Courbes du moment magnétique en fonction de la température des films refroidis à des vitesses différentes.

Les courbes sont presque identiques avec une température critique supérieure à 90K ce qui est représentatif de très bonnes caractéristiques supraconductrices. La vitesse de refroidissement n'agit pas sur la température critique qui est celle qui correspond à la température critique du domaine à la surface du film. En effet, ce domaine est le premier exposé à la diffusion de l'oxygène par conséquent, c'est le premier oxygéné et dépend donc peu de la vitesse de refroidissement qui joue sur la durée de la diffusion.

L'épaisseur supraconductrice des trois films est de 110nm et ne dépend pas de la vitesse de refroidissement. Elle est de plus identique, aux erreurs d'appréciation près, à l'épaisseur physique des films (120nm).

La figure III.54 montre l'évolution de la température critique dans l'épaisseur du film pour les trois valeurs de vitesses de refroidissement.

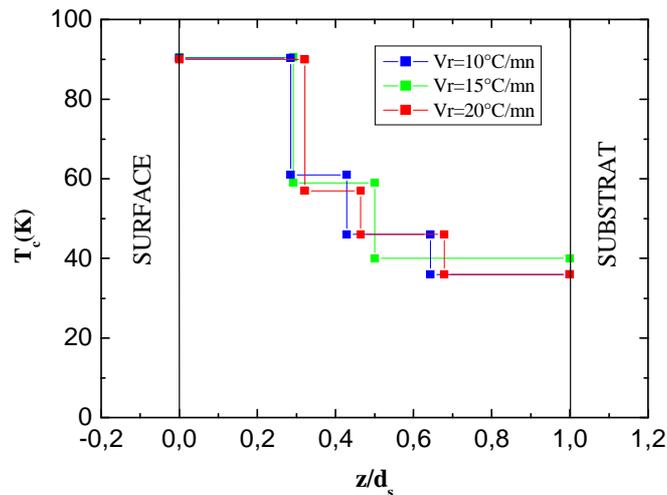


Fig III.54 : Profil de température critique en fonction de l'épaisseur supraconductrice relative  $z/d_s$  de films refroidis à des vitesses différentes.

L'extension relative du plateau à haute température critique dépend de la vitesse de refroidissement. Elle est égale à 28.5% de l'épaisseur du film si la vitesse de refroidissement est de 10°C/min, de 29.1% si elle est de 15°C/min et de 32.1% si elle est de 20°C/min.

En conclusion, du point de vue de la cristallinité comme de celui des propriétés supraconductrices, la vitesse de refroidissement optimale est 20°C/min. Par ailleurs, nous avons constaté qu'une vitesse supérieure altère fortement les propriétés physiques et structurales des films.

### 6) Effet d'un recuit micro-onde

Un recuit sous oxygène devrait conduire à la diffusion de cette espèce dans le matériau. Cependant, des expériences menées depuis longtemps au laboratoire ont montrées qu'un recuit classique n'améliore pas les propriétés des films. Nous avons étudié l'effet d'un recuit micro-ondes avec l'aide de S. MARINEL en utilisant le système développé par le groupe Céramiques du CRISMAT.

Des recuits par micro-ondes ont été réalisés sur un film d'YBCO dont la température critique de surface était initialement de 89.5K et d'épaisseur approximativement 100nm. Des recuits successifs ont été effectués à différentes puissances sous flux d'oxygène à  $p_{O_2}=500\text{mbar}$  (pression comparable à la pression introduite à la fin des dépôt). Le film a été mesuré au magnétomètre à SQUID après chaque recuit. La figure III.55 montre les  $m(T)$  obtenues.

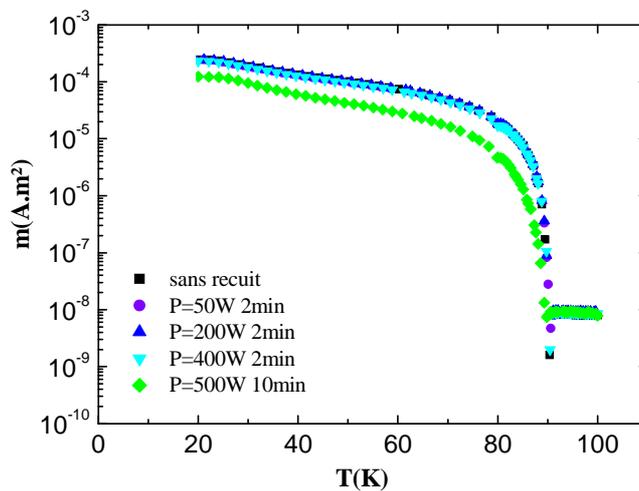


Fig III.55 : Moment magnétique du film étudié en fonction de la température mesurée après chaque recuit par micro-ondes.

Pour un temps d'application de 2mn, entre 50W et 200W on ne constate pas d'effet du recuit sur le moment magnétique ou sur la température critique du film. Pour la même durée, à 400W, une très légère diminution du moment magnétique est visible. Si on allonge le temps d'application à 10 mn avec une

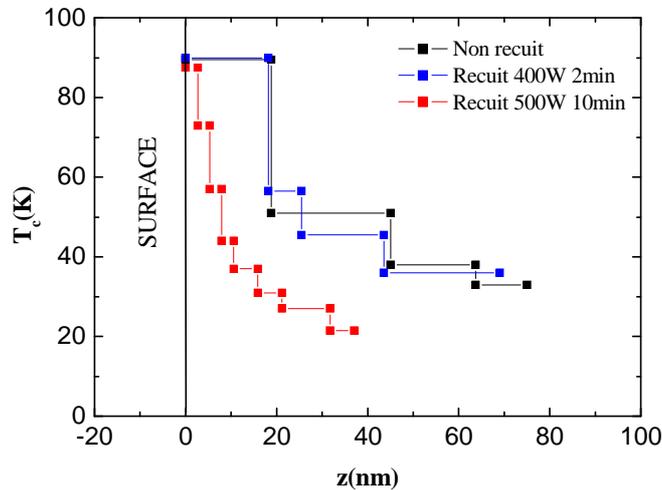
puissance de 500W, le moment magnétique du film diminue fortement alors que la température critique de surface se maintient à 87.5K.

L'épaisseur supraconductrice initiale et celles mesurées après les recuits à 400W et 500W sont reportées dans le [tableau III.8](#).

procédure	épaisseur supraconductrice	T <sub>c</sub> surface
sans recuit	75nm	89,5K
400W, 2min	69nm	89,5K
500W, 10min	37nm	87,5K

**Tableau III.8** : Evolution de l'épaisseur supraconductrice et de la température critique de surface du film étudié avant et après les recuits à 400W et 500W.

La [figure III.56](#) montre la distribution de la température critique en fonction de la distance  $z$  à la surface du film.



**Fig III.56** : Profil de température critique du film étudié avant et après les recuits effectués à 400W et 500W.

L'effet des recuits est de réduire l'épaisseur supraconductrice et l'étendue des plateaux de température critique. Ce résultat suggère que l'oxygène contenu dans les domaines profonds se déplace vers les domaines proches de la surface du film. Le fait que la température critique de surface soit peu modifiée suggère que la teneur en oxygène à la surface change peu. On aurait donc affaire à un mécanisme de perte d'oxygène par la surface du film qui entraînerait la migration des atomes d'oxygène des domaines profonds vers les domaines proches de la surface, l'épaisseur des domaines de même température critique devenant de plus en plus faible.

La [figure III.57](#) schématise ce mécanisme en trois étapes. Les ronds correspondent aux atomes oxygène (donc à la teneur en oxygène) et les lignes pointillées aux domaines de mêmes températures critiques présents dans l'épaisseur du film.

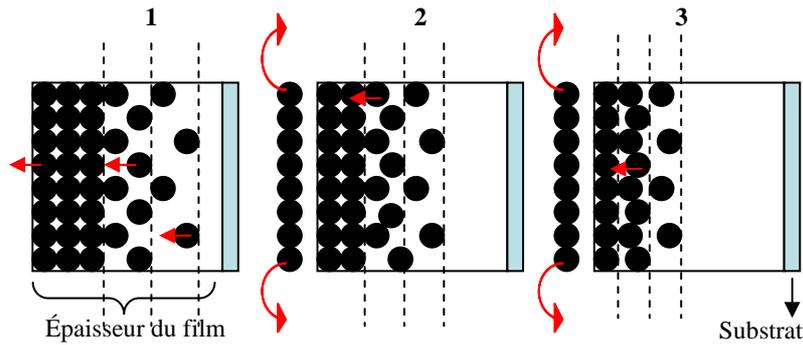


Fig III.57 : Mécanisme proposé pour la perte d'oxygène par la surface du film et l'entraînement de l'oxygène des domaines profonds vers les domaines proches de la surface.

En raison de ce phénomène, nous ne pouvons visiblement améliorer la qualité des propriétés physiques des films YBCO avec un recuit micro-onde.

### E. Impact de l'épaisseur des couches

On cherche ici si l'épaisseur des films influe sur leurs qualités cristallines et la distribution de leur température critique. Trois films fabriqués dans les mêmes conditions mais avec une épaisseur égale à 10nm, 100nm et 300nm ont été étudiés.

#### 1) Analyse structurale

Les diagrammes de diffraction de rayons X des films étudiés autour des pics YBCO (005) et STO (200) sont présentés sur la figure III.58.

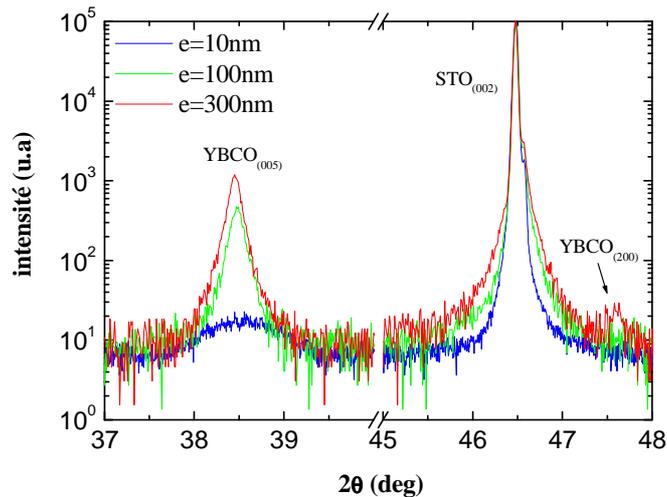


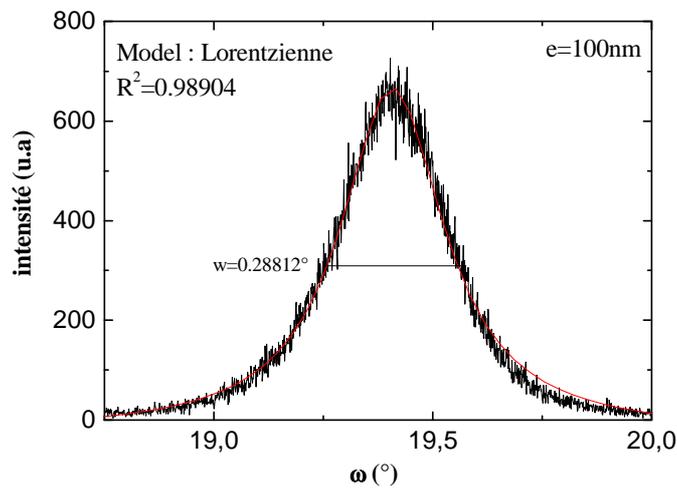
Fig III.58 : Diagrammes de diffraction de trois films YBCO d'épaisseurs différentes autour des pics YBCO (005) et STO (200).

L'intensité du pic YBCO (005) augmente avec l'épaisseur du film. Ce résultat est cohérent avec l'observation faite au second chapitre que l'intensité d'un pic de diffraction est proportionnelle à la quantité de matière cristallisée.

Par ailleurs, sur la [figure III.58](#), on remarque que le pic YBCO (005) du film de 100nm est très étalé et peu intense, ce qui confirme qu'une faible quantité de matière est cristallisée dans ce film. On remarque aussi l'apparition du pic de diffraction YBCO (200) sur le diffractogramme du film le plus épais. Comme nous l'avons vérifié sur d'autres échantillons, la croissance selon l'axe  $\bar{a}$  est favorisée dans un film épais (et proportionnellement plus important).

L'emplacement des pics YBCO (005) évolue avec l'épaisseur des films. Le film de 10nm présente un paramètre de maille moyen de 11.66Å. Cette valeur hors norme, car trop petite, ne rend pas compte de la teneur en oxygène du film mais est certainement due à l'action des contraintes induites par le substrat, ce qui suggère que dans le film la majorité des mailles sont contraintes par le substrat.

Les [figures III.59-60](#) montrent les diagrammes de balayage en  $\omega$  qui ont été effectués sur les films de 100nm et 300nm (l'intensité des pics de diffraction du film de 10nm était trop faible pour permettre cette mesure).



**Fig III.59** : Balayage en  $\omega$  autour du pic YBCO (005) du film de 100nm et ajustement à partir d'un profil Lorentzien. On donne la largeur à mi-hauteur  $w$  et le coefficient de corrélation  $R^2$ .

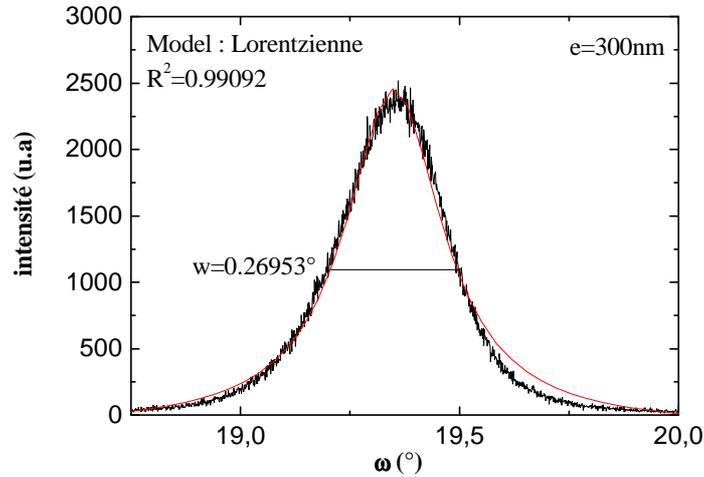


Fig III.60 : Balayage en oméga autour du pic YBCO (005) du film de 300nm et ajustement à partir d'un profil Lorentzien. On donne la largeur à mi-hauteur  $w$  et le coefficient de corrélation  $R^2$ .

L'ajustement de ces courbes à partir d'une fonction Lorentzienne permet d'obtenir la largeur à mi-hauteur des pics avec une bonne précision. On remarque néanmoins, que l'ajustement n'est pas satisfaisant au niveau des pieds des pics et révèle une certaine asymétrie caractérisé par un épaulement gauche du pic de diffraction. Ce dernier peut être du à la variation de la teneur en oxygène dans l'épaisseur du film. La largeur à mi-hauteur du pic du film de 100nm est de  $0.288^\circ$  et celle du film de 300nm de  $0.27^\circ$ . Dans cette gamme d'épaisseur, l'épaisseur influence donc peu la mosaïcité des films.

Les films d'épaisseur 100nm et 300nm présentent de bonnes caractéristiques structurales. Dans cette gamme d'épaisseur, la qualité cristalline n'est pas dépendante de l'épaisseur du film.

## 2) Analyse physique

La figure III.61 montre les courbes  $m(T)$  des films de 100nm et de 300nm. Le film de 10nm n'était pas supraconducteur. Il existe probablement une épaisseur critique rendant les films supraconducteurs.

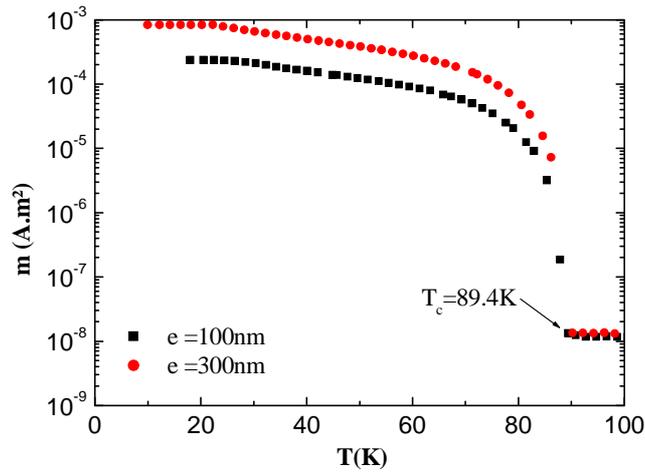


Fig III.61 : Moment magnétique en fonction de la température pour deux films d'épaisseur différentes (100nm et 300nm).

La valeur de saturation du moment magnétique du film de 300nm est environ 3.5 fois plus important que celle du film de 100nm, ce qui est proche du rapport des épaisseur physiques des couches. Les températures critiques sont assez proches (87.5K pour film de 300nm et 88K pour le film de 100nm). Les épaisseurs supraconductrices sont reportées dans le [tableau III.9](#).

épaisseur du film ( $e$ )	épaisseur supraconductrice ( $d_s$ )	$d_s/e$
10nm	0nm	$\sim 0$
100nm	70nm	0,70
300nm	250nm	0,83

Tableau III.9 : Epaisseurs supraconductrices des films étudiés et rapport entre les épaisseurs supraconductrices  $d_s$  et physiques  $e$

La [figure III.62](#) montre les profils de température critique des deux films.

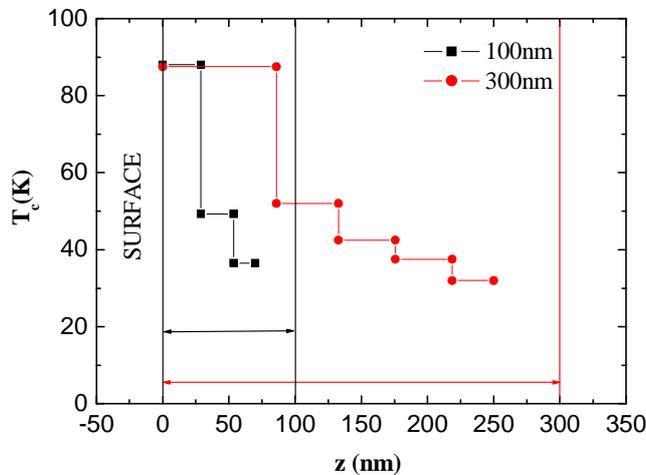


Fig III.62 : Profils de températures critiques des films de 100nm et 300nm. Les doubles flèches noire et rouge représentent l'épaisseur des deux films.

Les largeurs du premier plateau de température critique sont dans le même rapport que l'épaisseur des films (86nm pour le film de 300nm et 29nm pour le film de 100nm). La figure III.63 montre les mêmes profils rapportés à l'épaisseur relative.

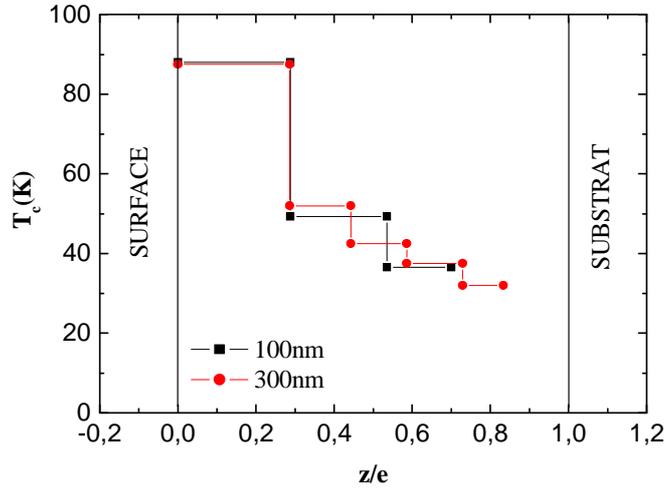


Fig III.63 : Profil de température critique des films de 100 et 300nm en fonction de l'épaisseur relative z/e.

Les profils se recouvrent. Cependant comme on a pu le voir dans le tableau III.5, l'étendue relative de la zone supraconductrice est légèrement plus importante pour le film de 300nm que pour celui de 100nm. Nous allons examiner cet aspect dans l'épaisseur relative supraconductrice. La figure III.64 représente l'évolution de la température critique dans l'épaisseur relative supraconductrice.

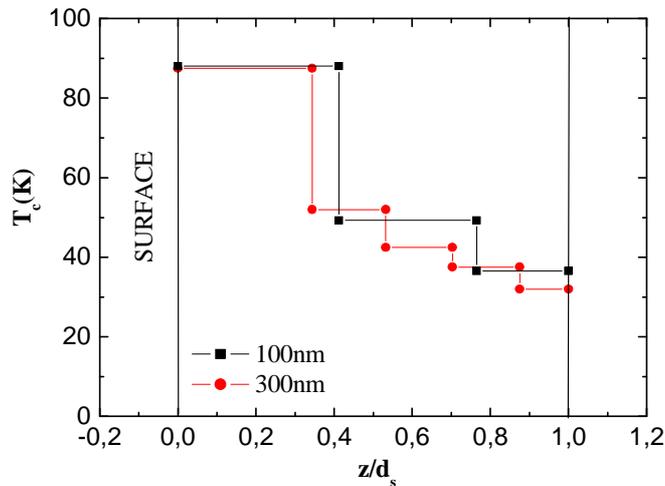


Fig III.64 : Profil de température critique des films de 100nm et 300nm dans l'épaisseur relative supraconductrice z/d<sub>s</sub>.

On constate que le film qui présente les paliers les plus étendus est le film le moins épais. Cela montrerais que les propriétés supraconductrices sont meilleurs sur un films plus minces mais au prix d'une épaisseur supraconductrice plus faible.

Nous nous sommes intéressés à l'étendue de l'épaisseur supraconductrice sur une gamme d'épaisseur plus importante. La figure III.65 montre l'épaisseur supraconductrice de films déposés dans différentes conditions et sur différents substrats en fonction de leurs épaisseurs physiques  $e$ .

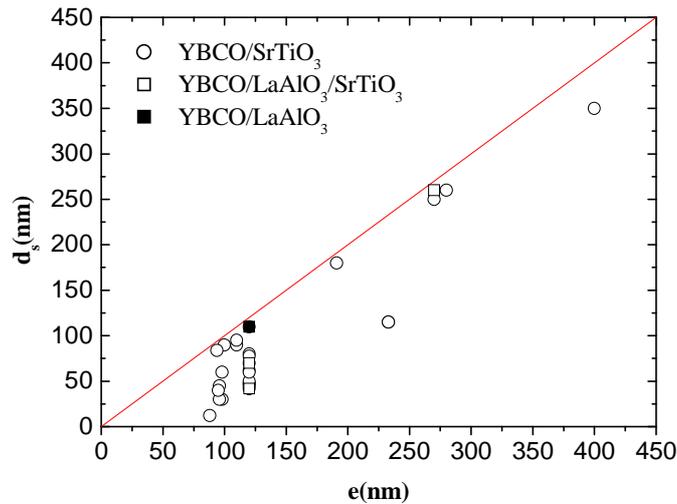


Fig III.65 : Epaisseurs supraconductrices de films YBCO fabriqués dans différentes conditions sur différentes surfaces de dépôt ( $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  revêtu d'un film  $\text{LaAlO}_3$ ) en fonction de leurs épaisseurs physiques.

Tous les films ont une épaisseur supraconductrice égale ou inférieure à leurs épaisseurs physiques, ce qui confirme la cohérence du modèle physique. Il existe une forte dispersion, lorsque l'épaisseur physique des films est de l'ordre de 100nm, qui semble réduite lorsque l'épaisseur des films est plus importante.

Il semble pour une raison qui nous est inconnue, plus facile de fabriquer des films entièrement supraconducteurs si leurs épaisseurs sont comprises entre 200 et 300nm. Ce point reste cependant à confirmer car nous n'avons pas déposé un nombre de films d'épaisseurs supérieures à 100nm suffisant pour le vérifier.

### 3) Analyse de surface

Une série de films YBCO d'épaisseurs différentes ont été fabriqués dans les mêmes conditions et analysés par AFM ainsi que le substrat. Les épaisseurs des films sont 150, 450, 600, 1200 et 1800 Å. La figure III.66 montre une vue typique des surfaces des films de 150, 450 et 600 Å.

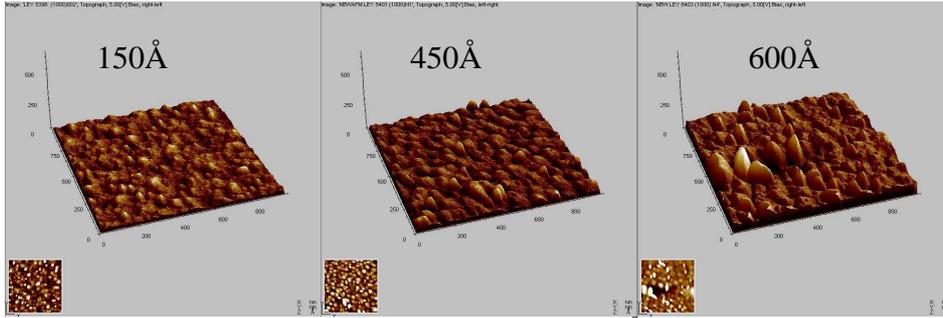


Fig III.66 : Topographie des film de 150, 450 et 600 Å avec 1024 pt/ligne sur une surface d'un micromètre carré.

On retrouve dans les trois cas une base topographique identique. La différence entre les films ne réside pas dans le nombre d'îlots mais dans leur taille, qui augmente avec l'épaisseur du film. L'évolution de la rugosité rms est donnée par le graphique de la figure III.67.

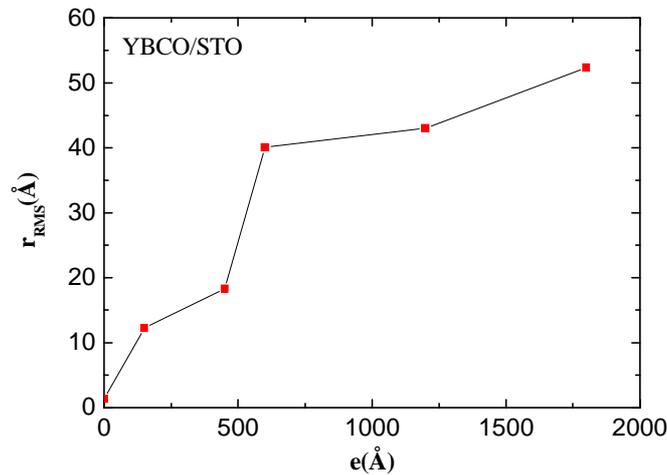


Fig III.67 : Evolution de la rugosité RMS avec l'épaisseur de films YBCO déposés sur STO (1024 pt/ligne,  $S=1\mu\text{m}^2$ ).

La rugosité des films YBCO est importante, car même un film d'une épaisseur de 10nm présente une rugosité dix fois plus importante que la rugosité du substrat. On constate quatre régimes sur ce graphique. Jusqu'à 15nm la rugosité évolue rapidement avec l'épaisseur du film, de 15nm à 50nm la rugosité évolue moins. A partir de 50nm jusqu'à 60nm la rugosité augmente très fortement tandis que au delà de 60nm sa progression devient moins importante. Malgré le manque de points de données, on pense que la rugosité des films d'YBCO évolue par paliers. Le mécanisme supposé opérer est que lors de la phase de croissance en îlots, il y aurait des étapes où la matière remplirait les creux formés par la croissance en îlot. Cela justifierait que la rugosité évolue moins lors de ces étapes de remplissage.

Par ailleurs, pour des épaisseurs inférieures à 10nm, des études [26] qui ont montrées que les films d'YBCO déposés sur STO sont totalement contraints

mécaniquement. De ce fait, la rugosité de surface de ces films est la moins importante et deviendrait intéressante pour la réalisation de superréseaux qui exige des interfaces de faibles rugosités.

### F. Effet du substrat sur les propriétés des films YBCO

Nous avons déposés des films YBCO sur un substrat MgO, un substrat SrTiO<sub>3</sub> et un substrat LaAlO<sub>3</sub> dans les conditions optimales des films déposés sur SrTiO<sub>3</sub>. L'épaisseur des trois films mesurée par profilométrie était de 120nm. Les figures III.68-69-70 montrent les diagrammes de diffraction de rayons X de ces films.

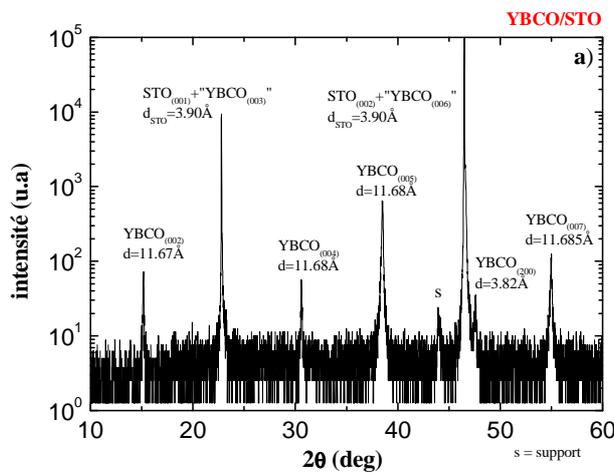


Fig III.68 : Diagramme de diffraction du film YBCO déposé sur STO.

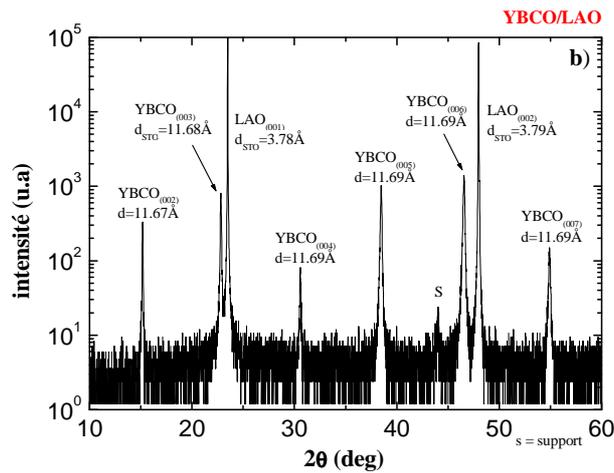


Fig III.69 : Diagramme de diffraction du film YBCO déposé sur LAO.

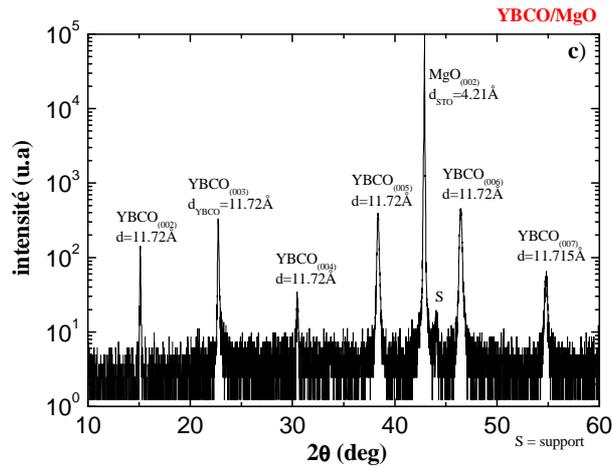


Fig III.70 : Diagramme de diffraction du film d'YBCO déposé sur MgO.

La qualité de la cristallisation de la phase YBCO dépend du substrat. Les pics les plus intenses sont obtenus avec un substrat  $\text{LaAlO}_3$  tandis que l'intensité des pics est beaucoup plus faible avec un substrat MgO, pour lequel les conditions de dépôt testées ne sont visiblement pas adaptées. De plus, le paramètre moyen de la maille YBCO du film déposé sur MgO est de  $11.73\text{\AA}$ , ce qui suggère une mauvaise oxygénation du film. Les films YBCO déposés sur STO ou LAO présentent eux un paramètre de maille moyen de  $11.685\text{\AA}$ , ce qui correspond à une teneur en oxygène égale à 6,9.

Ces films ont aussi été mesurés au magnétomètre à SQUID. La figure III.71 montre leurs moments magnétiques en fonction de la température.

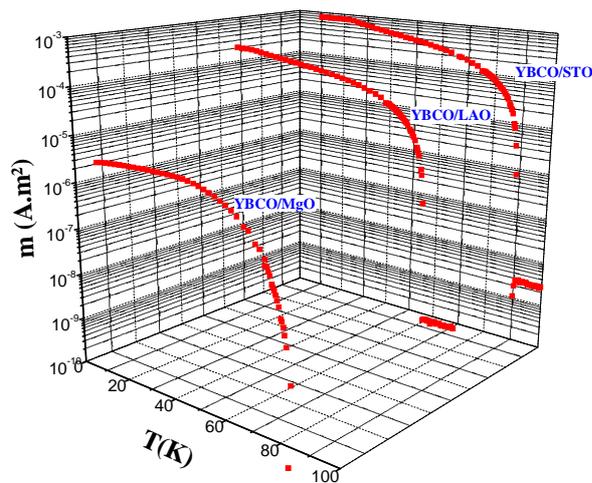


Fig III.71 : Moment magnétique en fonction de la température des films YBCO déposés sur STO, LAO et MgO dans les mêmes conditions.

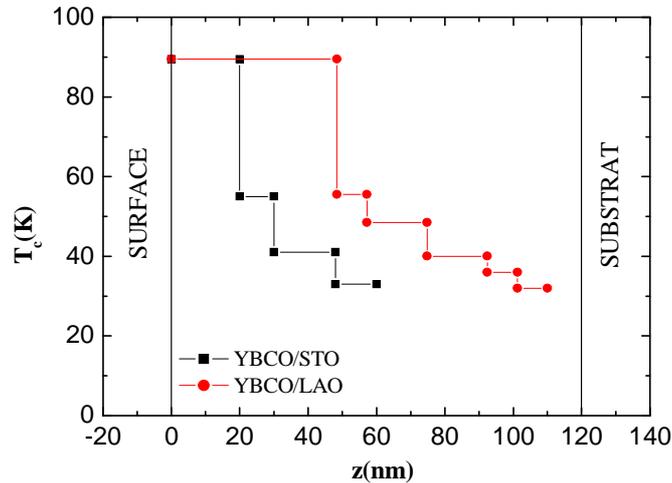
Le substrat agit sur les valeurs de moments magnétiques et de températures critiques qui sont beaucoup plus faibles pour le film déposé sur MgO que pour les autres. Les épaisseurs supraconductrices et les températures critiques de surface des films sont présentées dans le [tableau III.10](#).

Substrat	$T_c$	épaisseur supraconductrice $d_s$
STO	89,5K	60nm
LAO	89.5K	110nm
MgO	83K	2nm

**Tableau III.10** : Valeurs de la température critique de surface et de l'épaisseur supraconductrice des films YBCO déposés dans les mêmes conditions sur STO, LAO et MgO. L'épaisseur physique des films est de 120nm.

Sur LAO et STO la température critique des films YBCO est identique, bien que l'étendue de la zone supraconductrice déterminée selon la méthode décrite dans ce chapitre soit beaucoup plus importante pour le film déposé sur LAO (elle est, aux erreurs près, égale à l'épaisseur physique). Sur MgO l'épaisseur supraconductrice est très faible, ce qui confirme que les conditions de dépôt du film YBCO ne sont pas optimisées.

Les profils de températures critiques des films déposés sur STO et LAO sont présentés à la [figure III.72](#). Le moment magnétique du film déposé sur MgO était trop faible pour établir ce profil.



**Fig III.72** : profils de température critique des films YBCO déposés sur STO et LAO.

La différence entre les deux profils réside essentiellement dans l'étendue du premier plateau de température critique. Sur le substrat STO le premier plateau correspond à 16.5% de l'épaisseur physique du film alors qu'il atteint 40% de celle-ci pour le film déposé sur LAO. La différence de ces profils tient de

l'unique fait de la nature du substrat, on note essentiellement deux propriétés différentes de ces deux substrats.

La première est leurs différences de paramètre de maille (3.90Å pour STO et 3.79Å pour LAO). De ce fait les contraintes mécaniques appliquées au film d'YBCO ne sont pas les mêmes selon qu'il est déposé sur STO ou LAO. Par conséquent, l'épaisseur de relaxation mécanique est potentiellement moins importante dans l'un des deux cas. Si l'on suppose que l'oxygénation d'YBCO est plus difficile lorsqu'il est contraint et que dans le cas où ce dernier est déposé sur LAO il se relaxe sur une épaisseur quasi nulle, cela expliquerait que l'épaisseur supraconductrice du film déposé sur LAO correspond quasiment à l'épaisseur matérielle du film.

Le second facteur à prendre en compte est que seul LAO est maclé, par conséquent on peut supposer qu'il influence la cristallisation d'YBCO et modifierait la diffusion de l'oxygène à travers ce dernier.

Enfin, on ne peut pas exclure (en regardant les clichés de diffractions X) que la cristallisation de l'YBCO est meilleure lorsque ce dernier est déposé sur LAO ce qui favoriserait la qualité supraconductrice du film. Cependant, le substrat LAO n'est pas utilisé dans notre cas car ce dernier contient un réseau de macles de densité variable d'un substrat à un autre pouvant conduire à une dispersion des résultats observés.

### **G. Influence de l'insertion d'une couche tampon de LAO**

Nous avons vu qu'un film YBCO déposé sur LAO peut présenter des caractéristiques optimales : cristallisation, température critique, étendue de la zone supraconductrice. On peut penser conserver ces caractéristiques sans changer les conditions de dépôt en intercalant une couche tampon LAO entre le film YBCO et le substrat STO. De plus, cette structure correspond à la première période des superréseaux YBCO/LAO que nous voulons fabriquer.

Nous avons vérifié que l'on peut déposer dans de bonnes conditions un film LAO sur STO. La [figure III.73](#) montre par exemple le diagramme de diffraction d'un film LAO déposé sur STO à 720°C avec un chauffage à filament sous une pression  $p_{O_2}=0.5\text{mbar}$ , puis  $p_{O_2}=500\text{mbar}$  à la fin du dépôt.

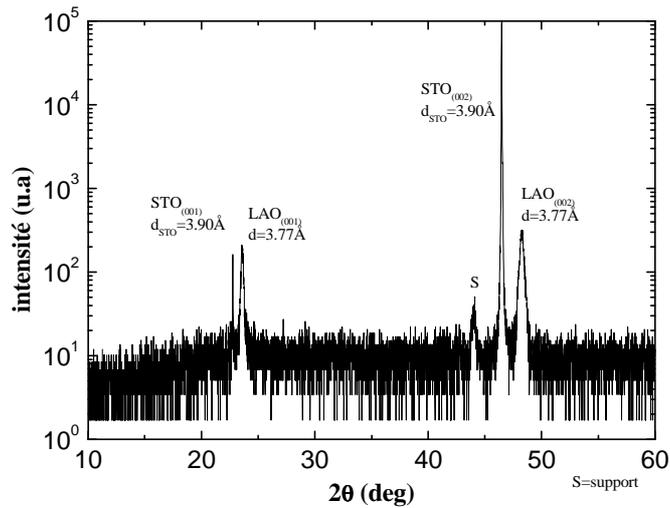


Fig III.73 : Diagramme de diffraction de rayons X d'un film de 40nm de LAO déposé sur STO.

Le film LAO déposé sur STO est cristallisé de façon satisfaisante car on indexe des pics correspondants aux plans (00l) de LAO qui sont intenses et relativement fins.

Nous avons procédé au dépôt de bicouches YBCO/LAO sur substrat STO. L'épaisseur du film LAO doit être suffisamment faible pour ne pas provoquer la croissance d'un film YBCO trop mâclé. Différentes études ont montrées que la présence des mâcles dans les films LAO dépend de l'épaisseur de celui-ci. Pour de faibles épaisseurs de LAO (inférieur à 100nm) comme dans le cas de nos films, les macles de grandes échelles sont absentes, cela a été constaté par l'étude de la morphologie de surface de couches YBCO déposées sur différentes épaisseurs de substrat LAO [27].

### 1) Propriétés cristallines des bicouches YBCO/LAO déposées sur STO

La figure III.74-75 montre les diagrammes de diffraction de rayons X d'un film YBCO et d'une bicouche YBCO/LAO. Les deux échantillons ont été fabriqués dans les mêmes conditions avec le chauffage à rayonnement. La température de dépôt était de 740°C, l'énergie du laser de 220mJ à 4Hz, la pression de dépôt  $p_{O_2}=0.5\text{mbar}$ , puis  $p_{O_2}=500\text{mbar}$  pendant l'étape de refroidissement. La vitesse de refroidissement était de 20°C/min avec un palier de 30 minutes à 300°C. L'épaisseur physique du film YBCO était d'environ 110nm dans les deux cas.

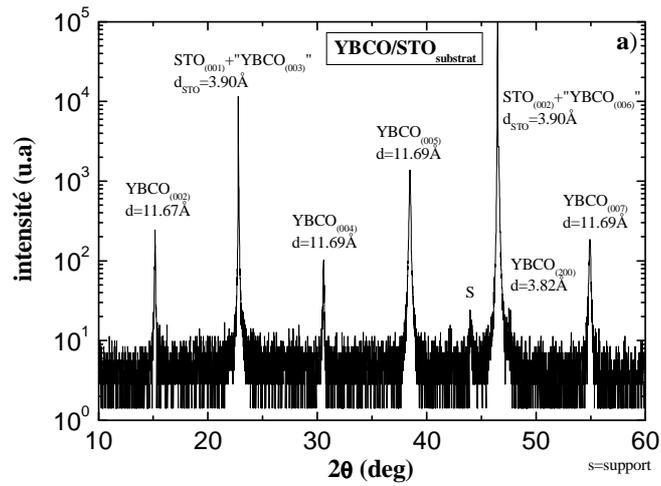


Fig III.74 : Diagramme de diffraction du film YBCO déposé sur STO.

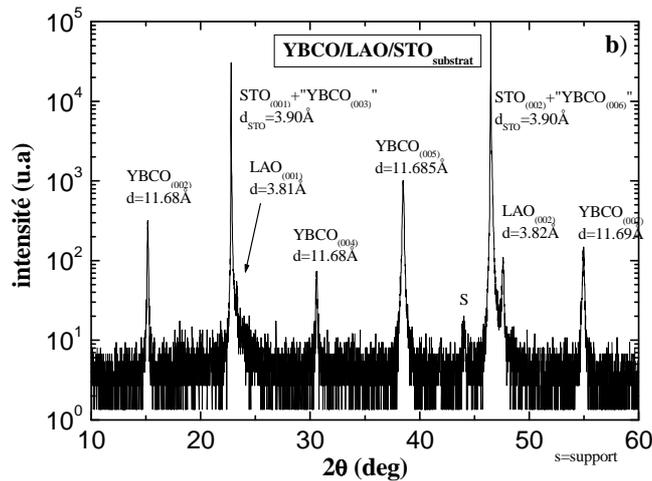


Fig III.75 : Diagramme de diffraction de la bicouche (YBCO/LAO) déposée sur STO.

Sur les deux diagrammes, nous retrouvons les pics de diffraction  $(00l)$  d'YBCO avec une intensité du même ordre de grandeur. Sur le diffractogramme de la bicouche, on constate la présence des pics correspondant à la diffraction sur les plans  $(001)$  et  $(002)$  de LAO qui montrent que cette couche est bien cristallisée. La valeur moyenne du paramètre  $c$  de la phase YBCO est 11.69Å dans les deux cas, ce qui correspond à une teneur en oxygène égale à 6.85 [2].

Un balayage en  $\omega$  autour du pic  $(005)$  de YBCO a été effectué sur les deux échantillons afin d'en comparer la mosaïcité. La figure III.76 a) et b) présentent les deux diagrammes obtenus.

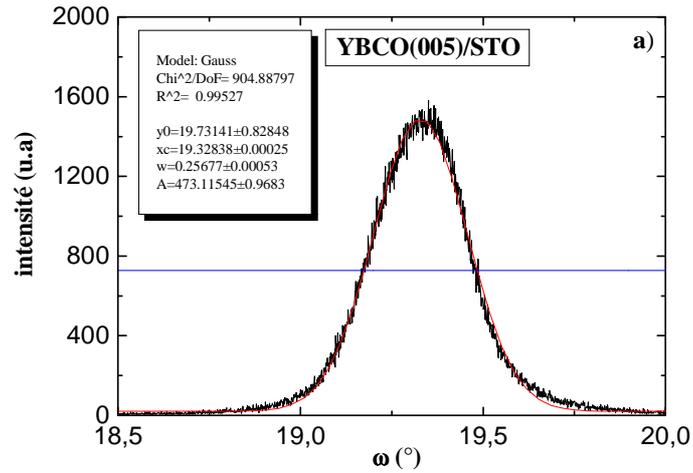


Fig III.76 a) : Balayage en oméga autour du pic de diffraction du plan (005) d'YBCO dans film simple YBCO/STO. En cartouche, on donne les valeurs des paramètres ajustables de la fonction Gaussienne ( $y_0$  correspond à la ligne de base,  $x_c$  au positionnement en  $\omega$ ,  $w$  la largeur à mi-hauteur et  $A$  l'amplitude du pic).

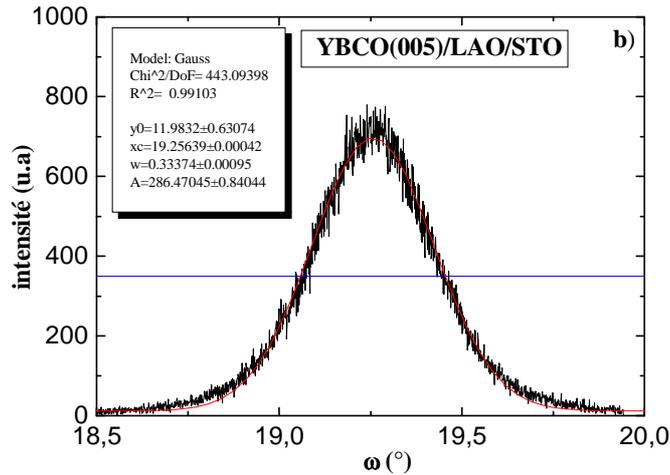


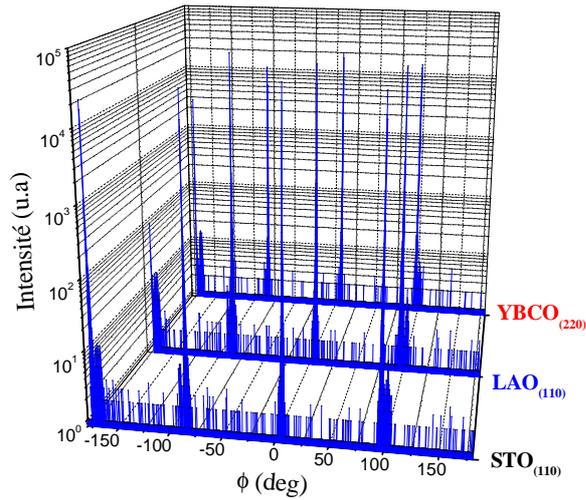
Fig III.76 b) : Balayage en oméga autour du pic de diffraction du plan (005) d'YBCO dans une bicouche YBCO/LAO/STO. En cartouche, on donne les valeurs des paramètres ajustables de la fonction Gaussienne ( $y_0$  correspond à la ligne de base,  $x_c$  au positionnement en  $\omega$ ,  $w$  la largeur à mi-hauteur et  $A$  l'amplitude du pic).

L'ajustement des profils des pics de diffraction par une Gaussienne donne  $0.25^\circ$  pour la largeur à mi-hauteur du film YBCO déposé sur STO (mosaïcité classique pour ce type de film) et  $0.33^\circ$  pour celle de la bicouche.

La désorientation est plus importante dans la bicouche car la couche tampon présente aussi une certaine désorientation de sa croissance cristalline qui amplifie celle du film.

Nous avons étudié les relations d'épitaxies entre les trois matériaux par des balayages en  $\phi$  sur des plans réticulaires obliques à la croissance. Les plans choisis étaient le (110) pour STO et (110) pour LAO et le plan (220) pour YBCO car ces plans sont parallèles entre eux.

La [figure III.77](#) regroupe les trois diagrammes de diffractions de chaque matériau d'une bicouche YBCO/LAO déposée sur un substrat STO.



**Fig III.77** : Diagramme de balayage en  $\phi$  sur des plans de diffraction obliques pour les composés d'une bicouche YBCO/LAO et pour le substrat STO.

Le [tableau III.11](#) présente la position des pics selon  $\phi$  obtenue à partir des trois diagrammes de diffraction.

STO (110)	LAO (110)	YBCO (220)
-173,2°	-172,3°	-173°
-82,8°	-83°	-83°
7°	6,9°	7°
96,8°	96,9°	97°

**Tableau III.11** : Valeurs du positionnement en  $\phi$  des pics de diffraction obliques de chaque constituant d'une bicouche YBCO/LAO et du substrat STO.

On remarque que les pics de diffraction d'un même plan sont espacés de 90°, ce qui correspond à une face carrée de la maille dans le plan orthogonal à la direction de croissance. De plus, chaque composé diffracte à la même valeur de  $\phi$ , ce qui correspond à une épitaxie directe (cubes sur cubes) des mailles de chaque matériaux. Les pics de faibles intensités à coté des pics de forte intensité sur les diagrammes de diffraction sont dus à un problème purement technique lié à l'affinement des réglages du diffractomètre lors de la mesure.

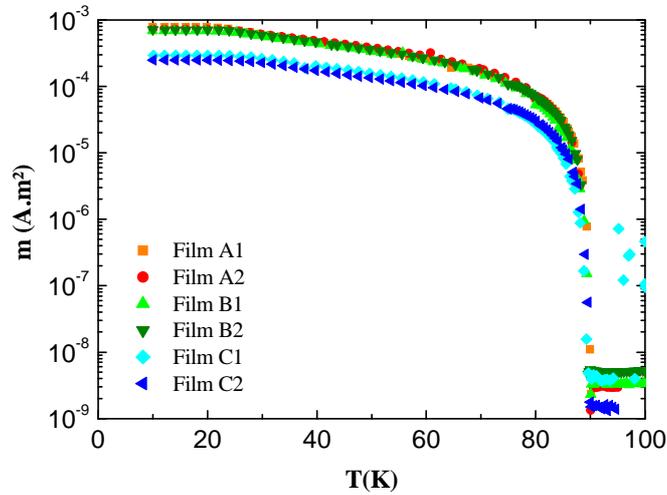
## 2) Propriétés physiques des bicouches YBCO/LAO déposés sur STO

Des bicouches YBCO/LAO/STO ont été fabriquées dans les mêmes conditions que les films YBCO/STO correspondants. Le [tableau III.12](#) montre les caractéristiques des échantillons.

nom	Type de film	Tdépot (°C)	PO <sub>2</sub> (mbar)	E (mJ)	Plateau 30min	e YBCO (nm)	e LAO (nm)	e Supra (nm)
A1	(6K)YBCO/STO	740	0,5	220	300°C	120		110
A2	(6K)YBCO/(1K)LAO/STO	740	0,5	220	300°C	120	6	110
B1	(6K)YBCO/STO	740	0,5	240	300°C	108		90
B2	(6K)YBCO/(1K)LAO/STO	740	0,5	240	300°C	108	6	90
C1	(6K)YBCO/STO	750	0,7	260	600°C	130		48
C2	(6K)YBCO/(1K)LAO/STO	750	0,7	260	600°C	130	4	42

**Tableau III.12** : Caractéristiques des films étudiées sur trois série A, B et C. Le numéro 1 correspond au film d'YBCO déposé sur STO et 2 correspond à la bicouche YBCO/LAO déposé sur STO. (pour simplifier l'écriture du film on note 1K égale à 1000 impulsions données sur la cible du composé).

Les courbes  $m(T)$  des ces structures étudiées sont présentées sur la [figure III.78](#).



**Fig III.78** : Comparaison du moment magnétique des monocouches YBCO/STO avec celles des bicouches (YBCO/LAO)/STO.

Tous les échantillons présentent des températures critiques de surfaces identiques. Leurs profils de températures critiques sont présentés à la [figure III.79](#).

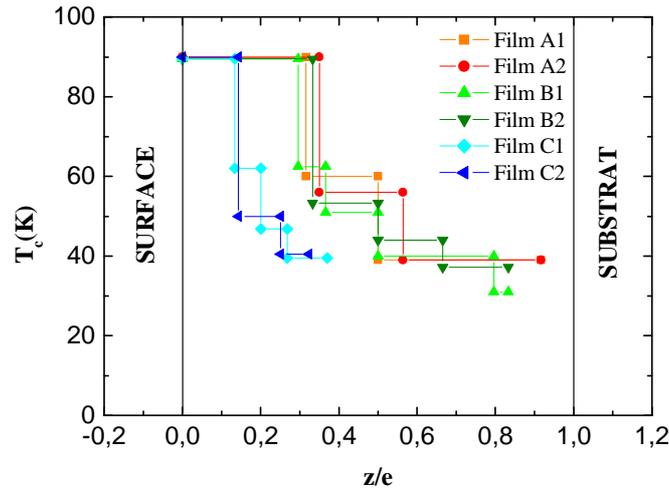


Fig III.79 : Profils de température critique des films et bicouches étudiés en fonction de l'épaisseur relative  $z/e$  où  $e$  est l'épaisseur physique du film YBCO.

La présence d'une couche tampon LAO ne semble pas modifier de façon significative les profils de températures critiques (très légère augmentation de l'étendue du premier plateau pour les bicouches). Dans le meilleur des cas, le premier plateau s'étend jusqu'à 35% de l'épaisseur physique du film.

On remarque un effet sensible de la température de dépôt sur l'étendue supraconductrice.

### 3) Evolution de la qualité de surface des échantillons avec les épaisseurs respectives des couches YBCO et LAO

Une série d'échantillons ayant des épaisseurs physiques totales de 15nm mais dont les épaisseurs des couches YBCO et LAO étaient variables a été analysée par AFM. Le [tableau III.13](#) montre l'épaisseur relative  $f$  de chaque film YBCO par rapport à l'épaisseur totale de la bicouche, ainsi que la rugosité et les différentes valeurs statistiques pertinentes.

$f(\text{YBCO})$	nombre d'analyses	Rugosité rms (Å)	écart type de la rugosité rms	Pic/vallée Amplitude (Å)	Pic/Vallé écart type
0	9	2,13	0,196	21	2,82
0,25	12	4,63	0,81	44,7	10,81
0,5	15	5,84	0,87	47,5	6,98
0,75	12	8	1,26	98,6	20,8
1	8	15,74	3,2	165,7	47,1

Tableau III.13 : Données obtenues à partir des analyses AFM.

Les graphiques présentés aux figures III.80-81 montrent l'évolution de la rugosité  $r_{\text{RMS}}$  et de l'amplitude pic-vallée maximale avec l'épaisseur relative de la couche YBCO.

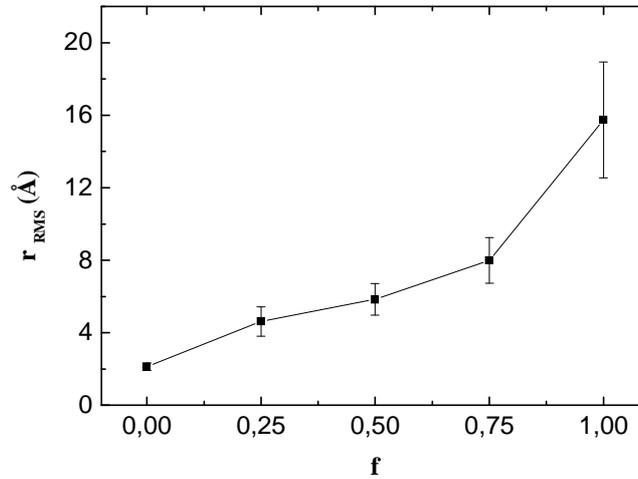


Figure III.80 : Rugosité  $r_{\text{RMS}}$  en fonction de l'épaisseur relative de la couche YBCO dans la bicouche YBCO/LAO.

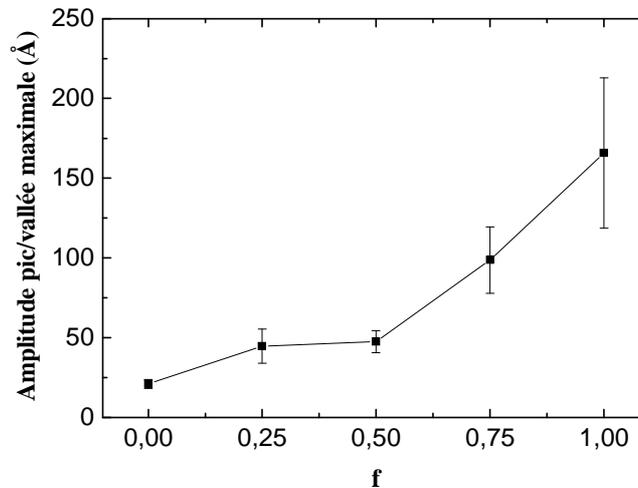


Figure III.81 : Amplitude pic/vallée maximale en fonction de l'épaisseur relative de la couche YBCO dans la bicouche YBCO/LAO.

La rugosité de la bicouche augmente rapidement avec l'épaisseur relative de la couche d'YBCO. Pour une même épaisseur, la rugosité d'un film YBCO et son amplitude maximale pic/vallée sont environ huit fois plus grandes que celles des films LAO fabriqués dans les mêmes conditions. Cependant, pour  $f$  compris entre 0.25 et 0.5 la rugosité et l'amplitude maximale ne varient presque pas. Dans cette zone la couche YBCO est peu rugueuse et ce domaine pourrait être celui permettant d'obtenir de bonnes interfaces pour les superréseaux. Cependant, cela

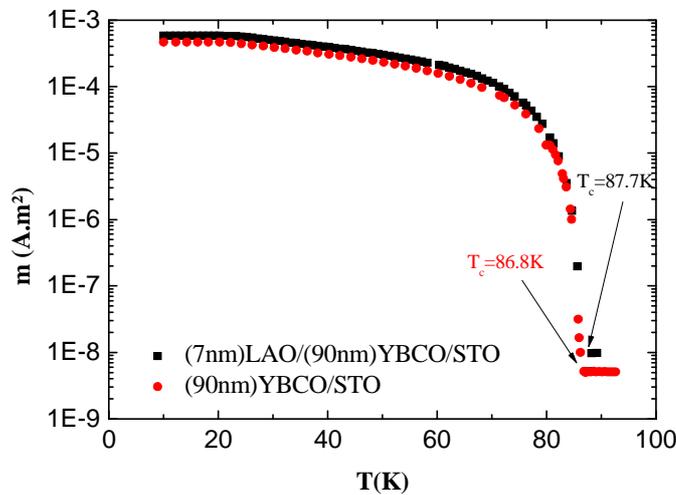
impose que les couches d'YBCO doivent quand même être peu épaisses ce qui n'assure pas d'obtenir les propriétés supraconductrices voulues (cf paragraphe impact de l'épaisseur des couches)

#### 4) Récapitulatif de l'effet d'une couche tampon de LAO

Nous avons donc vu que le fait d'intercaler une couche de LAO n'entrave pas la qualité de la croissance cristalline, ne modifie pas la relation d'épitaxie film/substrat et améliore la qualité de la surface des films. De plus, les profils de températures critiques ne sont pas altérés voir même améliorés lorsqu'il y a la couche tampon LAO.

#### H. Propriétés physiques des bicouches LAO/YBCO déposées sur un substrat STO

Nous avons tenter d'évaluer le rôle d'une couche de LAO sur la diffusion de l'oxygène, pour cela, nous avons comparé les propriétés de films d'YBCO de mêmes épaisseurs et réalisés dans les mêmes conditions de dépôt recouvert et non recouvert d'une couche de LAO. La [figure III.82](#) montre les courbes  $m(T)$  des deux échantillons et la [figure III.83](#) leurs profils de température critique.



**Fig III.82** : Comparaison du moment magnétique d'un film YBCO de 90nm nu et d'un film YBCO de même épaisseur physique revêtu d'une couche de 7 nm de LAO.

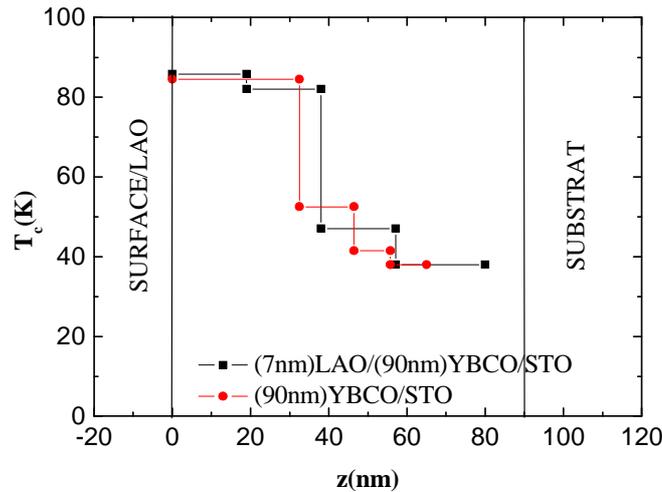


Fig III.83 : Profil de température critique d'un film YBCO de 90nm nu et un film YBCO revêtu d'une couche de 7nm de LAO.

Le moment magnétique et la température critique de l'échantillon revêtu de LAO sont supérieurs à ceux du film nu dont, de plus, l'épaisseur supraconductrice est réduite. Le dépôt d'un film LAO à la surface d'un film YBCO a conduit à une amélioration des propriétés supraconductrices dans le cas étudié. On en conclut que ces films LAO ne se comportent pas comme des barrières pour la diffusion de l'oxygène dans les films YBCO après dépôt et joue également un rôle de couche de protection du film YBCO ou permet éventuellement de retenir l'oxygène piégé pendant le dépôt dans le film YBCO.

### I. Comparaison des propriétés physiques des films avec des rubans industriels

Nous avons voulu voir si la méthode de détermination du profil de température critique que nous avons appliqué à nos films était adaptée pour caractériser d'autres types de films YBCO. Nous avons analysé des rubans fabriqués dans le milieu industriel dans le cadre du développement de câbles supraconducteurs pour le transport de l'électricité. L'étude a été faite sur des échantillons tirés de deux rubans provenant l'un de la société allemande THEVA et l'autre de la société américaine American Superconductors. Les échantillons ont été mesurés au SQUID après que nous nous soyons assurés qu'une excitation de 0.5T permettait de saturer le signal du moment magnétique à basse température. Les mesures ont été réalisées de la même façon que dans le cas des films que nous avons étudiés jusqu'ici.

Les structures des rubans industriels étudiés sont indiquées dans le [Tableau III.14](#).

THEVA (nm)		AMERICAN SUPERCONDUCTOR (nm)	
Hastelloy	-	Ni+(W : 5%)	-
MgO	2500-3000	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	75
DyBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	2000-3000	ZrO <sub>2</sub> (Y)	75
-	-	CeO <sub>2</sub>	75
-	-	YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	850

Tableau III.14 : Caractéristiques fabricants des échantillons THEVA et AMERICAN SUPERCONDUCTOR.

Le Tableau III.14 montre que la structure des deux échantillons est très différente et que les couches supraconductrices ne sont pas identiques, le dysprosium étant employé à la place de l'yttrium dans l'échantillon THEVA.

La microscopie électronique à balayage sur une section transverse du ruban THEVA a permis de vérifier l'épaisseur physique du matériau supraconducteur. Une image de MEB d'un ruban THEVA est représentée à la figure III.84.

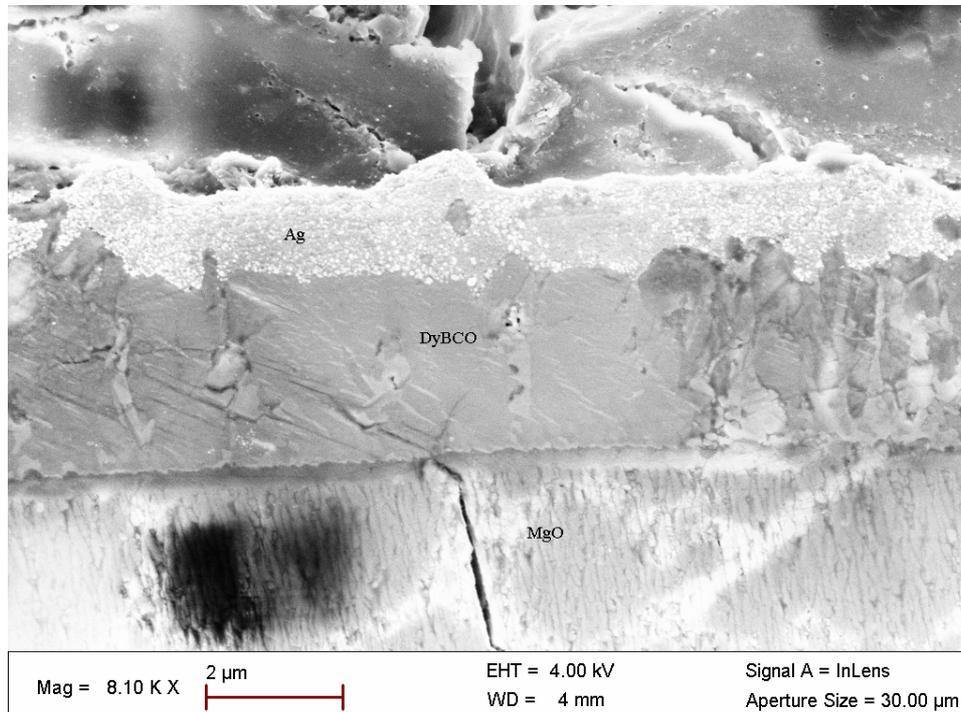


Fig III.84 : Image réalisé en microscopie électronique à balayage sur une section transverse du ruban THEVA.

La figure III.85 montre les courbes de densités de courants critiques de surfaces en fonction de la température pour les deux rubans étudiés. L'échantillon American Superconductor présente des  $J_{cr}^S(T)$  supérieures à celles de l'échantillon THEVA.

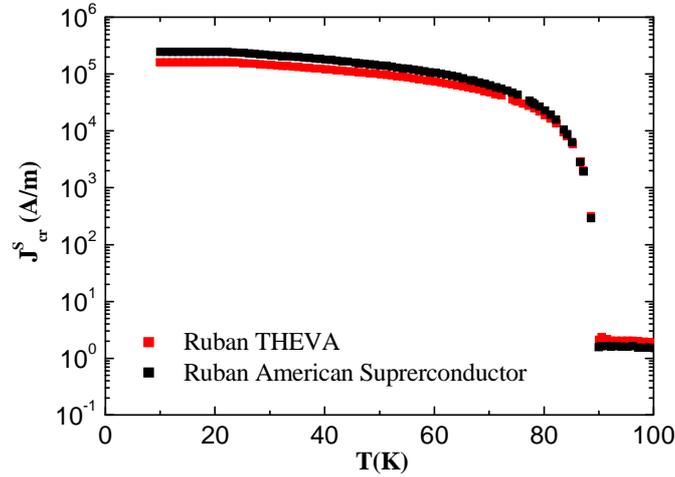


Fig III.85 : Courbes de densités de courants critiques de surfaces en fonction de la température des deux rubans étudiés.

La figure III.86 montre les profils de températures critiques des deux échantillons en fonction du nombre cumulé de rangées de weak-links Josephson.

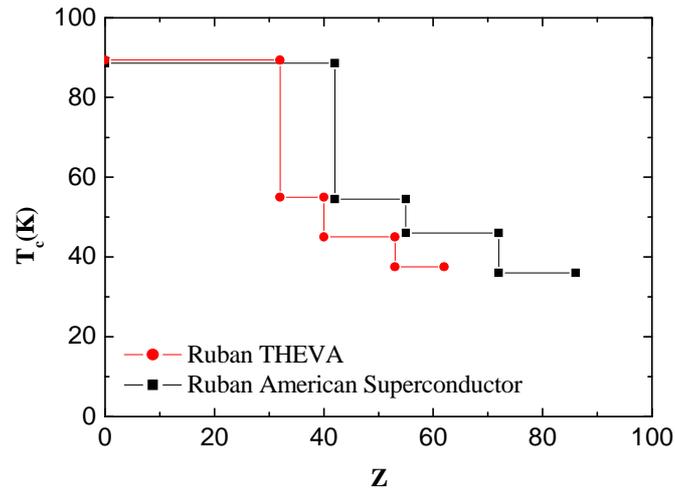


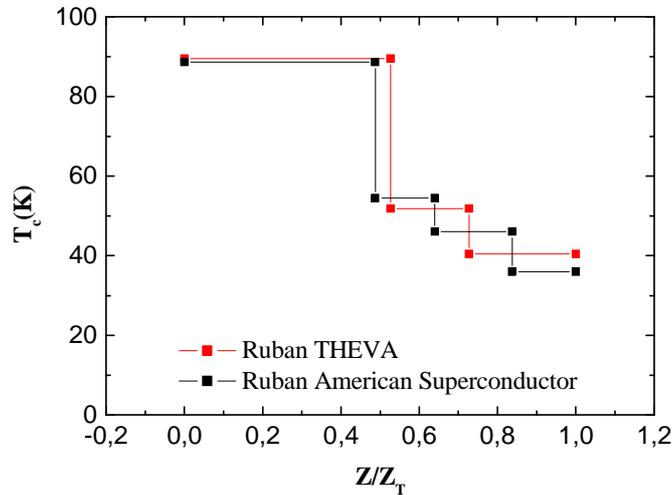
Fig III.86 : Evolution de la température critique selon le nombre cumulé de rangées de weak-links Josephson.

On retrouve des profils de température critique analogues à ceux des films YBCO déposés sur monocristaux. On ne peut toutefois pas tracer le profil

de la température critique en fonction de la distance à la surface des films YBCO, car nous ignorons la valeur de la densité de courant critique à saturation,  $j_{cr}^{sat}$  de ces échantillons.

Cependant, de façon cohérente avec les courbes  $J_{cr}^S(T)$  de la [figure III.85](#), l'échantillon American Superconductor présente un nombre plus important de rangées de weak-links Josephson, ce qui correspond certainement à une épaisseur supraconductrice plus importante que celle de l'échantillon THEVA, bien que l'épaisseur physique de ce dernier soit plus grande.

La [figure III.87](#) montre de nouveau le profil de température critique des échantillons en rapportant cette fois le nombre cumulé de rangées weak-links Josephson au nombre total de celles-ci.



**Fig III.87** : Profil de la température critique des échantillons étudiés en fonction du nombre cumulé de rangées de weak-links Josephson rapporté à leur nombre total  $Z_T$ .

Les profils de températures critiques des deux échantillons sont quasiment identiques. L'étendue relative du premier palier est d'environ 50% du nombre total de rangées de weak-links Josephson. On note aussi que la température critique minimale est voisine de 40K. En définitive on retrouve des caractéristiques supraconductrices très proches des films YBCO déposés sur un substrat LAO monocristallin.

### **J. Comparaison générale des échantillons**

La [figure III.88](#) reporte la densité de courant critique de surface à saturation en fonction du nombre de rangées de weak-links Josephson des films minces YBCO déposés sur monocristal et sur rubans.

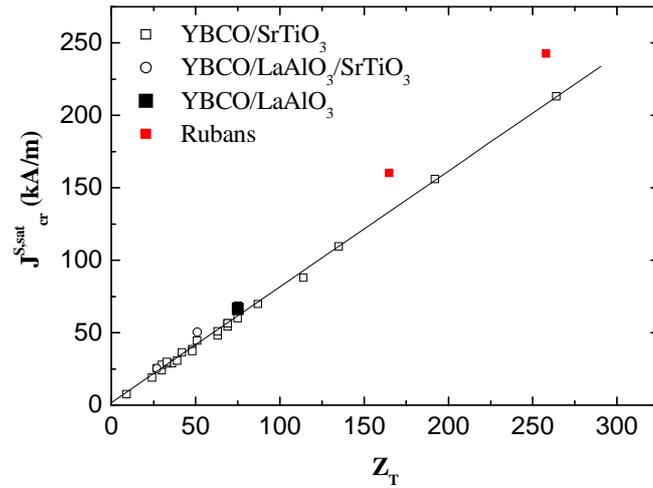


Fig III.88 : Densité de courant critique de surface à saturation en fonction du nombre total de rangées de weak links dans les films et dans les rubans.

La densité de courant critique de surface à saturation reste proportionnelle au nombre total de rangée de weak-links pour tous les échantillons, ce qui confirme la validité du modèle. On remarque toutefois une légère différence entre la pente de la droite correspondant aux films déposés sur monocristal et celle des rubans. Ceci suggère que la hauteur d'une rangée de weak-links Josephson dans les rubans est proche de celle des films déposés sur monocristal. En calculant l'épaisseur supraconductrice des rubans avec la valeur de  $h$  déterminée pour les films, on trouve que celle-ci est nettement plus petite que l'épaisseur physiquement déposée. Bien que des mesures complémentaires soient nécessaires, ces résultats suggèrent fortement que la phase YBCO dans les rubans étudiés n'est pas entièrement supraconductrice.

Il est cependant frappant qu'en dépit de leurs différences de structure et même de couche supraconductrice, les rubans présentent un profil de température critique voisin, si on le trace en fonction de  $Z/Z_T$ . On peut s'interroger sur la possibilité que les propriétés obtenues avec les rubans soient les meilleures qu'il soit possible d'obtenir avec les films de la famille YBCO.

### III. Caractéristiques physiques communes des films YBCO

Le modèle nous a permis de rendre compte d'un gradient de température critique et de teneur en oxygène dans tous les films que nous avons pu analyser en magnétométrie. Le nombre et l'épaisseurs des domaines inclus dans les films varie d'un film à l'autre, par contre nous avons constaté que la hauteur moyenne des rangées de weak-links Josephson ( $h$ ) est  $h \approx 1.4nm$ . Cette hauteur est proche de celle d'une maille YBCO mais n'est pas commensurable avec celle-ci. Elle peut aussi être rapprochée de la longueur de cohérence dans les plans ( $ab$ ), mais

le lien entre la hauteur des rangées de weak links et celle-ci n'apparaît pas clairement. Cette question devra faire l'objet d'études ultérieures.

#### *IV. Etude de dispositifs utilisant des couches YBCO*

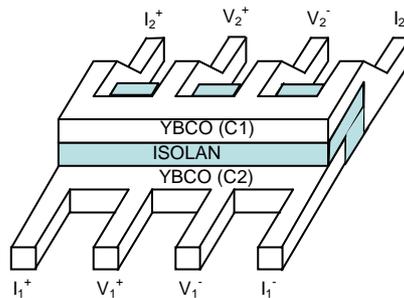
Les expériences réalisées par P. Bernstein, J.F. Hamet et N. Touitou [28] sur des bicouches  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{La}_{2/3}\text{Sr}_{1/3}\text{MnO}_3$  (supra/ferro) ont montrées que la caractéristique courant-tension de la couche YBCO dépendait de l'orientation de l'aimantation de la couche ferromagnétique. Par analogie, dans un système YBCO/isolant/YBCO, un courant circulant dans une des couches YBCO devrait produire un champ magnétique modifiant la caractéristique courant-tension de l'autre couche YBCO. Il en est de même si les deux lignes YBCO sont à une distance nanométrique l'une de l'autre

Les mesures de tension/courant  $I(V)$  en alternatif effectuées sur un pont (noté C1) placé à proximité nanométrique d'un second (noté C2) dans lequel on fait passer un courant continu permettent d'identifier une éventuelle interaction de ce pont sur celui qui est mesuré. Si il y a une interaction magnétique, cela devrait influencer la tension mesurée sur le pont C1. Ces mesures ne peuvent qu'être réalisées sur des échantillons particuliers. Nous avons mesuré des tricouches YBCO/isolant/YBCO gravées (configuration superposée des couches d'YBCO) et des films d'YBCO où ont été gravés des ponts qui ont ensuite été découpés longitudinalement (configuration latérale).

##### **A. Principe de la mesure et détails expérimentaux**

Nous avons procédé à des mesures courant-tension sur deux lignes gravées soit superposées, soit dans le même plan. Nous avons étudié l'effet d'un courant circulant dans la ligne de commande, appelée C1 sur la ligne de polarisation appelée C2.

Les systèmes YBCO/isolant/YBCO ont été déposés et gravés à l'unité mixte THALES-CNRS. Une procédure particulière de gravure a été nécessaire afin d'avoir accès aux plots de tension et de courant de chaque couche YBCO dont l'épaisseur était de l'ordre de 200nm contre seulement une vingtaine pour le matériau isolant. Le motif gravé est représenté à la [figure III.89](#).



**Fig III.89 :** Représentation schématique du motif gravé (configuration superposée)

La figure III.90 représente l'interaction magnétique attendue dans ce type d'échantillon. En fonction du sens du courant dans la ligne de commande (C1), on devrait faire croître ou décroître le courant critique de la ligne de polarisation (C2) et donc mesurer sur celle-ci une caractéristique courant-tension dissymétrique.

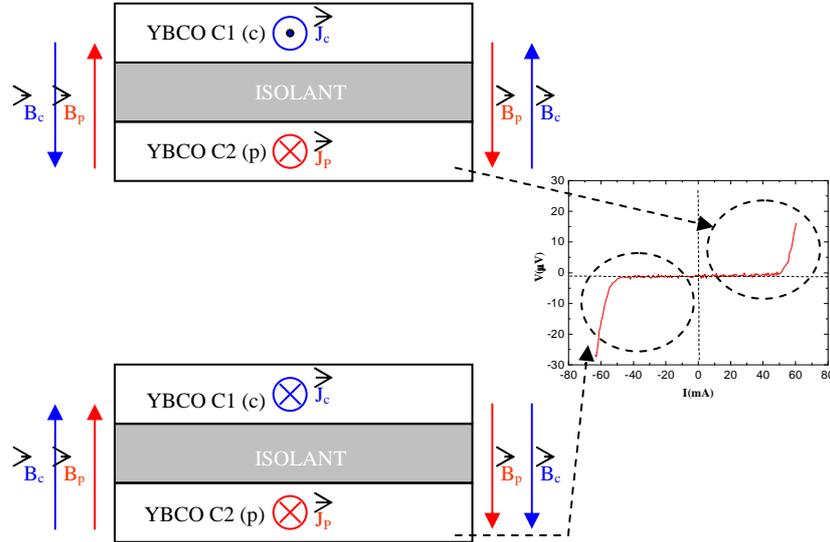


Fig III.90 : Principe de l'interaction magnétique entre deux lignes supraconductrices séparées par un matériau isolant.

Les lignes coplanaires ont été découpées par un système de gravure par ions  $Ga^+$  focalisés (FIB) au LAMIPS par de Bernadette Domengès sur des micro-ponts gravés au GREYC par Laurence Mechin et Cédric Für à partir de films minces YBCO déposés sur STO et protégés par une couche d'or. La figure III.91 représente le motif ainsi réalisé.

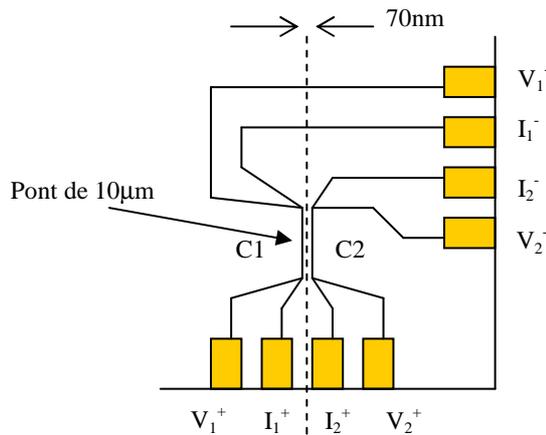
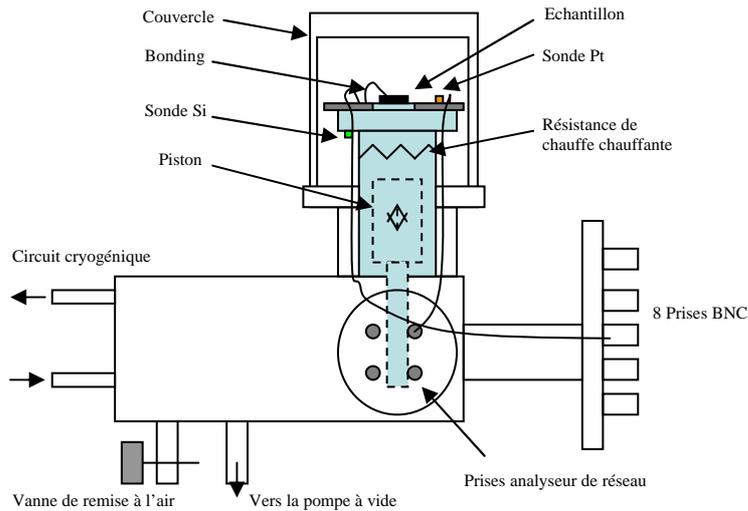


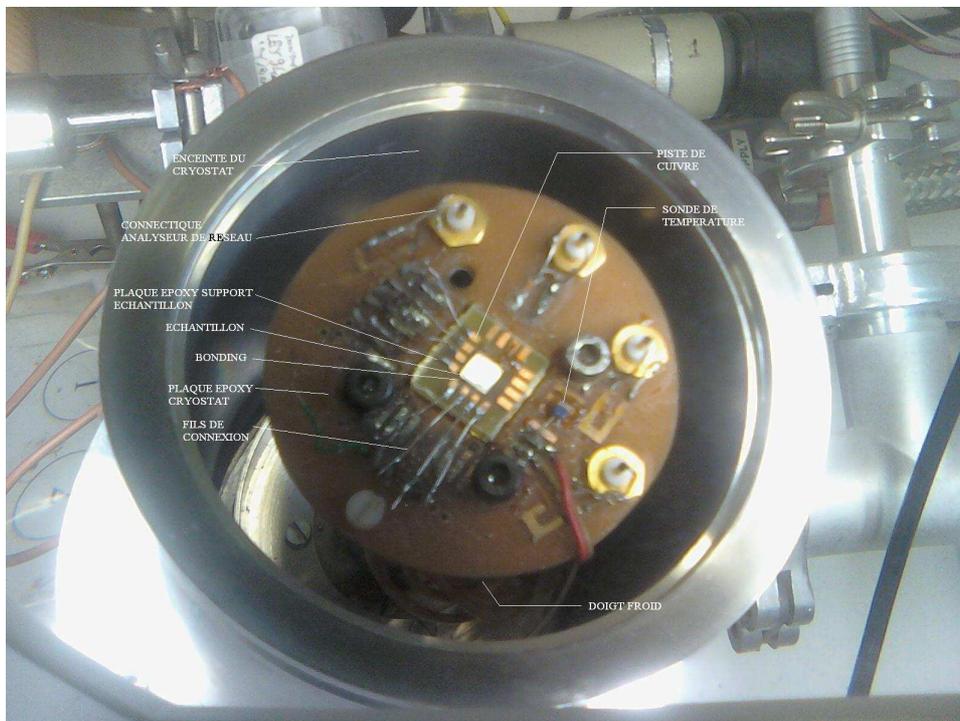
Fig III.91 : Schéma du motif gravé au FIB sur des micro-ponts

Pour mesurer les échantillons, on colle ceux-ci sur une plaque époxy possédant des plots de cuivre. On connecte les plots de contact des deux lignes

aux plots de cuivre de la plaquette à l'aide de fils de 25  $\mu\text{m}$  (étape de bonding, cf chap II p94). L'échantillon est connecté en quatre pointes (cf chap II p93). La plaquette époxy est ensuite collée sur le doigt froid du cryostat (représenté à la [figure III.92](#)) et on soude des petits fils électriques entre le plot de cuivre de la plaquette époxy et les fils reliés aux prises BNC du cryostat. Cette opération est effectuée avec un bracelet de masse afin d'éviter toutes décharges électriques dans l'échantillon qui pourraient détruire les ponts. La [figure III.93](#) est une photographie d'un échantillon collé et connecté dans le cryostat.



**Fig III.92** : Représentation schématique du cryostat



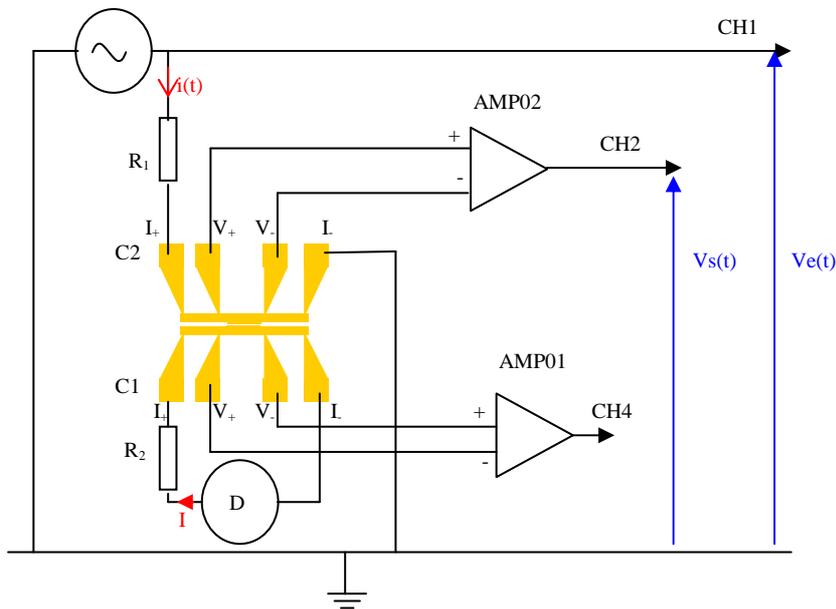
**Fig III.93** : Photographie d'un échantillon collé et connecté dans le cryostat

Une fois la colle sèche, on réalise un vide primaire dans la chambre du cryostat puis l'échantillon est descendu à basse température. La température est mesurée à l'aide d'une sonde en platine et d'une diode en silicium. Une régulation de température stabilise celle-ci à la valeur voulue. Cette opération achevée, on procède à la mesure.

On s'assure d'abord que les ponts sont supraconducteurs par une mesure de tension (tension nulle en dessous du courant critique) et qu'ils sont isolés l'un de l'autre par une mesure de résistance.

On fait passer un courant alternatif dans la ligne de polarisation pour la faire transiter dans l'état mixte (caractérisé par l'apparition d'une tension non nulle, cf chap I p25). On peut alors mesurer les caractéristiques courant-tension de cette ligne à différentes températures avec ou sans champ magnétique appliqué et avec ou sans courant dans la ligne de commande.

Le circuit de mesure est présenté sur la [figure III.94](#). On fait passer un courant continu  $I$  dans la ligne C1 par le biais des plots  $I_+$  et  $I_-$  puis, on mesure la tension de la ligne C2 via les plots  $V_+$  et  $V_-$  ( $V_s$ ) que l'on mesure en fonction du courant alternatif  $i(t)$  introduit dans cette même ligne.



**Fig III.94** : Schéma électrique utilisé pour faire des mesures  $V(I)$  sur

### 1) Résultats obtenus avec les lignes superposées

Le principal problème auquel nous avons été confronté avec les échantillons de ce type est la trop faible résistance entre les deux lignes (transrésistance) qui s'avérait insuffisante pour empêcher le passage de courant d'une ligne à l'autre (voir le schéma électrique du système en résultant sur la

figure III.95). Il n'était pas possible dans ces conditions d'étudier l'effet de l'interaction magnétique entre les deux lignes.

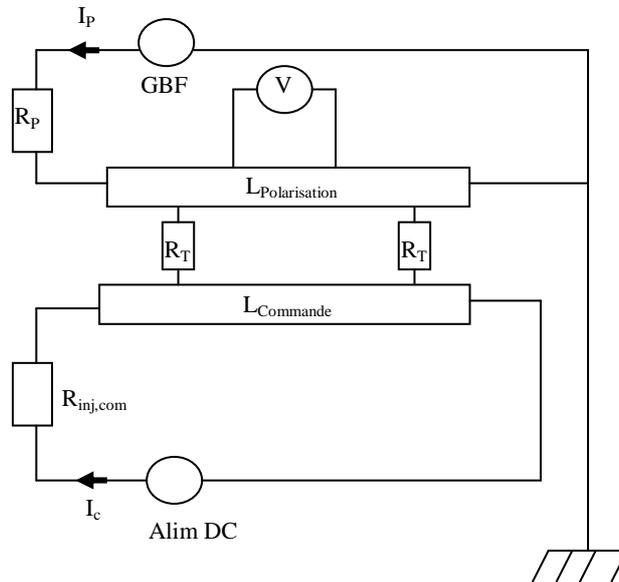


Fig III.95 : Schéma électrique de mesure des tricouche lorsque l'on considère une transrésistance  $R_T$ .

## 2) Résultats obtenus sur les ponts gravés au FIB

Nous avons mesurés des échantillons dans lesquels la séparation entre la ligne de commande et la ligne de polarisation était de 70nm. La photographie de la figure III.96 montre un échantillon de 5mm de coté collé sur la plaquette époxy. On voit le pont connecté de 10 $\mu$ m de large et les fils de bonding. Cependant, on ne peut voir le trait de découpe du pont car ce dernier est beaucoup trop petit.

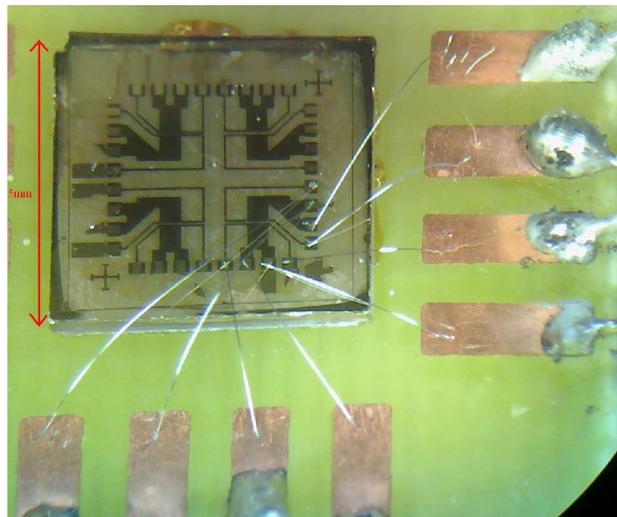


Fig III.96 : Echantillon collé sur une plaque époxy et comprenant un pont de 10 $\mu$ m de large scindé au FIB.

La figure III.97 représente les courbes I-V de la ligne de polarisation typiquement obtenues avec ce type d'échantillon. En noir on a représentée la caractéristique sans courant dans la ligne de commande et en rouge celle que l'on obtient si un courant de 2.5mA circule dans la ligne de commande.

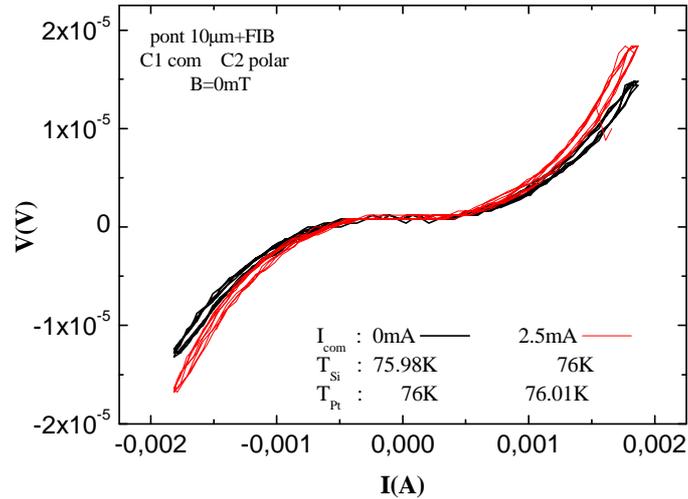


Fig III.97 : Interaction d'une ligne de commande C1 supraconductrice (état mixte) sur une ligne de polarisation supraconductrice.

On observe une différence entre les deux lignes, mais celle-ci ne se manifeste que si la ligne de commande est elle-même dans l'état mixte et donc, dissipe de la chaleur. Nous en avons conclu que la chaleur produite par la ligne de commande se propage par conduction à travers le substrat jusqu'à la ligne de polarisation. L'effet observé n'est pas dû à l'interaction magnétique entre les couches supraconductrices mais à l'échauffement de la ligne de polarisation par la chaleur produite par la ligne de commande.

### B. Discussion sur l'absence d'interaction magnétique

On suppose que l'absence d'interaction magnétique serait due à l'existence de vortex dans la ligne de commande. Le champ magnétique créé par ces vortex compenserait le champ magnétique généré par le courant. Cet effet ne pourrait se produire que si les lignes supraconductrices sont suffisamment proches l'une de l'autre car le champ magnétique engendré par les vortex décroît exponentiellement avec la distance.

## *V. Bilan du chapitre*

Dans ce chapitre, nous avons utilisé des techniques courantes de caractérisation (diffraction X, AFM, magnétométrie) et développé un nouveau modèle qui permet de déterminer les profils de température critique des films à partir de la mesure de leur moment magnétique. Ce modèle a été confirmé par la concordance entre les épaisseurs déposées et les épaisseurs supraconductrices qu'il permet de calculer ainsi que par les analyses NRERS pratiquées par J.Siejka à Paris et celles de moment magnétique en configuration longitudinale effectuées dans le groupe de Felix Vidal à St Jacques de Compostelle. Le principal résultat apporté par ce modèle est que la température critique décroît quand on s'éloigne de la surface des films YBCO. En associant un gradient de concentration en oxygène à cette variation de température critique nous avons pu établir une relation entre ces deux quantités qui est presque identique pour tous les films étudiés.

L'analyse des propriétés structurales et électriques des films nous a permis d'optimiser celles-ci en agissant sur un certain nombre de paramètres en cours de dépôt :

La température est le paramètre clef pour obtenir une bonne orientation cristalline et de bonnes propriétés supraconductrices. Le chauffage par rayonnement, grâce à ses propriétés thermocinétiques, a permis d'obtenir une température critique de surface des films environ 2K en moyenne au dessus de celle obtenue avec le chauffage à filament.

Le taux de dépôt d'YBCO et la fréquence des impulsions doivent rester faibles afin d'obtenir une bonne qualité de surface. Le taux dépôt de l'YBCO doit rester entre 0.15 et 0.2Å/pulse avec une fréquence de 4Hz au plus.

La nature de la surface sur laquelle est déposé le film a un fort effet sur les profils de température critique. Ceux-ci sont meilleurs si YBCO est déposé sur un substrat LAO plutôt qu'un substrat STO. La raison de cette différence est peu être le désaccord paramétrique des mailles entre ces matériaux et la phase YBCO.

Par ailleurs, la vitesse de refroidissement après dépôt a elle aussi un fort effet sur le profil de température critique des films

D'autres paramètres ont peu d'effets bénéfiques sur la qualité des films. Ce sont en particulier la pression finale d'oxygène (lorsque qu'elle reste comprise entre 500 et 700mbar) et la durée des paliers de température lors de la phase de refroidissement.

On ne peut négliger non plus l'influence de paramètres difficilement contrôlables comme le vieillissement des cibles.

Il est remarquable que la largeur du plateau à haute température critique puisse être très grande dans les films épais. Ceci vient probablement de la teneur en oxygène qui, pour les meilleurs films, varie linéairement entre ~6.95 à la surface du film et 6.35-6.45 à l'interface avec le substrat ou avec la zone du film

qui n'est pas supraconductrice. En conséquence, pour des films de qualité identique, le plateau à haute température critique représentera la même fraction de l'épaisseur supraconductrice, comme on l'a vu dans le cas des films déposés sur rubans.

La rugosité de la surface des films augmente rapidement au-delà d'une épaisseur « critique » valant environ 50nm. Dans les bicouches YBCO/LAO, la rugosité de surface augmente rapidement lorsque l'épaisseur de la couche d'YBCO est supérieure à la moitié de l'épaisseur de la bicouche.

Pour finir, nous nous sommes intéressés à l'existence d'éventuelles interactions magnétiques entre lignes supraconductrices. Malgré tout, nous n'avons relevé aucunes réalités physiques de tels phénomènes dans les échantillons étudiés, remettant en cause leurs existences. Les hypothèses privilégiées sont celles de la présence de vortex annulant tout effet magnétique quand les lignes supraconductrices sont proches ou un effet de diminution de l'influence magnétique du à une trop grande distance de séparation entre les lignes.

### **BIBLIOGRAPHIE CHAPITRE III**

- [1] R. H. Hammond and R. Bormann, *Physica C*, 162-164, p.703, (1989)
- [2] H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber, R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss and A. P. Paulikas, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 4173
- [3] F. Pailloux, R. J. Gaboriaud, C. Champeaux, A. Catherinot, *Materials Characterization*, Volume 46, Issue 1, January 2001, Pages 55-63
- [4] E. H. Brandt and M. Indenbom, *Phys.Rev.B*48, 12893 (1993)
- [5] Z. Zhu, M. Suenaga, J. Taftø and D. O. Welch, *Physical Review B*, 44, 2871. (1991)
- [6] J.-L. Maurice, O. Durand, M. Drouet, and J. P. Contour, *Thin film Films* 319, 211 (1998)
- [7] G. Deutscher and K. A. Müller, *Phys. Rev. Lett.*59, 1745 (1987)
- [8] J. Halbritter, *Phys. Rev. B*48, 9735 (1993)
- [9] A. Gurevich, *Phys. Rev. B*46, 3187 (1992)
- [10] E. Mezzetti, R. Gerbaldo, G. Ghigo, L. Gozzelino, B. Minetti, C. Camerlingo, A. Monaco, G. Cuttone and A. Rovelli, *Phys. Rev. B*60, 7623 (1999)
- [11] C. Goupil, F. Warmont, M. Hervieu, J.F. Hamet, and C. Simon, *Phys. Rev. B*60, 1418 (1999)
- [12] P. Bernstein, J.F. Hamet, M.T. González and M. Ruibal Acuña, *Physica C* 455 (2007) 1-12
- [13] P. Bernstein, J.F. Hamet and Y. Thimont, *Physica C* 468 (2008) 200-209
- [14] C. J. van de Beek, M. Konczykowski, A. Abal'oshev, I. Abal'osheva, P. Gierlowski, S. J. Lewandowski, M. V. Indenbom and S. Barbanera, *Phys.Rev.B* 66, 024523 (2002)
- [15] F. Vidal, J. A. Veira, J. Maza, J. Mosqueira and C. Carballeira, *Materials Science, Fundamental Properties and Future Electronic Applications of High-Tc Superconductors*, Eds. S.L. Dreschler and T. Mishonov (Kluwer, Dordrecht, 1999) p. 289.
- [16] C. Cantoni, D. T. Verebelyi, E. D. Specht, J. Budai and D. K. Christen *Phys.Rev. B*71, 054509 (2005)

- [17] A. O. Ijaoula, J. R. Thompson, R. Feenstra, D.K. Christen, A. A. Gapud and X. Song  
Phys.Rev. B73, 134502 (2006)
- [18] E. Moran, U. Amador, M. Barahona, M. A. Alario-Franco, A. Vegas and J.  
Rodriguez-Carvajal, PhysicaC 153-155, 423 (1988)
- [19] J. D. Jorgensen, B.W. Veal, A. P. Paulikas, L. J. Nowicki, G. W. Crabtree, H. Claus,  
W.K. Kwok, Phys Rev. B41, 1863 (1990)
- [20] B. Batlogg, R. J. Cava, C. H. Chen and all, El. StuartWolf and Vladimir Kresin,  
Plenum Pres, p653 (1987)
- [21] S. Tsukui, R. E. Koritala, M. Li, K. C. Goretta, M. Adachi, J. E. Baker and J. L.  
Routbort, Physica C 392-396, 841 (2003)
- [22] J. Provost, E. Paumier, and A. Fortini, J. Phys. F4,439 (1974)
- [23] S. M. Anlage, B.W. Langley, G. Deutscher, J. Halbritter and M. R. Beasley,  
Phys.Rev.B44, 9764 (1991)
- [24] D. A. Bonn, R. Liang, T. M. Riseman, D. J. Baar, D. C. Morgan, K. Zhang, P.  
Dosanjh, T. L. Duty, A. MacFarlane, G. D. Morris, J. H. Brewer, W. N. Hardy, C. Kallin  
and A. J. Berlinsky , Phys.Rev.B47, 11314 (1993)
- [25] Y. Zuev, J. A. Skinta, M.-S. Kim, Th.R. Lemberger, E. Wertz, K. Wu and Q. Li,  
cond-mat/ 0407113v1 (2004)
- [26] J. -L. Maurice, O. Durand, M. Drouet and J. -P. Contour, Thin Solid Films, Volume  
319, Issues 1-2, 29 April 1998, Pages 211-214
- [27] G. Koren, E. Polturak, Superconductor science & technology ISSN 0953-2048 , vol  
154, n°9, pp1335-1339, (2002)
- [28] P. Bernstein, J. F. Hamet, J. Appl. Phys. 95, 2569 (2004)



# *Chapitre IV*

## *Modèles d'évolution des paramètres de maille dans l'épaisseur des films minces contraints*

L'existence de contraintes est un problème récurrent des matériaux déposés en couches minces, car les effets de ces contraintes peuvent avoir des conséquences importantes sur les propriétés observées. Un point essentiel est de savoir identifier la nature de ces contraintes, leurs origines et surtout leurs modes de relaxation. On peut d'ores et déjà envisager deux modes de relaxation : Une relaxation continue et progressive à partir de l'interface film/substrat ou bien un mode de relaxation abrupte à une certaine épaisseur appelée épaisseur critique. L'analyse de ce phénomène met en jeu la diffraction de rayons X et la simulation numérique des diagrammes de diffraction.

En ce sens, plusieurs études ont été menées sur les contraintes au sein de films d'YBCO de différentes épaisseurs [1]. Il en était ressorti que l'impact des contraintes sur la diffraction de rayons X restait difficile à simuler et qu'aucune méthode expérimentale ne permettait d'extraire un profil de déformation des mailles dans l'épaisseur des films à partir de la forme des pics de diffractions X.

Ce chapitre propose d'utiliser des modèles théoriques de déformations paramétriques des mailles afin de mettre en évidence leurs impacts sur la forme des pics de diffraction. Cela se fera par la comparaison de diagrammes expérimentaux avec des diagrammes simulés à l'aide du programme DIFFaX<sup>TM</sup> et nous permettra de savoir quel type de relaxation est mis en jeu.

## *I. Conditions d'application de modèles, effet en diffraction X et mesure expérimentale de contraintes*

### **A. Conditions d'application d'un modèle de déformation**

Les films minces hétéroépitaxiés présentent des contraintes mécaniques et en particulier des contraintes biaxiales comprises dans les plans parallèles à l'interface film/substrat (voir chap II). Ces dernières sont dues au désaccord paramétrique entre le film et le substrat, elles génèrent des déformations géométriques des mailles à compter de l'interface qui évoluent dans l'épaisseur du film jusqu'à l'épaisseur où la relaxation est complète. Ce chapitre introduit deux modèles d'évolution des paramètres de mailles dans l'épaisseur des films.

On rappelle que dans le cas d'une adaptation semi cohérente, les angles cristallographiques ne sont pas conservés. Par conséquent, une quelconque simulation devient très complexe et n'est pas traitée dans ce chapitre.

Dans le cas de l'adaptation cohérente, les angles cristallographiques sont conservés. La simulation devient plus facile. Les modèles de relaxation développés dans ce chapitre ne seront utilisés que dans ce cas.

Pour l'application des modèles, dans un premier temps nous ne considérons aucune variation de la stoechiométrie qui pourrait engendrer une variation des paramètres de mailles.

Actuellement, plusieurs méthodes permettent de déterminer des contraintes et des déformations existantes à l'interface film/substrat. Cependant ces méthodes ne permettent pas de déduire une quelconque évolution des paramètres de mailles dans l'épaisseur du film.

Un modèle de déformation paramétrique exponentiel a déjà été mis en évidence par I. K. Schüller [2] et impose que la relaxation mécanique s'opère de façon importante à l'interface et qu'elle diminue rapidement dans l'épaisseur du film. Ce modèle sera présenté dans la première partie du chapitre. Cependant, ce modèle n'offre pas toutes les possibilités en terme de variation des paramètres de mailles, ce qui nous a obligé à mettre en avant un nouveau profil de déformation où la plus grande variation du paramètre de maille peut être choisie à une distance donnée de l'interface.

On expliquera comment le profil de relaxation influence la diffraction des rayons X par le biais de simulations qui seront effectuées à l'aide du programme DIFFaX™.

Avant d'introduire les différents modèles et leurs utilisations, nous allons présenter quelques méthodes expérimentales qui vont permettre de déterminer les contraintes et les déformations à l'interface film/substrat, lesquelles seront utilisées comme paramètre appliqué dans les modèles.

## **B. Impact des déformations en diffraction $2\theta$**

Les déformations influencent les pics de diffraction des rayons X. Une déformation conduit à une variation relative des paramètres de maille. Par conséquent, on peut relier la déformation à la loi de Bragg [3].

La loi de Bragg s'écrit :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{IV.1})$$

Or la déformation relative s'exprime par la différence entre les paramètres contraint  $l$  et relaxés  $l_0$ :

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} = \frac{d_{hkl} - d_{hkl,0}}{d_{hkl,0}} \approx \frac{\partial d_{hkl}}{d_{hkl,0}} \quad (\text{IV.2})$$

Avec  $d_{hkl}$  la distance interréticulaire expérimentale, et  $d_{hkl,0}$  la distance interréticulaire du matériau massif (non contraint). En différenciant la loi de Bragg nous obtenons:

$$\frac{\partial d_{hkl}}{\partial \theta} = -\frac{n\lambda}{2} \cdot \frac{\cos \theta}{(\sin \theta)^2} = -\frac{n\lambda}{2 \cdot \sin \theta} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \quad (\text{IV.3})$$

Soit :

$$\frac{\partial d_{hkl}}{\partial \theta} = -d_{hkl} \frac{\cos \theta}{\sin \theta} \quad (\text{IV.4})$$

On en déduit une relation entre la déformation et l'angle de diffraction :

$$\varepsilon \approx -\frac{\cos \theta}{\sin \theta} \cdot (\theta - \theta_0) \quad (\text{IV.5})$$

Avec  $\theta_0$ , l'angle de diffraction avant déformation (matériaux massif) et  $\theta$ , l'angle de diffraction après déformation

Sans effets particuliers tels qu'une variation des paramètres de mailles due à une évolution de la stoechiométrie, le déplacement du pic selon  $2\theta$  est relié à la déformation et l'erreur commise sur la valeur de  $\varepsilon$  sera d'autant plus grande que l'angle de diffraction sera petit.

Dans le cas du matériau YBCO, il reste difficile d'appliquer cette méthode, car d'une part, la contribution à la diffraction des mailles déformées est faible (petits nombre de mailles déformée par rapport à l'ensemble des mailles du

film) et d'autre part, le positionnement selon  $2\theta$  est aussi lié à la teneur en oxygène.

Les déformations des mailles impliquent plutôt la déformation des pics de diffraction ou l'apparition de nouveaux pics peu intenses au pied des pics de diffraction principaux.

### C. La méthode $\sin^2 \psi$

Il s'agit d'un modèle développé par J.C. Noyon *et al* [4]. Une approche micromécanique permet de relier la déformation  $\varepsilon_n$  à l'angle de diffraction  $\psi$  d'un plan oblique par la relation (III.7).

$$\varepsilon_n = \left( \frac{1+\nu}{E} \right) \cdot \sigma_\varphi \cdot \sin^2 \psi + \varepsilon_\perp \quad (\text{IV.6})$$

Dans cette relation,  $E$  représente le module d'Young,  $\nu$  le coefficient de Poisson,  $\varepsilon_\perp$  la déformation de la maille selon l'orientation perpendiculaire au plan diffractant et  $\sigma_\varphi$  la valeur de la contrainte à l'interface.

Lorsque l'on exprime  $\varepsilon_n$  en fonction de  $\sin^2 \psi$ , nous devons obtenir une droite dont la valeur du coefficient directeur permette d'extraire les valeurs de la contrainte d'interface film/substrat et la valeur de l'ordonnée à l'origine, la déformation de la maille selon l'orientation perpendiculaire au plan de diffraction.

Cette technique a été utilisée sur un film de 65nm d'YBCO déposé sur STO. La figure IV.1 représente l'évolution de la déformation en fonction de  $\sin^2 \psi$  à partir des trois plans de diffraction mesurés.

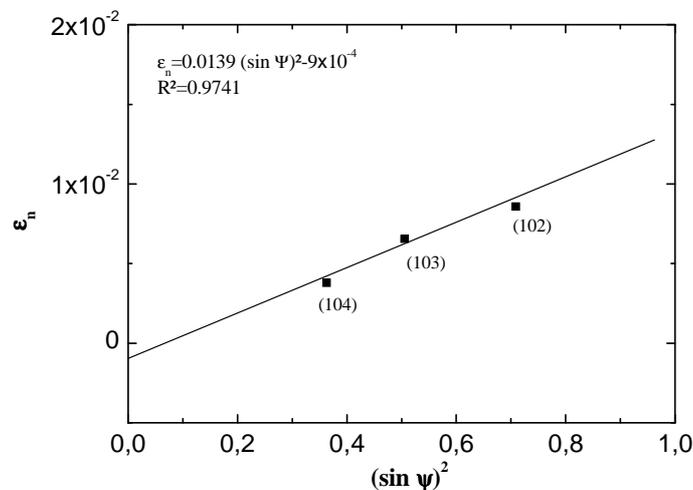


Fig IV.1 : Graphique représentant la déformation relative en fonction de  $\sin^2 \psi$ .

On constate que les points sont suffisamment bien alignés pour y faire passer une droite de régression.

Le coefficient directeur de la droite est positif, ce qui conduit au fait que le film est en extension dans le plan de l'interface (et donc en compression selon l'axe  $\bar{c}$ ). Cela reste cohérent par rapport aux sens du désaccord paramétrique film/substrat.

En utilisant l'expression **(IV.6)** et le coefficient directeur de la droite de régression :  $a = 0.0139$ , on déduit la valeur de la contrainte à l'interface  $\sigma_\varphi$  avec  $\nu = 0.3$ ,  $E = 157 \times 10^9 \text{ Pa}$  [5]. La contrainte mécanique à l'interface vaut :

$$\sigma_\varphi = \frac{a \times E}{1 + \nu} = 1.68 \times 10^9 \text{ Pa}$$

De cette valeur et du coefficient d'élasticité, on déduit la déformation dans le plan ( $ab$ ).

$$\varepsilon_{(ab)} = 0.0107$$

On considère par raison de simplicité la diagonale  $ab$  noté  $l$  de la maille avec  $a = b$ . Ainsi, on obtient la longueur de la diagonale  $l$  à partir de  $l_0 = 5.445 \text{ \AA}$  qui est la longueur de la diagonale  $ab$  dans le matériau massif (sans contraintes).

$$l = l_0 (\varepsilon_{(ab)} + 1) = 5.5031 \text{ \AA}$$

A partir de la relation de Poisson définie dans le chapitre II et de la valeur du paramètre  $c$  non contraint soit  $c_0 = 11.68 \text{ \AA}$ , on accède à une valeur du paramètre  $c$  contraint noté  $c_c$  pour la première maille :

$$c_c = \left( \frac{l_0 - l}{l_0} \right) \frac{c_0}{\nu} + c_0 = 11.26 \text{ \AA}$$

La valeur du paramètre  $c_c$  est beaucoup plus faible que celle du paramètre relaxé  $c_r$  et reste relativement proche de la valeur du paramètre de maille trouvé lorsque l'on ne considère aucune déformation du substrat comme cela a été décrit au chapitre II. Dans ces conditions, la valeur de  $c_c$  vaut  $11.21 \text{ \AA}$ .

Cela suggère donc que le substrat STO se déforme relativement peu et que la déformation des premières mailles du film à partir de l'interface avec le substrat est par conséquent importante.

## II. Les modèles d'évolution des paramètres de mailles

Cette partie est consacrée à la description des modèles de relaxation progressive et continue à partir de l'interface film-substrat et de relaxation abrupte à une certaine distance de l'interface. Chacun des modèles ne peut être utilisé que dans le cas de films épitaxiés avec une adaptation cohérente (cf chap II p41). Dans les exemples d'application de ces modèles, on considèrera un film d'YBCO déposé sur un substrat STO (3.90Å) avec une épitaxie directe. Les simulations des diagrammes de diffraction des films orientés selon  $\bar{c}$  nécessitent d'utiliser des valeurs du paramètre  $c$  comprises entre  $c_c$  et  $c_r$  et les modèles font varier la valeur du paramètre  $c$  avec la position dans l'épaisseur du film notée  $Z$ .

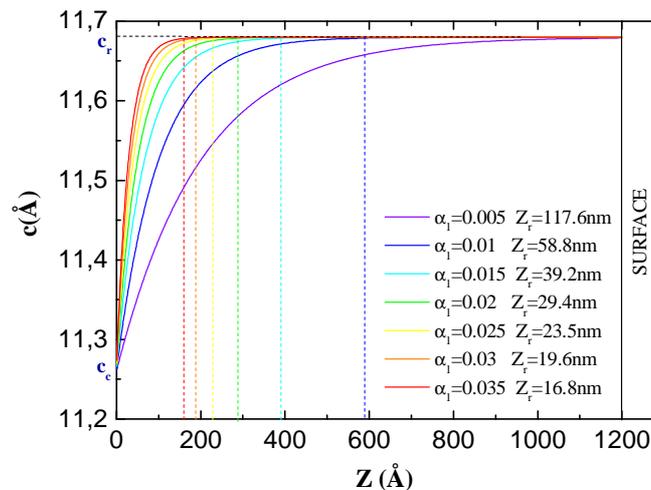
### A. Modèle de relaxation progressive

#### 1) Présentation du modèle

C'est un modèle qui inclut une évolution exponentielle du paramètre de maille dans l'épaisseur du film [6]. Ce modèle considère que la relaxation opère à partir de l'interface avec une variation du paramètre  $c$  plus importante au niveau de l'interface. Il y est introduit aussi un paramètre  $\alpha_1$  qui définit le coté abrupt du profil de déformation. L'évolution du paramètre  $c$  est donnée par la fonction mathématique (IV.7) :

$$c(z) = -(c_r - c_c) \cdot e^{-\alpha_1 z} + c_r \quad \text{(IV.7)}$$

La figure IV.2 représente l'évolution du paramètre  $c$  dans l'épaisseur du film pour différentes valeurs de coefficients de relaxation.



**Fig IV.2 :** Evolution du paramètre  $c$  dans l'épaisseur du film et pour différentes valeurs de coefficients de relaxation (on donne les épaisseurs de relaxation  $Z_r$  qui correspondent à l'épaisseur où l'on obtient un paramètre  $c$  égale à 99.99% de  $c_r$ )

Nous allons maintenant présenter comment utiliser ce modèle dans le programme de simulation de diffraction de rayon X DIFFaX™.

## 2) Utilisation du modèle

La diffraction d'un film orienté selon  $\bar{c}$  ne présente que les pics de diffraction des plans (00l). Par conséquent pour réaliser une simulation, seul le paramètre  $c$  nous est utile.

Les programmes de simulation ne sont pas adaptés à une prise en compte de l'évolution des paramètres de mailles, ils demandent des valeurs fixes du paramètre  $c$ .

Afin de palier à ce problème, nous devons discrétiser les fonctions et les simulations de diffraction en définissant des domaines où le paramètre  $c$  est constant. Par conséquent, il y aura autant de simulations que d'échantillonnages. Pour cela, on considère que le film est fragmenté en plusieurs domaines de mêmes épaisseurs. La discrétisation de  $c$  est déduite de la valeur moyenne du paramètre  $c$  dans un domaine  $j$  choisi.

Par exemple, la [figure IV.3](#) représente l'échantillonnage dans l'épaisseur du film et montre les valeurs moyennes des paramètres  $c$  de chaque domaine.

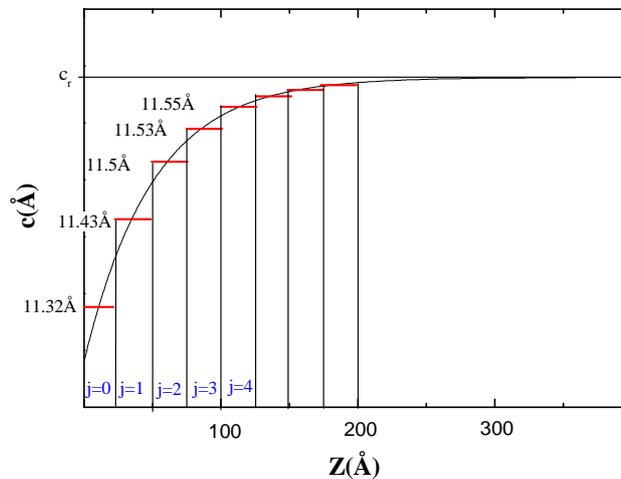


Fig VI.3 : Echantillonnage du profil  $c(Z)$

On définit le pas ( $p$ ) par le rapport de l'épaisseur du film  $e$  sur le nombre de domaines  $n$ .

$$p = \frac{e}{n} \quad (\text{IV.8})$$

Plus le pas  $p$  est petit, plus le nombre de simulations est important, mais plus la simulation sera précise.

Les domaines sont délimités par leurs épaisseurs. L'ensemble  $[a,b]$  délimite le domaine  $j=0$  (le premier domaine),  $[b,c]$  le domaine  $j=1$  (le second) et ainsi de suite.

On rappelle par définition que la moyenne d'une fonction sur l'ensemble  $[a,b]$  s'écrit :

$$\bar{c}(z) = \frac{1}{b-a} \int_a^b c(z) dz \quad (\text{IV.9})$$

Le paramètre moyen d'un domaine  $\overline{c_{[a,b]}}$  est obtenu par la formule (III.10).

$$\overline{c_{[a;b]}} = \frac{1}{b-a} \int_a^b \left( -(c_r - c_c) \times e^{-\alpha_1 z} + c_r \right) dz \quad (\text{IV.10})$$

Nous intégrons la formule précédente et nous en déduisons sa relation avec l'indice  $j$  (IV.11) :

$$\overline{c_{[a;b]}} = \frac{1}{b-a} \left[ \frac{c_r - c_c}{\alpha_1} (e^{-\alpha_1 b} - e^{-\alpha_1 a}) + c_r (b-a) \right] = \overline{c_{j=0}} \quad (\text{IV.11})$$

Ce qui s'écrit alors de la manière générale de la façon suivante :

$$\overline{c_i} = \frac{c_r - c_c}{\alpha_1 \cdot p} \left( e^{-\alpha_1 (j+1)p} - e^{-\alpha_1 jp} \right) + c_r \quad (\text{IV.12})$$

La figure IV.4 représente l'évolution discrète de la valeur du paramètre  $c$  en fonction de l'indice de domaine.

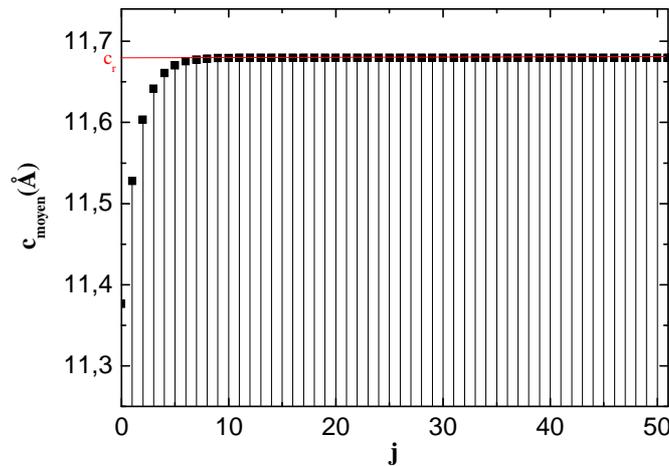


Fig IV.4 : Evolution de la valeur du paramètre de maille  $c$  avec l'indice de domaine d'un film de 120 nm avec un pas  $p=23\text{Å}$  et  $\alpha=0.03$ )

La simulation demande de définir un nombre de mailles dans chaque domaine. Du fait de la variation du paramètre  $c$ , on ne peut le définir qu'approximativement. Le nombre estimé de mailles  $m$  dans un domaine est donné par l'expression (IV.14) :

$$m_{[a;b]} = \frac{b-a}{c_{[a;b]}} \quad (\text{IV.13})$$

Le nombre de mailles total du film est donné par :

$$M = \sum_{j=0}^j m_j \quad (\text{IV.14})$$

Le paramètre moyen  $c$  et le nombre de mailles  $m$  sont définis dans le fichier d'entrée du programme DIFFaX<sup>TM</sup>. Comme pour les simulations classiques, les fichiers d'entrées sont réalisés avec l'éditeur Ultraedit<sup>TM</sup>.

### **3) Commodité d'utilisation**

La principale difficulté réside dans le fait que le logiciel DIFFaX<sup>TM</sup> ne prend en compte qu'un maximum de 5000 mailles et impose un empilement d'au moins une dizaine de mailles. Etant donné le faible nombre de mailles présentes dans chaque domaine, on utilise un artifice en introduisant un nombre de mailles équivalentes noté  $m^*$ . La relation qui relie le nombre de mailles réelles à celui utilisé dans le fichier informatique est donnée par (IV.15) :

$$m^* = H \times m \quad (\text{IV.15})$$

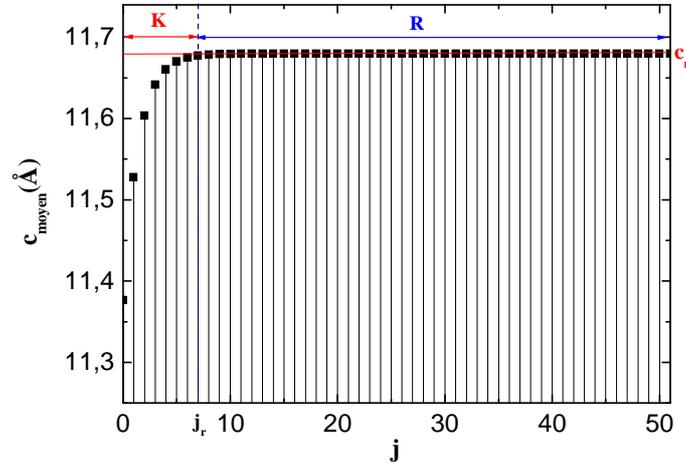
où  $H$  est un nombre entier qui reste constant dans toutes les simulations. Il sera égal à 100 pour toutes les simulations réalisées dans ce chapitre.

Par raison de commodité dans l'utilisation de cette technique, on limite le nombre d'itération au nombre de domaines  $k$  où le paramètre  $c$  évolue jusqu'à  $0.9999c_r$ . Cela définit un ensemble appelé K.

On rajoute la contribution des autres domaines où le paramètre  $c$  est égal à  $c_r$  par le biais d'une seule simulation que l'on pondère par le nombre de domaines complémentaires  $r$ . Cet ensemble est appelé R (voir fig IV.5).

Le nombre de domaines total est égal à  $k+r$  correspondant à  $j+1$  domaines.

La frontière des deux ensembles se situe à l'indice  $j_r = k - 1$  qui correspond à l'épaisseur de relaxation totale  $Z_r$ . Ceci est illustré par la l'évolution discrète du paramètre  $c$  figurant à la [figure IV.5](#).



**Fig IV.5 :** Représentation de la frontière des ensembles K et R sur le graphique de l'évolution discrète du paramètre  $c_{\text{moyen}}$  en fonction de l'indice  $j$ .

La simulation complète nécessite donc  $k$  itérations. Chaque itération génère un fichier de diffraction de rayons X correspondant à un domaine. Dans ce fichier apparaît une valeur d'intensité pour un angle de diffraction donné. On note le diagramme  $q=0$  correspondant au domaine  $j=0$ .

#### 4) Simulation de la déformation d'un pic de diffraction

Le diagramme de diffraction ( $i=f(2\theta)$ ) est réalisé en faisant la somme des intensités de chaque diagramme de diffraction  $q$  (l'indice  $q$  correspond à l'indice  $j$ ) **(IV.16)** :

$$(i = f(2\theta)) = \left( \sum_{q=0}^{q=k-1} (i(2\theta))_q \right) + r \times (i(2\theta))_{c=c_r} \quad \text{(IV.16)}$$

A la [figure IV.6](#) se trouve un pic de diffraction asymétrique de YBCO (005) résultant d'une simulation d'un film contraint caractérisé par  $\alpha_1=0.015$ , une épaisseur de 120nm et par un pas de 23Å.

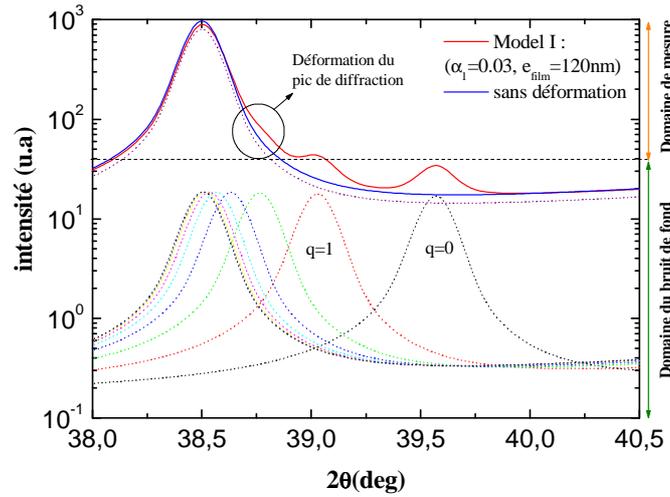


Fig IV.6 : Diagramme de diffraction simulé prenant en considération une relaxation mécanique caractérisé par  $\alpha=0.03$ , chaque pic en pointillés  $q$  correspond à la simulation de diffraction du domaine d'indice  $i$ , le pas utilisé est de 23Å, l'épaisseur du film est de 120nm.

Les pics de diffraction  $q$  de chaque domaine  $i$  apparaissent en pointillés. Ces derniers sont symétriques puisque au sein d'un domaine le paramètre  $c$  est constant.

On constate dans ce cas, la présence d'un épaulement à droite du pic de diffraction principal. Ce dernier correspond à la contribution des mailles déformées sur la diffraction. Afin de quantifier cet épaulement nous devons relever l'asymétrie du pic. L'asymétrie du pic peut être quantifiée par la différence de valeur entre la demi-largeur droite  $\zeta_d$  et la demi-largeur gauche  $\zeta_g$  en fonction de l'intensité. Pour cela il est nécessaire de déterminer l'angle de diffraction correspondant au maximum du pic de diffraction, noté  $\overline{2\theta}$ .

Les demi-largeurs de pics s'expriment de la façon suivante :

$$\zeta_d = (2\theta^+(i)) - \overline{2\theta} \quad (\text{IV.17}) \quad \text{et} \quad \zeta_g = \overline{2\theta} - (2\theta^-(i)) \quad (\text{IV.18})$$

L'asymétrie d'un pic s'écrit :

$$\eta(i) = \zeta_d - \zeta_g \quad (\text{IV.19})$$

Le sens de la déformation du pic de diffraction est donnée par le signe des valeurs de  $\eta(i)$

Lorsque :

$\eta > 0$  il y a un épaulement à droite du pic de diffraction (contribution à la diffraction des mailles dont  $c < c_r$ )

$\eta = 0$  il n'y a pas d'asymétrie (pas de contraintes ou compensation de la contribution de mailles de paramètres plus grand et plus petit que  $c_r$ )

$\eta < 0$  il y a un épaulement à gauche du pic de diffraction (contribution à la diffraction des mailles dont  $c > c_r$ )

Afin de rendre compte de l'asymétrie du pic de diffraction, on trace l'asymétrie d'un pic de diffraction en fonction de l'intensité. Cette dernière demande une procédure manuelle de mesure, car les logiciels d'analyse ne permettent pas de la déduire. La figure IV.7 représente l'asymétrie du pic de diffraction précédemment simulé.

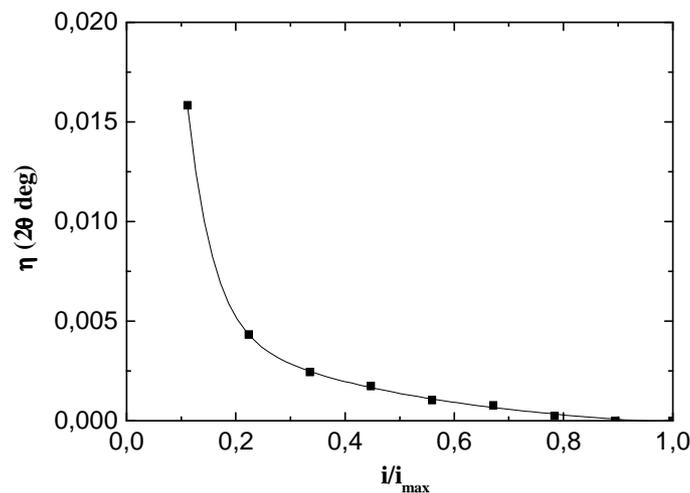


Fig IV.7 : Représentation du profil d'asymétrie en fonction de l'intensité d'un pic de diffraction YBCO (005) avec  $\alpha_1=0.03$ .

Les points peuvent être liés par par une fonction de corrélation (fig IV.6) Ce graphique met en évidence le fait que l'asymétrie est plus marquée aux faibles valeurs d'intensité. Cela reste cohérent avec le fait que cette asymétrie est due à la diffraction des plans des mailles contraintes qui sont en infériorité numérique par rapport à l'ensemble des mailles constituant le film. Par conséquent, elles contribuent peu à la diffraction.

Par ailleurs, la dissymétrie des pics de diffraction n'est pas due au facteur de forme qui est uniquement apparent soit aux petits angles soit aux grands angles [7].

Il faut toutefois faire attention au pic choisi, car si le profil de l'asymétrie dépend de la variation du paramètre de maille avec l'épaisseur, les caractéristiques de cette asymétrie dépendent du pic choisi. En effet, en partant de la relation de Bragg (IV.20) :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{IV.20})$$

Et en appliquant cette formule à la différence de la distance inter-réticulaire entre la maille relaxée et la maille la plus déformée, les angles de diffraction des mailles relaxées sont donnés par (IV.21) :

$$2\theta_r = 2 \times \text{Arc sin} \left( \frac{n\lambda}{2c_r} \right) \quad (\text{IV.21})$$

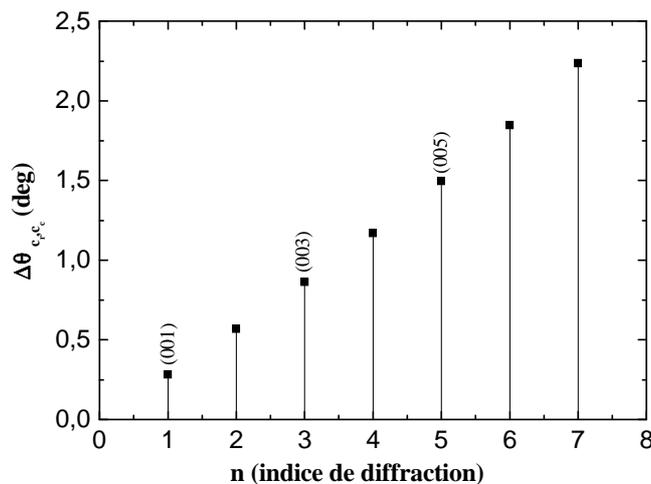
La relation entre le paramètre de maille relaxé et le paramètre de maille contraint est donnée par (IV.22) :

$$2\theta_c = 2 \times \text{Arc sin} \left( \frac{n\lambda}{2c_c} \right) \quad (\text{IV.22})$$

Nous pouvons alors déterminer la différence entre les positions angulaires des pics de diffraction des mailles contraintes et des mailles relaxées en fonction de l'indice de diffraction  $n$ , ce qui conduit à (IV.23) :

$$\Delta\theta = 2\theta_c - 2\theta_r = 2 \left( \text{Arc sin} \frac{n\lambda}{2c_c} - \text{Arc sin} \frac{n\lambda}{2c_r} \right) \quad (\text{IV.23})$$

Sachant que la fonction *Arcsin* est strictement croissante sur son ensemble de définition, il apparaît directement que l'écart des deux angles augmente avec l'indice de diffraction  $n$ . La figure IV.8 montre l'écart d'angle en fonction de l'indice de diffraction en considérant  $c_r = 11.68 \text{ \AA}$  et  $c_c = 11.57 \text{ \AA}$ .

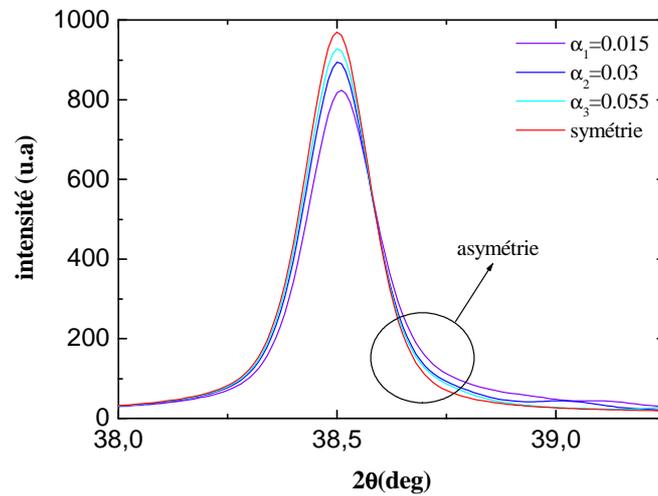


**Fig IV.8** : Evolution de la différence de l'angle de diffraction correspondant à  $c_r = 11.68 \text{ \AA}$  et  $c_c = 11.62 \text{ \AA}$  pour différents indices de diffraction.

Il convient donc rester vigilant aux analyses portées sur la forme des pics de diffraction et particulièrement pour les faibles angles. L'asymétrie dépendant de l'indice de diffraction, nous privilégions les indices de diffraction les plus forts.

### 5) Effet du paramètre de relaxation $\alpha$

La manière dont la relaxation s'effectue peut être caractérisée par un paramètre de relaxation  $\alpha$  dont l'effet sur la forme d'un pic de diffraction doit être identifié. La [figure IV.9](#) représente trois pics simulés des plans (005) d'YBCO, le premier ne considère aucune déformation, le second une relaxation fidèle au modèle exponentiel avec un coefficient de relaxation égal à 0.015, le troisième prend en compte un coefficient de relaxation égal à 0.03 et le dernier à 0.055.

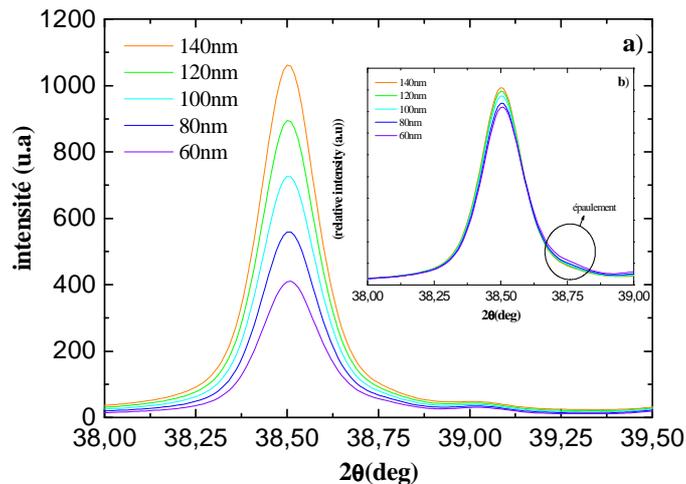


**Fig IV.9** : évolution du pic de diffraction du plan (005) d'YBCO pour plusieurs valeurs de  $\alpha_1$

Avec ce modèle, le pic de diffraction se déplace vers les plus grandes valeurs de  $2\theta$  lorsque le coefficient de relaxation diminue. Par ailleurs, on constate que la déformation du pic augmente avec une valeur plus petite du coefficient de relaxation. Cela reste cohérent car la relaxation est d'autant plus douce (plus étendue) que le coefficient de relaxation est faible, il y a une plus grande contribution des mailles déformées à la diffraction de rayons X. On note également que la surface des pics reste constante, cela reste cohérent avec le nombre de maille qui reste toujours le même.

### 6) Influence de l'épaisseur des films sur la déformation des pics

Nous avons simulé des diagrammes de diffraction de films d'YBCO en considérant différentes épaisseurs de film tout en maintenant l'utilisation du model I avec un coefficient  $\alpha_1$  fixe et égal à 0.015. Les figures IV.10 a) et b) représentent cinq pics de diffraction YBCO (005) pour des épaisseur de 50nm à 150nm.



**Fig IV.10 a):** Influence de l'épaisseur des film sur la forme du pic de diffraction YBCO (005) avec  $\alpha_1=0.03$  correspondant à une épaisseur de relaxation égale à 19.6nm (en diagramme classique et en diagramme normalisé selon la surface des pics (IR) b) pour mieux faire apparaître l'asymétrie du pic

On remarque que plus le film est épais, moins l'asymétrie est importante. Cela reste cohérent car la proportion des mailles contraintes dans l'épaisseur est plus importante pour les épaisseurs les plus faibles. Par conséquent, l'action sur la forme du pic s'en trouve accrue. L'effet de la relaxation ne sera donc visible que pour des films relativement fins.

### 7) Comparaison avec des pics expérimentaux

Un exemple de confrontation entre diagrammes simulés et expérimentaux d'un film possédant une épaisseur de 90nm et présentant un positionnement en  $2\theta$  optimal (signe d'une très bonne oxygénation) est donné à la figure IV.11 où le pic est reproduit à l'aide de fonctions gaussiennes multiples.

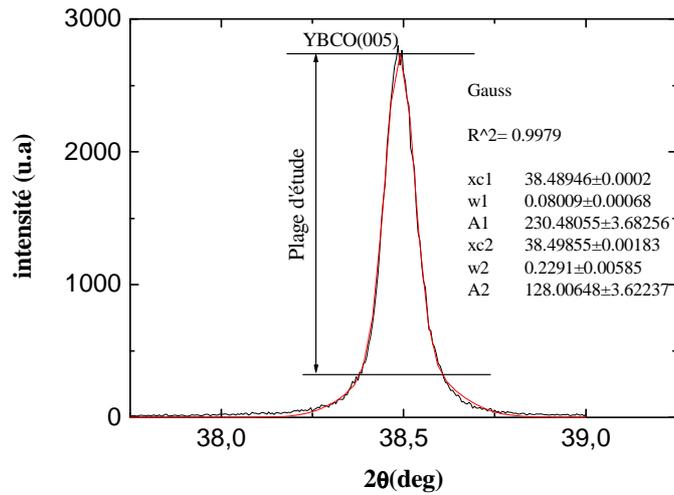


Fig IV.11 : pic de diffraction d'un film d'YBCO (005) déposé sur STO et la courbe Gaussienne ajustée

A partir des courbes ajustées, on en déduit les valeurs de l'asymétrie pour différentes valeurs d'intensités. La figure IV.12 représente l'asymétrie de ce pic de diffraction pour les valeurs de coefficient de relaxation utilisées auparavant.

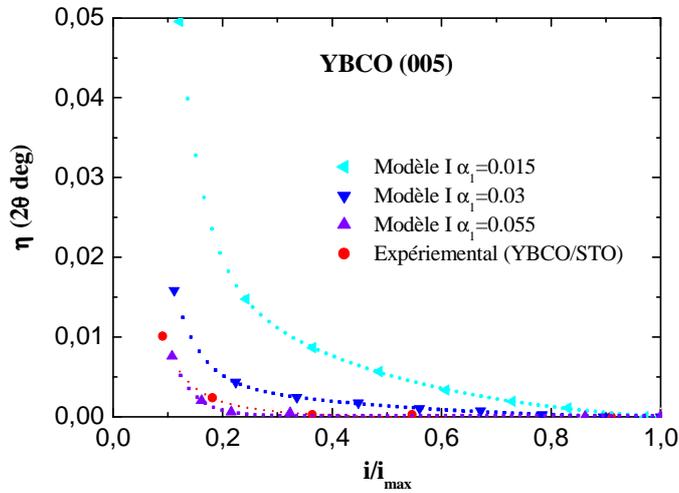


Fig IV.12 : Asymétrie du pic de diffraction YBCO (005) pour  $\alpha_1=0.055, 0.03$  et  $0.015$  ainsi que l'asymétrie d'un film d'YBCO déposé sur STO

Ces résultats montrent que l'asymétrie du pic de diffraction est caractéristique du coefficient de relaxation. La courbe expérimentale de l'asymétrie du pic YBCO (005) du film d'YBCO présente un profil analogue à ceux déterminés théoriquement. Nous avons recherché pour quelle valeur de  $\alpha_1$  nous obtenions l'accord d'asymétrie théorique à celles mesurée sur l'échantillon YBCO/STO. Il en est ressorti que le coefficient de relaxation le plus adéquate est obtenu lorsque  $\alpha_1$  est égale à 0.055 (courbe violette). Cela correspond à une

épaisseur de relaxation de  $107\text{\AA}$ . Cette valeur reste cohérente avec d'autres résultats obtenus par J. P. Contour *et al* [8].

## 8) Les lacunes du modèle

Ce modèle permet de reproduire l'asymétrie des pics de diffraction, mais ne prend pas en compte une éventuelle relaxation qui opère à une distance donnée de l'interface. Or il s'agit d'une caractéristique possible dans les films minces. Pour cette raison, nous avons développé et proposons un nouveau modèle de relaxation.

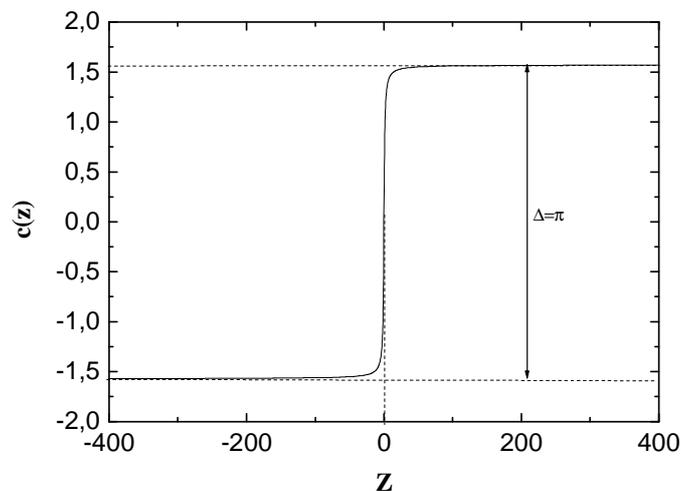
### B. Modèle de la relaxation abrupte

#### 1) Fonction mathématique adaptée au modèle

La fonction mathématique de ce modèle doit présenter une courbure particulière. A l'interface, on doit retrouver la valeur du paramètre de maille contraint et la relaxation s'opère à une certaine distance, appelée épaisseur critique, de cette interface de manière à retrouver un profil de type phase contrainte / phase relaxée.

De nombreuses fonctions permettent de réaliser un tel profil. Pour notre part, nous avons choisi la fonction arctangente. Bien qu'il soit nécessaire de lui apporter de nombreux ajustements afin de satisfaire au modèle physique, elle possède les qualités requises pour décrire le profil de relaxation. La [figure IV.13](#) représente la fonction arctangente.

$$c(z) = \text{Arc tan}(z) \text{ (IV.24)}$$



[Fig IV.13](#) : Courbe de la fonction arc-tangente

Les conditions imposées par le modèle sont :

- La valeur du paramètre de maille au point d'inflexion doit être égal à  $(c_r + c_c)/2$ . Pour respecter cette condition, la fonction prend la forme **(IV.25)** :

$$\text{Arc tan}(z) + \frac{(c_c + c_r)}{2} \quad \text{(IV.25)}$$

- Le point d'inflexion de la fonction arctangente est placé à l'épaisseur où s'opère majoritairement la relaxation, on pourra le définir par une variable  $A$ . La fonction s'écrit **(IV.26)** :

$$\text{Arc tan}(z - A) + \frac{(c_c + c_r)}{2} \quad \text{(IV.26)}$$

- Les valeurs aux limites doivent correspondre aux paramètres physiques de mailles contraintes et relaxées. L'amplitude du palier doit être égal à  $c_r - c_c$  :

$$\text{avec : } \lim_{z \rightarrow \infty} c(z) = c_r \quad \text{et} \quad \lim_{z \rightarrow -\infty} c(z) = c_c$$

$$c(z) = \frac{(c_r - c_c)}{\pi} \text{Arc tan}(z - A) + \frac{(c_r + c_c)}{2} \quad \text{(IV.27)}$$

- On doit y insérer un paramètre  $\alpha_2$  permettant l'ajustement de la raideur de la transition, on obtient l'expression **(IV.28)**.

$$c(z) = \frac{(c_r - c_c)}{\pi} \text{Arc tan}[\alpha_2(z - A)] + \frac{(c_r + c_c)}{2} \quad \text{(IV.28)}$$

Cette fonction présente le problème de ne pas conserver une valeur du paramètre  $c$  égal à  $c_c$  à  $z = 0$  quelque soit les valeurs prises pour  $\alpha_2$ . Il faut donc une solution à ce problème.

## 2) Solution proposée

Pour palier à ce problème tout en gardant la même fonction, nous introduisons un nouveau paramètre noté  $c^*$ . Bien qu'il ne représente aucune signification physique, il impose que :

$$c(z=0) = c_c$$

Le fait que la valeur du paramètre  $c$  à l'interface évolue avec le coefficient de relaxation  $\alpha_2$  et avec le paramètre  $A$  impose que le paramètre  $c^*$  sera dépendant de ces deux paramètres. Le paramètre  $c^*$  doit remplacer  $c_c$  dans l'expression  $c(z)$ .

La nouvelle expression devient (IV.29) :

$$c(z) = \frac{(c_r - c^*)}{\pi} \text{Arc tan}[\alpha_2(z - A)] + \frac{(c_r + c^*)}{2} \quad \text{(IV.29)}$$

Ces conditions imposent que :

$$c(z=0) = \frac{(c_r - c^*)}{\pi} \text{Arc tan}[-\alpha_2 A] + \frac{(c_r + c^*)}{2} = c_c \quad \text{(IV.30)}$$

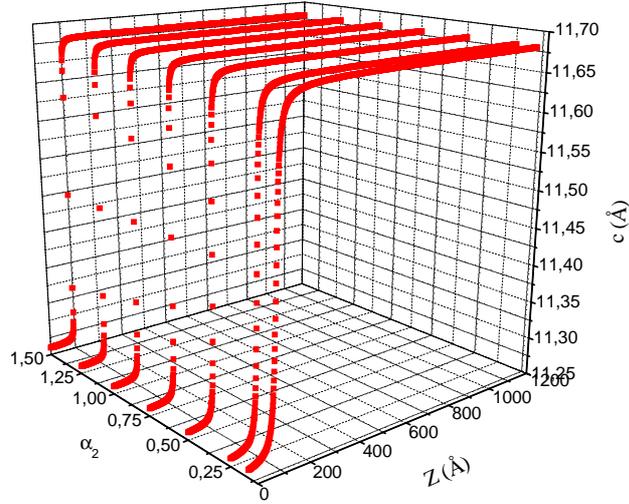
On en déduit que le paramètre  $c^*$  doit être égal à (IV.31) :

$$c^* = \frac{2\pi \times c_c - c_r(\pi + 2 \text{Arc tan}[-\alpha_2 A])}{\pi - 2 \text{Arc tan}[-\alpha_2 A]} \quad \text{(IV.31)}$$

L'expression finale de la fonction d'évolution du paramètre  $c$  en fonction de l'empilement prend donc la forme suivante :

$$c(z) = \frac{(c_r - c^*)}{\pi} \text{Arc tan}[\alpha_2(z - A)] + \frac{(c_r + c^*)}{2} \quad \text{(IV.32)}$$

La [figure IV.14](#) représente plusieurs profils  $c(z)$  obtenus pour différentes valeurs de  $\alpha_2$ . Cette figure illustre bien comment le paramètre  $\alpha_2$  influence le profil  $c(z)$ . Plus  $\alpha_2$  est grand plus le profil est abrupt.



**Fig IV.14** : Evolution de  $c$  avec  $Z$  pour plusieurs valeurs de  $\alpha_2$  ( $A$  fixé à  $100\text{Å}$ )

La fonction mathématique reproduit désormais correctement les conditions imposées par le modèle de relaxation.

Comme dans le cas du modèle de relaxation progressive, nous devons discrétiser la fonction mathématique en fonction de l'indice  $i$  des domaines et du pas  $p$ .

Nous appliquons la formule **(IV.10)** sur la fonction  $c = f(z)$ , le résultat final déduit après une suite de calcul qui est détaillée à l'**annexe 23** est donné par l'expression **(IV.33)** :

$$\bar{c}_i = \frac{1}{\alpha_2 p} \left[ \frac{(c_r - c^*)}{\pi} \left( \frac{1}{2} \ln X + V \right) \right] + \frac{(c_r + c^*)}{2} \quad \text{(IV.33)}$$

Avec :

$$X = \frac{\alpha_2^2 (jp - A)^2 + 1}{\alpha_2^2 ((j+1)p - A)^2 + 1}$$

et

$$V = \alpha_2 \left[ ((j+1)p - A) \times \text{Arc tan}(\alpha_2 ((j+1)p - A)) - (jp - A) \times \text{Arc tan}(\alpha_2 (jp - A)) \right]$$

et

$$c^* = \frac{2\pi \times c_c - c_r (\pi + 2 \text{Arc tan}[-\alpha_2 A])}{\pi - 2 \text{Arc tan}[-\alpha_2 A]}$$

La figure IV.15 représente l'évolution discrète de valeurs du paramètre  $\bar{c}$  en fonction de l'indice de domaine  $i$  pour un pas donné  $p$ .

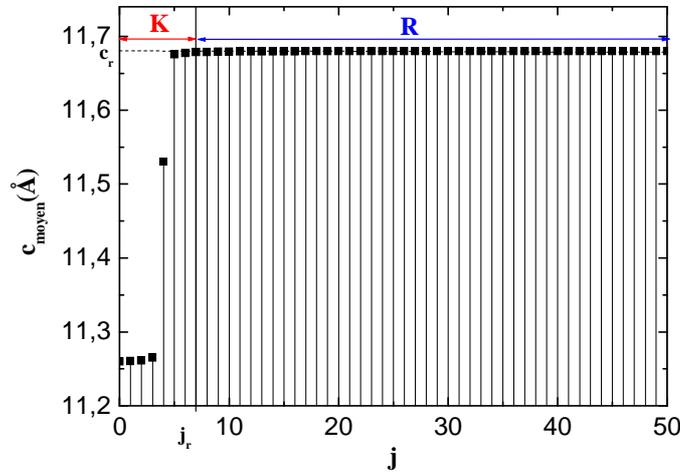


Fig IV.15 : Evolution du paramètre moyen de maille en fonction de l'indice de domaine avec un pas de 23Å d'un film de 120nm

L'utilisation du modèle dans le logiciel de diffraction est identique à celle du premier modèle. Nous obtenons le diagramme de diffraction simulé avec les paramètres suivant :  $A=100\text{Å}$ ,  $\alpha_2=0.01$ ,  $H=100$ ,  $p=23\text{Å}$ ,  $e=120\text{nm}$ . Le résultat de la simulation se trouve à la figure IV.16.

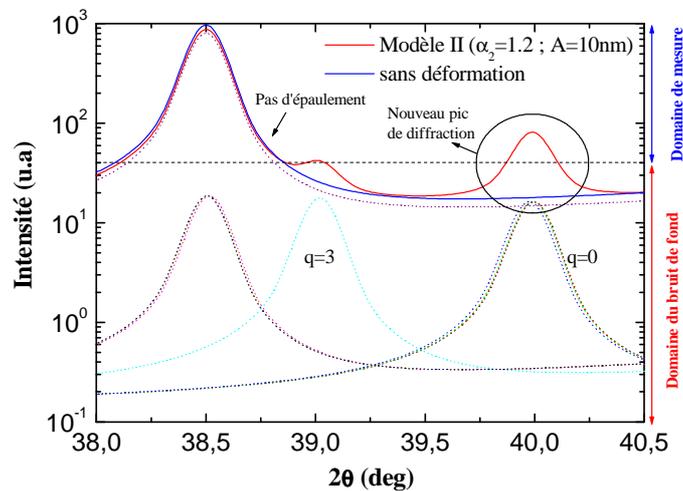


Fig IV.16 : Représentation de l'effet du modèle de relaxation abrupte sur la forme du diagramme de diffraction de rayons X simulé avec  $\alpha_2=0.15$ ,  $A=100\text{Å}$  et  $c_r=11.26\text{Å}$ ,  $e_{\text{film}}=120\text{nm}$ .

On remarque une très faible asymétrie de la forme du pic mais surtout l'apparition d'un nouveau pic de diffraction situé à droite du pic principal.

Il est intéressant de comparer les diagrammes de diffractions de rayons X obtenus à partir des deux modèles. Néanmoins, pour les comparer, il faut déterminer une relation commune au deux modèles.

### C. Comparaison des deux modèles

La différence essentielle entre les deux modèles réside dans l'évolution du paramètre  $c$  avec l'épaisseur du film. La relaxation est complète à une valeur de  $Z$  donné (noté  $z_r$ ) où le paramètre de maille est égal au paramètre de maille relaxé ( $c = c_r$ ). La valeur de  $z_r$  dépend des valeurs de  $\alpha$  et de  $A$ .

Nous devons trouver une correspondance entre la valeur de  $\alpha_1$  (modèle 1) avec  $\alpha_2$  et  $A$  (modèle 2) pour que la valeur de  $z_r$  soit la même.

Sachant que  $c_r$  est une valeur limite, elle ne peut donc pas être obtenue, pour cette raison, nous prendrons la valeur à 99.99% de  $c_r$ .

Dans un premier temps, on détermine dans le second modèle la valeur de ( $z_r$ ) pour laquelle  $c$  est égal à  $0.9999c_r$  :

$$0.9999c_r = \frac{(c_r - c^*)}{\pi} \text{Arc tan}[\alpha_2(z - A)] + \frac{(c_r + c^*)}{2} \quad (\text{IV.34})$$

Soit :

$$z_r = A + \frac{1}{\alpha_2} \tan \frac{\pi(0.9999c_r - c^*)}{2(c_r - c^*)} \quad (\text{IV.35})$$

De la même manière, on réitère l'opération sur le premier modèle pour la même valeur de  $c$  ( $0.9999c_r$ ) :

$$0.9999c_r = -(c_r - c_c) \cdot e^{-\alpha_1 \cdot z_r} + c_r \quad (\text{IV.36})$$

$$\alpha_1 = -\frac{1}{z_r} \ln \left( \frac{c_r 10^{-4}}{c_r - c_c} \right) \quad (\text{IV.37})$$

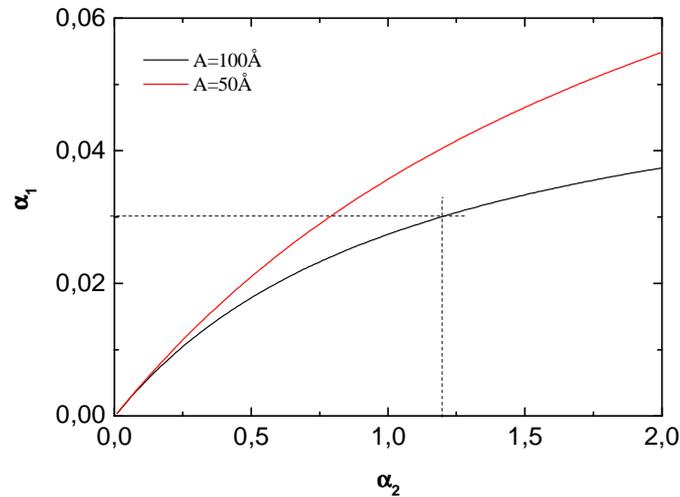
En combinant les équations (IV.35) avec (IV.37), on exprime  $\alpha_1$  en fonction de  $\alpha_2$  et  $A$  (IV.38) :

$$\alpha_1 = - \frac{1}{A + \frac{1}{\alpha_2} \tan \frac{\pi(0.9998c_r - c^*)}{2(c_r - c^*)}} \ln \left( \frac{c_r 10^{-4}}{c_r - c_c} \right) \quad \text{(IV.38)}$$

On rappelle que le paramètre  $c^*$  dépend de la valeur de  $\alpha_2$  :

$$c^* = \frac{2\pi \times c_c - c_r (\pi + 2 \text{Arc tan}[-\alpha_2 A])}{\pi - 2 \text{Arc tan}[-\alpha_2 A]}$$

L'expression dans son intégralité est difficilement manipulable, la [figure IV.17](#), représente plusieurs courbes qui corrént les valeurs de  $\alpha_1$  à celle de  $\alpha_2$  pour différente valeurs de  $A$ .



**Fig IV.17** : Relation entre le coefficient de relaxation du premier modèle et du second avec  $c_r = 11.68 \text{ \AA}$ ;  $c_c = 11.26 \text{ \AA}$  pour deux valeurs de  $A$  ( $100 \text{ \AA}$  et  $50 \text{ \AA}$ ) afin d'obtenir la même valeur de  $z_r$ .

Par exemple, pour comparer le profil de relaxation du premier modèle caractérisé par une valeur  $\alpha_1=0.03$  avec le profil de relaxation du second modèle intégrant une valeur  $A$  de  $100 \text{ \AA}$ , il faut utiliser un coefficient de relaxation  $\alpha_2=1.2$ . L'épaisseur de relaxation  $z_r$  pour les deux modèles est égale à  $195 \text{ \AA}$ . La [figure IV.18](#) représente l'évolution du paramètre de maille dans l'épaisseur du film pour les deux modèles

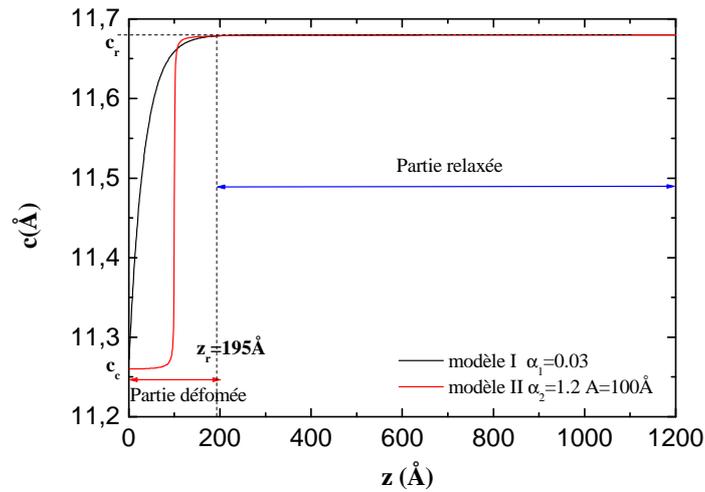


Fig IV.18 : Comparaison des profils de relaxation des deux modèles avec la même valeur de  $z_r$ .

A partir de ces profils, on va simuler la raie de diffraction du plan (005), dans un premier cas sans déformation, dans un deuxième cas avec une déformation correspondant au premier modèle ( $\alpha_1=0.03$ ) et dans un dernier cas avec une déformation correspondant au second modèle ( $\alpha_2=1.2, A=100$ ). Les trois pics simulés sont regroupés à la figure IV.19.

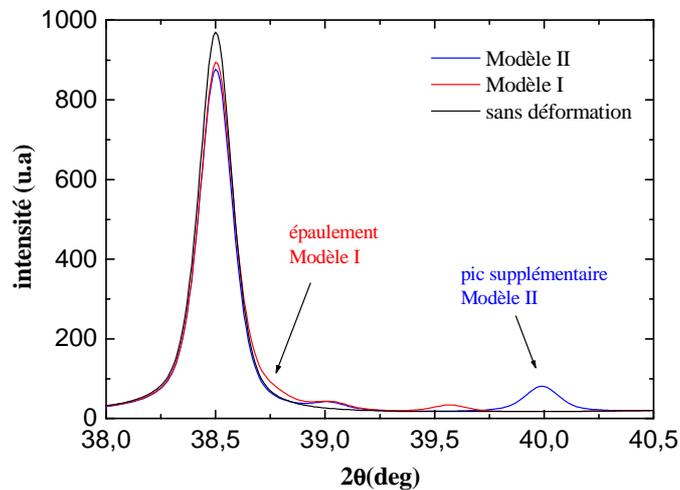


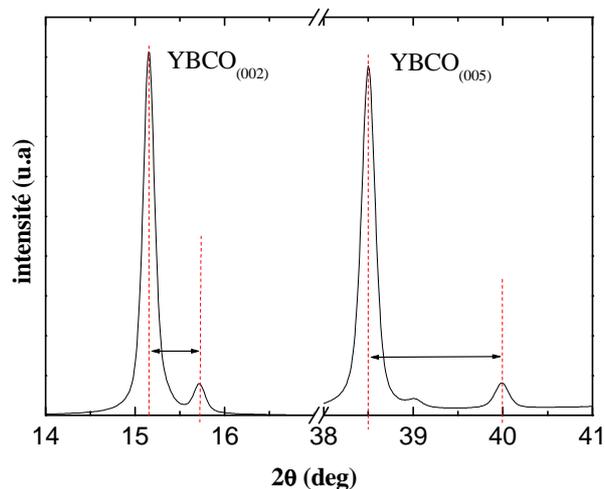
Fig IV.19 : comparaisons des pics de diffraction du plan (005) d'un film d'YBCO sans déformation, avec une relaxation des déformations des paramètres de mailles fidèle au premier modèle et à celle du second modèle.

La première remarque est le déplacement du maximum du pic vers les plus grandes valeurs de  $2\theta$  lorsque les déformations sont prises en compte. Il est à noter que cet effet est moins important dans le cas du second modèle. Les modèles apportent une contribution supplémentaire au diagramme de diffraction

pour les valeurs plus importantes de  $2\theta$  qui se traduit par l'apparition d'un épaulement sur le flanc droit du pic de diffraction qui caractérise son asymétrie.

Le second profil de relaxation fait apparaître un pic supplémentaire de diffraction alors que le premier profil ajoute seulement un épaulement du pic sur le flanc droit. Cependant, dans certain cas, un nouveau pic de diffraction placé de façon proche du pic principal peut se présenter sous la forme d'un épaulement. Néanmoins, il est possible de différencier les deux cas en regardant les pics placés aux plus grandes valeurs de  $2\theta$  car comme nous l'avons vu précédemment, la différence de position angulaire des pics de diffractions augmente avec l'indice de diffraction.

En comparant les pics de diffraction (002) et (005) d'YBCO en utilisant le second modèle de déformation comme représenté à la [figure IV.20](#), nous remarquons que l'écartement du nouveau pic de diffraction augmente avec l'indice de diffraction conformément à ce qui a été présenté auparavant (**IV.23**).



**Fig IV.20** : Différence entre les pics de diffraction simulé avec le second modèle (002) et (005) du même échantillon

Dans le cas où  $c_c$  serait proche de  $c_r$ , on ne verrait apparaître seulement un nouveau pic de diffraction que pour les grands angles de diffraction. Tandis qu'aux petits angles, on ne verrait alors qu'un épaulement droit du pic.

La comparaison des diagrammes simulés et expérimentaux est d'une grande utilité car elle permet d'identifier de manière non destructive le type de relaxation qui s'opère au sein du film. Dans le cas des films YBCO, il est clair qu'une relaxation abrupt ne semble pas exister car nous n'avons jamais relevé la présence de nouveaux pics de diffraction.

#### **D. Constatations expérimentales**

Les deux modèles de relaxation des contraintes qui viennent d'être discutés correspondent à deux réalités physiques bien différentes. Néanmoins, les deux types de profils peuvent co-exister selon les caractéristiques des films (épaisseur, type de matériaux...). Par exemple, le modèle de relaxation progressive permet de décrire de façon satisfaisante les évidences expérimentales pour la phase YBCO alors que le modèle de relaxation abrupte ne le permet absolument pas. En revanche, ce modèle de relaxation abrupte permet de corroborer les résultats expérimentaux observés sur des phases dérivées de nickelates de néodyme ( $\text{Nd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{NiO}_3$  [9]).

En effet, dans ce dernier cas, l'épaisseur des films peut modifier la forme des pics de diffraction. Ces résultats ont été observés sur des films de  $\text{Nd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{NiO}_3$  déposés sur  $\text{NdGaO}_3$  [9].

- Pour une faible épaisseur du film, les contraintes ne peuvent pas se relaxer, le film reste contraint sur toute l'épaisseur, sur les diagrammes de diffraction, il n'y a que des pics de diffraction des mailles contraintes, donc les pics sont translatés selon  $2\theta$ .
- Pour une épaisseur plus importante, il y a dédoublement des pics de diffraction due à la présence d'une zone contrainte et d'une zone relaxée. Ce comportement correspond au second modèle développé dans ce chapitre. L'apparition d'un second pic de diffraction dépend aussi de l'emplacement où opère la relaxation dans le film et aussi de l'épaisseur du film car elle définit la quantité de matière contrainte et relaxé (rapport  $K/R$ ).

L'analyse des pics de diffraction permet donc de connaître la manière dont les relaxations s'opèrent à partir de l'interface film-substrat. Seulement, dans cette analyse, l'effet de la teneur en oxygène sur les paramètres cristallographiques n'a pas été pris en compte. En effet, la plupart des cas d'asymétrie ne peuvent pas être expliqués par une relaxation mécanique seule. En effet, nous avons constaté à plusieurs reprises une inversion de l'asymétrie (épaulement gauche)  $\eta < 0$ . La [figure IV.21](#) représente le pic de diffraction du plan (005) d'un film d'YBCO (film S). Le pic a pu être simulé grâce à deux Lorentziennes en remplacement des Gaussiennes qui ont permis d'obtenir un très bon accord de courbes ( $R^2=0.9968$ ).

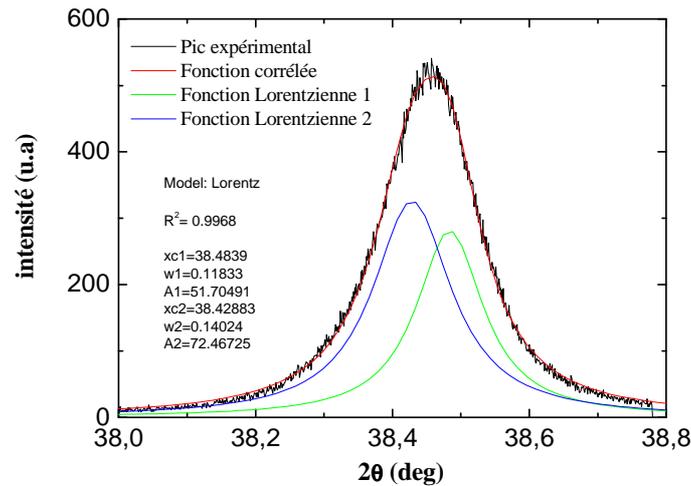


Fig IV.21 : Représentation du pic de diffraction du plan (005) de YBCO avec la fonction de fit du film S. on donne les caractéristiques des courbes Lorentziennes : xc correspond au positionnement du pic, w à la largeur à mi-hauteur, A au facteur d'amplitude du pic.

L'asymétrie de ce pic est représentée à la figure IV.22 :

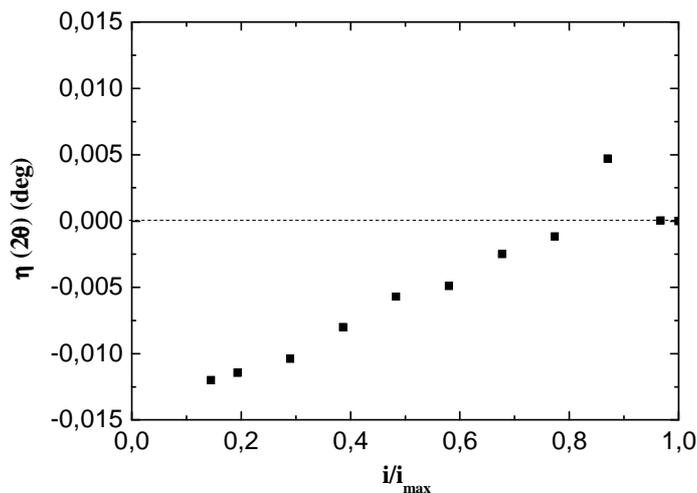
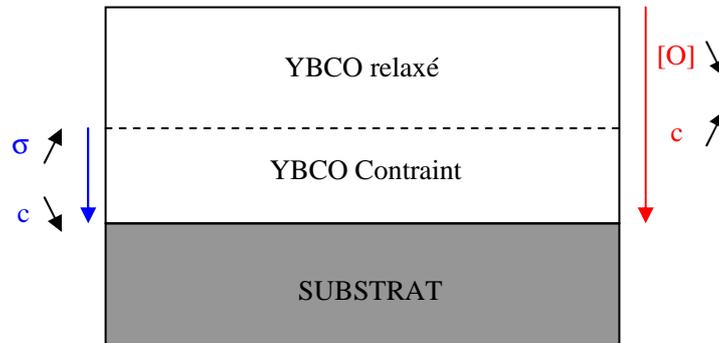


Fig IV.22 : Représentation de l'asymétrie du pic YBCO (005) de l'échantillon S.

Contre toute attente, l'asymétrie des films YBCO déposés sur STO se trouve souvent dans le sens opposé à celui qui serait donné par les modèles de relaxation mécanique. Sachant que  $\eta$  est inférieur à zéro, cela correspond à des valeurs de paramètres  $c_c$  plus grand que  $c_r$ . L'explication découle de ce qui a été développé dans le chapitre III.

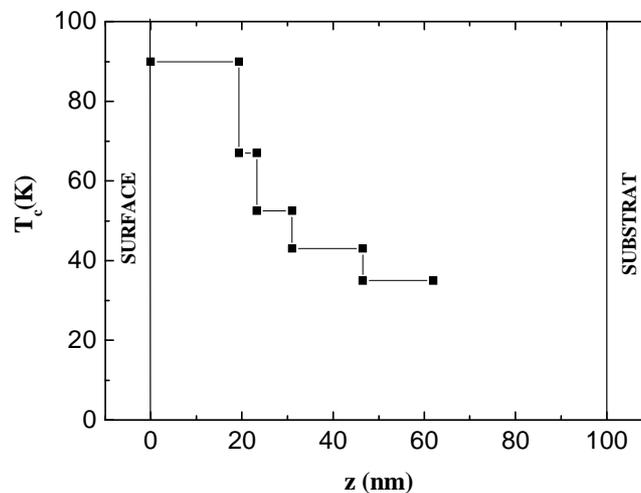
Le problème dans le cas des films d'YBCO, comme nous l'avons vu dans le précédent chapitre, se situe au niveau de la teneur en oxygène qui n'est pas uniforme dans l'épaisseur des films. La variation de la stoechiométrie agit sur le paramètre de maille  $c$ , par conséquent sur l'asymétrie des pics de diffraction.

Cela doit donc affecter la forme des pics de diffraction mais de manière opposée à l'effet des déformations mécaniques, le paramètre  $c$  augmentant lorsque la teneur en oxygène diminue. Il est très probable que les deux phénomènes coexistent. Le schéma de la [figure IV.23](#) donne une description des deux phénomènes cités qui impliquent une variation du paramètre de maille dans l'épaisseur du film.



**Fig IV.23** : Représentation schématique de l'évolution du paramètre  $c$  à cause des contraintes et à cause de la variation de la teneur en oxygène dans l'épaisseur du film.

L'échantillon S a été mesuré au magnétomètre, ce qui nous a permis de déduire son profil de température critique ([figure IV.24](#)) et de le relier au gradient de la teneur en oxygène ([figure IV.25](#)).



**Fig IV.24** : Evolution de la température critique dans le film S

A partir de la référence  $T_c[O]$  de Moran *et al* [10] et des températures critiques maximale et minimale, on en déduit le profil de la teneur en oxygène  $X$  dans la profondeur du film.

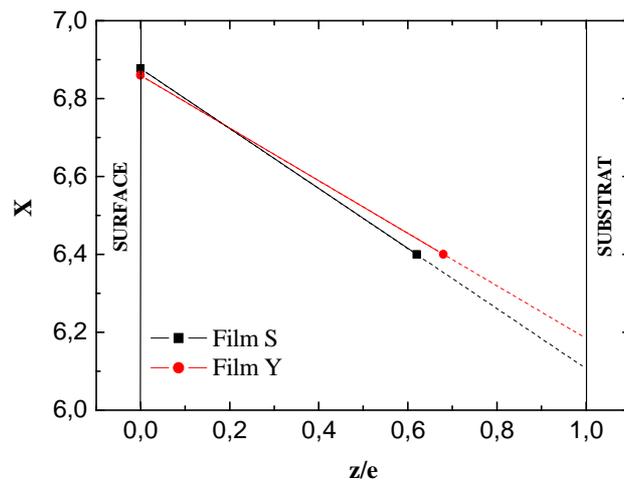


Fig IV.25 : Evolution de la teneur en oxygène dans le film S que l'on compare à un film mieux oxygéné

On constate que la teneur en oxygène dans l'épaisseur du film S est plus faible que celle du film mieux oxygéné (film Y) car la pente de la droite  $X(z/e)$  est plus importante.

Pour prendre en compte à la fois la contribution des effets mécaniques et de la teneur en oxygène, nous proposons la méthodologie suivante :

A partir du gradient de la teneur en oxygène, on accède à l'évolution du paramètre de maille  $c$  selon la profondeur dans le film. On utilise pour cela la courbe qui donne le paramètre de maille  $c$  en fonction du taux d'oxygène présentée dans le chapitre II [11]. On compare alors ces courbes (pour les deux échantillons) à celle définie par le premier modèle de déformation (en considérant YBCO parfaitement oxygéné). La figure IV.26 représente l'évolution du paramètre  $c$  dans la profondeur du film pour les deux cas.

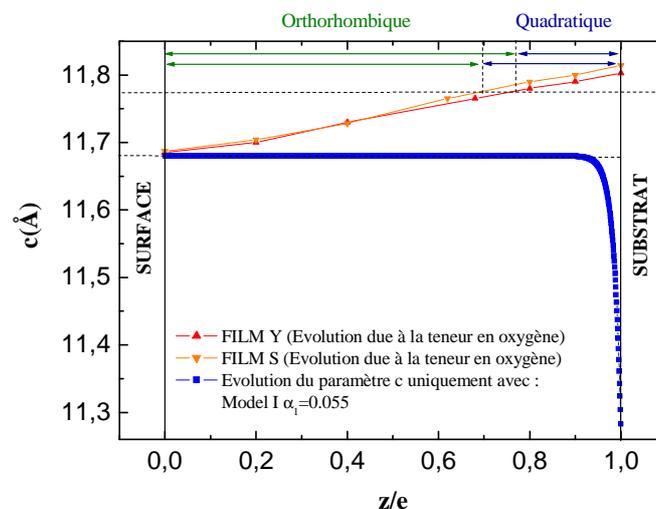


Fig IV.26 : Evolution du paramètre de maille  $c$  selon la profondeur du film due à la variation de la teneur en oxygène (rouge) et due aux déformations mécaniques (bleu).

On remarque que l'effet de la déformation paramétrique causé par les contraintes à l'interface film/substrat est plus faible que celui provoqué par la variation de la teneur en oxygène. Par ailleurs, à l'interface, les mailles seraient selon hypothèse quadratiques en raison du déficit en oxygène. Cela reste cohérent avec le fait que le substrat cubique impose aussi ses paramètres de mailles. La figure IV.27 présente la résultante des deux effets.

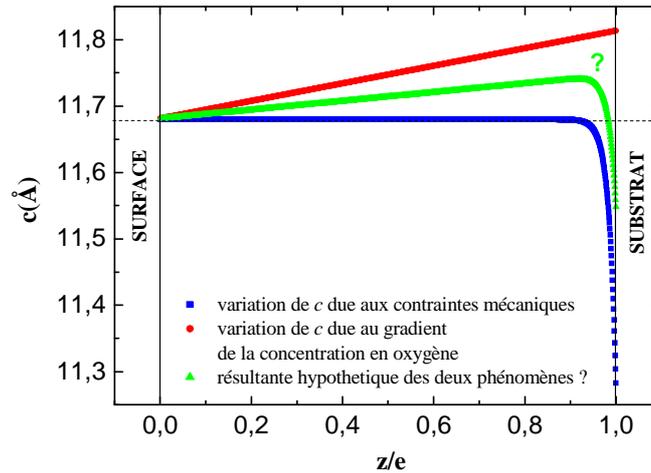


Fig IV.27 : Résultante hypothétique (triangle verts) du paramètre  $c$  déduits du modèle de déformation mécanique et du paramètre  $c$  déduite du gradient de la teneur en oxygène

Cela justifie l'orientation de l'asymétrie du pic de diffraction due à une moins bonne oxygénation du film plutôt qu'aux déformations dues aux contraintes à l'interface film/substrat.

### III. Conclusion

Grâce à la technique  $\sin^2 \psi$  nous avons pu déterminer une valeur du paramètre  $c_c$  à l'interface film/substrat. Cette dernière nous a permis d'élaborer des simulations avec différents profils de déformation des mailles d'YBCO dans l'épaisseur du film. Même si les modèles développés dans ce chapitre ne nous ont pas permis d'extraire des paramètres de relaxation mécanique, il soulève le fait que la relaxation mécanique n'est pas le seul mécanisme qui influence la forme des pics de diffraction. A cause de la coexistence du gradient de la teneur en oxygène et de la déformation des paramètres de mailles dues aux contraintes film/substrat, il devient extrêmement difficile de quantifier l'effet de chacun sur la forme d'un pic de diffraction. Il est même possible dans certain cas que les effets se compensent auquel cas on ne voit plus d'asymétrie de pic. Les simulations seraient possibles en combinant les deux effets. Pour cela il faudrait corriger la valeur du paramètre  $c_c$  (obtenue par la méthode  $\sin^2 \psi$ ). En utilisant le paramètre  $c$  à l'interface film/substrat comme s'il n'était pas contraint

mécaniquement et le déduire seulement à partir de la teneur en oxygène à l'interface film/substrat, ainsi on obtient un paramètre  $c_0^\circ$  égal à 11.81Å. Avec cette nouvelle considération, le module d'Young et le coefficient de Poisson, le paramètre  $c_c^\circ$  est égal à 11.39Å. De nouvelles simulations peuvent être réalisées avec ce paramètre ce qui évoque de nouvelles perspectives de recherche.

Bien que le problème de la teneur en oxygène au sein du film présente des difficultés majeures vis-à-vis de l'interprétation qui peut être faite de la diffraction des rayons X sur la nature des contraintes, il n'en demeure pas moins que la pertinence des modèles développés reste intacte pour des films constitués de phases à stoechiométrie fixée.

## **BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV**

- [1] J. Xiong, W. Qin, X. Cui, B. Tao, J. Tang and Y. Li, *Physica C. Superconductivity*, vol, 442, n°2, pp 124-128 (2006)
- [2] E.E. Fullerton, J. Guimpel, O. Nakamura and I.K. Schuller, *Phys.Rev. Lett* 69, 2859 (1992), <http://ischuller.ucsd.edu/Suprex/WindowsManual.pdf>
- [3] Thèse de Kalyana N'Guy Maréchal, tenue sous irradiation de supermiroirs pour guide de neutrons, (1997)
- [4] J. C. Noyon, T. C. Huang and B. R. York, *Crit.Rev in Sol. State and Mat.Sci.*20 (1995).125
- [5] J. H. Cheon, P.S. Shankar and J.P. Singh, *Supercond. Sci. Technol.* 18 (2005), p. 142
- [6] Structural refinement of superlattices from x-ray diffraction, E. E. Fullerton and I. K. Schuller, Physics department 0319, University of California-San Diego, La Jolla, California 92093, (1992)
- [7] Techniques of analysis of Power Diffraction Patterns (X-Ray and Neutron) J.Pannetier, Institut Laue Langevin,
- [8] A. Abert, J. P Contour, A. Défossez, D. Ravelosona, W. Schwegle<sup>é</sup> and P. Ziemann, *Applied Surface Science* 96-98 (1996)
- [9] J. F Hamet, A. Ambrosini, and R. Retoux,  $\text{Nd}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{NiO}_3$  thin films with room-temperature metal-insulator transition deposited by pulsed laser ablation (2003)
- [10] E. Moran, U. Amador, M. Barahona, M. A. Alario-Franco, A. Vegas and J. Rodriguez-Carvajal, *Physica C*153-155, 423 (1988)
- [11] H. Shaked, B. W. Veal, J. Faber, R. L. Hitterman, U. Balachandran, G. Tomlins, H. Shi, L. Morss and A. P. Paulikas, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 4173

# *Chapitre V*

## *Fabrication, optimisation et caractérisation des superréseaux*

Dans les précédents chapitres, nous avons déterminé les conditions optimales de dépôt des films d'YBCO et des bicouches (YBCO/LAO) sur des substrat STO. Nous allons désormais chercher à optimiser les propriétés structurales et physiques de superréseaux (YBCO/LAO)<sub>n</sub> déposés sur STO à l'aide de caractérisations similaires à celles des films (RX, SQUID) et des caractérisations spécifiques aux superréseaux (simulation de diffraction, microscopie électronique en transmission sur des sections transverses).

## I. Réalisation et caractérisation de superréseaux

### A. Les superréseaux (YBCO/LAO)<sub>n</sub>

Cette hétérostructure n'est en fait que l'empilement périodique de bicouches YBCO/LAO (présentées dans le chapitre III).

La méthode de fabrication des superréseaux est proche de celle des bicouches. Lors du dépôt, le carrousel permute les cibles pour déposer successivement les deux composés. Cependant, la surface des superréseaux est plus fragile que celles des films et des bicouches. C'est pourquoi, on protège systématiquement leurs surfaces avec une couche d'or. L'or préserve la surface des attaques extérieures et permet aussi de réaliser des contacts peu résistifs (améliorant la qualité des mesures électriques). Le dépôt d'or doit être réalisé à la bonne température : si elle est trop faible, l'or n'accroche pas à la surface du superréseau et si elle est trop élevée, l'or risque de diffuser dans l'YBCO et de détruire la supraconductivité. De plus, si des mesures de transport sont effectuées, la résistance de contact entre les fils de mesures et l'échantillon dépend bien évidemment de la qualité de la couche d'or [1].

Les superréseaux présentés dans ce chapitre ont été fabriqués avec une couche d'or qui a été déposée à 300°C sous une pression d'oxygène de 0.15mbar. Ces paramètres de dépôt permettent d'obtenir des couches d'or respectant les conditions ci-dessus.

A la figure V.1 on a représenté de manière schématique un superréseau constitué de trois périodes Au/(YBCO/LAO)<sub>3</sub>/STO. On a mis en évidence l'épaisseur d'une alternance d'une couche YBCO avec une couche LAO qui correspond à la superpériode  $\Lambda$  du superréseau.

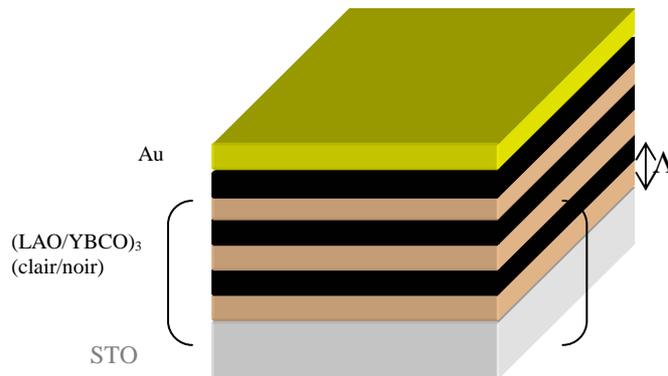


Fig V.1 : architecture d'un superréseau Au/(YBCO/LAO)<sub>3</sub>/STO constitué de 3 périodes.

## **B. Phase d'optimisation**

Nous avons supposé que les paramètres de dépôt optimisés que nous avons déterminés pour les bicouches YBCO/LAO sont voisins de ceux requis par les superréseaux (YBCO/LAO)<sub>n</sub>. Nous avons donc fabriqué les superréseaux dans mêmes conditions de dépôt que les bicouches. Cependant, il nous a fallu tenir compte d'aspects spécifiques aux superréseaux, en particulier les épaisseurs respectives des couches YBCO et LAO.

### **1) Propriétés structurales des superréseaux**

Les superréseaux ont été caractérisés en diffraction de rayons X en mode  $\theta$ - $2\theta$  d'une façon similaire à celles des films mais avec une résolution plus grande. Les diffractogrammes présentent des pics de diffraction ( $00l$ ) correspondants aux phases YBCO et LAO, similaires à ceux trouvés avec les films et les bicouches. Ils présentent en plus des pics satellites caractéristiques d'une nouvelle périodicité (voir chap II p77).

#### **a) Espacement des pics satellites**

On rappelle que l'espacement entre les pics satellites  $N$  et  $N+1$  permet de retrouver la superpériode moyenne  $\bar{\Lambda}$  d'un superréseau en utilisant la formule de Schüller (V.1) [2] :

$$\bar{\Lambda} = \frac{\sum_{N=1}^{N-1} \lambda}{(N-1) 2(\sin \theta_{N+1} - \sin \theta_N)} \quad (\text{V.1})$$

Dans notre cas, la superpériode correspond à la somme de l'épaisseur d'une couche d'YBCO et d'une couche de LAO.

#### **b) Détermination systématique de l'épaisseur des couches dans les superréseaux via le logiciel de simulation SUPREX™**

La méthode la plus utilisée pour déterminer l'épaisseur respective des couches est la résolution du système d'équations présenté au chapitre II. Cette technique suppose de pouvoir fabriquer plusieurs superréseaux avec exactement les mêmes taux de dépôt. Malheureusement, les conditions de dépôt comportent des paramètres incontrôlables, par exemple l'usure de la cible, et ne sont jamais exactement reproductibles. En conséquence, on ne peut jamais être sûr que les taux de dépôt sont identiques. Nous avons développé une nouvelle méthode

applicable à un superréseau unique qui utilise le programme de simulation SUPREX™ [3].

*i) Présentation de la technique*

On considère un superréseaux constitué de  $n$  mailles d'YBCO orientées selon  $\vec{c}$  et  $l$  mailles de LAO. En première approximation, la superpériode peut s'écrire de la manière suivante (V.2) :

$$\Lambda = n \times c_{YBCO} + l \times c_{LAO} \quad (\text{V.2})$$

On ne considère ni les variations du paramètre de maille dues aux contraintes d'interface YBCO/LAO (cf chap IV), ni celles dues à une évolution de la teneur en oxygène des mailles YBCO (cf chap III). La prise en compte de ces effets compliquerait considérablement la simulation. On considérera donc que le paramètre de maille YBCO est fixe et égal au paramètre de maille moyen déterminé à partir des pics  $(00l)$  des diagrammes de diffractions X.

A une superpériode déterminée à partir des pics satellites expérimentaux correspond un doublet  $(n,l)$  où  $n$  est le nombre de mailles YBCO et  $l$  le nombre de mailles de LAO. Malheureusement, de nombreux doublets  $(n,l)$  permettent de retrouver la bonne valeur de la superpériode. Nous avons déterminé les valeurs correctes de  $n$  et  $l$  à partir des considérations suivantes.

Dans la direction de croissance du superréseau, le paramètre de maille YBCO est approximativement trois fois plus grand que le paramètre de maille LAO. Tous les doublets  $(n,l)$  sont donc compris entre les valeurs maximales (V.3) et (V.4) :

$$1 \leq n \leq \frac{\Lambda - c_{LAO}}{3c_{LAO}} \quad (\text{V.3}) \quad \text{et} \quad 1 \leq l \leq \frac{\Lambda - 3c_{LAO}}{c_{LAO}} \quad (\text{V.4})$$

Soit (V.5) :

$$3n + l = \frac{\Lambda}{c_{LAO}} = cst \quad (\text{V.5})$$

on obtient une liste de doublets  $(n,l)$  respectant ces conditions. L'espacement entre les pics satellites correspondant à cette liste de doublet est constant. Cependant, leurs positions angulaires évoluent de manière continue avec les valeurs de  $n$  (et de  $l$ ).

L'objectif est de trouver le doublet unique  $(n,l)$  qui permet de faire coïncider la position des pics satellites simulés avec celle des pics expérimentaux. La figure V.2 représente le diagramme de diffraction X d'un superréseau (SR1). On y voit le pic de réflexion du plan  $(002)$  du substrat STO

ainsi que les pics satellites (-1,0,+1,+2,+3) et plusieurs simulations correspondant aux doublets  $(n,l)$  les plus probables.

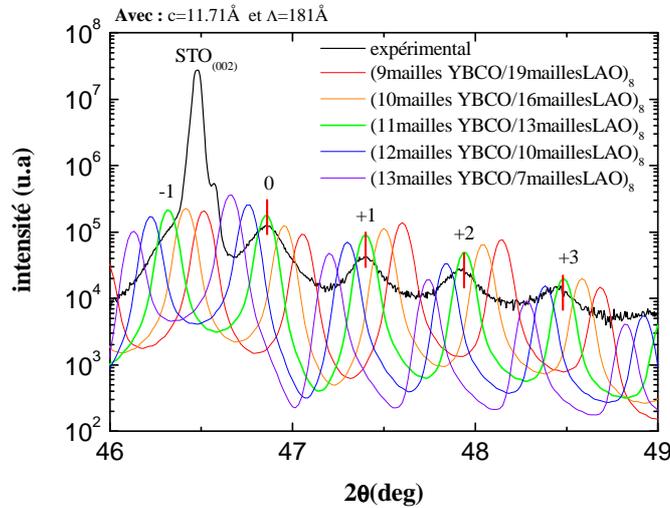


Fig V.2 : Représentation d'un diagramme de diffraction expérimentale du superréseaux SR1 avec les simulations correspondantes aux doublets  $(n,l)$  vérifiant les conditions (V.11-12-13) et qui sont les plus probables.

La superpériode du superréseau vaut 181Å. Le paramètre moyen des mailles YBCO, calculé à partir de la réflexion du plan (005), est égal à 11.71Å ce qui correspond à une phase YBCO légèrement sous dopée.

On voit sur la figure V.2 que lorsque le nombre de mailles YBCO augmente, les pics satellites se déplacent vers des valeurs de  $2\theta$  plus grandes.

Le positionnement des pics satellites simulés coïncide avec les pics satellites expérimentaux pour  $n=11$  et  $l=13$ . La séquence informatique qui a permis de réaliser cette simulation se trouve à l'annexe 24.

Le superréseau serait donc constitué de onze mailles YBCO et treize mailles LAO alternées et répétées huit fois.

A partir du nombre d'impulsions lasers envoyées sur les deux cibles pour le dépôt d'un film, soit 750 impulsions pour la cible YBCO et 1000 pour la cible LAO, on déduit les taux de dépôt respectifs des deux matériaux lors du dépôt de ce superréseau (SR1) :

$$r_{YBCO} = 0.172 \text{ \AA/pulse} \quad \text{et} \quad r_{LAO} = 0.049 \text{ \AA/pulse}$$

ii) Confrontation des résultats avec la technique de Schüller

Nous allons comparer les taux de dépôt pour YBCO et LAO que nous venons d'obtenir à ceux obtenus avec la technique de Schüller. Pour cela nous avons repris les caractéristiques du superréseau étudié dans le paragraphe

précédent et nous avons fabriqué un autre superréseau dans les mêmes conditions mais avec un nombre d'impulsions différent (SR2).

Le [tableau V.1](#) représente le nombre d'impulsions données sur les cibles YBCO et LAO et superpériode des superréseaux SR1 et SR2.

nom	nombre d'impulsions données sur la cible YBCO	nombre d'impulsions données sur la cible LAO	$\Lambda$ (nm)
SR1	750	1000	18.1
SR2	800	1200	20,2

**Tableau V.1** : caractéristique des superréseaux SR1 et SR2

Avec la valeur des superpériodes et le nombre d'impulsions envoyées sur chacune des cibles, les équations de Schüller s'écrivent **(V.6)** :

$$\begin{cases} 750 \times r_{YBCO} + 1000 \times r_{LAO} = 181 \\ 800 \times r_{YBCO} + 1200 \times r_{LAO} = 202 \end{cases} \quad (\mathbf{V.6})$$

On en déduit :

$$r_{YBCO} = 0.16 \text{ \AA/pulse} \quad \text{et} \quad r_{LAO} = 0.062 \text{ \AA/pulse}$$

En considérant un paramètre de maille moyen YBCO égal à 11.71Å, on trouve que le superréseau SR1 est composé de couches constituées de dix mailles d'YBCO alternées avec des couches constituées de seize mailles de LAO.

Les taux de dépôt obtenus avec cette technique sont proches de ceux obtenus par la simulation. La différence repose sur une maille d'YBCO (ou trois mailles de LAO). Cette différence provient certainement de l'estimation moyenne de la position des pics satellites. Cependant, elle reste relativement faible et cohérente pour justifier que la méthode qui utilise la simulation de diffraction SUPREX<sup>TM</sup> soit correcte.

### *iii) Comparaison avec les mesures de profilométrie*

Les taux de dépôt YBCO et de LAO ont aussi été estimés par des mesures au profilomètre sur des films fabriqués dans les mêmes conditions de dépôt que les superréseaux et comportant une marche (cf chap II, p87). Dans le cas des films YBCO la marche a été gravée chimiquement après dépôt et dans celui des films LAO le dépôt s'est fait sur un substrat partiellement masqué. Les taux de dépôt obtenus à partir de cette technique sont :

$$r_{YBCO} = 0.2 \text{ \AA/pulse} \quad \text{et} \quad r_{LAO} = 0.06 \text{ \AA/pulse}$$

Ces valeurs sont relativement proches de celles obtenues avec les méthodes précédentes malgré les imprécisions reconnues de cette technique.

iv) Confrontation des résultats grâce à la microscopie électronique en transmission

Grâce à la collaboration interne de Philippe BOULLAY, un certain nombre de clichés de microscopie en section transverse ont été obtenus après l'analyse du superréseau simulé précédemment (SR1). La figure V.3 représente une des images de microscopie électronique en transmission obtenue après un amincissement mécanique puis ionique selon la section transverse du superréseau (cf chap II, p84).

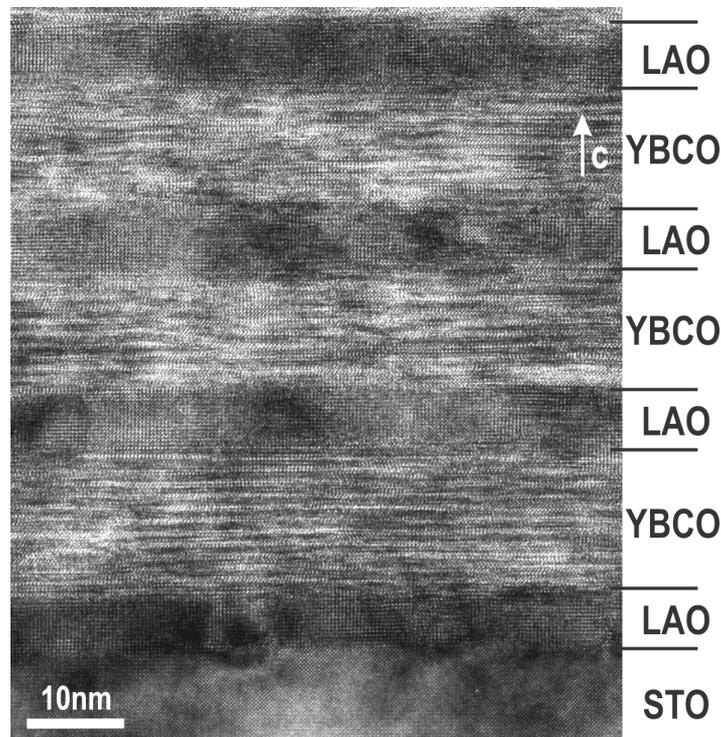


Fig V.3 : Image de microscopie électronique haute résolution des premières couches de l'échantillon SR1.

Sur la Fig. V.3, l'image haute résolution révèle une bonne épitaxie des premières couches déposées offrant la vision d'un superréseau similaire à celles décrites par Lebedev *et al* [4]. Les couches LAO sont caractérisées par un contraste uniforme en relation avec le réseau pseudo cubique attendu pour une direction de croissance de type  $\langle 100 \rangle_{\text{STO}}$ . Les couches d'YBCO sont elles caractérisées par une alternance de contraste en accord avec la nature bi-dimensionnelle de la structure qui présente une surstructure d'ordre 3 par rapport à une maille perovskite. Les couches YBCO sont, ici, orientées avec la direction  $\bar{c}$  perpendiculaire au substrat.

L'épaisseur des différentes couches varie d'une ou deux unités perovskite indiquant une certaine rugosité des interfaces LAO/YBCO (voir ci-dessous). Notons que sur la Fig. V.3, la première couche d'YBCO apparaît clairement plus épaisse que les suivantes. Pour chacun des deux composés constituant le superréseau, les épaisseurs déduites des images MET sont « en moyenne » de l'ordre de 13nm pour YBCO (11 mailles) et de 6.2nm pour LAO (16 mailles). Ces épaisseurs correspondent aux taux de dépôts suivants :

$$r_{YBCO} = 0.173 \text{ \AA/pulse} \quad \text{et} \quad r_{LAO} = 0.062 \text{ \AA/pulse}$$

Lorsque l'on compare les valeurs des taux de dépôt obtenus par la simulation à celles observées sur l'image TEM, on retrouve des valeurs très proches.

### **c) Etude en microscopie électronique**

Les observations par microscopie électronique en transmission ont révélées un certain nombre de défauts structuraux présents dans les superréseaux tels que, des domaines de croissance orientés selon  $\bar{a}$  (direction  $\bar{c}$  parallèle au substrat), des fautes d'empilements (type « 124 »), des déformations, des parois d'antiphase, de la rugosité d'interface, des courts-circuits de couches de LAO. Nous allons plus particulièrement évoqués quelques uns de ses défauts en relation avec leurs influences sur les propriétés physiques et cristallographiques.

#### *i) Croissance selon $\bar{a}$*

L'existence et la densité de ces défauts semblent varier fortement suivant les conditions de synthèse comme il a déjà été indiqué dans des travaux précédents (voir chapitre III). Ainsi, l'échantillon SR3 est un superréseau qui n'a pas été conçu dans les conditions de températures optimales (température de dépôt égale à 730°C). A cette température plus proche de 720°C, les films d'YBCO présentent plus probablement une croissance cristalline double orientée selon  $\bar{a}$  et  $\bar{c}$  (voir chapitre III). On en déduit qu'il est très probable que cette double orientation soit présente de manière générale dans les superréseaux réalisés autour de 720°C. Le diagramme de diffraction de ce superréseau ne présente pourtant pas de pics caractéristiques d'une éventuelle croissance orientée selon  $\bar{a}$ . Cependant cela n'assure pas l'inexistence de la croissance orientée selon  $\bar{a}$  car les pics de diffraction correspondant à cette croissance coïncident avec la position des pics satellites et peuvent par conséquent être cachés. Le diagramme de diffraction de ce superréseau est présenté à la figure V.4. Le diagramme montre des pics de diffraction des plans YBCO (00l) ainsi que les pics satellites mais pas de pics YBCO (h00).

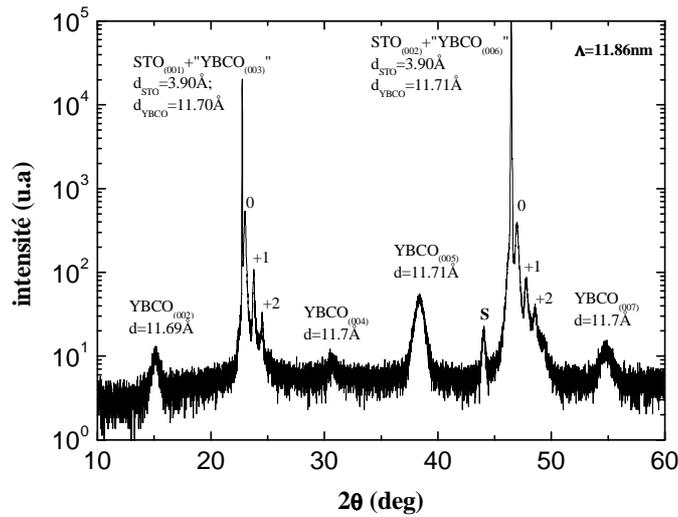


Fig V.4 : Diagramme de diffraction du superréseau SR3 conçu à 730°C.

L'image de ce superréseau observé en microscopie électronique en transmission (Fig V.5a) révèle néanmoins clairement la présence de petits domaines de croissance en  $\bar{a}$  qui se forment dès le début du dépôt dans des couches très proches du substrat. Il apparaît ainsi qu'un diagramme de diffraction de rayons X tel que celui présenté sur la Fig. V.4 n'est pas suffisant pour caractériser la présence de croissance selon  $\bar{a}$ . Comparativement, pour un superréseau déposé à une température de 760°C, la présence de domaines de croissance orientés selon  $\bar{a}$  est très nettement diminuée et absente des premières couches déposées (Figs. V.3 et V.5b). Ceci confirme que les conditions thermiques de dépôt concernant l'orientation de croissance dans nos superréseaux sont voisines de celles déterminées précédemment pour les films.

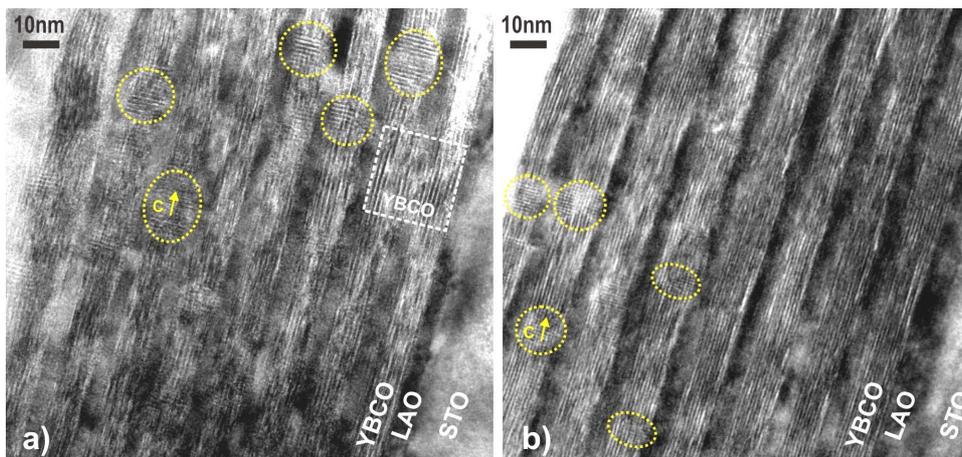


Fig V.5 : Image moyenne résolution obtenue sur deux sections transverses de superréseaux déposés en a) à 730°C (SR3) et en b) à 760°C (SR1). Au sein des couches d'YBCO, les cercles jaunes soulignent la présence de domaines où la direction  $\bar{c}$  est parallèle au substrat. En a), l'encadré blanc marque une zone d'extension anormale de la couche d'YBCO provoquant un « pont » de la couche LAO.

ii) Rugosité d'interface « pontages »

En ce qui concerne les défauts d'interface, en reprenant le cas de l'échantillon SR1, nous avons pu constater que cette rugosité demeure importante et tend à évoluer avec l'empilement (les couches les plus profondes paraissent être les moins rugueuses). Ceci est à associer avec l'existence dans les couches supérieures d'une part de parois d'antiphases et de domaines de croissance en  $\bar{a}$  qui apparaissent très peu dans les premières couches déposées (cf. Fig. V.3). Dans la zone encadrée sur la figure V.6a, la croissance d'un domaine orienté  $\bar{a}$  n'apparaît pas favorable à une bonne reprise d'épitaxie de la couche de LAO entraînant une diminution locale de son épaisseur. La présence de parois d'antiphase indiquées par des flèches blanches sur la figure V.6 tend à créer des interfaces LAO/YBCO en escalier [4].

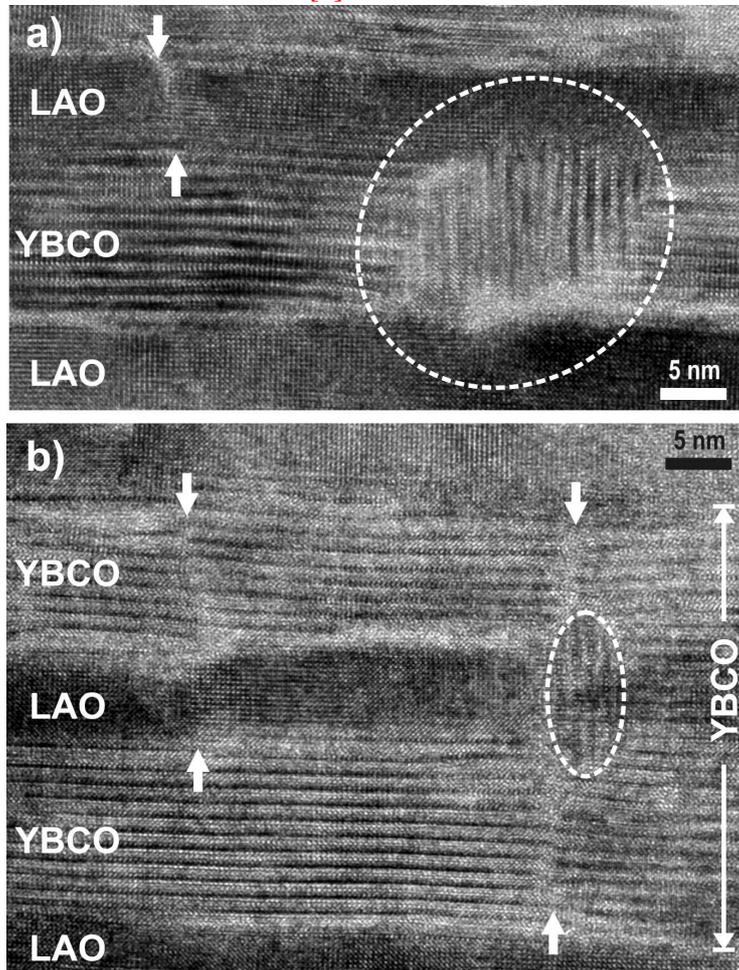


Fig V.6 : Images MEHR obtenues pour le superréseau SR1. Les domaines orientés  $\bar{a}$  sont encadrés en blanc. Les parois d'antiphase sont indiquées par des flèches blanches. En b) un « pontage » d'une couche de LAO est observable.

L'image de l'échantillon SR3 présentée Fig V.5a, montre l'existence d'un « pontage » au sens où la continuité d'une couche LAO est interrompue par une croissance anormale de la couche YBCO. Ce phénomène est également

observé (Fig. V.6b) dans le cas d'autres superréseaux tel que l'échantillon SR1. De nos observations, il semblerait que pour ce type d'échantillon déposé à plus haute température, la probabilité de présence d'un « pontage » est plus faible mais augmenterait toujours avec l'empilement des couches dans le superréseau. Cependant, la généralisation de ce phénomène nécessiterait l'observation de plus de superréseaux (YBCO/LAO)<sub>n</sub>.

iii) *Surstructure dans les couches YBCO ?*

Dans les conditions de dépôt, la formation d'une phase YBCO sous stoechiométrique en oxygène en O<sub>7.8</sub> est attendue dans les couches profondes qui sont certainement les moins bien oxygénées par analogie aux résultats obtenus avec les films (cf chap III). La question de la valeur moyenne de  $\delta$  et de la répartition de cette sous stoechiométrie entre les couches est très délicate à causes des problèmes liés à la diffusion de l'oxygène et des contraintes d'interfaces (cf chap III et IV). De nombreuses études ont montrées que cette sous stoechiométrie pouvait s'accompagner d'une mise en ordre lacune/oxygène générant l'apparition de surstructures spécifiques mais rarement établies à longue distance [5][6][7]. A ce titre, l'étude par microscopie électronique en transmission montre globalement pour l'ensemble du film l'absence de surstructure et donc de mise en ordre étendue lacune/oxygène dans les couches YBCO. Néanmoins, localement, des surstructures sont observées sur des zones de quelques nanomètres (figure V.7). A noter que la présence de groupements carbonates au sein de la structure YBCO [8] peut également générer une surstructure telle que celle observée notamment figure V.7a). L'identification de la nature exacte de ces mises en ordre marginales nécessiterait une étude plus approfondie, mais il est important de souligner que l'état monostructural des superréseaux est comparable à ceux observés pour des composés sous stoechiométrique en oxygène dans les films et les céramiques.

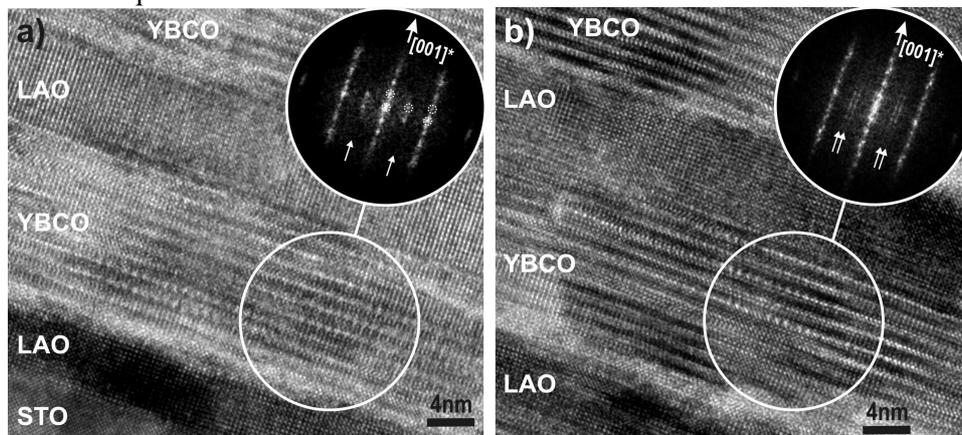


Fig V.7 : Images MEHR obtenues sur le superréseau SR1 et montrant l'existence localement de surstructures. En a), la transformée de Fourier de la zone encadrée indique une surstructure en  $2a \times 2c$  (voir flèches et taches encerclées). Dans une autre zone du film en b), une surstructure complexe de type incommensurable est présente (flèches).

iv) Mode diffraction

Le cliché de diffraction suivant l'axe de zone [010] obtenu en aire sélectionnée (englobant l'épaisseur du film et une partie du substrat) pour le superréseau SR1 est présenté figure V.8. On remarque tout d'abord la présence de lignes de diffusion diffuse intenses suivant la direction [001]\*. Ces lignes traduisent d'une part l'existence des diverses fautes dans la séquence d'empilement des couches du superréseau et notamment des couches d'YBCO tel que nous avons pu le décrire ci-dessus. D'autre part, la périodicité de 181Å associée au superréseau correspondrait à un très faible espacement entre les taches de diffraction suivant [001]\*. Ainsi l'existence même du superréseau contribue à la présence de diffusion le long de la direction d'empilement.

Concernant les nœuds présents le long de ces rangées diffuses, on constate que selon la direction d'empilement des couches du superréseau, on retrouve un noeud plus intense tous les trois noeuds (voir encadré). Ces derniers correspondent à la diffraction simultanée des plans (003) de YBCO, (001) de LAO et (001) de STO (sous-maille perovskite). Les deux autres noeuds intermédiaires correspondent à la diffraction des plans (001) et (002) d'YBCO ayant la direction  $\bar{c}$  perpendiculaire au substrat. A peine visible on peut aussi remarquer de très faibles noeuds associés aux domaines d'YBCO ayant la direction  $\bar{c}$  parallèle au substrat. Cette image de diffraction donne en ce sens une idée de la très faible proportion de domaines YBCO de croissance en  $\bar{a}$ .

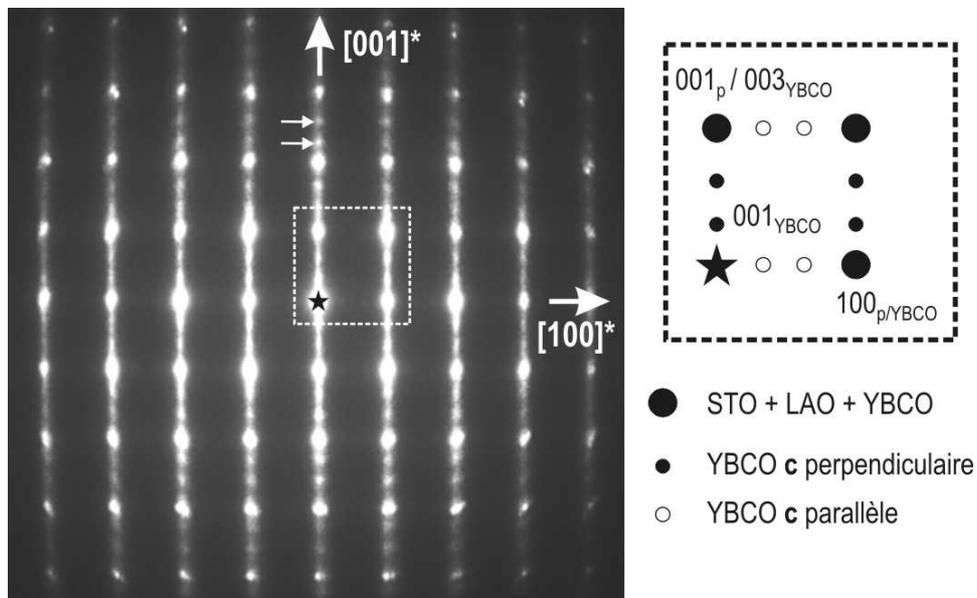


Fig V.8 : Cliché de diffraction du superréseau SR1 en axe de zone [010]. L'origine des nœuds de diffraction observés est explicitée sur le schéma de droite.

La microscopie électronique nous a permis d'identifier différents défauts structuraux qui peuvent nuire aux propriétés des superréseaux (YBCO/LAO)<sub>n</sub>/STO. Nous allons dès à présent nous intéresser à l'impact sur les propriétés physiques et structurales qu'ont l'épaisseurs des couches dans les superréseaux

## 2) Influences des épaisseurs des couches dans les superréseaux

### a) Influence de l'épaisseur des couches d'YBCO

Nous avons vu dans les précédentes parties, que l'épaisseur des couches ne jouait pas de rôle particulier sur la cristallisation des films YBCO mais qu'elle peut jouer sur leurs propriétés physiques. En particulier, le signal magnétique de films de 90 nm est fort alors que celui des films de 10nm est très faible (cf chap III).

Il est probable que la très faible supraconductivité des couches très fines est due aux contraintes mécaniques exercées par le substrat qui limiteraient la teneur en oxygène des films YBCO. Cette hypothèse est soutenue par les travaux de J.P. Contour *et al* [9] qui montrent que l'épaisseur de relaxation des films YBCO déposés sur STO est d'environ 10nm. Cependant, les couches YBCO dans les superréseaux (YBCO/LAO)<sub>n</sub> sont déposées sur des couches LAO. Les contraintes mécaniques ne sont donc pas les mêmes que celles présentes dans les films déposés sur STO. C'est pour ces raisons que nous avons étudié l'influence de l'épaisseur des couches YBCO sur les propriétés cristallographiques et physiques des superréseaux.

Une série de trois superréseaux (SRY A, SRY B, SRY C) a été fabriquée dans les conditions suivantes rapportées dans le [tableau V.2](#). Les films YBCO inclus dans ces échantillons ont des épaisseurs différentes (voir le [tableau V.2](#)) mais l'épaisseur des couches LAO est identique pour les trois superréseaux.

	épaisseur de YBCO/couche	épaisseur de LAO/couche	nombre de période
SRY A	13.5 nm	~2.3 nm	10
SRY B	27.5 nm	~2.3 nm	10
SRY C	34.5 nm	~2.3 nm	10

**Tableau V.2** : Epaisseurs des couches d'YBCO et de LAO dans les superréseaux de la série mesurée.

Nous allons examiner dans un premier temps la façon dont l'épaisseur des films YBCO influe sur les clichés de diffractions X puis son influence sur la réponse magnétique.

i) Caractéristique structurale

La figure V.8 représente les diagrammes de diffraction X de trois superréseaux aux endroits où se situent les pics satellites.

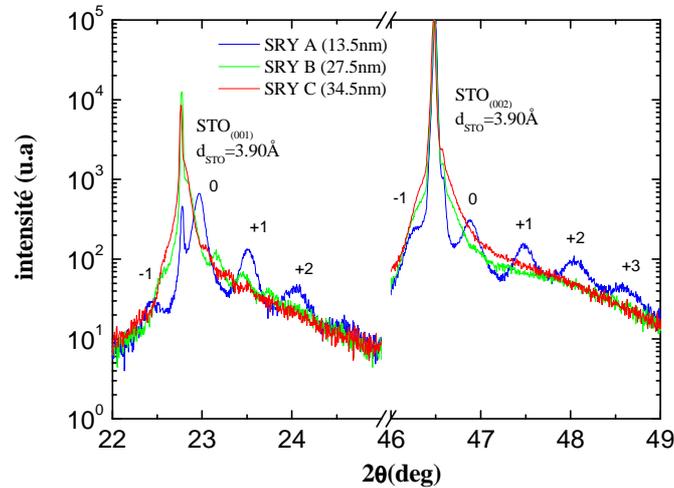


Fig V.8 : Représentation de diagrammes de diffraction pour différentes épaisseurs des couches d'YBCO au sein de superréseaux (les épaisseurs des couches LAO sont constantes).

L'épaisseur des couches YBCO influence l'intensité et l'emplacement des pics satellites. Les pics satellites des films incluant les couches YBCO les plus fines sont plus espacés que ceux des films incluant des couches YBCO plus épaisses. Ceci est cohérent avec l'expression de Schüller car l'espacement entre pics satellites varie en sens inverse de la superpériode. Plus celle-ci est petite, plus les pics satellites sont espacés.

Par ailleurs, l'intensité des pics satellites diminue lorsque l'épaisseur des couches YBCO augmente. L'intensité des pics satellites reflète la dégradation de la périodicité du superréseau et la qualité des interfaces. Par analogie avec les films, on peut supposer que des couches YBCO épaisses sont rugueuses, ce qui entraîne une diminution de la qualité des interfaces.

La diffusion d'éléments aux interfaces est peu probable car la diffusion est liée à la concentration des éléments de part et d'autre de l'interface et celle-ci n'est pas supposée changer avec l'épaisseur de la couche YBCO (de plus il s'agit d'éléments lourds). En ce qui concerne l'oxygène, ce dernier est présent à la fois dans YBCO et LAO et, au vu de sa concentration respective dans les deux matériaux, la diffusion des atomes d'oxygène devrait rester faible.

Nous avons tenté de mettre en évidence la rugosité des interfaces des superréseaux à l'aide du logiciel SUPREX<sup>TM</sup> en faisant varier un des paramètres

de la simulation, dans notre cas il s'agissait du coefficient de rugosité  $R$  (qui augmente avec la rugosité d'interface). La figure V.9 compare les diagrammes simulés obtenus avec différentes valeurs de paramètres  $R$  au diagramme expérimental du superréseau A.

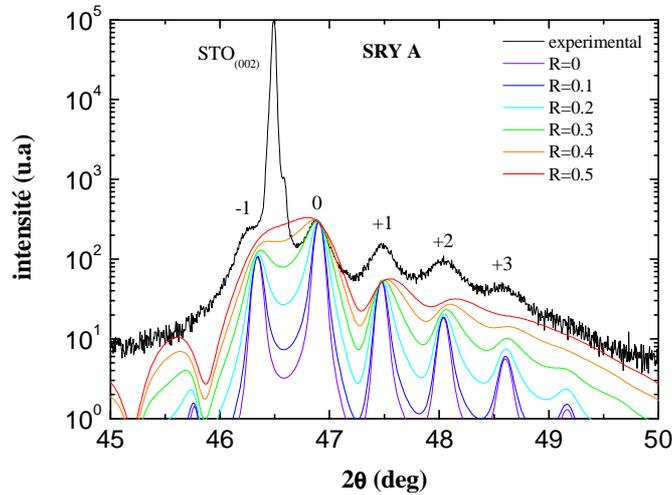


Fig V.9 : Comparaison entre des diagrammes de diffraction simulés pour différentes valeurs de coefficient de rugosité et le diagramme expérimental. La séquence informatique qui a permis de réaliser la simulation avec un facteur de rugosité égal à  $R=0.3$  se trouve à l'annexe 25.

Lorsque la rugosité d'interface augmente, l'amplitude des pics satellites (intensité maximale du pic moins l'intensité au pied du pic) diminue. En fait, lorsque le coefficient de rugosité augmente, on « remplit » les creux entre chaque pic satellite. Ce paramètre joue aussi sur l'amortissement de l'amplitude des pics satellites, qui augmente avec le coefficient de rugosité.

L'amortissement de l'amplitude des pics fait que l'on ne distingue plus de pic après le troisième pic satellite (+3). Le diagramme simulé avec un paramètre de rugosité égale à 0.3 présente cette même caractéristique. On en déduit que le superréseau SRY A présente une certaine rugosité d'interface dont l'existence est également corroborée par les images de microscopie électronique.

Dans le cas des superréseaux fabriqués avec des couches YBCO de 27.5 et 34.5nm, on constate l'absence de pics satellites entre 45 et 50°, ce qui signifie probablement que leur rugosité d'interface est supérieure à celle du superréseau SRY A.

## ii) Propriétés physiques

Les courbes présentées à la figure V.10 montrent le moment magnétique en fonction de la température pour cette même série d'échantillons.

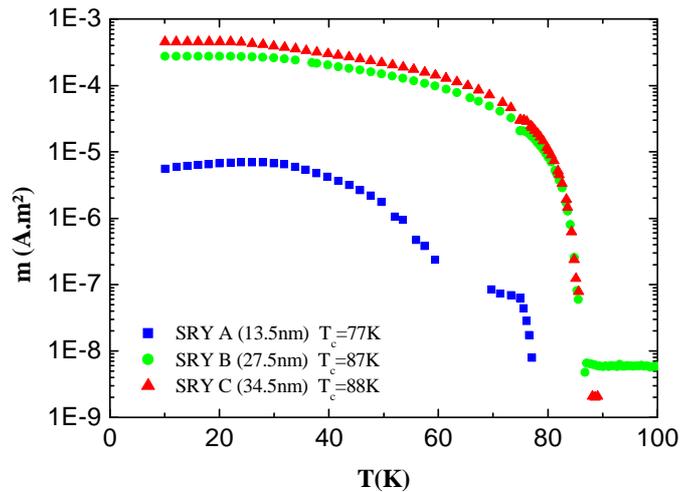


Fig V.10 : Moment magnétique en fonction de la température de superréseaux incluant des couches YBCO de différentes épaisseurs.

Le moment magnétique augmente avec l'épaisseur des couches YBCO dans les superréseaux. Les faibles valeurs du moment magnétique du superréseau fabriqué avec les couches YBCO de 13.5 nm ne nous permet pas d'analyser la courbe  $m(T)$  mesurée. Cette caractéristique indique que le courant circule probablement par percolation dans cet échantillon. Il s'agit d'un comportement analogue à celui observé sur les films trop fins (voir chap III) et on peut penser que l'on a affaire au même phénomène. Cette suggestion est soutenue par la faible valeur de la température critique du SRY A.

Les profils de températures critiques des deux superréseaux qui ont pu être analysés (27.5nm et 34.5nm) sont représentés à la figure V.11. Les lignes en pointillés montrent l'emplacement des couches LAO.

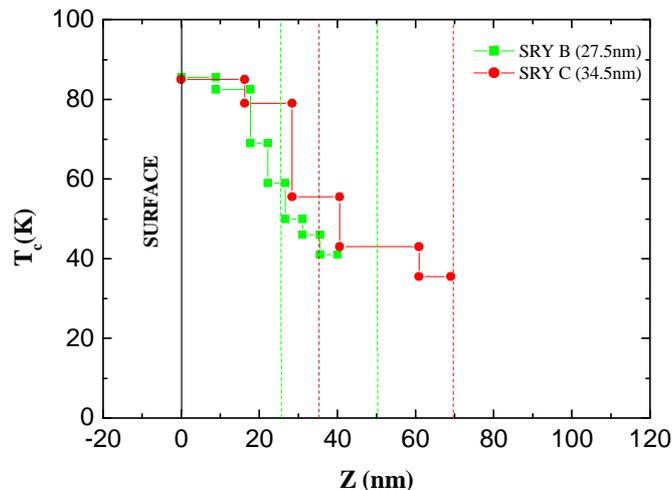


Fig V.11 : Profils de température critique des superréseaux SRY B et SRY C (les traits pointillés correspondent à l'emplacement des couches de LAO).

Les profils de température critique montrent que la première couche des deux superréseaux est supraconductrice avec une température critique à l'interface avec la première couche LAO qui est du même ordre de grandeur pour les deux échantillons. Par contre, la seconde couche YBCO n'est entièrement supraconductrice que dans le superréseau fabriqué avec les couches YBCO de 35nm (seulement la moitié de la seconde couche YBCO est supraconductrice dans le cas du superréseau fabriqué avec des couches de 25nm).

Visiblement, l'étendue de la zone supraconductrice augmente avec l'épaisseur des couches YBCO. Cette particularité et les diagrammes de diffraction X nous amènent à suspecter la qualité de l'isolation des couches YBCO. La rugosité des interfaces YBCO/LAO augmente avec l'épaisseur des couches YBCO, ce qui accroît la probabilité de contacts entre deux plans YBCO consécutifs. A l'emplacement de ces contacts, il existe un « pont » YBCO où les propriétés de diffusion de l'oxygène sont probablement similaires à celles du reste des films, ce qui permet aux atomes d'oxygène de pénétrer dans la seconde couche YBCO.

Par contre, lorsque les couches d'YBCO sont fines, la rugosité des interfaces YBCO/LAO est plus faible et la probabilité d'existence de « ponts » est faible. La diffusion d'oxygène entre couches YBCO est beaucoup plus difficile car l'oxygène doit traverser la couche YBCO de surface, traverser l'interface YBCO/LAO, diffuser dans la couche LAO puis passer à travers la seconde interface YBCO/LAO pour enfin pénétrer dans la seconde couche YBCO. Ce profil de diffusion est analogue à celui d'un matériau composite, car le coefficient de diffusion de l'oxygène dans LAO est supérieur à celui dans YBCO.

Par ailleurs, le film YBCO revêtu d'une couche de LAO présenté au chap II présentait de bonnes propriétés structurales et supraconductrices. Dans ce cas, ni la couche LAO ni l'interface YBCO/LAO ne se sont comportées comme des barrières à la diffusion de l'oxygène. On est donc amené à penser que la barrière de diffusion se trouve à la seconde interface LAO/YBCO, sans affirmer pour autant que c'est l'interface qui fait barrière à la diffusion. La [figure V.12](#) montre les profils de concentration en oxygène à l'équilibre découlant des considérations énoncées ci-dessus. Dans un cas, le système est exempt de « ponts » et dans l'autre les deux couches YBCO représentées sont « pontées ».

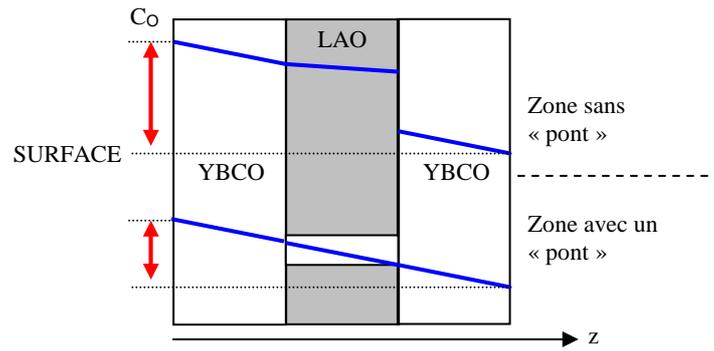


Fig V.12 : Représentation schématique de la concentration d’oxygène à l’équilibre dans la profondeur d’un superréseau avec et sans courts-circuits (en bleu le profil de concentration d’oxygène dans la profondeur  $z$  du superréseau, les flèches rouge représentent la variation de la teneur en oxygène sur l’étendue de profondeur).

Cette hypothèse porte tout notre intérêt sur les caractéristiques cristallographiques et physiques de superréseaux constitués de couches d’YBCO plus fines afin d’empêcher l’existence de « ponts ». Cependant, les couches d’YBCO doivent être assez épaisses pour rester supraconductrices. Nous nous sommes intéressés à l’impact de l’épaisseur des couches de LAO sur les propriétés physiques et structurale lorsque l’on impose les conditions citées ci-dessus pour les couches d’YBCO.

### b) Influence de l’épaisseur des couches de LAO

Nous avons fabriqué une série de superréseaux constituée cette fois-ci par des couches LAO de différentes épaisseurs mais dont l’épaisseur des couches YBCO était identique. Afin d’avoir des couches YBCO dont les interfaces soient peu rugueuses et qui soient supraconductrices, l’épaisseur de celles-ci a été fixée à 15nm. Il s’agit de l’épaisseur critique minimale des couches YBCO pour qu’elles présentent un comportement supraconducteur marquées et exploitables.

Le [tableau V.3](#) donne les épaisseurs des couches YBCO et LAO des superréseaux appartenant à cette série.

	épaisseur YBCO/couche	épaisseur LAO/couche	Nombre de période
SRL A	~15nm	1,5nm	8
SRL B	~15nm	2nm	8
SRL C	~15nm	3.5nm	8

Tableau V.3 : Epaisseurs des couches YBCO et LAO des superréseaux de la série étudiée dans cette partie.

Ces superréseaux ont été analysés en diffraction X puis mesurés au magnétomètre à SQUID.

i) Caractéristiques structurales

La figure V.13 représente les diagrammes de diffraction des superréseaux de cette série.

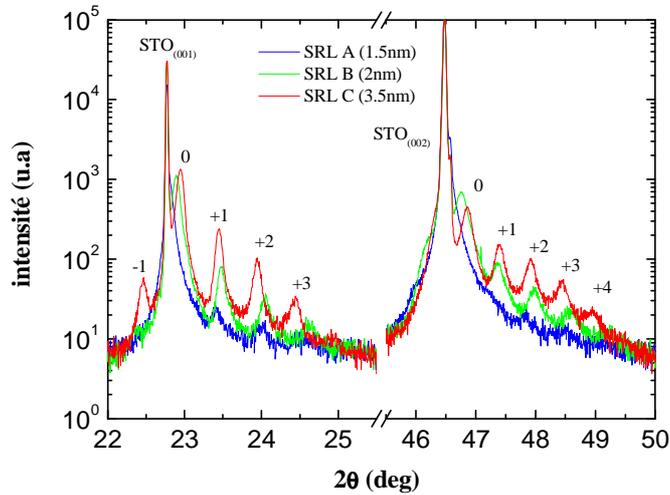


Fig V.13 : Représentation des diagrammes de diffraction autour des pics satellites.

L'intensité et la finesse des pics satellites augmentent avec l'épaisseur de LAO. Avec de fines couches YBCO, on obtient une très bonne qualité cristalline et la qualité des interfaces s'améliore lorsque l'épaisseur des couches LAO augmente.

ii) propriétés physiques

La figure V.14 représente le moment magnétique en fonction de la température des superréseaux de cette série.

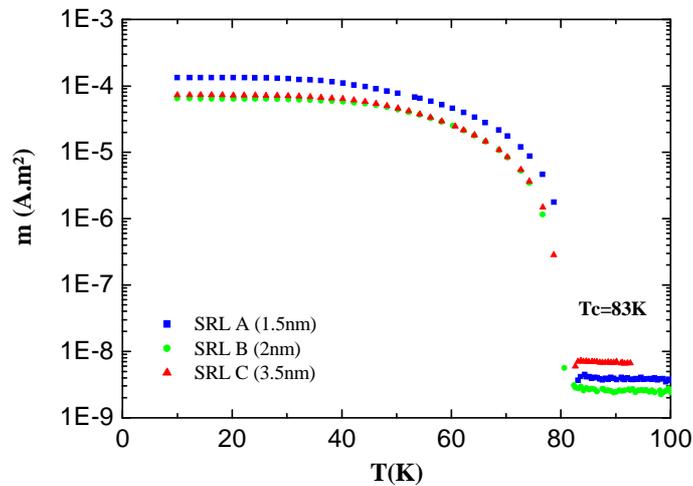


Fig V.14 : Représentation du moment magnétique des superréseaux de cette série en fonction de la température pour différentes épaisseurs de couches de LAO.

Les courbes  $m(T)$  sont assez similaires les unes des autres. Cependant, on constate que le superréseau qui a le moment magnétique le plus grand est celui qui comprend les couches LAO les moins épaisses. Par ailleurs, les trois superréseaux présentent des températures critiques de surface identiques, ce qui est cohérent avec le fait que toutes les couches YBCO dans ces superréseaux ont les mêmes épaisseurs.

Les profils de températures critiques des superréseaux sont représentés à la figure V.15.

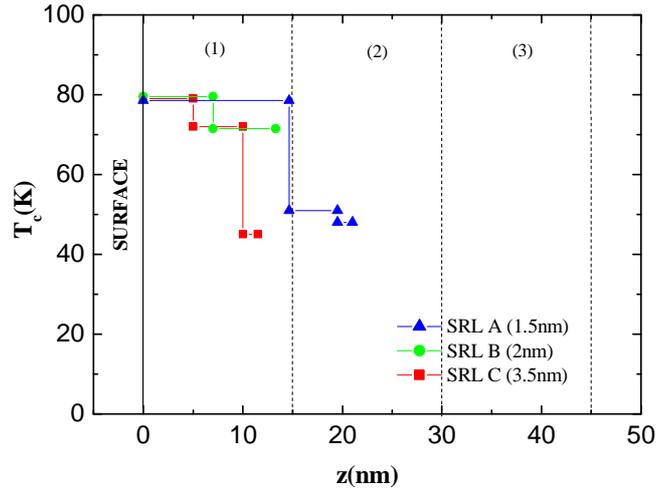


Fig V.15 : Profils de température critique des superréseaux étudiés. Les indices (1), (2) et (3) représentent le numéro des couches YBCO. Les traits en pointillés indiquent l'emplacement des couches LAO.

Seul le superréseau possédant les couches LAO les plus fines (1.5 nm) comporte deux couches d'YBCO supraconductrices. De plus, dans ce superréseau, la chute de température critique coïncide avec l'interface YBCO/LAO. Visiblement, dans le cas des superréseaux dont les couches sont mieux isolées les unes des autres, la couche LAO joue le rôle d'une barrière à la diffusion de l'oxygène. Cependant, ce comportement n'est pas cohérent avec celui du film YBCO recouvert d'une couche LAO présenté au chapitre III.

### 3) Comparaison des propriétés d'un superréseau avec un film constitué de la même épaisseur d'YBCO

Afin d'apprécier l'impact des couches LAO sur les propriétés des superréseaux, nous avons comparé les propriétés d'un superréseau déposé sur STO avec celles d'un film YBCO déposé sur le même substrat dont l'épaisseur est égale à la somme des épaisseurs des couches YBCO du superréseau.

Pour nous assurer que le superréseau soit supraconducteur et que les feuillets YBCO soient bien isolés les uns des autres, nous avons réemployé le superréseau constitué de huit couches YBCO de 15 nm et de huit couches de

LAO de 3.5nm. Nous avons déposé par ailleurs dans les mêmes conditions que le superréseau un film YBCO de 120nm d'épaisseur.

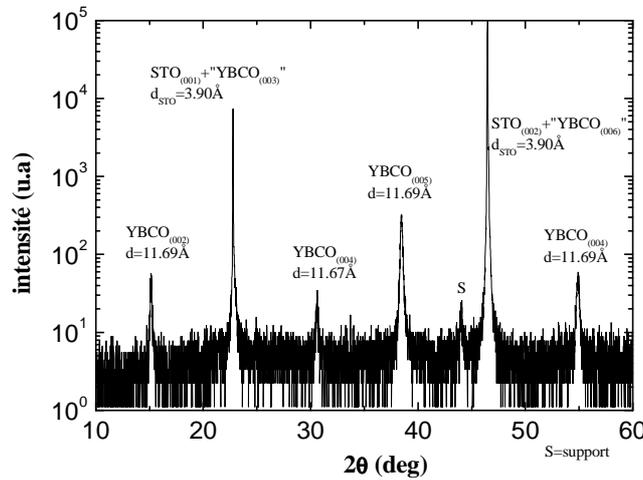
Le [tableau V.4](#) donne les épaisseurs respectives d'YBCO et de LAO des deux échantillons.

nom	épaisseur YBCO	épaisseur de LAO	périodicité
Film	120nm	-	-
SRL C	15nm	3.5nm	8

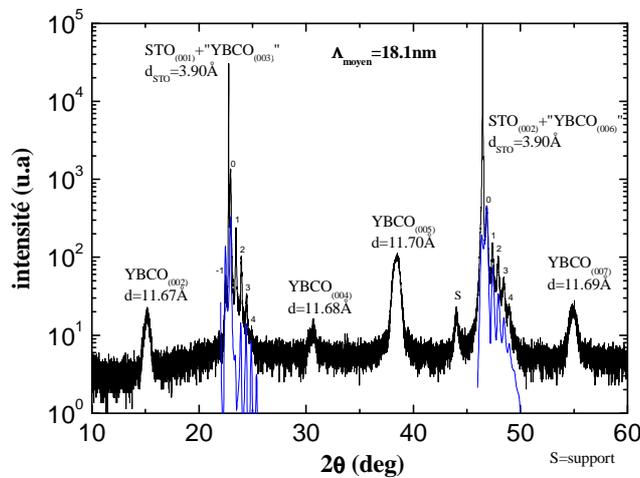
[Tableau V.4](#) : Caractéristiques du film et du superréseau comparés dans cette partie.

### a) Comparaison des diagrammes de diffraction X

Les [figures V.16](#) et [V.17](#) représentent les diagrammes respectifs du film et du superréseau.



[Fig V.16](#) : Diagramme de diffraction du film de 120nm d'YBCO.



[Fig V.17](#) : Diagramme de diffraction du superréseau dont l'épaisseur YBCO totale est égale à 120nm. Le diagramme bleu correspond à la simulation avec le logiciel SUPREX™.

Les diagrammes de diffraction X montrent toutes les réflexions des plans (00l), cependant dans le cas du superréseau, on retrouve des pics satellites caractéristiques de sa superpériode. Afin d’obtenir plus d’informations du point de vue de la cristallinité des échantillons, nous avons comparé le pic de diffraction de YBCO sur le plan (005) du film avec celui du superréseau à la figure V.18.

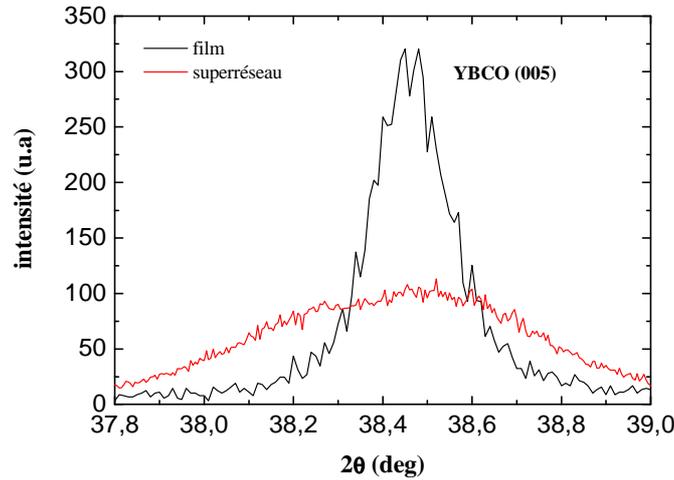


Fig V.18 : Comparaison du pic de diffraction YBCO (005) du film mince avec le pic YBCO (005) du superréseau.

Les pics de diffractions ont été simulés par des fonction Gaussiennes afin d’extraire les caractéristiques de formes des pics. Le tableau V.5 nous donne l’intensité des pics, leurs largeurs à mi-hauteur, leurs emplacements et leurs surfaces.

échantillons	pic YBCO	intensité maximum (u.a)	largeur à mi-hauteur (deg)	emplacement (deg)	Surface u.axdeg
film	(005)	318	0,18	38,46	89,32
SRL C	(005)	102	0,65	38,44	84

Tableau V.5 : Caractéristiques des pics de diffraction YBCO (005) du film mince et du superréseau étudiés.

L’intensité et la finesse du pic du film sont plus grandes que celles du superréseau. Sa largeur à mi-hauteur est 3.6 fois plus petite que celle du superréseau. La largeur d’un d’un pic de diffraction étant d’autant plus grande que la distribution du paramètre  $c$  est grande, cette dispersion suggère l’existence de déformations dues aux contraintes mécaniques aux interfaces et à la variation de la teneur en oxygène des mailles d’YBCO. Par ailleurs, le positionnement des pics n’est pas identique dans les deux échantillons, ce qui indique une teneur moyenne en oxygène plus faible dans le superréseau que dans le film. Enfin, la surface des pics YBCO (005) est à peu près égale, ce qui est cohérent avec le fait que la quantité d’YBCO est la même dans les deux échantillons

**b) Comparaison des courbes de moment magnétique**

La figure V.19 représente le moment magnétique du film mince et du superréseau en fonction de la température.

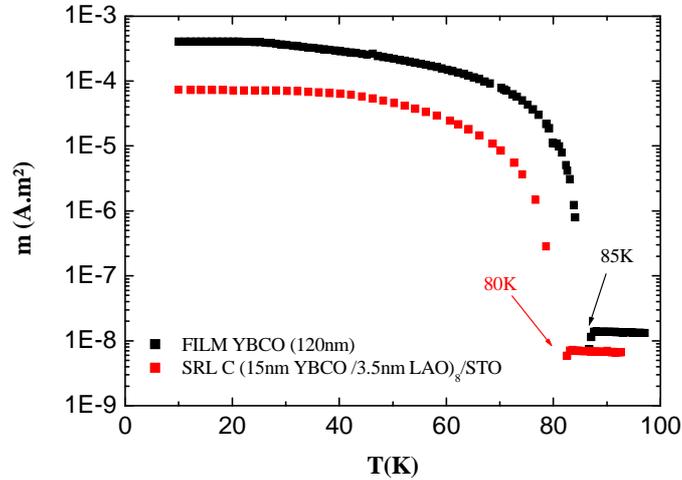


Fig V.19 : Courbes de moments magnétiques du film et du superréseau étudiés.

Le moment magnétique du superréseau est six fois plus faible que celui du film. Ceci indique clairement que toutes les couches YBCO du superréseau ne sont pas supraconductrices.

La température critique de surface est plus faible dans le cas du superréseau que dans celui du film ( $80\text{K}$  au lieu de  $85\text{K}$ ), ce qui est certainement dû à l'épaisseur ( $15\text{nm}$ ) des feuillets YBCO. Afin de connaître le nombre de couches YBCO supraconductrices dans le superréseau, nous avons reporté sur la figure V.20 les profils de températures critiques des deux échantillons.

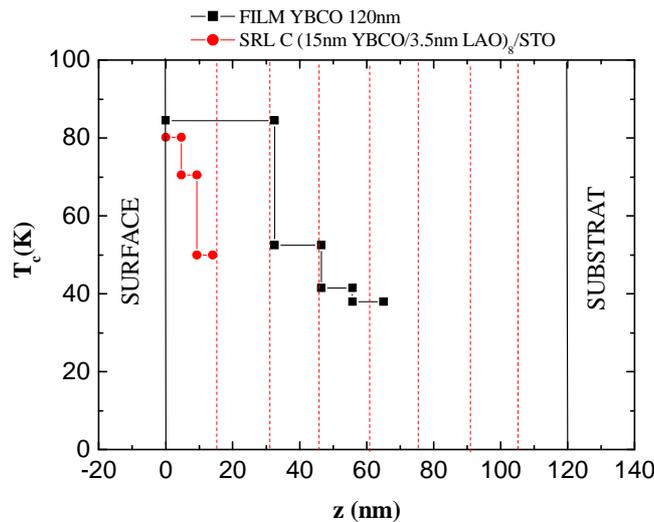


Fig V.20 : Profils de températures critiques du film et du superréseau étudiés. Les traits pointillés représentent l'emplacement des couches LAO au sein du superréseau.

L'épaisseur supraconductrice est beaucoup plus faible dans le superréseau que dans le film. Seul la couche YBCO à la surface du superréseau est supraconductrice.

Par ailleurs, La zone supraconductrice du superréseau se termine à l'interface YBCO/LAO, ce qui suggère que le LAO fait barrière à la diffusion de l'oxygène lorsque les couches d'YBCO sont bien isolées.

#### 4) Hypothèse sur les difficultés d'oxygénation des superréseaux

L'hypothèse qui explique le mieux la faible teneur en oxygène des couches profondes YBCO dans les superréseaux n'est pas directement liée à l'existence des interfaces YBCO/LAO mais à l'absence de coïncidences entre les parois de mâcles ou les joints de grains de deux couches YBCO consécutives.

La diffusion de l'oxygène dans YBCO se fait essentiellement par le biais des parois de mâcles ou des joints de grains que nous désignerons par le terme défauts étendus dans la suite de ce texte [10]. Si ceux-ci ne se trouvent pas en vis à vis, cela provoque certainement une brisure de la ligne de diffusion qui empêche les atomes d'oxygène de pénétrer dans les couches YBCO profondes. De plus, l'espacement moyen entre défauts étendus étant beaucoup plus grand que la largeur de ceux-ci, la probabilité que les défauts étendus de deux feuillets YBCO consécutifs coïncident est très faible. La figure V.21 présente de façon schématique cette hypothèse en comparant le cas où il n'y a pas coïncidence des défauts étendus de deux couches YBCO consécutifs et dans le cas contraire.

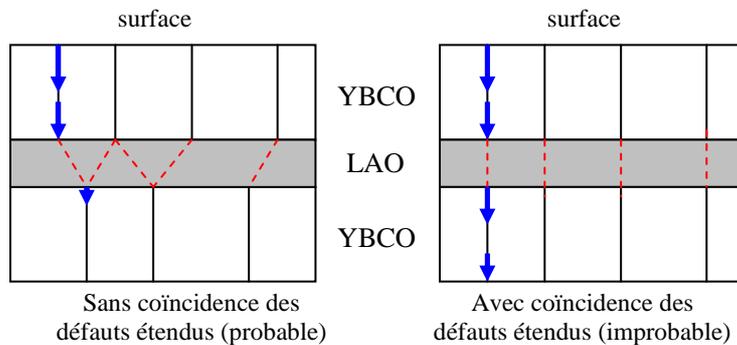


Fig V.21 : Représentation schématique des chemins d'oxygénation entre deux couches YBCO isolées par une couche LAO avec ou sans alignement des parois de mâcles ou des joints de grains. Le flux des atomes d'oxygène est représenté par une flèche bleue.

#### 5) Introduction d'oxygène pendant la phase de dépôt

Afin d'améliorer la teneur en oxygène des couches YBCO profondes nous avons appliqué 300mbar d'oxygène pendant deux minutes après le dépôt d'une couche de LAO sur deux lors du processus de fabrication d'un

superréseau. L'oxygène était ensuite pompé pour obtenir le vide poussé nécessaire pour poursuivre le dépôt.

Nous avons comparé les propriétés cristallographiques et physiques de ce superréseau avec celles d'un superréseau fabriqué dans les conditions classiques. Les deux échantillons ont été fabriqués avec le même nombre d'impulsions lasers sur chacune des cibles, à la même température de dépôt, avec la même énergie et les mêmes pressions d'oxygène pendant le dépôt et après celui-ci.

### a) Comparaison des diagrammes de diffraction X

La figure V.22 représente les diagrammes de diffraction des superréseaux de cette série autour des pics de diffraction STO (002) et YBCO (005).

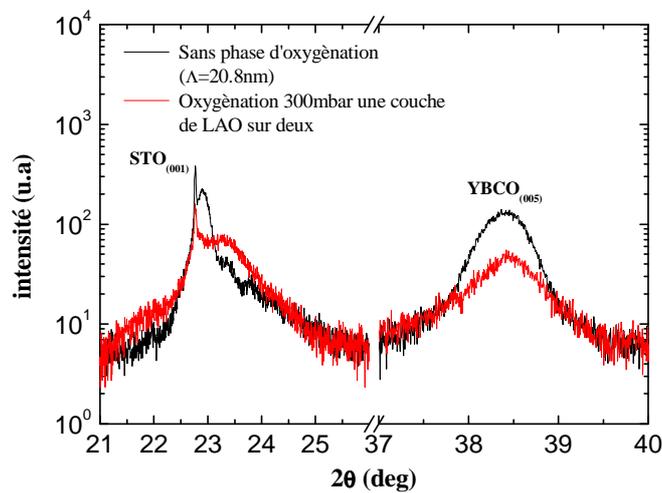


Fig V.22 : Comparaison des diagrammes de diffraction des deux superréseaux autour des pics satellites et du pic YBCO (005).

On remarque que l'introduction périodique d'oxygène fait disparaître les pics satellites et une diminution prononcée de l'intensité du pic de diffraction du plan (005) de l'YBCO. Ceci indique une très mauvaise qualité cristalline.

### b) Propriétés physiques

Sur la figure V.23 on a reporté les  $m(T)$  des deux superéseaux.

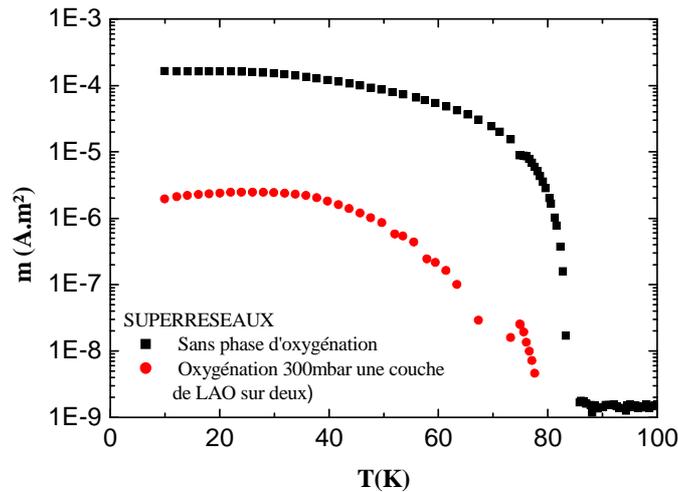


Fig V.23 : Comparaison du signal magnétique des deux superréseaux

L'introduction périodique d'oxygène a produit un échantillon dont le moment magnétique est très faible, ce qui suggère que l'épaisseur supraconductrice est elle aussi très faible. Deux hypothèses permettent d'expliquer ces résultats. La première est que le vide réalisé après chaque phase d'oxygénation (excepté les deux dernières couches d'YBCO) favorise l'exodiffusion de l'oxygène si bien que les couches d'YBCO sont sous dopés. Mais dans ce cas les deux dernières couches déposées devraient être « normalement » supraconductrices, ce qui n'est pas le cas.

La seconde hypothèse est que lors des phases d'oxygénation, les couches cristallisent de telle manière que la qualité cristalline des couches suivantes est altérée. Cette explication est cohérente avec la mauvaise qualité cristalline de l'échantillon.

L'oxygénation périodique ne permet pas d'oxygéner les couches YBCO profondes. Nous n'avons pas trouvé de solution à ce problème.

## II. Bilan au sujet des superréseaux

Dans ce chapitre consacré à l'étude des propriétés des superréseaux, nous avons pu déterminer de façon systématique l'épaisseur respective des couches d'YBCO et de LAO par le biais de la simulation informatique. Cette méthode a été corroborée par les résultats déduits de la méthode de Schüller, de la profilométrie et enfin de la microscopie électronique en transmission.

La microscopie s'est avérée fortement intéressante car elle a révélée l'état des interfaces des superréseaux et elle nous a permis de déceler l'existence de défauts tels que des domaines orientés selon  $\vec{a}$ , des surstructures localisées ou traces de carbonates et surtout la mise en évidence de « pontage » entre les couches YBCO.

Nous avons ensuite déterminé l'influence des épaisseurs respectives des couches de matériaux sur les propriétés structurales et physiques des superréseaux. Il en est ressorti que la superstructure et la qualité des interfaces étaient étroitement liées à l'épaisseur des couches d'YBCO. D'un point de vue cristallographique, les meilleurs superréseaux obtenus avaient une épaisseur de couches d'YBCO inférieure à 15nm, mais en contre partie ces couches étaient trop fine pour présenter des propriétés supraconductrices suffisantes. Avec des couches d'YBCO de 15nm (assurant une meilleure isolation des couches et un signal magnétique satisfaisant), seule la couche d'YBCO de surface était supraconductrice. Cela nous a amené à nous poser des questions sur la diffusion de l'oxygène à travers les interfaces LAO/YBCO. L'hypothèse la plus appropriée serait que l'oxygénation d'une couche profonde d'YBCO (bien isolée) ne se fait pas car il n'y aurait pas coïncidence du positionnement des parois de macles ou des joints de grains des couches d'YBCO contiguës.

La réalisation de superréseaux entièrement supraconducteurs semble être hors de portée limitant ainsi leurs applications dans des systèmes électroniques complexes.

## **BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V**

- [1] Thèse de S. Mouchel, Contribution à l'étude d'un composant supraconducteur à inductance élevée : synthèse et caractérisation, (2007)
- [2] I. K. Schuller, Physical Letter, vol 44, P1597, (1980)
- [3] SUPelattice REfinement from X ray  
<http://ischuller.ucsd.edu/Suprex/WindowsManual.pdf>
- [4] O.-I. Lebedev, J. F. Hamet, G. Van Tendeloo, V. Beaumont and B. Raveau, Journal of Applied Physics, Vol.90, n°10, (2001)
- [5] B. Raveau, C. Michel, M. Hervieu, D. Groult, Crystal chemistry of high Tc superconducting copper oxides, Springer Serie in Materials Science 15
- [6] J. Reyes-Gasga, T. Krekels, G. Van Tendeloo, J. Van Landuyt, S. Amelinckx, W. H. M. Bruggink and H. Verweij, Physica C 159, 831-848, (1989)
- [7] N. H. Andersen, M. Von Zimmermann, T. Frello, M. Käll, D. Mønster, P. -A. Lingard, J. Madsen, T. Niemöller, H. F. Poulsen, O. Schmidt, J. R. Schneider, Th. Wolf, P. Dosanjh, R. Liang, W. N. Hardy, Physica C 317-318, 259-269, (1999)
- [8] Ph. Boullay, B. Domangès, M. Hervieu and B. Raveau, Chem. Mater, 5, 1683-1686, (1993)
- [9] A. Abert, J. P. Contour, A. Défossez, D. Ravelosona, W. Schwegle and P. Ziemann, Applied Surface Science 96-98 (1996)
- [10] S. Tsukui, M. Adachi, R. Oshima, H. Nakajima, F. Toujou, K. Tsukamoto and T. Tabata, Physica C, vol 351, p.357, (2000)

# *Conclusion générale, discussions et perspectives*

Ce travail avait pour objectif majeur, la fabrication par ablation laser de superréseaux supraconducteurs / isolant constitués par le dépôt successif de films  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  et  $\text{LaAlO}_3$  et d'étudier leurs propriétés physiques. A cette fin nous avons préalablement étudié les conditions de la croissance des films YBCO et des bicouches YBCO/LAO. Au cours de ce travail nous avons défini un protocole expérimental mettant en œuvre différentes techniques de caractérisations de surface, structurales et physiques qui nous ont permis de déterminer des conditions de dépôt optimales.

Nous avons d'abord déterminé les conditions de l'étude de la surface des films par microscopie à force atomique permettant une interprétation comparative de la rugosité des échantillons en terme d'amplitude et de distribution des défauts. C'est ainsi que nous avons fixé la surface d'étude des échantillons à  $1\mu\text{m}^2$ .

L'analyse structurale par diffraction de rayons X a permis avec l'aide de logiciels de simulations de caractériser les séquences d'empilement des superréseaux et d'évaluer les effets des contraintes à partir du profil des pics de diffraction. Le mode de relaxation des contraintes a été discuté en confrontant les diagrammes de diffraction simulés à partir de modèles de relaxation aux diagrammes expérimentaux. Nous avons conclu que dans les films YBCO on aurait affaire à une relaxation progressive à partir du substrat. Nous n'avons cependant pas pu établir un profil exact de la déformation des mailles en raison de l'action combinée des contraintes mécaniques et de la teneur en oxygène sur les paramètres de mailles.

La détermination de la densité de courant critique de surface sur toute la gamme de température à partir de mesures au SQUID du moment magnétique des échantillons nous a conduit à suggérer l'existence de domaines présentant différentes températures critiques le long de l'axe  $\bar{c}$  des films YBCO. La

distribution de température critique résultant de cette hypothèse a été confirmée d'une part par des mesures nucléaires de la teneur en oxygène et d'autre part par des mesures de moment magnétique à bas champ en configuration longitudinale. La méthodologie de mise en œuvre pour les films s'est avérée également convaincante pour l'analyse des propriétés des superréseaux (YBCO/LAO)<sub>n</sub>.

Il est ressorti de cette partie de l'étude que seule une fraction des films YBCO devient supraconductrice à la température de transition avec l'état normal. Dans le cas des superréseaux étudiés, seuls la première couche YBCO était supraconductrice lorsque les couches semblaient bien isolées les unes des autres. De plus, la température critique n'était pas uniforme dans la ou les couches supraconductrices. La fabrication de superréseaux complètement supraconducteurs nécessite certainement de reconsidérer le processus de dépôt afin de s'assurer que chacun des films YBCO est suffisamment oxygéné avant de déposer le suivant. Simultanément, il faut poursuivre le développement des méthodes de simulation des diagrammes de rayons X afin de rendre en compte des effets de relaxation mécanique et de ceux liés au gradient de la concentration en oxygène.

Bien qu'il n'ait pas abouti à la fabrication de superréseaux dont les propriétés auraient permis d'envisager de nouveaux dispositifs utilisables en électronique refroidie, ce travail a révélé des propriétés importantes des films YBCO et proposé des techniques de caractérisation certainement très utiles pour l'optimisation des dispositifs les utilisant. Nous pensons d'abord aux rubans fabriqués pour le transport de l'électricité (voir chapitre III) ainsi qu'aux dispositifs RF dont une partie des pertes d'insertion et la limitation en puissance pourraient être liées à la présence de zones non supraconductrices à la température de travail.

# **ANNEXES**

=====Annexe 1=====

Positions atomiques de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  :

Y : 0.5 , 0.5 , 0.5

Ba : 0.5 , 0.5 , 0.1838

Cu : 0.0 , 0.0 , 0.0 ; 0 , 0 , 0.355

O : 0.0 , 0.0 , 0.158 ; 0.5 , 0.0 , 0.378 ; 0.0 , 0.5 , 0.378 ; 0.0 , 0.5 , 0.0

=====Annexe 2=====

Position atomique de  $\text{SrTiO}_3$

Sr :  $\frac{1}{2}$  ,  $\frac{1}{2}$  ,  $\frac{1}{2}$

Ti : 0 , 0 , 0

O :  $\frac{1}{2}$  , 0 , 0 ; 0 ,  $\frac{1}{2}$  , 0 ; 0 , 0 ,  $\frac{1}{2}$

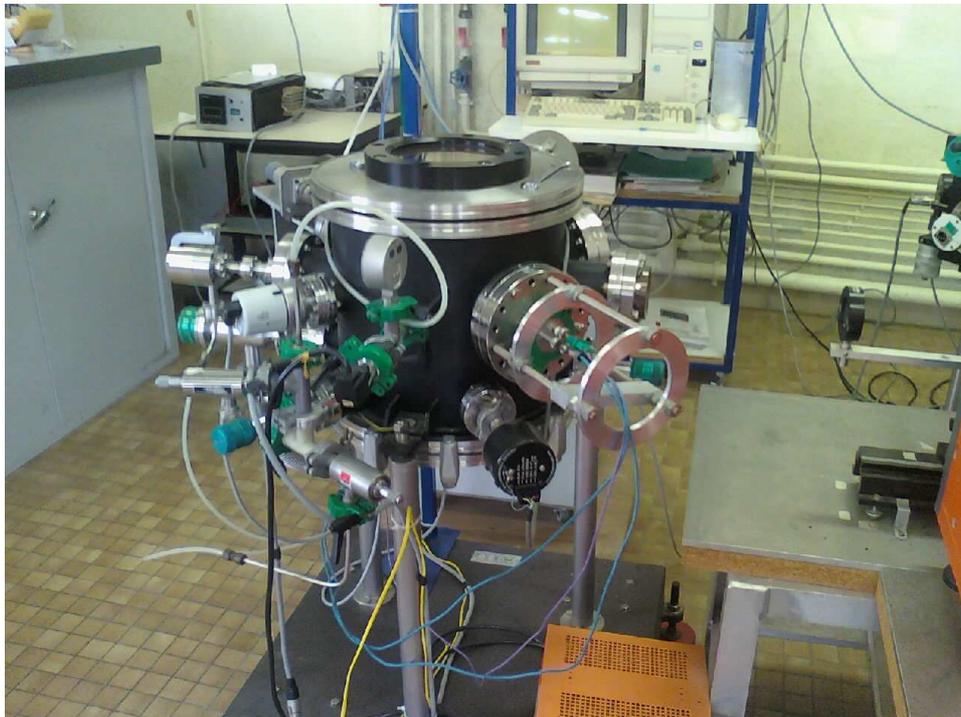
=====Annexe 3=====

Position atomique de  $\text{MgO}$

Mg : 0 , 0 , 0 ;  $\frac{1}{2}$  ,  $\frac{1}{2}$  , 0 ;  $\frac{1}{2}$  , 0 ,  $\frac{1}{2}$  ; 0 ,  $\frac{1}{2}$  ,  $\frac{1}{2}$

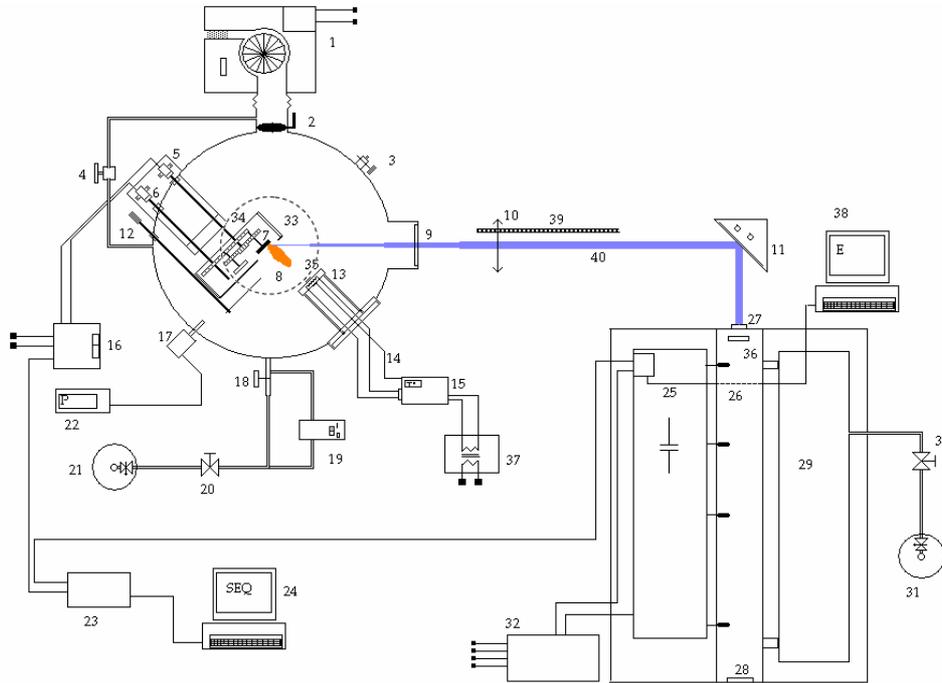
O :  $\frac{1}{2}$  ,  $\frac{1}{2}$  ,  $\frac{1}{2}$  ;  $\frac{1}{2}$  , 0 , 0 ; 0 ,  $\frac{1}{2}$  , 0 ; 0 , 0 ,  $\frac{1}{2}$

=====Annexe 4=====



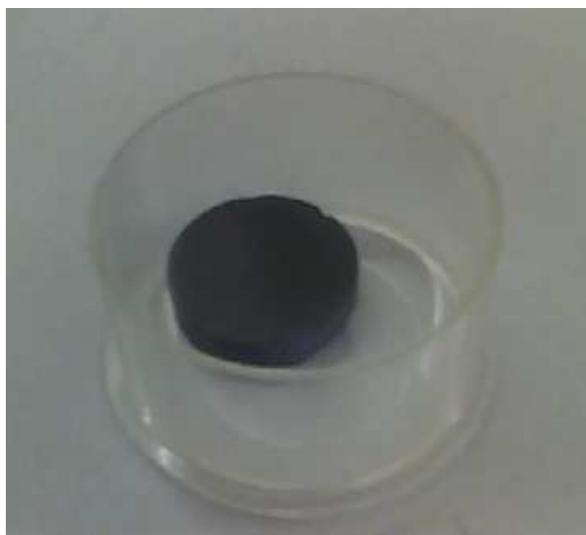
Photographie du banc d'ablation laser

## Annexe 5



(1-pompe turbomoléculaire, 2-vanne papillon, 3-vanne de remise à l'air, 4-bypass, 5-moteur de rotation des cible, 6-moteur changement de cible, 7-cible, 8-plume, 9-hublot, 10-lentille convergente, 11-miroir, 12-manette du cache, 13-porte substrat chauffant, 14-thermocouple, 15-régulateur/programmeur de température, 16-alimentation et contrôle moteurs, 17-capteur de pression, 18-microfuite, 19-module d'entrée d'oxygène (fin de dépôt), 20-vanne tout ou rien d'entrée d'oxygène, 21-bouteille d'oxygène, 22-manomètre, 23-contrôleur, 24-ordinateur de contrôle de la séquence de dépôt, 25-accumulateurs du laser, 26-cavité du laser, 27-cache/sortie faisceau, 28-miroir réfléchissant, 29- réservoir de gaz, 30-vanne tout où rien Premix, 31- bouteille de gaz Premix, 32-bloc d'alimentation du laser, 33-hublot supérieur, 34-carrousel, 35- filament chauffant, 36- miroir semi réfléchissant, 37-transformateur d'isolement, 38- contrôle énergie du laser, 39- guide optique, 40-faisceau laser UV-visible)

## Annexe 6

Photographie d'une cible YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-d</sub>, diamètre : 3cm

## Annexe 7

Tableau répertoriant la position et l'intensité des pics

YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6,51</sub>	2θ	Int	h	k	l
Orthorhombic Pmmm (47)	7,525	93	0	0	1
	15,082	59	0	0	2
a:3,8392 b:3,8791 c:11,7391	22,706	84	0	0	3
	22,908	88	0	1	0
	23,149	64	1	0	0
	27,743	93	1	0	2
	30,434	3	0	0	4
	32,65	916	1	0	3
	32,794	999*	1	1	0
Cu(Kα1):1,54060	33,694	20	1	1	1
	38,306	108	0	0	5
	38,583	74	1	0	4
	46,371	109	0	0	6
	46,801	227	0	2	0
	47,317	217	2	0	0
	54,688	23	0	0	7
	68,747	108	2	2	0

Ref : H. Casalta et al. Physica C 258,321 (1996)

YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6.94</sub>	2 $\theta$	Int	h	k	l
Orthorhombic Pmmm (47)	7,584	24	0	0	1
	15,201	23	0	0	2
a:3,81776 b:3,87899 c:11,6482	22,908	101	0	0	3
	22,908	-	0	1	0
	23,281	34	1	0	0
Cu(K $\alpha$ 1):1,54060	27,921	54	1	0	2
	30,677	4	0	0	4
	32,875	999*	1	0	3
	33,802	12	1	1	1
	38,617	90	0	0	5
	38,864	25	1	0	4
	46,802	176	0	0	6
	46,802	-	0	2	0
	47,599	131	2	0	0
	55,15	9	0	0	7
	68,971	100	2	2	0

Ref : X. S. Wu et al. Physica C: Superconductivity, 273, 99 (1996)

YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	2 $\theta$	Int	h	k	l
Orthorhombic Pmmm (47)	7,561	23	0	0	1
	15,155	26	0	0	2
a:3,8178 b:3,8839 c:11,6828	22,879	103	0	0	3
	22,879	-	0	1	0
	23,28	39	1	0	0
Cu(K $\alpha$ 1):1,54060	27,895	61	1	0	2
	30,584	4	0	0	4
	32,825	999*	1	0	3
	33,776	14	1	1	1
	38,498	90	0	0	5
	38,788	26	1	0	4
	46,608	107	0	0	6
	46,739	219	0	2	0
	47,598	158	2	0	0
	54,973	11	0	0	7
	68,922	94	2	2	0

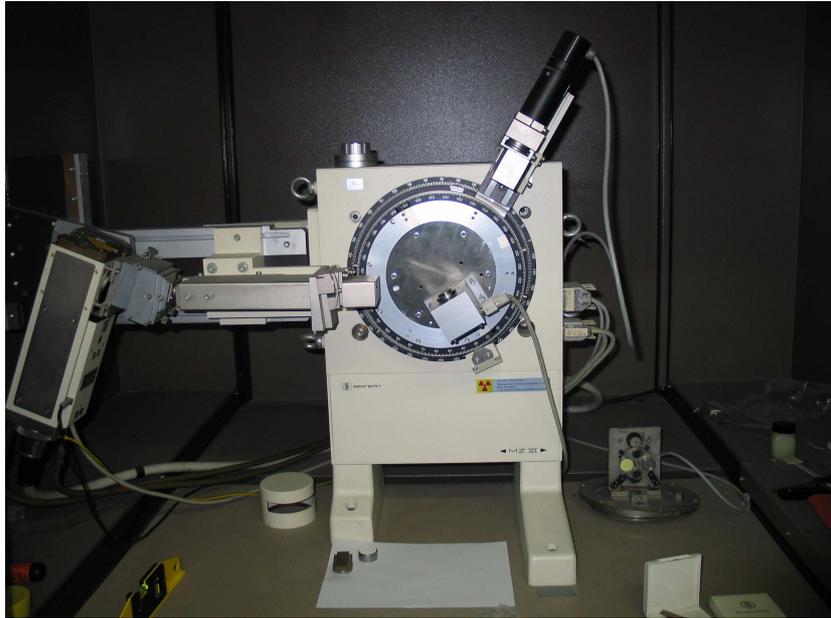
Ref : S.L. Chapolet. et al. J. Phys. Chem. Solids, 53, 761 (1992)

LaAlO <sub>3</sub>	2 $\theta$	Int	h	k	l
Rhombohedral	23,46	634	0	0	1
R3m (160)	33,454	999*	1	1	0
a:3,789	41.325	318	1	1	1
$\alpha$ :90,12	47.983	395	0	0	2
Cu(K $\alpha$ 1):1,54060					
Ref : S.A. Fedulov, Y.N. Venevtse, D.F. Dzhmukhadze, Kristallografiya, 7, 408 (1962)					

SrTiO <sub>3</sub>	2 $\theta$	Int	h	k	l
Cubic	22,754	36	0	0	1
Pm-3m (221)	32,397	999*	1	1	0
a:3,905	39,957	190	1	1	1
	46,472	358	2	0	0
Cu(K $\alpha$ 1):1,54060					
Ref : J. Hutton, R.J. Nelmes, J. Phys. C: Solid State Phys, 14, 1713 (1981)					

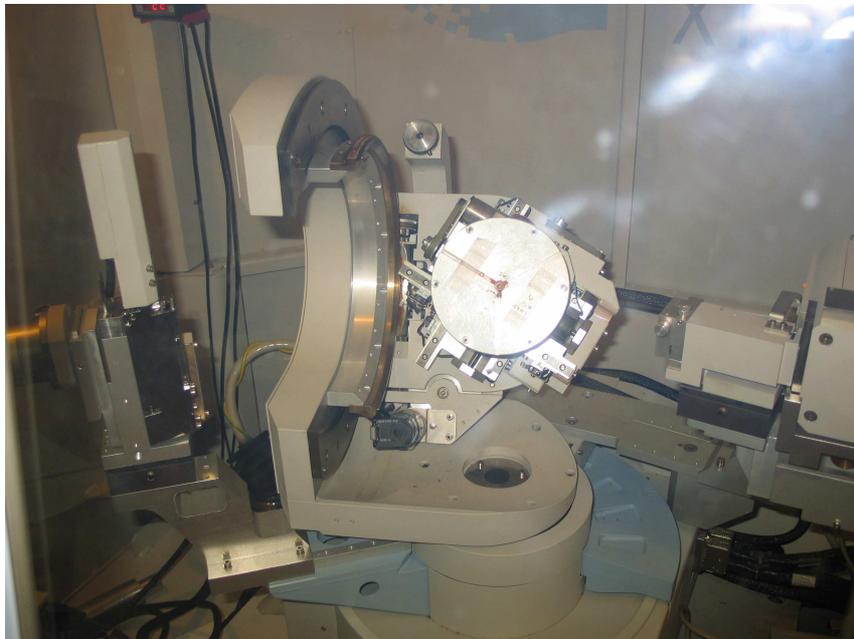
MgO	2 $\theta$	Int	h	k	l
Cubic	36,94	116	1	1	1
Fm-3m (225)	42,916	999*	0	0	2
a:4,2114	39,957	454	2	2	0
	78,635	110	2	2	2
Cu(K $\alpha$ 1):1,54060					
Ref : N.G. Barthel et al Allg., 332, 230 (1964)					

=====Annexe 8=====



Photographie du diffractomètre deux cercles  $\theta$ - $2\theta$  SEIFERT

=====Annexe 9=====



Photographie du diffractomètre quatre cercles PHILIPS MRD



3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4  
 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4  
 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4  
 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4 3 2 1 2 3 4

TRANSITIONS {Header for stacking transition data}

{Transitions from layer 1}  
 0.0 0.00 0.00 0.00 {layer 1 to layer 1}  
 1.0 0.00 0.00 1/6 {layer 1 to layer 2}  
 0.0 0.00 0.00 0.00 {layer 1 to layer 3}  
 0.0 0.00 0.00 0.00 {layer 1 to layer 4}

{Transitions from layer 2}  
 0.5 0.00 0.00 1/6 {layer 2 to layer 1}  
 0.0 0.00 0.00 0.00 {layer 2 to layer 2}  
 0.5 0.00 0.00 1/6 {layer 2 to layer 3}  
 0.0 0.00 0.00 0.00 {layer 2 to layer 4}

{Transitions from layer 3}  
 0.0 0.00 0.00 0.00 {layer 3 to layer 1}  
 0.5 0.00 0.00 1/6 {layer 3 to layer 2}  
 0.0 0.00 0.00 0.00 {layer 3 to layer 3}  
 0.5 0.00 0.00 1/6 {layer 3 to layer 4}

{Transitions from layer 4}  
 0.0 0.00 0.00 0.00 {layer 4 to layer 1}  
 0.0 0.00 0.00 0.00 {layer 4 to layer 2}  
 1.0 0.00 0.00 1/6 {layer 4 to layer 3}  
 0.0 0.00 0.00 0.00 {layer 4 to layer 4}

=====Annexe 11=====

Fichier SUPREX™ destine à la simulation d'un film d'YBCO

```

Y
39.0000 .0000 .0700 .0000 .0000 .0000
Y
0.0000 .0000 .0700 .0000 .0000 .0000
.7000 .0100 .0000 .0000 .0000 .0000
850.0 1200.0 26.0
IHL ICA LAT LOG GEO MOD IXR XR-lambda1 XR-lambda2 WTEXP
0 0 1 1 1 21 1 1.5406 1.20
NBI it tol icon cfw
1 1 .001 1 .030
24.7259 4.7181 .0000 .0001 103.000 .0001 0.0000 .0001
1.6939 1.6936 1.9996 1.9996 2.1468 2.1468 .0000 .0000
0.3013 0.2686 0.3013 0.2686 .0000 .0000 .0000 .0000
1.0000 .000E+00 1.0000 2.0000 1.0000 .000E+00 1.0000 1.0000
11111111
11111111
11111111
11111111
    
```

===== **Annexe 12** =====



Photographie du microscope électronique en transmission qui a été utilisé pour l'analyse des superréseaux.

===== **Annexe 13** =====



Photographie du Microscope électronique à balayage utilisé pour l'analyse d'un ruban

=====**Annexe 14**=====



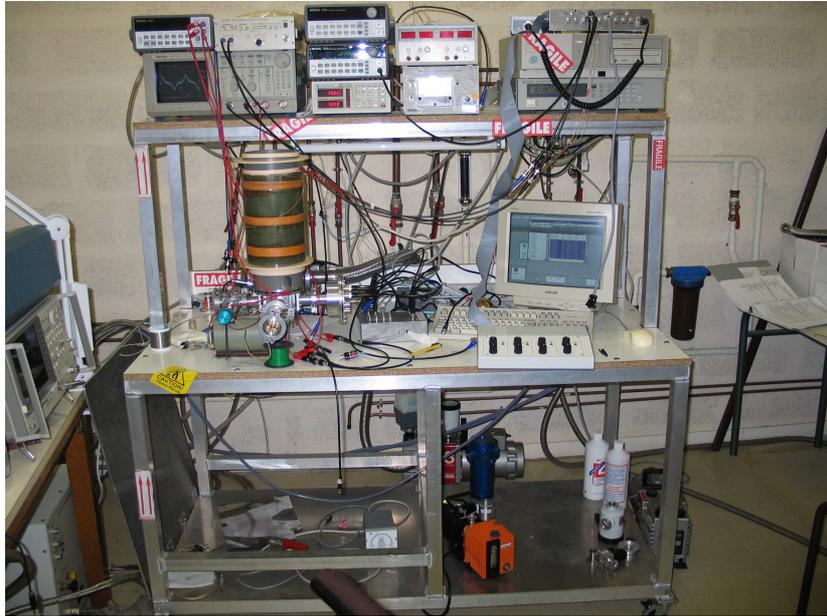
Photographie de la pointe du profilomètre

=====**Annexe 15**=====



Tête du microscope à force atomique

=====**Annexe 16**=====



Photographie du banc de mesure électrique



Photographie du Cryostat ouvert

=====**Annexe 17**=====



Appareil WESTBONDING permettant de réaliser les contacts électriques des échantillons

=====**Annexe 18**=====



Photographie de l'ensemble SQUID/générateur

=====Annexe 19=====



Photographie de la tournette



Photographie de l'aligneur UV



Photographie du graveur.

Annexe 20



Photographie du porte substrat chauffant à filament

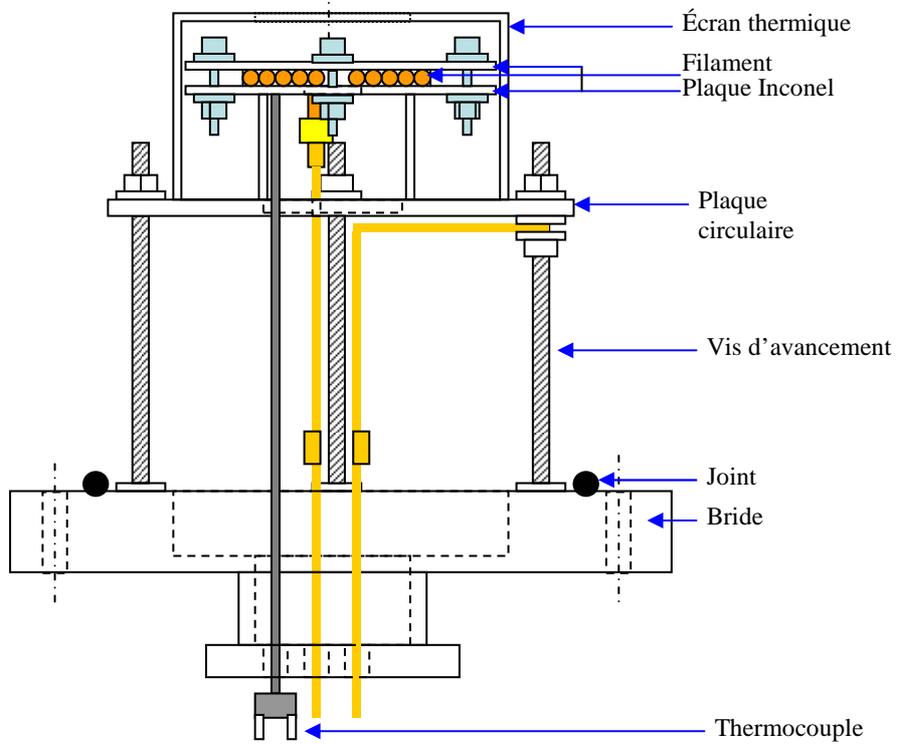


Schéma technique du porte substrat chauffant à filament

Annexe 21



Photographie du porte substrat chauffant à rayonnement

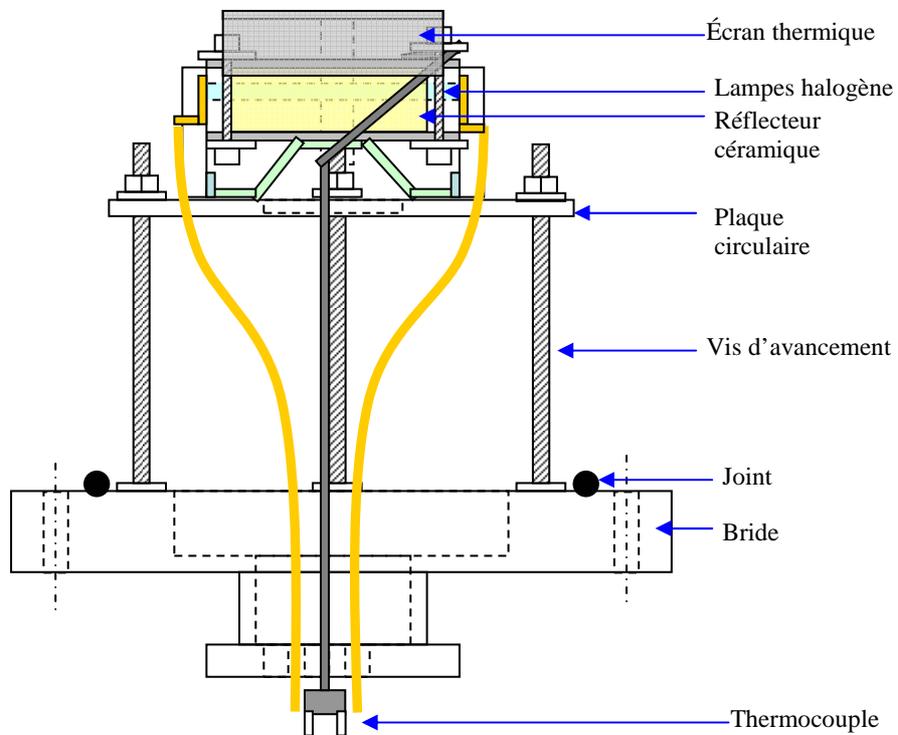


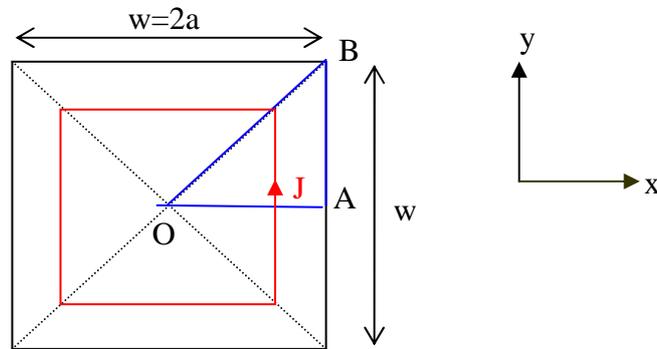
Schéma technique du porte substrat chauffant à rayonnement.

=====Annexe 22=====

On part de l'expression qui relie le moment magnétique aux densité de courant critique de surface :

$$m = \frac{1}{2} \iint_s (yJ_x^s - xJ_y^s) dx dy$$

Les films sont carrés et le courant est parallèle au bord, on représente sur le schéma ci-dessous :



On se place dans le triangle isocèle OAB : et donc  $J_x = 0$  et  $J_y = J_{cr}$

$$m = -8 \times \frac{1}{2} \iint_s (xJ_{cr}) dx dy = -4J_{cr} \int_0^a dy \int_0^y x dx$$

$$m = -4J_{cr} \int_0^a \frac{y^2}{2} dy = -4J_{cr} \times \frac{a^3}{6}$$

On substitut  $a$  par  $w/2$  et on trouve :

$$m = -J_{cr} \times \frac{w^3}{12}$$

---



---

**Annexe 23**


---



---

Information sur les étapes de calcul de discrétisation de la fonction du second modèle de l'évolution de la déformation du paramètre  $c$ .

On part de la formule :

$$\bar{c}_i = \frac{1}{\alpha_2 p} \left[ K \left( \frac{1}{2} \ln X + V \right) \right] + L$$

L'expression intégrée suivante :

$$\bar{c}(z) = \frac{1}{b-a} \int_a^b (K \times \text{Arc tan}[\alpha_2(z-A)] + L) dz$$

Pour la calculer, nous utilisons les changements de variables suivants :

$$u = \alpha(z - A) \quad \text{et} \quad \frac{du}{dz} = \alpha_2$$

L'expression devient :

$$\bar{c}_{[a,b]} = \frac{1}{b-a} \int_a^b \frac{(K \times \text{Arc tan } u + L)}{\alpha_2} du$$

On rappelle que :

$$\int \text{Arc tan}(x) = -\frac{\ln(x^2+1)}{2} + x \tan^{-1} x$$

D'où :

$$\bar{c}_{[a,b]} = \frac{1}{b-a} \int_a^b \frac{(K \times \text{Arc tan } u + L)}{\alpha_2} du$$

Soit :

$$\bar{c}_{[a,b]} = \frac{1}{\alpha_2(b-a)} \left( K \left[ -\frac{\ln(u^2+1)}{2} + u \times \text{Arc tan } u \right]_a^b + L [u]_a^b \right)$$

Nous aboutissons à :

$$\overline{c_{[a,b]}} = \frac{1}{\alpha_2(b-a)} \left( K \left[ -\frac{\ln((\alpha_2(z-A))^2 + 1)}{2} + (\alpha_2(z-A)) \text{Arc tan}(\alpha_2(z-A)) \right]_a^b \dots \right. \\ \left. \dots + L[(\alpha_2(z-A))]_a^b \right)$$

La relation finale s'écrit de la manière suivante:

$$\overline{c_{[a,b]}} = \frac{1}{\alpha_2(b-a)} \left[ K \left( \frac{1}{2} \ln \frac{\alpha_2^2(a-A)^2 + 1}{\alpha_2^2(b-A)^2 + 1} + \alpha_2[(b-A) \times \text{Arc tan}(\alpha_2(b-A))] \dots \right. \right. \\ \left. \left. \dots - (a-A) \times \text{Arc tan}(\alpha_2(a-A)) \right) \right] + \alpha_2 L(b-a)$$

Pour simplifier l'expression, on pose :

$$X = \frac{\alpha_2^2(a-A)^2 + 1}{\alpha_2^2(b-A)^2 + 1}$$

et

$$V = \alpha_2[(b-A) \times \text{Arc tan}(\alpha_2(b-A)) - (a-A) \times \text{Arc tan}(\alpha_2(a-A))]$$

Ce qui revient à écrire l'équation sous sa forme :

$$\overline{c_{[a,b]}} = \frac{1}{\alpha_2(b-a)} \left[ K \left( \frac{1}{2} \ln X + V \right) \right] + L$$

## =====Annexe 24=====

Fichier SUPREX™ destiné à la simulation du superréseau SR1 (YBCO/LAO)<sub>8</sub> comprenant **13** mailles de LAO de paramètre de maille 3.79Å et **11** mailles d'YBCO de paramètre de maille 11.71Å

```

LAO
10.0000 .0000 .0700 .0000 .0000 .0000
Y
39.0000 .0000 .0700 .0000 .0000 .0000
.7000 .0100 .0000 .0000 .0000 .0000
850.0 1453.6 26.0
IHL ICA LAT LOG GEO MOD IXR XR-lamda1 XR-lamda2 WTEXP
0 0 1 1 1 21 1 1.5406 1.5406 1.20
NBI it tol icon cfw
8 1 .001 1 .030
24.7259 4.7181 .0000 .0001 13.000 .0001 11.0000 .0001
3.7900 1.7056 0.0000 2.0028 0.0000 2.147 0.0001 0.0001
0.0000 0.0000 0.3013 0.2686 .0000 .0000 .0000 .0000
1.0000 .000E+00 1.0000 1.0000 1.0000 .000E+00 1.0000 1.0000
00000000
00000000
00000000
00000000

```

## =====Annexe 25=====

Fichier SUPREX™ utilisant un coefficient de rugosité d'interface R égale à 0.3.

```

LAO
10.0000 .0000 .0700 .0000 .0000 .0000
Y
39.0000 .0000 .0700 .0000 .0000 .0000
.7000 .0100 .0000 .0000 .0000 .0000
850.0 1704.8 26.0
IHL ICA LAT LOG GEO MOD IXR XR-lamda1 XR-lamda2 WTEXP
0 0 1 1 1 21 1 1.5406 1.5406 1.20
NBI it tol icon cfw
10 1 .001 1 .030
24.7259 4.7181 .0000 .3000 9.500 .0001 11.5000 .0001
3.7900 1.7056 0.0000 2.0028 0.0000 2.147 0.0001 0.0001
0.0000 0.0000 0.3013 0.2686 .0000 .0000 .0000 .0000
1.0000 .000E+00 1.0000 1.0000 1.0000 .000E+00 1.0000 1.0000
00000000
00000000
00000000
00000000

```



---

## ETUDE DES INHOMOGENEITES AFFECTANT LES CARACTERISTIQUES DES FILMS $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ET DES SUPERRESEAUX $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{LaAlO}_3)_n$ : CROISSANCE ET PROPRIETES

---

Ce manuscrit est consacré à l'étude des propriétés cristallographiques et physiques particulières aux films supraconducteurs constitués du composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (YBCO) et aux superréseaux supraconducteur/isolant  $(\text{YBCO}/\text{LAO})_n$ . Le premier travail de cette thèse était d'optimiser la fabrication des films YBCO. Cette étape s'est traduite par la mise au point de méthodes d'analyses structurales et surtout par le développement d'un nouveau modèle physique. Ce dernier a permis de mettre en évidence une hétérogénéité des propriétés supraconductrices au sein des couches d'YBCO et d'extraire des profils de températures critiques dans l'épaisseur des films. Néanmoins, même après optimisation des films par le biais des paramètres de dépôt, nous n'avons pu obtenir une homogénéité de la température critique dans toute l'épaisseur des films.

En suspectant les contraintes d'interfaces d'agir sur les propriétés physiques et cristallographiques, nous avons développé, à partir d'une nouvelle méthode de simulations des pics de diffraction X, la détermination d'un profil type de déformation des mailles YBCO le long de l'axe de croissance des films.

Enfin, en ce qui concerne les superréseaux, nous avons constaté l'impact des épaisseurs respectives des couches sur les propriétés physiques et structurales et avons mis en évidence l'existence de défauts de différentes natures grâce à la microscopie électronique en transmission. Enfin l'application du modèle physique développé dans cette thèse nous a conduit à constater que seule une fraction d'une structure supraconductrice possédait effectivement cette propriété. Le point limitant ayant été identifié, il faut reconsidérer le processus de dépôt des films afin de s'affranchir de ce problème d'inhomogénéité au sein des films pour envisager la conception de systèmes électroniques complexes.

---

## STUDY OF THE INHOMOGENEOUS CHARACTERISTICS OF MODIFIED $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ THIN FILMS AND $(\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}/\text{LaAlO}_3)_n$ SUPERLATTICES : GROWTH AND PROPERTIES

---

This manuscript is devoted to the study of crystallographic and physical properties of superconductor YBCO thin films and superconductor/insulator  $(\text{YBCO}/\text{LAO})_n$  superlattices. The first stage of this work was to optimize the YBCO thin film deposition. Elaboration of a new physical model allows us to determine a critical temperature distribution inside the films thickness. Nevertheless, no homogeneous critical temperature inside the films can be obtained.

This work shows that the interface strains modify the crystallographic and physical properties. We developed a new simulation method concerning the XRD peak shape analysis which allows us to determine YBCO cell deformation profile along the  $\bar{c}$  axis.

About superlattices, effects of thickness on the physical and structural properties have been noticed. Transmission Electron Microscopy exhibits existence of structural defects in the films. Ending, the physical model proposed in the present work provides important informations regarding the magnetic interaction between two superconductor layers, which seems to limit application of these superlattices in the realization of complex electronic devices.

---

**Mots clés (Key words) :** Supraconducteurs à oxyde de cuivre (*copper oxide superconductor*) ; Couches minces (*Thin films*) ; Epitaxie (*Epitaxy*) ; Interfaces cristallines (*Interfaces*) ; Superréseaux (*Superlattices*) ; Dépôt par laser pulsé (*pulsed laser deposition*) ; Rayons X -- Diffraction (*X-rays diffraction*) ; Microscopie électronique en transmission (*Transmission Electron Microscopy*)

---

**Discipline :** Milieux denses, matériaux et composants

---

Laboratoire CRISMAT-ENSICAEN, 6 Bd du Maréchal Juin, 14050 CAEN Cedex