



**HAL**  
open science

# Détecteurs thermiques non refroidis en YBaCuO semi-conducteur pour l'imagerie infrarouge et térahertz

Xavier Galiano

► **To cite this version:**

Xavier Galiano. Détecteurs thermiques non refroidis en YBaCuO semi-conducteur pour l'imagerie infrarouge et térahertz. Electronique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2016. Français. NNT : 2016PA066633 . tel-01874925

**HAL Id: tel-01874925**

**<https://theses.hal.science/tel-01874925>**

Submitted on 15 Sep 2018

**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.

THÈSE DE DOCTORAT DE  
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE –  
SORBONNE UNIVERSITÉS

ÉCOLE DOCTORALE  
Sciences Mécaniques, Acoustique, Électronique & Robotique – ED 391

*présentée par*

M. Xavier GALIANO

*pour obtenir le grade de*

DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE  
Spécialité : Électronique

*Sujet de la thèse :*

**Détecteurs thermiques non refroidis en YBaCuO semi-conducteur  
pour l'imagerie infrarouge et térahertz**

*Soutenue le 13/09/2016*

*Devant le jury composé de :*

<b>M. Jean-Louis COUTAZ</b>	Professeur – Université de Savoie Mont Blanc	Rapporteur
<b>M. Jean LÉOTIN</b>	Professeur Émérite – Université Paul Sabatier	Rapporteur
<b>Mme Maryline GUILLOUX-VIRY</b>	Professeur – Université Rennes 1	Examineur
<b>M. Djimedo KONDO</b>	Professeur – UPMC	Examineur
<b>M. Alain KREISLER</b>	Professeur Émérite – UPMC	Examineur
<b>Mme Annick DÉGARDIN</b>	Professeur – UPMC	Directeur



# *Remerciements*

Comme pour tout travail de science, le mérite d'une thèse ne saurait être uniquement attribuée à son auteur : déjà, parce qu'on se base toujours sur les acquis de nos prédécesseurs, puis, parce qu'on ne naît jamais spécialiste d'un domaine en particulier et enfin, parce que les idées (si possible nouvelles) ne jaillissent qu'au travers des discussions stimulantes que l'on a pu avoir. Je tiens donc à adresser de chaleureux remerciements à l'ensemble de mes interlocuteurs :

- **Mme Annick Dégardin**, directeur de thèse et professeur à l'Université Pierre et Marie Curie (UPMC) et **M. Alain Kreisler**, professeur émérite à l'UPMC, pour m'avoir introduit à leur thématique de recherche et pour avoir encadré ces travaux de thèse avec attention. Pendant ces années de thèse, leur passion pour la recherche scientifique et l'enseignement supérieur m'a incité à aller toujours plus loin dans la compréhension des phénomènes physiques.
- **M. Jean-Louis Coutaz** et **M. Jean Léotin**, pour avoir accepté d'être rapporteurs de ce travail, **Mme Maryline Guilloux-Viry** pour avoir accepté d'être examinateur et **M. Djimedo Kondo** pour avoir accepté de présider le jury de thèse.
- **M. David Alamarguy**, pour la réalisation des expériences XPS et pour la précision de ses explications.
- **M. Alexandre Jaffré**, pour la réalisation des expériences Raman et pour son savoir-faire en optique.
- Le personnel de la salle blanche CTU Minerve à Orsay : **M. Jean-René Coudeville**, **M. David Bouville**, **Mme Marie-Paule Planté** et **M. Abdelhanin Aassime**, **Mme Nathalie Isac**, pour les formations sur l'utilisation des appareils et pour la réalisation de dispositifs.
- **M. Romain Ladret**, pour les conversations fructueuses ainsi que pour sa gentillesse qui ont contribué à maintenir une bonne ambiance de travail.
- **M. Vishal Jagtap**, pour ses conseils avisés et la clarté de son manuscrit de thèse.
- L'ensemble des stagiaires qui se sont succédés durant ces années et dont l'apport a été déterminant : **S. Beuve**, **K. Khandelwal**, **J-D. Eymann**, **N. Younes**, **N. Ferron**, **M. Husson**, **A. Flamarion**, **G. Zhang**, **G. De Lambert Des Granges**, etc.
- L'ensemble du personnel du Laboratoire Génie Électrique et Électronique de Paris (GeePs) pour leur sympathie et leur disponibilité en particulier : **Olivier Hubert** du service informatique, **Christine Safahkah** à la gestion administrative, **Alexandra Stabe** à la gestion financière, **Richard Andlauer** pour la réalisation de dispositifs, **Léonor Pereira-Alves** à l'accueil.
- Les doctorants et ex-doctorants : **Valentin**, **Alexandra**, **Kévin**, **David**, **Nastiti**, **Redouane**, etc. pour leur amitié et pour la gestion du point K.
- Mes parents et grands-parents, mes oncles et tantes, mes cousins, pour leur indéfectible soutien. Je les remercie d'être venus de loin et en nombre pour assister à ma soutenance et pour nous avoir régalié d'un somptueux pot.
- Mes amis de Paris, de Strasbourg et de la Réunion : **Didier**, **Guillaume**, **Julien**, **Kévin**...et tous ceux qui se reconnaîtront ainsi que ma chère et tendre **Ellenita**.



## Sommaire général

<b>Chapitre 1. Détecteurs thermiques infrarouge et térahertz.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. De l'infrarouge au térahertz .....</b>	<b>5</b>
1.1.1. Le domaine infrarouge.....	5
1.1.2. Applications de l'infrarouge .....	5
1.1.3. Le domaine térahertz .....	7
1.1.3.1. Historique .....	7
1.1.3.2. Particularités des ondes THz .....	7
1.1.4. Applications récentes des ondes THz .....	9
1.1.4.1. Imagerie.....	9
1.1.4.2. Spectroscopie.....	12
1.1.4.3. Télécommunications .....	13
<b>1.2. Détecteurs thermiques .....</b>	<b>14</b>
1.2.1. Généralités .....	14
1.2.2. Caractéristiques principales .....	14
1.2.2.1. Sensibilité .....	14
1.2.2.2. Constante de temps.....	15
1.2.2.3. Puissance équivalente de bruit.....	15
1.2.2.4. Détektivité spécifique .....	15
1.2.3. Technologies de détection thermique .....	16
1.2.3.1. Détecteurs pneumatiques.....	16
1.2.3.2. Thermocouples .....	17
1.2.3.3. Détecteurs bolométriques .....	19
1.2.3.4. Détecteurs pyroélectriques .....	21
1.2.3.5. Discussion .....	21
1.2.4. Aspects matériaux des détecteurs thermiques non refroidis .....	22
1.2.4.1. Oxydes de vanadium .....	22
1.2.4.2. Composés à base de silicium.....	22
1.2.4.3. Métaux et leurs oxydes.....	23
1.2.4.4. Oxydes de manganèse .....	24
1.2.4.5. Cuprates.....	25
1.2.5. Comparaison entre bolomètres et détecteurs pyroélectriques.....	25
<b>1.3. Présentation du matériau a-YBCO .....</b>	<b>27</b>
1.3.1. Historique.....	27
1.3.2. Structure cristalline .....	27
1.3.3. Technique de dépôt en couches minces .....	29
1.3.4. Autres phases de composés Y/Ba/Cu/O .....	31
1.3.5. Quelques éléments sur la théorie des semi-conducteurs amorphes .....	33
1.3.6. Diagrammes de bandes .....	34
1.3.6.1. Modèles de Yu et Heeger .....	35
1.3.6.2. Modèles d'Okunev .....	36
<b>1.4. Conclusion.....</b>	<b>38</b>
<b>1.5. Références .....</b>	<b>39</b>
<b>Chapitre 2. Nature physico-chimique d'a-YBCO.....</b>	<b>47</b>
<b>2.1. Techniques expérimentales et traitements associés .....</b>	<b>49</b>

2.1.1. Spectroscopie Raman .....	49
2.1.1.1. Principe .....	49
2.1.1.2. Présentation de la plateforme .....	50
2.1.2. Spectroscopie des photoélectrons X et UV .....	50
2.1.2.1. Principe .....	50
2.1.2.2. Présentation de la plateforme .....	51
2.1.2.3. Caractérisation d'un empilement atomique .....	55
2.1.3. Spectroscopie par torche plasma .....	57
2.1.4. Loi de mélange .....	57
2.1.4.1. Principe .....	57
2.1.4.2. Exemples d'application .....	59
<b>2.2. Étude de la composition atomique .....</b>	<b>60</b>
2.2.1. Bases de connaissance .....	60
2.2.1.1. Données XPS .....	60
2.2.1.2. Précédentes estimations de la composition .....	62
2.2.2. Nouvelles analyses .....	64
2.2.2.1. Détermination de la composition .....	65
2.2.2.2. Étude de la composition sur l'épaisseur .....	72
<b>2.3. Étude de la bande de valence .....</b>	<b>74</b>
<b>2.4. Conclusion .....</b>	<b>76</b>
<b>2.5. Références .....</b>	<b>77</b>
<b>Chapitre 3. Propriétés optiques des couches minces d'a-YBCO de l'ultraviolet à l'infrarouge moyen.....</b>	<b>81</b>
<b>3.1. Généralités.....</b>	<b>83</b>
3.1.1. Objectifs de l'étude des propriétés optiques.....	83
3.1.2. Énergies de gaps optiques .....	84
3.1.3. Interférences dans les couches minces .....	85
<b>3.2. Techniques expérimentales et traitements associés .....</b>	<b>86</b>
3.2.1. Spectrophotométrie .....	86
3.2.1.1. Transmittance et réflectance .....	86
3.2.1.2. Spectromètre à dispersion.....	88
3.2.1.3. Spectromètre à transformée de Fourier.....	91
3.2.1.4. Comment déterminer le coefficient d'absorption ? .....	92
3.2.1.5. Comment déterminer l'indice optique ? .....	95
3.2.2. Ellipsométrie .....	101
3.2.2.1. Principe .....	101
3.2.2.2. Ellipsomètre spectrométrique à angle variable .....	102
3.2.2.3. Substrats.....	103
<b>3.3. Résultats et interprétations.....</b>	<b>104</b>
3.3.1. Étude des substrats de l'UV au MIR en spectrophotométrie .....	104
3.3.1.1. Introduction.....	104
3.3.1.2. Substrat de MgO .....	105
3.3.1.3. Substrat de Kapton® .....	107
3.3.1.4. Substrat d'AgBr .....	109
3.3.1.5. Substrat de CsI.....	111
3.3.1.6. Conclusion .....	112

3.3.2. Étude des films d'a-YBCO de l'UV au MIR en spectrophotométrie .....	112
3.3.2.1. Introduction .....	112
3.3.2.2. a-YBCO sur MgO .....	114
3.3.2.3. a-YBCO sur Kapton® .....	117
3.3.2.4. a-YBCO sur AgBr .....	118
3.3.2.5. a-YBCO sur CsI .....	119
3.3.2.6. Conclusion.....	120
3.3.3. Détermination des gaps optiques .....	120
3.3.3.1. Introduction .....	120
3.3.3.2. Rôle du substrat .....	121
3.3.3.3. Rôle de l'épaisseur .....	122
3.3.3.4. Extraction des gaps optiques .....	123
3.3.3.5. Discussion .....	125
3.3.3.6. Conclusion.....	125
3.3.4. Détermination de l'indice optique complexe $\tilde{n}$ .....	125
3.3.4.1. Estimation de $n$ avec la méthode de l'étalon de Fabry-Pérot .....	125
3.3.4.2. Détermination de $n$ et $\kappa$ par ellipsométrie .....	126
3.3.4.3. Détermination de $n$ et $\kappa$ par la méthode de Forouhi-Bloomer.....	130
<b>3.4. Conclusion.....</b>	<b>136</b>
<b>3.5. Références .....</b>	<b>137</b>
<b>Chapitre 4. Techniques expérimentales des pixels-détecteurs.....</b>	<b>139</b>
<b>4.1. Conception et fabrication des pixels-détecteurs.....</b>	<b>141</b>
4.1.1. Architecture des pixels-détecteurs .....	141
4.1.2. Masques optique et électronique.....	142
4.1.3. Conception d'un masque optique pour la réalisation de matrices .....	143
4.1.4. Procédés de fabrication en salle blanche .....	144
<b>4.2. Instrumentations de caractérisation.....</b>	<b>147</b>
4.2.1. Banc de mesure électrique et optique .....	147
4.2.1.1. Présentation .....	147
4.2.1.2. Descriptif des appareils de mesure .....	149
4.2.2. Évolutions du banc de mesure optique .....	154
4.2.3. Banc de descente en température.....	155
<b>4.3. Méthodes et programmes de caractérisation.....</b>	<b>157</b>
4.3.1. Caractérisations électriques .....	157
4.3.1.1. Mesure des caractéristiques courant-tension .....	157
4.3.1.2. Réponse fréquentielle électrique .....	157
4.3.2. Caractérisation fréquentielle optique .....	158
4.3.3. Caractérisation du bruit.....	160
4.3.3.1. Mesures de bruit avec un détecteur synchrone .....	160
4.3.3.2. Mesures de bruit avec un analyseur de spectre.....	162
4.3.3.3. Comparaison des méthodes de mesure du bruit .....	164
<b>4.4. Conclusion.....</b>	<b>165</b>
<b>4.5. Références .....</b>	<b>166</b>
<b>Chapitre 5. Études électriques et optiques des pixels-détecteurs .....</b>	<b>167</b>
<b>5.1. Présentation des pixels-détecteurs.....</b>	<b>169</b>



<b>5.2. Études sur le comportement électrique.....</b>	<b>170</b>
5.2.1. Étude du contact métal / a-YBCO.....	170
5.2.1.1. Rappels sur les contacts métal / semi-conducteur.....	170
5.2.1.2. Contact Schottky : hauteur de barrière et densité de courant.....	172
5.2.1.3. Mesures en transport électrique DC.....	173
5.2.1.4. Capacité Schottky .....	175
5.2.1.5. Réponse fréquentielle électrique.....	175
5.2.2. Étude du transport de charge .....	176
5.2.2.1. Rappels sur la conduction dans les semi-conducteurs amorphes.....	176
5.2.2.2. Mécanismes de conduction dans a-YBCO .....	177
<b>5.3. Étude du comportement pyroélectrique .....</b>	<b>181</b>
5.3.1. Effet pyroélectrique.....	182
5.3.1.1. Origines microscopiques .....	182
5.3.1.2. Matériaux pyroélectriques .....	182
5.3.1.3. Manifestation macroscopique du courant pyroélectrique.....	183
5.3.2. Discussion de l'effet pyroélectrique dans YBCO .....	184
5.3.2.1. Mises en évidence de l'effet pyroélectrique .....	184
5.3.2.2. Réfutation d'autres effets physiques possibles .....	184
5.3.3. Méthodes de détermination des paramètres thermiques .....	185
5.3.3.1. Estimation du coefficient pyroélectrique .....	185
5.3.3.2. Estimation de la conductance thermique .....	187
5.3.3.3. Estimation de la capacité thermique .....	187
5.3.3.4. Récapitulatif.....	188
5.3.4. Modélisation standard de détecteur pyroélectrique.....	190
5.3.4.1. Réponses fréquentielles optiques.....	190
5.3.4.2. Modèle pyroélectrique standard.....	190
5.3.4.3. Origines du courant capacitif.....	193
5.3.4.4. Considérations géométriques qualitatives .....	193
5.3.4.5. Limites du modèle pyroélectrique standard.....	194
5.3.5. Modélisation avancée du détecteur pyroélectrique en a-YBCO .....	194
5.3.5.1. Dépendance fréquentielle .....	194
5.3.5.2. Application à un pixel-détecteur planaire .....	195
<b>5.4. Étude du bruit.....</b>	<b>197</b>
5.4.1. Sources de bruits .....	197
5.4.1.1. Rappels .....	197
5.4.1.2. Origines des bruits électroniques .....	197
5.4.1.3. Bruit de Johnson .....	198
5.4.1.4. Bruit de grenaille .....	198
5.4.1.5. Bruit de génération-recombinaison.....	198
5.4.1.6. Bruit en 1/f.....	199
5.4.2. Mesures du bruit des pixels-détecteurs .....	199
<b>5.5. Résumé des performances .....</b>	<b>201</b>
<b>5.6. Conclusion .....</b>	<b>202</b>
<b>5.7. Références .....</b>	<b>203</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>207</b>
<b>Perspectives .....</b>	<b>210</b>

# Introduction générale

Le domaine infrarouge désigne la partie du spectre électromagnétique dont les fréquences correspondantes sont comprises entre 5 THz et 375 THz (THz =  $10^{12}$  Hz). Le domaine térahertz s'étend typiquement de 500 GHz à 5 THz (ou 0,1 THz à 10 THz selon les auteurs). Alors que les applications du domaine infrarouge (thermographie, vision nocturne) et des micro-ondes (télécommunications sans fil) sont nombreuses, le domaine THz est comparativement moins exploité. Pourtant, de nombreux phénomènes physiques ont des signatures caractéristiques aux ondes THz. Pendant longtemps, l'essor des applications THz a été freiné par le manque de sources et de détecteurs performants. Actuellement, de plus en plus d'applications THz (médical, génie civil, environnement, etc.) voient le jour en imagerie, grâce notamment au développement de systèmes imageurs. En effet, le contraste en imagerie THz provient de la propriété de certains matériaux à être transparents ou opaques aux fréquences THz. D'autres régions spectrales sont exploitées pour sonder les matériaux en profondeur (rayons X, micro-ondes, etc.). Cependant, seules les ondes THz regroupent à la fois l'avantage d'être sans danger pour les tissus biologiques, car les photons THz sont faiblement énergétiques (quelques meV) et l'avantage d'avoir une faible résolution spatiale (~centaines de microns).

En imagerie, il est d'usage de recourir à une source afin de relâcher la contrainte sur la sensibilité des détecteurs (imageur de type actif). De plus, en mode réflexion (la différenciation entre les éléments de la scène provient de leur capacité respective à réfléchir plus ou moins bien l'émission de la source), l'atténuation est moindre qu'en mode transmission. Ainsi, des détecteurs adaptés à l'imagerie doivent principalement être compétitifs sur le rapport signal sur bruit (faible) et le temps de réponse (court).

Parmi les diverses technologies de détection des ondes THz, les détecteurs thermiques ont la particularité d'avoir une réponse indépendante de la longueur d'onde mais sont souvent associés à des temps de réponse relativement longs (ms). Les détecteurs thermiques peuvent donc être testés à d'autres longueurs d'onde (infrarouge par exemple) ce qui facilite le développement de ceux-ci. Les problématiques relatives aux fonctionnements thermiques des détecteurs et les problématiques relatives au couplage électromagnétique avec les ondes THz sont ainsi adressées séparément.

Le laboratoire Génie Électrique et Électronique de Paris (GeePs UMR 8507, CentraleSupélec, CNRS, UPMC Univ Paris 06, Univ Paris-Sud) développe des détecteurs thermiques à partir du cuprate  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (YBCO) pour l'infrarouge et les ondes THz. YBCO est bien connu pour être un oxyde supraconducteur à haute température critique ( $T_C \approx 92$  K) lorsque son contenu en oxygène  $x > 0,6$ . Il présente aussi des propriétés semi-conductrices à température ambiante pour un contenu en oxygène faible, soit  $0,3 < x < 0,5$ . Déposé en couches minces à basse température ( $T_{\text{dépôt}} \approx 170$  °C), YBCO est un matériau semi-conducteur et amorphe (appelé *a*-YBCO ci-après). Sa fabrication est compatible avec les *process* de la technologie CMOS, car *a*-YBCO peut être déposé sur des substrats de silicium à  $T_{\text{dépôt}} < 400$  °C. Les détecteurs thermiques en *a*-YBCO sont testés en infrarouge et fonctionnent à température ambiante. Ils sont rapides (temps de réponse ~ quelques  $\mu\text{s}$ ) et ont un faible bruit (puissance équivalente de bruit ~ quelques  $\text{pW}/\sqrt{\text{Hz}}$ ), c'est pourquoi ils sont particulièrement adaptés à des applications en imagerie.

Les études sur le matériau *a*-YBCO et les détecteurs associés ont démarré dans le cadre du projet européen NANOTIME (*NANostructures of Oxides for Terahertz IMaging Exploration*, Déc. 2005 – Nov. 2009) :

➤ Travaux de thèse de Mattia Longhin : mise au point de couches minces d'*a*-YBCO.

- Travaux de Mukesh Kulsreshath (séjour post-gradué) : conception et fabrication des détecteurs de première génération (pixel planaire) ; conception des détecteurs de deuxième génération (pixel ayant une structure tri-couche métal/*a*-YBCO/métal).
- Travaux de thèse de Vishal Jagtap : mise en lumière de l'effet pyroélectrique du matériau *a*-YBCO, conception et tests optiques dans le proche infrarouge de détecteurs de première génération.
- Travaux de thèse d'Ibrahim Türer : modélisation d'antennes log-périodiques large bande pour nanobolomètres à électrons chauds en YBCO supraconducteur.
- Travaux d'Alexander Scheuring (séjour post-gradué) : modélisation d'antennes large-bande haute impédance (première génération) pour les détecteurs en *a*-YBCO.

Ces études se sont poursuivies ultérieurement (2010-2012) avec la réalisation et les tests initiaux des détecteurs de deuxième génération en infrarouge proche ainsi que leur modélisation thermique.

Vis-à-vis des travaux précédemment listés, ce travail de thèse s'est intéressé à la compréhension du rôle d'*a*-YBCO dans la détection thermique d'origine pyroélectrique. Deux approches ont été développées : l'étude de la nature des couches minces d'*a*-YBCO et l'étude du fonctionnement des détecteurs en *a*-YBCO à travers leur caractérisation et leur développement en infrarouge.

Ce travail principalement basé sur l'expérimentation fait l'objet des chapitres suivants :

Dans le chapitre 1, le domaine infrarouge et les ondes THz sont introduits comme des parties à part entière du spectre électromagnétique. Un bref rappel est fait sur les applications infrarouge. Les débouchés potentiels des ondes THz et leurs limitations sont ensuite considérés de façon critique. Nous passons en revue les détecteurs thermiques dont la technologie ou le matériau actif entre en concurrence directe avec les détecteurs en *a*-YBCO. Enfin, le matériau *a*-YBCO est présenté et son dépôt en couches minces au GeePs est détaillé.

Le chapitre 2 concerne les études physico-chimiques menées sur *a*-YBCO. L'objectif est d'exploiter plusieurs techniques expérimentales (XPS, Raman, ICP-AES, etc.) pour déterminer avec précision la composition atomique d'*a*-YBCO et en donner une interprétation.

Le chapitre 3 porte sur les propriétés optiques des couches minces d'*a*-YBCO de l'ultraviolet à l'infrarouge moyen. Les techniques expérimentales et les traitements associés sont présentés. Pour plusieurs raisons (forte absorption, forte granularité), les couches minces d'*a*-YBCO se prêtent mal aux caractérisations optiques. Nous montrons qu'il faut croiser les résultats de plusieurs techniques optiques afin d'en déduire, par exemple, les *gaps* optiques.

Le chapitre 4 porte sur la conception et la réalisation en salle blanche des détecteurs thermiques et sur les techniques de caractérisations électriques et optiques. Les techniques de fabrication en salle blanche sont illustrées : plusieurs architectures sont possibles et les choix retenus sont expliqués. Une partie du travail de thèse a été consacré à l'amélioration du protocole de mesure. Nous montrons nos réalisations concernant l'automatisation des divers bancs de tests et la mise au point de protocoles spécifiques à la mesure du bruit des pixels-détecteurs.

Le chapitre 5 concerne les résultats des études sur les pixels-détecteurs en *a*-YBCO : la nature du contact électrique métal/*a*-YBCO, les mécanismes de conduction électrique dans *a*-YBCO, l'effet pyroélectrique et le bruit. Le comportement pyroélectrique est discuté vis-à-vis de la géométrie des pixels-détecteurs et d'une modélisation des paramètres thermiques. Finalement, leurs performances (sensibilité, constante de temps, bruit) sont comparées.

Dans la conclusion générale de la thèse, les acquis des précédents chapitres sont rappelés et des pistes sont proposées pour affiner la compréhension du matériau *a*-YBCO comme des pixels-détecteurs.

# Chapitre 1.

## Détecteurs thermiques infrarouge et térahertz

Ce premier chapitre a pour ambition de donner une vision générale de la thématique de recherche avant d'aborder les chapitres plus spécifiques aux caractérisations du matériau *a*-YBCO et des détecteurs afférents.

La première partie (§1.1) présente l'infrarouge et les ondes THz à travers leurs applications dans différents domaines (médical, recherche spatiale, communications, etc.). Nous insistons en particulier sur les apports des ondes THz. L'objectif est plus de susciter la curiosité du lecteur à travers la mise en œuvre des ondes THz que de livrer un exposé sur la multitude de sources et de détecteurs térahertz existants.

La deuxième partie (§1.2) décrit les principes de fonctionnement des détecteurs thermiques infrarouge et leurs caractéristiques principales. Il s'ensuit une comparaison entre les différentes technologies de détection thermique (cellules de Golay, thermocouples, bolomètres, détecteurs pyroélectriques) en fonction de leur adéquation avec l'objectif de réalisation d'un système imageur. Enfin, les matériaux sensibles composant les bolomètres et les détecteurs pyroélectriques fonctionnant à température ambiante sont passés en revue et comparés.

La troisième partie (§1.3) présente la fabrication des couches minces d'*a*-YBCO à partir d'YBCO supraconducteur ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$ ). Après avoir décrit les spécificités électroniques des matériaux amorphes, nous expliquons les diagrammes de bandes proposés pour *a*-YBCO dans la littérature.

## Table des matières

<b>Chapitre 1. Détecteurs thermiques infrarouge et térahertz.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1. De l'infrarouge au térahertz.....</b>	<b>5</b>
1.1.1. Le domaine infrarouge .....	5
1.1.2. Applications de l'infrarouge.....	5
1.1.3. Le domaine térahertz .....	7
1.1.3.1. Historique .....	7
1.1.3.2. Particularités des ondes THz.....	7
1.1.4. Applications récentes des ondes THz.....	9
1.1.4.1. Imagerie .....	9
1.1.4.2. Spectroscopie.....	12
1.1.4.3. Télécommunications.....	13
<b>1.2. Détecteurs thermiques .....</b>	<b>14</b>
1.2.1. Généralités.....	14
1.2.2. Caractéristiques principales.....	14
1.2.2.1. Sensibilité .....	14
1.2.2.2. Constante de temps .....	15
1.2.2.3. Puissance équivalente de bruit.....	15
1.2.2.4. Défectivité spécifique .....	15
1.2.3. Technologies de détection thermique.....	16
1.2.3.1. Détecteurs pneumatiques .....	16
1.2.3.2. Thermocouples .....	17
1.2.3.3. Détecteurs bolométriques .....	19
1.2.3.4. Détecteurs pyroélectriques.....	21
1.2.3.5. Discussion.....	21
1.2.4. Aspects matériaux des détecteurs thermiques non refroidis .....	22
1.2.4.1. Oxydes de vanadium.....	22
1.2.4.2. Composés à base de silicium .....	22
1.2.4.3. Métaux et leurs oxydes .....	23
1.2.4.4. Oxydes de manganèse.....	24
1.2.4.5. Cuprates .....	25
1.2.5. Comparaison entre bolomètres et détecteurs pyroélectriques .....	25
<b>1.3. Présentation du matériau a-YBCO .....</b>	<b>27</b>
1.3.1. Historique .....	27
1.3.2. Structure cristalline .....	27
1.3.3. Technique de dépôt en couches minces .....	29
1.3.4. Autres phases de composés Y/Ba/Cu/O.....	31
1.3.5. Quelques éléments sur la théorie des semi-conducteurs amorphes.....	33
1.3.6. Diagrammes de bandes.....	34
1.3.6.1. Modèles de Yu et Heeger .....	35
1.3.6.2. Modèles d'Okunev.....	36
<b>1.4. Conclusion .....</b>	<b>38</b>
<b>1.5. Références .....</b>	<b>39</b>

## 1.1. De l'infrarouge au térahertz

### 1.1.1. Le domaine infrarouge

En 1800, William Herschel réalisa une expérience consistant à disperser la lumière blanche du soleil à l'aide d'un prisme. Muni d'un thermomètre, il mesura la température pour chaque longueur d'onde et il remarqua que le maximum de température ne coïncidait pas avec le maximum de lumière. Ce maximum de température ne se situait pas dans le spectre visible, mais au-delà de la longueur d'onde rouge. Il en déduisit l'existence d'une énergie calorifique portée par un rayonnement invisible par l'œil humain [1].

Infrarouge signifie « en dessous du rouge », car l'infrarouge est un domaine des ondes électromagnétiques de fréquences inférieures à celles de la lumière visible. Les longueurs d'onde de l'infrarouge s'étendent typiquement de 0,8  $\mu\text{m}$  à 100  $\mu\text{m}$ . L'infrarouge (IR) se décompose en trois sous-domaines (cf. figure 1-1): l'infrarouge proche (de 0,8 à 2  $\mu\text{m}$ , NIR – *Near IR*), l'infrarouge moyen (de 2 à 20  $\mu\text{m}$ , MIR – *Medium IR*) et l'infrarouge lointain (de 20 à 200  $\mu\text{m}$ , FIR – *Far IR*).

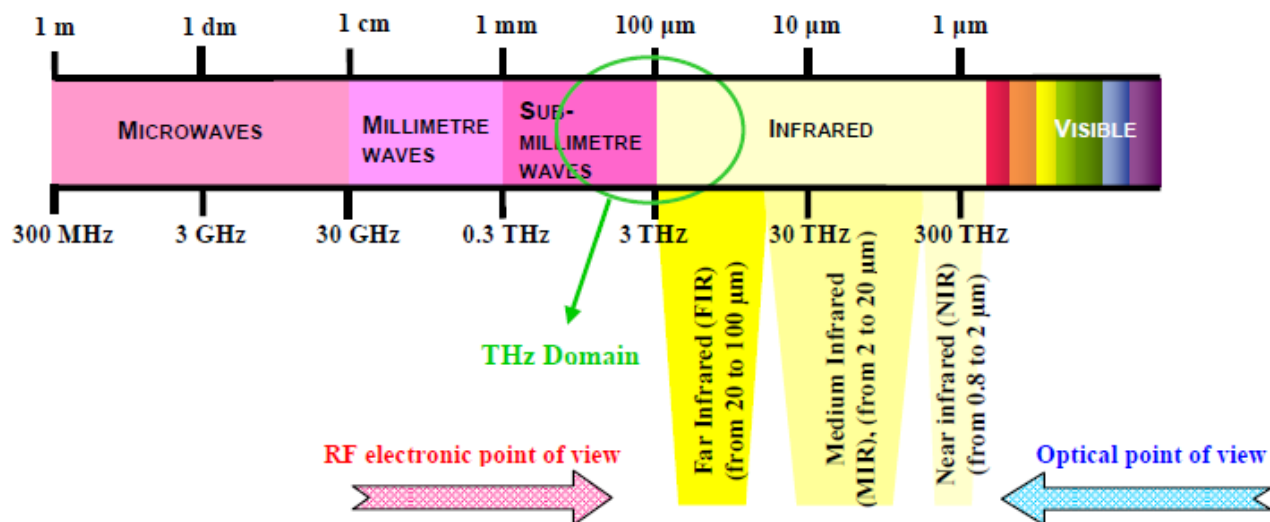


figure 1-1. Spectre du rayonnement électromagnétique [2].

### 1.1.2. Applications de l'infrarouge

L'infrarouge trouve des applications dans bien des domaines. De nombreuses applications n'emploient pas de sources IR et se suffisent de la seule émission des objets. L'infrarouge peut donc être utilisée dans des applications potentiellement passives et peu intrusives, qui requièrent des caractérisations sans contact et à distance. Ces applications sont classées en deux catégories : la radiométrie et l'imagerie [1]. La radiométrie IR est basée sur la mesure quantitative du rayonnement IR dans une certaine bande spectrale. Lorsque la distribution spectrale du rayonnement est étudiée, on parle plutôt de spectroscopie et lorsque la mesure de l'énergie du rayonnement est convertie en température, on parle de pyrométrie. La conversion en échelle de température s'effectue à l'aide d'un modèle de rayonnement électromagnétique. En effet, la loi de Planck montre qu'il existe un lien étroit entre la température d'un objet et le rayonnement qu'il émet. D'après la loi de Planck, la luminance énergétique d'un corps noir à une longueur d'onde  $\lambda$  et à une température  $T$  s'écrit [3] :

$$L(\lambda, T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \left[ \exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \text{ en } \text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}, \quad (1-1)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $c$  est la célérité de la lumière,  $k_B$  est la constante de Boltzmann.

Pour des températures inférieures à 2700 K la luminance énergétique d'un corps noir est maximale dans l'infrarouge (cf. figure 1-2). La pyrométrie IR permet donc de réaliser des mesures de température sur des objets qui peuvent être inaccessibles ou dont l'approche est dangereuse. De plus, pour des températures très élevées, il peut ne pas y avoir d'autres alternatives pour mesurer la température car un capteur de température solidaire de l'objet serait détruit. Cependant, la pyrométrie IR ne permet d'accéder qu'à la température en surface des objets. De plus, la luminance énergétique des objets diffère de la luminance énergétique idéale du corps noir et dépend de l'environnement qui reflète et réoriente le flux énergétique.

La radiométrie IR intéresse divers domaines scientifiques tels que la radioastronomie, la physique et la chimie fondamentale mais aussi l'industrie pour le suivi de l'échauffement des pièces ou l'étude de la dissipation de la chaleur dans des circuits électroniques par exemple.

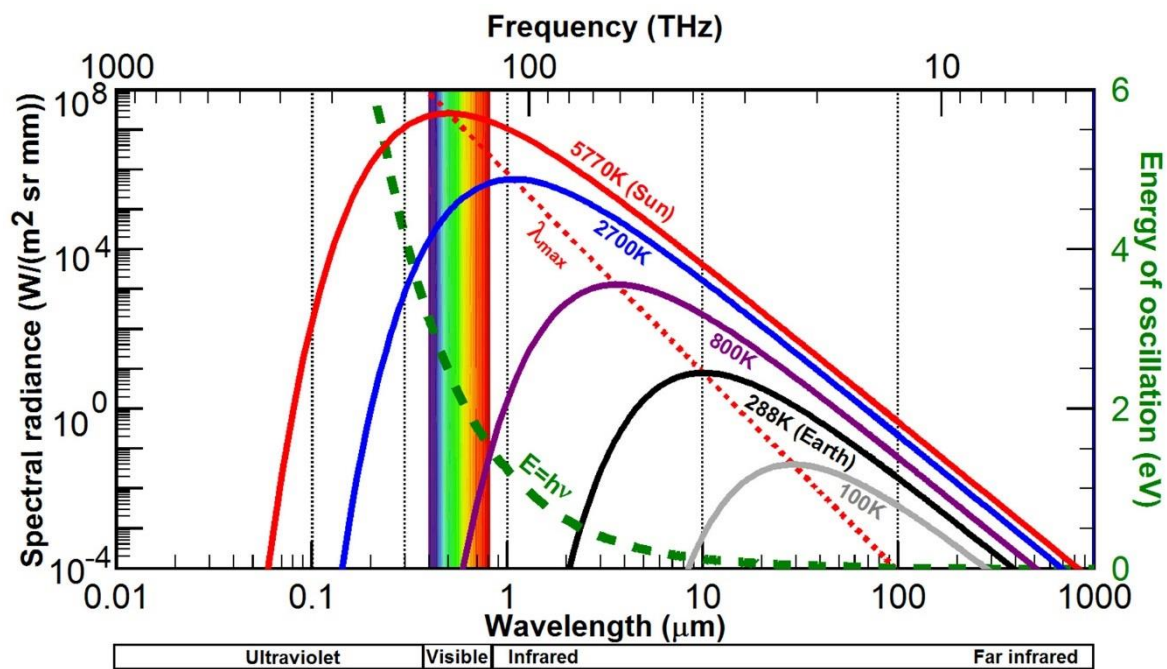


figure 1-2. Illustration de la loi de Planck pour différentes températures en fonction de la longueur d'onde (source : [www.ozonedepletiontheory.info](http://www.ozonedepletiontheory.info)).

Au contraire, l'imagerie IR permet d'acquérir des images dont le contraste provient de la luminance énergétique des objets et peut indiquer la répartition de la chaleur à leur surface. Le suivi de l'évolution temporelle permet l'observation d'objets ou de personnes en mouvement.

Dans le domaine de la défense, l'imagerie IR est employée dans les systèmes de vision nocturne, de guidage de missile, etc. En particulier, la détection de menaces par veille infrarouge (*Infrared search and track*) ne nécessite pas de recourir à une source ce qui est un avantage sur la détection radar qui trahit la position de l'émetteur. Les applications en sécurité des biens et des personnes concernent par exemple l'identification de dépôts de feu et la détection de fuites de gaz ou bien les systèmes de surveillance anti-intrusion et les lecteurs biométriques.

Au quotidien, les ondes IR sont par exemple utilisées comme support de l'information dans les télécommunications longue distance par fibre optique ou dans les télécommunications sans fil à courte distance et dans les systèmes d'aide à la conduite.

Le pic de rayonnement du corps humain et des objets à température ambiante se situe principalement dans l'infrarouge moyen  $\lambda_{\max} \approx 9,5 \mu\text{m}$  à 300K. C'est pourquoi il y a un vif intérêt pour la réalisation d'imageurs IR. Cependant, de nombreux milieux perturbent la propagation et absorbent le rayonnement IR : les cheveux en imagerie thermique médicale du cortex cérébral, le brouillard et la pluie dans les systèmes de transport, la fumée dans les systèmes de vision infrarouge lors d'incendies, les vêtements en sécurité civile, etc. Ces limitations peuvent être surmontées en exploitant les ondes térahertz.

### 1.1.3. Le domaine térahertz

#### 1.1.3.1. *Historique*

Le domaine térahertz (THz) s'étend typiquement de 500 GHz à 5000 GHz (ou de 100 GHz à 10 THz selon les auteurs) et recouvre partiellement l'infrarouge lointain (*cf.* figure 1-1). Historiquement, les ondes THz ont été étudiées en optique en étendant les lois de l'optique à des longueurs d'onde plus élevées et ont été étudiées en électromagnétisme comme des ondes radio de fréquences élevées. C'est pourquoi les appellations « ondes THz », « infrarouge lointain » et « ondes submillimétriques » sont souvent confondues. La partie du spectre électromagnétique correspondant aux ondes millimétriques et submillimétriques est exploitée depuis les années 1960 [4]. De nombreux modes d'excitation des molécules se retrouvent dans l'infrarouge lointain. En conséquence, les ondes THz sont notamment utilisées en radioastronomie pour l'identification d'espèces chimiques dans le cadre de l'étude de la formation et de l'évolution des corps célestes. En effet, 98% des photons émis par les galaxies se situent dans la gamme  $10^{12}$ - $10^{13}$  Hz ( $300 \mu\text{m}$ - $30 \mu\text{m}$ ) [5]–[6]. Parmi les réalisations récentes de radiotélescopes THz, on peut citer le réseau d'antennes ALMA (*Atacama Large Millimeter Array*) installé au Chili et mis en route en 2011. Il se compose de 66 antennes opérant entre  $\lambda = 0,3 \text{ mm}$  et  $\lambda = 9,6 \text{ mm}$ . On peut aussi citer le radiotélescope spatial Herschel ( $\lambda = 55$ - $672 \mu\text{m}$ ) opérationnel de 2009 à 2013 [7].

#### 1.1.3.2. *Particularités des ondes THz*

Le rayonnement THz est réfléchi par les métaux mais est absorbé par la plupart des autres matériaux (diélectriques, non conducteurs tels que plastique, céramique, papier, bois, tissu, etc.) et des milieux (comme l'eau), d'où un fort contraste pour les applications en imagerie (*cf.* tableau 1-1).

tableau 1-1. Propriétés optiques de la matière condensée (valeurs typiques) dans la bande THz [8].

Type de matériau	Propriétés optiques
Eau liquide	Forte absorption ( $\alpha \approx 250 \text{ cm}^{-1}$ à 1 THz)
Métal	Forte réflectivité ( $> 99,5\%$ à 1 THz)
Plastique	Faible absorption ( $\alpha < 0,5 \text{ cm}^{-1}$ à 1 THz) Faible indice de réfraction ( $n \approx 1,5$ )
Semi-conducteur	Faible absorption ( $\alpha < 1 \text{ cm}^{-1}$ à 1 THz) Fort indice de réfraction ( $n \sim 3$ -4)



Ainsi, le tissu humain riche en eau absorbe les ondes THz. En outre, l'innocuité du rayonnement THz (autre que l'échauffement dû à la dissipation de la chaleur par le tissu biologique [9], [10]) est un argument en faveur de son utilisation, car l'énergie des photons THz (1-12 meV, [11]) est typiquement un million de fois plus faible que celle des photons X. Surtout, les ondes THz se situent entre les ondes radiofréquences dont l'usage est répandu dans les communications sans fil et le rayonnement visible/IR correspondant au maximum d'émission spectrale du soleil. Si l'innocuité des ondes hertziennes (MHz, GHz) est souvent remise en question, les longueurs d'onde visible/IR font partie du spectre solaire auquel l'organisme humain est habituellement soumis (cf. figure 1-2).

À la limite de la diffraction (tâche d'Airy), la résolution spatiale d'une image est donnée par la relation  $x = 1,22 \times \lambda \times f / d$ , avec  $f$  la distance focale et  $d$  le diamètre de l'ouverture. Pour simplifier, prenons  $f = d$ , la résolution spatiale vaut alors  $x \approx \frac{1}{4}$  mm à 2 THz ( $\lambda = 150 \mu\text{m}$ ) et est comparable à la résolution de l'œil humain. Par conséquent, les images THz sont visuellement parlantes, car elles montrent des détails que les yeux discernent habituellement. L'imagerie en ondes THz est donc une solution particulièrement attrayante.

Cependant, les ondes THz sont fortement absorbées par l'atmosphère terrestre (cf. figure 1-3). En conséquence, le rayonnement THz naturel n'est pas envisageable comme source potentielle d'illumination, la mise au point de sources artificielles est indispensable. Ainsi, différentes sources continues ou impulsionnelles voient le jour : les sources à rayonnement électronique (e.g. synchrotrons), les sources à multiplication de fréquence (e.g. diodes Gunn ou impatt + diodes Schottky), les diodes laser à cascade quantique (*QCL*, *Quantum Cascade Laser*), les diodes Schottky, les sources paramétriques à bases de cristaux non-linéaires et les photomélangeurs [2]. La multiplicité de ces technologies s'explique par la difficulté à réaliser des sources THz puissantes (supérieure à 1 mW en continu typiquement), compactes et si possible accordables, ce qui est illustré par le concept de « gap THz » (cf. figure 1-4).

Malgré les limitations tant au niveau de la disponibilité des sources que de l'atténuation due à l'atmosphère terrestre, de nombreuses applications THz voient le jour en imagerie, en spectroscopie et dans les télécommunications.

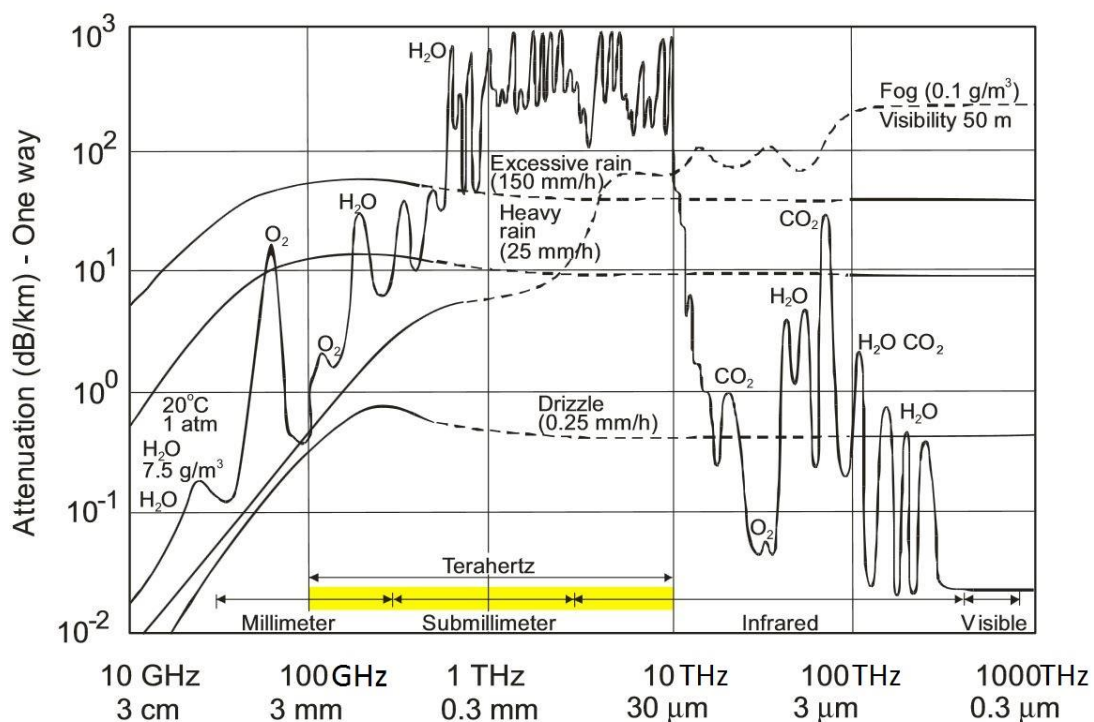


figure 1-3. Atténuation du rayonnement électromagnétique dans l'atmosphère en fonction de la longueur d'onde et de la distance [5], [12].

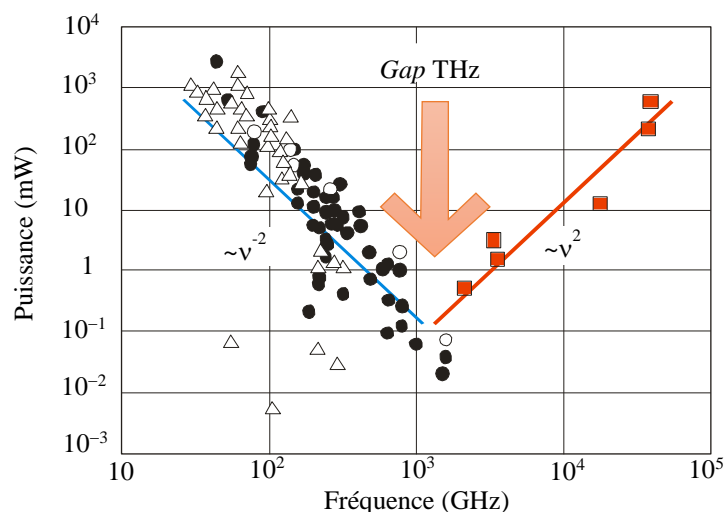


figure 1-4. Illustration du *gap* THz reproduit d'après ([5] et [13]), les symboles (■) représentent les diodes laser à cascade quantique, (●) représentent les multiplicateurs de fréquence et (△) d'autres dispositifs électroniques de génération d'ondes THz.

## 1.1.4. Applications récentes des ondes THz

### 1.1.4.1. Imagerie

Dans la suite, nous classons les diverses applications de l'imagerie THz selon le support visé : la caractérisation sans contact d'objets, la compréhension des phénomènes biologiques et la sécurité civile.

#### a) Caractérisation sans contact

Les ondes THz trouvent de nombreuses applications dans l'industrie, par exemple dans la détection de défauts. Gregory *et al.* [14] ont développé une instrumentation THz concurrente des systèmes à ultrasons qui estime les épaisseurs des couches de peinture des voitures (avec une précision de 2  $\mu\text{m}$ ). Schwerdtfeger *et al.* [15] ont pu détecter et dimensionner des vides d'un diamètre supérieur à 0,5 mm dans du béton à partir d'une technique basée sur les échos et les interférences créées par des ondes THz pulsées. Henry *et al.* [16] ont également développé un algorithme de traitement spécialement adapté aux ondes THz qu'ils ont mis en pratique sur une cellule solaire fendue afin de déterminer les zones de défauts structurels (*cf.* figure 1-5).

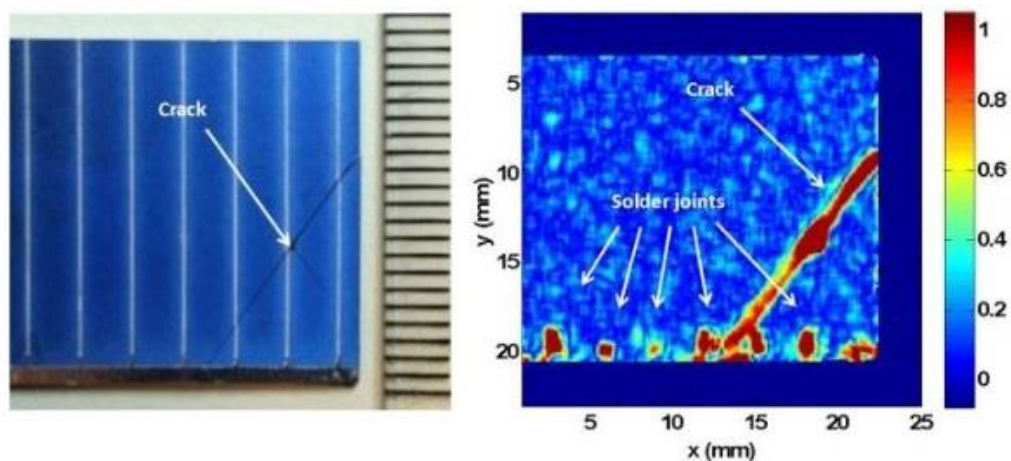


figure 1-5. (à gauche) Photo d'une cellule solaire avec une fissure diagonale, (à droite) Image acquise à 0,8 THz après application d'un traitement de corrélation [16].

Enfin, Ishi *et al.* [17] ont utilisé une caméra THz pour augmenter le contraste entre une monocouche de graphène et un empilement de quatre couches de graphène (*cf.* figure 1-6).

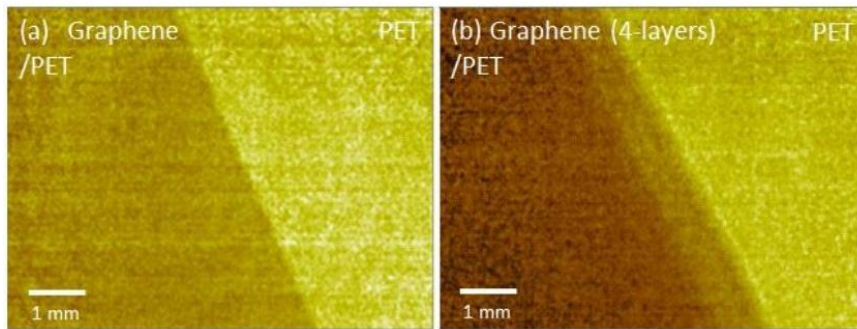


figure 1-6. Images acquises en transmission à 4,28 THz de couches de graphène sur du PET (*polyethylene terephthalate*) après traitement : (a) monocouche d'épaisseur  $\sim 0,4$  nm, (b) empilement de quatre couches d'épaisseur  $\sim 1,6$  nm [17].

Les ondes THz trouvent aussi un intérêt dans la caractérisation d'objets dont la fragilité (objets anciens en archéologie, gravures rupestres érodées [18]) ou le caractère artistique (peintures) justifie le recours à des méthodes d'exploration sans contact.

Pour des peintures sur tableau, Fukunaga [19] livre de nombreux résultats probants : identification de pigments à la composition métallique, identification du tissage d'une toile, détermination des étapes de réalisation par tomographie et des interfaces par réflectométrie THz, etc. De plus, comparées aux rayonnements UV-visibles-IR, les ondes THz permettent d'accéder aux couches profondes des tableaux (*cf.* figure 1-7). Bien que les rayons X permettent de scruter encore plus en profondeur, ils causent des dommages irréversibles qui rendent inopérants les procédés de datation.

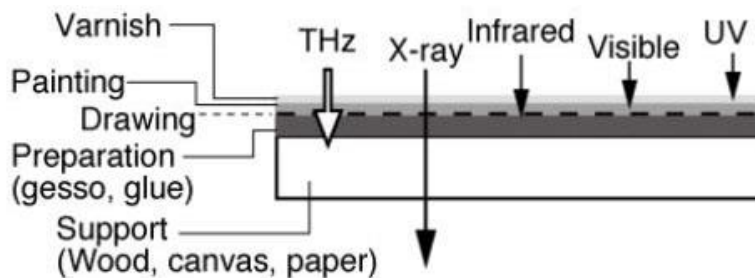


figure 1-7. Schéma représentant la variété des couches accessibles par l'exploitation des différentes gammes spectrales sur une peinture (tableau) [19].

## b) Génie biomédical

Les applications qui impactent le plus le quotidien concernent le génie biomédical pour lequel l'engouement pour les ondes THz est mondial. Le nombre de publications dans le domaine a été multiplié par 10 entre 1999 ( $\sim 100$ ) et 2013 ( $\sim 1050$ ) [20].

Récemment, Yeo *et al.* [21] ont étudié des tissus de cerveau humain *in vitro* sur des images acquises par réflectométrie impulsionnelle dans la bande spectrale 60 GHz - 2,5 THz. Leurs travaux portent sur la différenciation entre les tissus de matière grise et les tissus de matière blanche et, parmi les tissus de matière grise, la séparation entre les tissus sains et ceux atteints de la maladie d'Alzheimer. L'apport des ondes THz a été démontré dans de nombreux autres cas : cancers (sein, foie, colon), maladies dentaires, blessures [22], brûlures, etc. La présence de sang dans les échantillons est susceptible de

perturber les mesures et il est donc important d'en connaître l'empreinte THz. Pour aller dans ce sens, Ried *et al.* [23] ont extrait les indices de réfraction des différents constituants du sang : le plasma, les plaquettes, les globules (*cf.* figure 1-8).

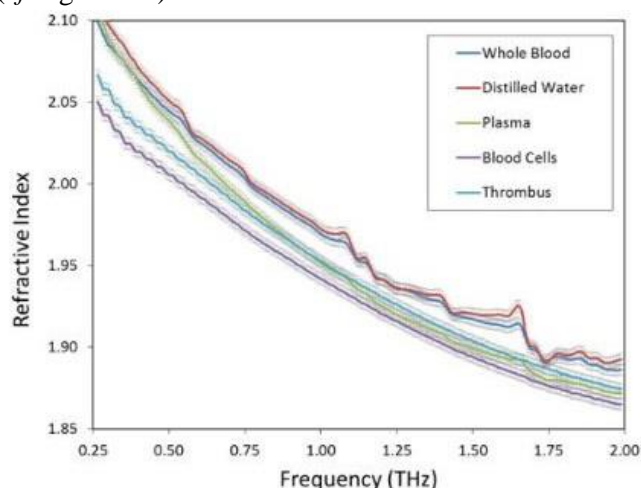


figure 1-8. Indice de réfraction  $n$  de composants du sang dans le domaine THz [23].

D'autre part, Kurzweil-Segev *et al.* [24] ont montré qu'il est possible de relever l'électrocardiogramme d'une personne à partir d'une source émettant à 0,4 THz et ceci en focalisant le faisceau sur la paume de sa main située à une distance maximale de 72 cm.

À terme, l'objectif ambitieux de ces études médicales est d'observer en temps réel et *in vivo* les tissus pathologiques lors des interventions chirurgicales.

### c) Sécurité civile

La demande en systèmes imageurs THz est très forte dans le secteur de la sécurité civile, notamment dans la réalisation de portiques à même de détecter des objets de formes ou de compositions suspectes. En sécurité civile, l'imagerie permet la détection d'armes dissimulées (*cf.* figure 1-9).

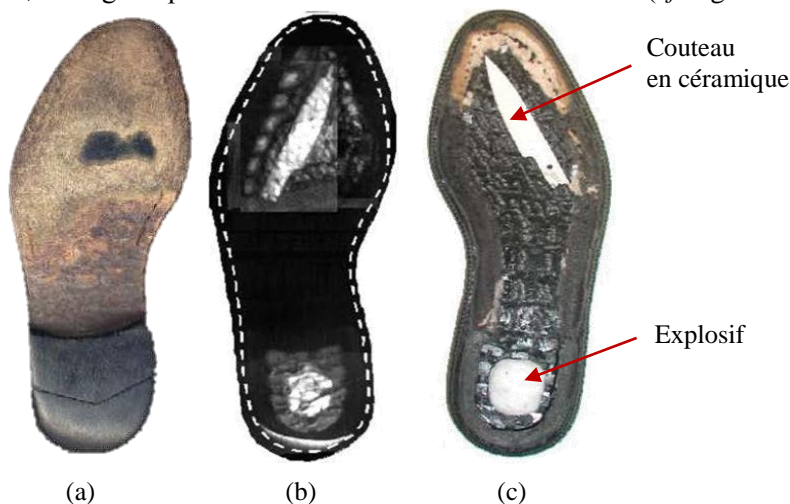


figure 1-9. Images d'une chaussure : (a) image visible en vue de dessous, (b) image (0,5-3,0 THz) en vue de dessous, (c) image visible en vue de dessus, la partie supérieure de la chaussure a été enlevée mettant au jour les armes cachées dans la semelle (source : [www.teraview.com](http://www.teraview.com)).

La figure 1-10 est un exemple de portique de contrôle employé dans certains aéroports internationaux. En 1,5 s, ce portique scanne entièrement un corps humain, puis en reconstitue une image 3D en noir et blanc. Certains modèles de portiques fonctionnant aux ondes millimétriques (L-3 *ProVision*® 2,

*ProVision*<sup>®</sup> ATD) sont entièrement automatisés (détection uniquement) ou intègrent des traitements logiciels permettant de protéger l'intimité des passagers. Cependant, ce type de dispositif ne peut pas se substituer à un détecteur de métaux par exemple, car du fait de la faible pénétration des ondes THz, il se limite à la détection d'objets suspects à fleur de peau.



figure 1-10. Exemple de scanner (L-3 *Safeview*<sup>™</sup>) fonctionnant aux ondes millimétriques pour le contrôle des personnes (source : [www.sds.l-3com.com](http://www.sds.l-3com.com)).

Ainsi, l'imagerie THz appliquée à la sécurité des biens et des personnes réalise un compromis entre un dérangement minime (pas de fouille au corps, pas de déballages de bagage) et une performance inégalée en termes de détection de menaces, de fiabilité et de rapidité.

### 1.1.4.2. Spectroscopie

La spectroscopie THz est une technique complémentaire de l'imagerie THz et a pour but de discriminer des espèces chimiques en se basant sur leur spectre THz (absorption le plus souvent) considéré comme une signature caractéristique.

La molécule d'eau est incontournable en spectroscopie THz, car c'est un marqueur du vivant. À titre d'exemple, nous pouvons citer quelques études récentes se basant sur les spectres d'absorption THz de l'eau : l'influence de la dissolution de minéraux sur le changement de la structure H<sub>2</sub>O [25], la détermination de l'épaisseur d'un filet d'eau extrêmement mince (jusqu'à 17 μm avec une précision inférieure au micron) [26], la modélisation des pics d'absorption de la vapeur d'eau à haute température [27] ou le suivi de l'hygrométrie de plantes [28].

La spectroscopie THz permet aussi de se prononcer sur la composition de substances plus complexes. Par exemple, Pohl *et al.* [29] ont pu identifier plusieurs substances du quotidien (dont NaCl, sucre, chocolat, etc.) à partir de leurs spectres de transmittance entre 0,4 THz et 3 THz. De même, à partir de spectres acquis entre 2 THz et 21 THz, Ray *et al.* [30] ont distingué les modes de résonance d'isomères de cyanobenzaldéhyde avec pour finalité la conception de spectres THz sur mesure. De même, Zhang *et al.* [31] ont identifié avec succès des composés aromatiques par l'attribution des pics d'absorption THz liés aux modes de vibrations intramoléculaires. La spectroscopie THz intéresse aussi l'industrie pharmaceutique comme le montre l'analyse croisée en NIR/MIR/FIR de Sakamoto *et al.* [32] portant sur le procédé de granulation des composés de xanthine employés dans le traitement de l'asthme. En sécurité civile, la spectroscopie THz permet de détecter la présence de drogues ou d'explosifs à partir de leurs empreintes spectrales [33].

### 1.1.4.3. Télécommunications

À plus ou moins long terme, les capacités maximales de transfert sans fil des dispositifs actuels seront atteintes. Au vu de la consommation grandissante en contenus multimédias, d'autres supports de transmission sans fil (fréquences) devront être exploités. Avec un débit théorique dépassant 10 Go/s [34], les ondes THz semblent être une alternative prometteuse. Cependant, dû à la forte atténuation de l'atmosphère, l'utilisation des ondes THz en télécommunication sans fil sera réservée à des applications de proximité (radiodiffusion, déploiement de connexions internet en intérieur, transferts point à point, etc.).

Federici *et al.* [35] ont réalisé des chambres climatiques simulant les effets néfastes de la brume, de la pluie et de la poussière sur une transmission THz. Un faisceau à 0,625 THz traverse une chambre climatique sur une longueur de 90 cm et un rayonnement infrarouge ( $\lambda = 1,5 \mu\text{m}$ ) modulé s'y superpose. Grâce à cette installation, les performances des transmissions NIR et THz sont comparées dans les mêmes conditions, de manière contrôlée et reproductible. Les paramètres (puissance, géométrie) des faisceaux NIR et THz sont ajustés de façon à avoir un taux d'erreur (*bit error rate*) identique et inférieur à  $10^{-6}$ . Puis, les faisceaux sont soumis aux différents scénarios d'intempéries et sont évalués sur la base de la variation du taux d'erreur et de l'atténuation du signal. Il en ressort que le rayonnement THz subit moins de dégradations (atténuations de l'émission et diminution du taux d'erreur plus faibles) que le rayonnement NIR.

D'autre part, Ducourneau *et al.* [36] ont réalisé une transmission haut débit (40 Go/s) à 0,4 THz sur une distance de 2 m. Pour donner un ordre de grandeur et à titre de comparaison, le débit maximal précédemment obtenu est de 100 Go/s sur une distance de 20 m (à 237,5 GHz) et la distance maximale de transmission est de 5,8 km pour un débit de 10 Go/s (à 120 GHz). Actuellement, les bandes de fréquence comprises entre ~275 GHz et 3 THz ne sont pas allouées et sont donc libres d'utilisation. Song *et al.* [37] se sont alors intéressés à l'impact des communications THz sur les mesures radioastronomiques et ont déterminé (*cf.* tableau 1-2) une distance minimale d'immunité.

tableau 1-2. Distances minimales à considérer entre la source et la station d'observation astronomique pour ne pas causer d'interférences mutuelles [37].

Bande de fréquence	Distance minimale (km)
275 GHz ~ 320 GHz	55
335 GHz ~ 360 GHz	26
380 GHz ~ 445 GHz	14
> 450 GHz	6

En outre, Priebe *et al.* [38] ont mesuré et simulé la propagation d'ondes entre 275 GHz et 325 GHz dans une salle par la méthode du lancer de rayon (*ray tracing*). Ils ont considéré une bande passante relativement grande (50 GHz) pour se rapprocher des cas réels d'utilisation. En effet, une émission THz a tout intérêt à être répartie sur une grande bande passante : d'une part, pour que la transmission ne soit pas stoppée par un quelconque matériau sélectif en fréquence ; et d'autre part, parce que certains matériaux dispersifs sont susceptibles d'étaler l'émission THz dans le spectre.

Dans cette partie, nous avons ainsi montré l'intérêt d'exploiter la gamme des ondes térahertz à travers un état de l'art des applications et des considérations actuelles et futures. Parmi les diverses techniques de détection des ondes THz, nous avons retenu la détection thermique, nous expliquons ce choix dans la partie suivante.

## 1.2. Détecteurs thermiques

### 1.2.1. Généralités

La recherche sur les détecteurs thermiques fonctionnant à température ambiante a connu un fort essor aux États-Unis à partir des années 1980 suite aux investissements militaires en faveur de la réalisation de systèmes de vision nocturne légers et à bas coût [39].

Le fonctionnement des détecteurs thermiques repose sur le principe de conversion de l'énergie des photons en chaleur. L'élévation de température est indirectement mesurée à travers la variation d'une des propriétés physiques d'un matériau sensible : la dilatation d'un gaz (cellule de Golay), l'apparition d'une force électromotrice (thermocouple), la variation de la résistance électrique (bolomètre) ou de la polarisation (détecteur pyroélectrique). Les principes de détection thermique font que la réponse de ces détecteurs est indépendante de la longueur d'onde. En effet, la longueur d'onde des photons n'entre pas en jeu dans le processus thermique, c'est le flux énergétique créé par les photons qui est détecté [40]. Il ne faut pas le comprendre comme un défaut de sélectivité mais comme un avantage, car il est toujours possible de sélectionner une plage de longueurs d'onde utile en amont du détecteur (par exemple à l'aide de filtres optiques, de matériaux absorbants spécifiques ou d'antennes adaptées).

À la différence des détecteurs thermiques, les détecteurs quantiques (à photoconducteurs, photovoltaïques, etc.) détectent les photons par la création de porteurs de charges. Le principe de détection quantique repose sur l'interaction photon-électron ce qui représente un avantage en termes de rapidité et de sensibilité mais une limitation au regard des longueurs d'onde accessibles. En effet, pour qu'il y ait création d'une paire électron-trou, on peut admettre comme critère de base que le *gap* électronique  $E_g$  du matériau sensible doit être inférieur aux énergies  $E_p$  des photons telles que [1] :

$$E_g \leq E_p (\text{eV}) = \frac{1,241}{\lambda_p (\mu\text{m})}, \quad (1-2)$$

où  $\lambda_p$  est la longueur d'onde.

D'après (1-2), le *gap*  $E_g$  doit être inférieur à 12,4 meV à  $\lambda_p = 100 \mu\text{m}$  (3 THz). Pour atteindre ce niveau de performance, il faut concevoir des composés semi-conducteurs complexes qui requièrent une parfaite maîtrise technologique d'où un coût de fabrication conséquent. De plus, d'après le principe de détection quantique, les électrons engendrés par photoconduction doivent être plus nombreux que les électrons créés par agitation thermique. Cette condition se traduit par l'obligation de refroidir les détecteurs quantiques, mais ne s'applique pas nécessairement aux détecteurs thermiques si leur sensibilité est suffisamment élevée [41]. C'est pourquoi le marché des caméras thermiques non refroidies est actuellement en pleine expansion et ne se limite plus à la seule demande militaire [42].

Dans la suite, nous passons en revue quelques paramètres caractéristiques des détecteurs puis nous introduisons les technologies standards de détection thermique non refroidie ainsi que les matériaux spécifiquement employés dans la réalisation des bolomètres.

### 1.2.2. Caractéristiques principales

#### 1.2.2.1. Sensibilité

La sensibilité en courant  $R_I$  (A/W) ou en tension  $R_V$  (V/W) est liée à la variation de courant  $I$  (A) ou de tension  $V$  (V) aux bornes d'un détecteur lorsqu'il est éclairé par un flux lumineux  $F_0$  (W), telle que [1] :

$$R_I = \frac{dI}{dF_0} \text{ ou } R_V = \frac{dV}{dF_0}. \quad (1-3)$$

### 1.2.2.2. Constante de temps

La constante de temps  $\tau$  renseigne sur la réactivité d'un détecteur, elle caractérise temporellement la conversion du rayonnement infrarouge en une grandeur électrique mesurable. La constante de temps peut être déterminée à partir de la réponse fréquentielle de la sensibilité, elle se déduit de la fréquence de coupure :  $\tau = (2\pi f_c)^{-1}$ . Le temps de réponse  $\tau_R$  est lié à la constante de temps, on peut considérer  $\tau_R = 3 \times \tau$  (temps de réponse à 95% de la valeur finale dans un système du 1<sup>er</sup> ordre).

### 1.2.2.3. Puissance équivalente de bruit

Une sensibilité même élevée ne suffit pas à quantifier les performances d'un détecteur thermique. Il faut encore pouvoir discriminer le signal utile du bruit. Pour la comparaison de détecteurs thermiques issus d'une même technologie, le paramètre caractéristique préférentiellement utilisé est la puissance équivalente de bruit ou *NEP* (*Noise Equivalent Power*). Le *NEP* est un seuil de détection en deçà duquel le signal utile est noyé dans le bruit du dispositif ; c'est plus précisément la puissance lumineuse nécessaire en entrée pour obtenir un rapport signal à bruit unitaire en sortie [43]. Le *NEP* s'exprime aussi sous la forme d'une densité spectrale de puissance de bruit ( $W/\sqrt{Hz}$ ) : la puissance de bruit du détecteur est divisée par la racine carrée de sa bande passante.

La limite de détection définissant le *NEP* est fixée d'une part par le bruit de fluctuation thermique dû aux rayonnements de type corps noir du détecteur et de son environnement, et d'autre part par le bruit thermique intrinsèque du détecteur (bruit de Johnson, voir chapitre 5). Comme la réponse d'un détecteur thermique est indépendante de la longueur d'onde, le bruit de fluctuation thermique est un bruit blanc et constitue la limite ultime de la puissance de bruit. Ainsi, le *NEP* ( $W/\sqrt{Hz}$ ) minimal vaut [1], [44] :

$$NEP = \sqrt{\frac{16S\sigma k_B T_d^5}{\varepsilon}}, \quad (1-4)$$

où  $S$  est la surface effective,  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-12} W \cdot cm^{-2} \cdot K^{-4}$  est la constante de Stefan-Boltzmann,  $k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$  est la constante de Boltzmann,  $T_d$  est la température du détecteur et  $\varepsilon$  est l'émissivité. En pratique, le *NEP* d'un détecteur thermique se déduit des mesures de la densité spectrale de bruit en tension  $v_N$  ( $V/\sqrt{Hz}$ ) ou en courant  $i_N$  ( $A/\sqrt{Hz}$ ) :

$$NEP = v_N / R_V \text{ ou } NEP = i_N / R_I, \quad (1-5)$$

De 1940 à 2010, les progrès réalisés (miniaturisation) ont permis de diminuer les valeurs du *NEP* d'un facteur  $10^{11}$  [5].

### 1.2.2.4. Défectivité spécifique

La défectivité spécifique  $D^*$  permet de comparer les différentes technologies de détection thermique. En prenant en compte le *NEP* et la surface effective  $S$  d'un détecteur, ce paramètre caractéristique



s'affranchit de la géométrie du détecteur et devient représentatif d'une technologie donnée. La détectivité spécifique s'exprime en Jones ou  $\text{cm} \cdot \sqrt{\text{Hz}} \cdot \text{W}^{-1}$  :

$$D^* = \sqrt{S}/NEP. \tag{1-6}$$

D'après (1-4) et (1-6), la détectivité spécifique d'un détecteur thermique parfait ( $\varepsilon = 1$ ) dont le bruit ne dépendrait que de sa température est de  $D^* = 1,81 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \sqrt{\text{Hz}} \cdot \text{W}^{-1}$  à 300 K [41].

### 1.2.3. Technologies de détection thermique

Nous présentons dans cette partie les technologies les plus répandues en détection thermique. Pour chacune des technologies, nous montrons un exemple concret de réalisation récente.

#### 1.2.3.1. Détecteurs pneumatiques

Les détecteurs pneumatiques, aussi appelés cellules de Golay (d'après M.L.E Golay en 1947 [45]) se composent d'une chambre hermétique contenant un gaz neutre et éventuellement un élément absorbant (cf. figure 1-11). La chambre est munie d'une fenêtre transparente pour le passage du rayonnement infrarouge et d'une membrane flexible. Sous l'effet du rayonnement infrarouge, l'élément absorbant s'échauffe et chauffe à son tour le gaz environnant. Le gaz se dilate et la membrane se déforme. Cette déformation peut être suivie par un procédé optique (déviation d'un faisceau lumineux par un miroir solidaire de la membrane), la sensibilité en température (V/K) s'écrit alors [1] :

$$R = K \frac{\Delta x}{\Delta T}, \tag{1-7}$$

où  $\Delta x/\Delta T$  est le coefficient de déformation de la membrane et  $K$  (V/m) est le gain du capteur de déplacement. La déformation de la membrane peut aussi être suivie par une mesure électrique (modification de la valeur d'une capacité dont l'une des électrodes est solidaire de la membrane). Le déplacement est proportionnel à la variation relative de la capacité [1] :

$$\frac{\Delta x}{x} = -\frac{\Delta C}{C}, \tag{1-8}$$

où  $x$  est la position,  $C$  la capacité et  $\Delta C$  la variation de la capacité. Dans ce cas, la capacité doit être excitée par un signal oscillant. Lorsque c'est la déformation d'un solide et non la dilatation d'un gaz sous l'action de la chaleur qui est considérée, on parle de détecteur thermomécanique.

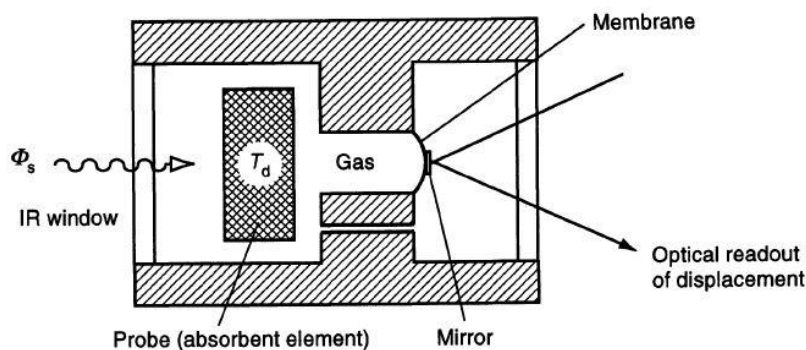


figure 1-11. Schéma du principe de fonctionnement d'une cellule de Golay [1].

Parmi les technologies de détection thermique, les cellules de Golay ont la meilleure détectivité spécifique, mais le temps de réponse le plus long ( $\sim 30$  ms). Du fait de la complexité de leur structure, les cellules de Golay ont des dimensions de l'ordre de plusieurs centimètres qui sont difficilement réductibles et se restreignent *a priori* à de la détection ponctuelle. Cependant, Denison *et al.* [46] ont réalisé des microcavités circulaires d'un diamètre de 80-800  $\mu\text{m}$  et de 100  $\mu\text{m}$  de profondeur sur des substrats de silicium. Ces cavités sont obturées par des membranes souples en polymère. Un système de déflexion laser permet de suivre le déplacement d'une seule membrane à la fois ( $1 \mu\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$  à température ambiante). Ces cellules de Golay testées sous une émission à 0,1 THz montrent un *NEP* minimal de 270  $\text{nW}/\sqrt{\text{Hz}}$ .

La tendance actuelle consiste à privilégier les détecteurs thermiques monolithiques, potentiellement plus compacts et plus faciles à réaliser sous forme de matrices pour l'imagerie tels que les thermocouples, les bolomètres et les détecteurs pyroélectriques.

### 1.2.3.2. Thermocouples

Les thermocouples ou couples thermoélectriques forment une classe de détecteurs thermiques basés sur un effet thermoélectrique appelé effet Seebeck en l'honneur de Thomas Johann Seebeck qui en fit la découverte en 1822 [1]. Lorsqu'une différence de température  $\Delta T$  est maintenue entre deux jonctions formées par des matériaux ayant des pouvoirs thermoélectriques différents (*cf.* figure 1-12), une tension  $\Delta V$  proportionnelle à  $\Delta T$  se crée telle que :

$$\Delta V = S' \Delta T, \text{ avec } S' = S'_1 - S'_2, \quad (1-9)$$

où  $S'$  est le coefficient de Seebeck en ( $\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$ ) obtenu à partir des pouvoirs thermoélectriques ( $S'_1$  et  $S'_2$ ) de chaque matériau. Un thermocouple se présente en général sous la forme de fils constitués de couples de métaux ou d'alliages de métaux. Par exemple, le thermocouple métallique chromel (90% Cr / 10% Ni) - constantan (55% Cu / 45% Ni) forme un thermocouple de coefficient de Seebeck  $S' \approx 60 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  à 320 K [44].

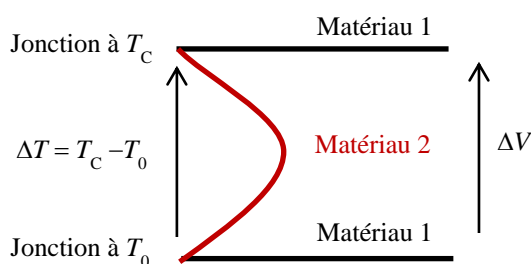


figure 1-12. Schéma de principe d'un thermocouple présentant une jonction froide à la température de référence  $T_0$  et une jonction chaude à la température  $T_C$ . Une différence de potentiel  $\Delta V$  se crée telle que  $\Delta V = S' \Delta T$  où  $S'$  est le coefficient de Seebeck du couple formé par les matériaux 1 et 2.

Le principe de fonctionnement des thermocouples est applicable à la détection infrarouge à température ambiante. Les semi-conducteurs ont des pouvoirs thermoélectriques d'un à deux ordres de grandeur supérieurs à ceux des métaux, par exemple pour le silicium dopé *p*,  $S'_{\text{p-Si/Pt}} = 450 \mu\text{V}\cdot\text{K}^{-1}$  à 320 K [44]. Des matrices monolithiques de thermocouples peuvent être réalisées à partir de couches minces de semi-conducteurs. L'illumination infrarouge est réalisée sur la jonction chaude sur laquelle un matériau absorbant peut être apposé en complément. La jonction chaude doit être isolée thermiquement de la jonction froide pour maximiser la différence de température. Plusieurs architectures ont été proposées : utilisation d'une membrane isolante, réalisation du capteur sur un *cantilever* ou sur un micropont au-dessus d'une cavité [44].

De plus, la sensibilité d'un pixel est augmentée en mettant les thermocouples en série (cf. figure 1-13.a) afin de former une thermopile de sensibilité  $R_V$  (V/W)  $N$  fois plus élevée telle que [44] :

$$R_V(\omega) = \frac{\eta N S'}{G_{th} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_{th}^2}}, \quad (1-10)$$

où  $\eta$  est l'absorbance,  $S'$  est le coefficient de Seebeck du thermocouple,  $N \approx 15-200$  est le nombre de thermocouples,  $G_{th}$  est la conductance thermique de la thermopile,  $\omega$  est la pulsation et  $\tau_{th}$  la constante de temps thermique. D'après Tissot [47], l'ajout de thermocouples en série entraîne l'augmentation de la conductance thermique entre la jonction chaude et froide, d'où une diminution de la sensibilité  $R_V$  du même facteur  $N$ . La résistance électrique de la thermopile augmente aussi avec  $N$ , ce qui se ressent sur le bruit de Johnson. De plus, le maintien mécanique des microponts reliant la jonction chaude à la jonction froide impose une finesse et une largeur minimales pour les microponts. En conséquence, il est uniquement possible d'allonger les microponts afin de diminuer la conductance thermique de la thermopile, d'où un volume conséquent dédié à l'isolation thermique et des dimensions minimales du pixel de l'ordre de  $\sim 70 \mu\text{m}$  [47].

Les temps de réponse des thermocouples, de l'ordre de quelques dizaines de millisecondes, sont adaptés à l'imagerie. Cependant, pour des raisons de compacité et puisque la miniaturisation des pixels est difficile, seules de petites matrices ( $16 \times 16$  à  $64 \times 64$ ) sont réalisées (cf. figure 1-13).

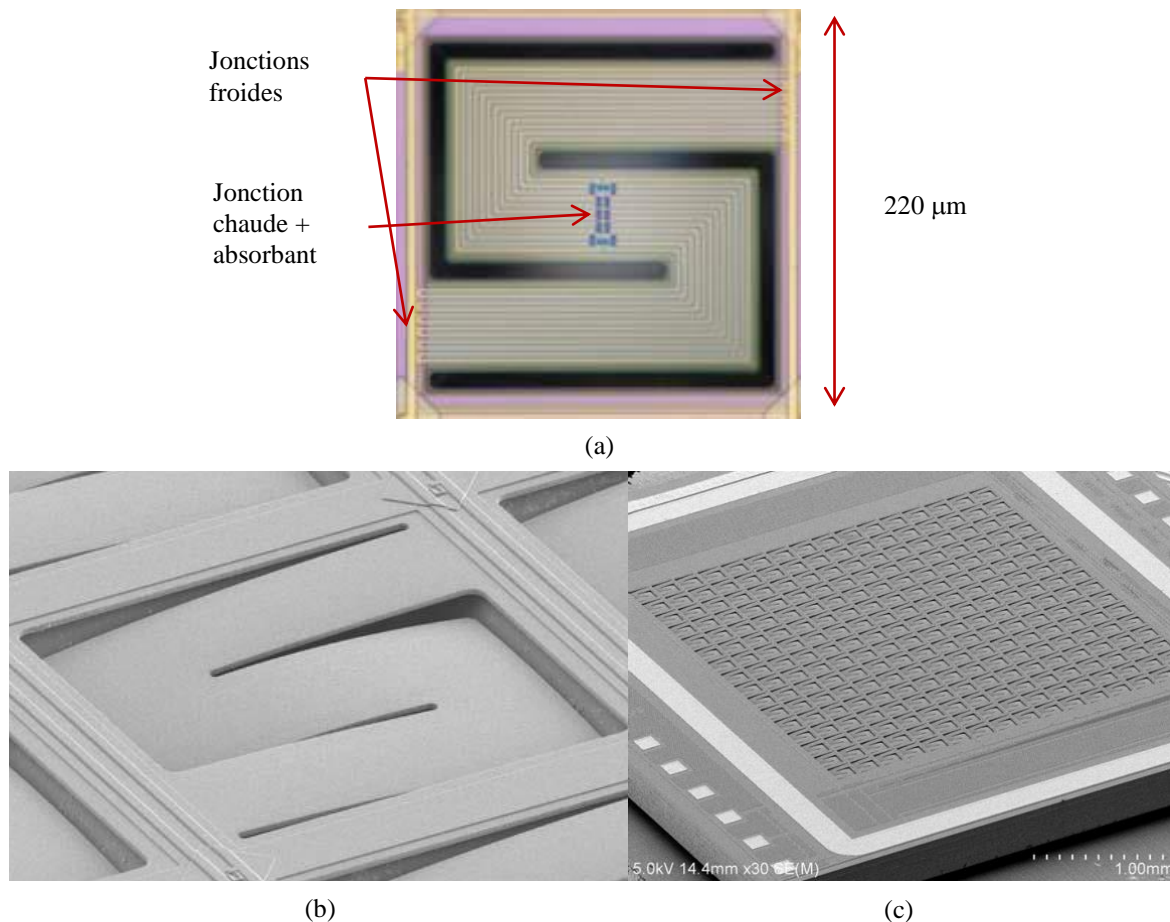


figure 1-13. (a) Photographie d'une thermopile en forme de S composée de 10 thermocouples en polysilicium dopé connectés en série selon le principe de la figure 1-12. (b) Image MEB de la thermopile suspendue. (c) Image MEB de la matrice de  $16 \times 16$  thermopiles d'après Tanaka *et al.* [48].

### 1.2.3.3. Détecteurs bolométriques

Inventés en 1878 par Samuel Pierpont Langley, les bolomètres sont des détecteurs thermiques qui convertissent un rayonnement électromagnétique en variation de la résistance électrique d'un matériau thermosensible. Un bolomètre se compose d'un matériau absorbant et d'un matériau jouant le rôle de thermomètre (cf. figure 1-14). L'ensemble est lié thermiquement à un thermostat de température  $T_0$ . Le thermostat symbolise l'environnement du bolomètre (air, substrat, etc.), c'est-à-dire les milieux vers lesquels s'opèrent les divers échanges thermiques (conduction, convection, rayonnement radiatif). La variation de température  $\Delta T$  de l'absorbant (d'absorbance  $\eta$  et de capacité calorifique  $C_{th}$ ) résulte de l'équilibre entre la variation  $\Delta P$  de puissance  $P$  du rayonnement incident (de longueur d'onde  $\lambda$ ) et du couplage thermique avec le thermostat (par l'intermédiaire du lien thermique de conductance  $G_{th}$ ).  $\Delta T$  est mesurée par le thermomètre *via* un circuit de lecture. Le thermomètre est composé d'un matériau sensible aux variations de température tel que sa résistance électrique  $R$  varie de  $\Delta R$  lorsque la température varie de  $\Delta T$ . En polarisant le bolomètre en tension (ou en courant), il est possible de lire le courant (ou la tension) qui reflète le changement de résistance électrique. Contrairement aux thermocouples, la polarisation des bolomètres est incontournable, d'où une consommation électrique passive. Le paramètre déterminant des bolomètres est le coefficient de sensibilité thermique (ou *TCR*, *Temperature Coefficient of Resistance*) défini tel que :

$$TCR = \alpha_T = \frac{1}{R} \frac{dR}{dT}, \quad (1-11)$$

Le *TCR* est donc la variation relative de résistance en fonction de la température et s'exprime en  $\% \cdot C^{-1}$  ou en  $\% \cdot K^{-1}$ .

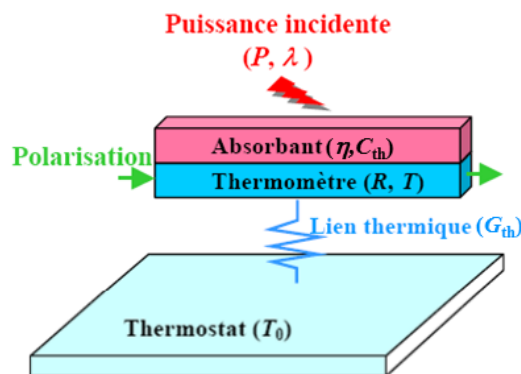


figure 1-14. Principe de fonctionnement d'un bolomètre excité à une longueur d'onde  $\lambda$  de puissance  $P$ . L'absorbant est défini par son absorbance  $\eta$  et sa capacité thermique  $C_{th}$ . Le thermomètre est polarisé en tension ou en courant et est défini par sa résistance  $R$  et sa température  $T$ . L'absorbant et le thermomètre sont liés thermiquement au thermostat de température  $T_0$  par la conductance thermique  $G_{th}$ .

La conductance thermique  $G_{th}$  caractérise la faculté du système (bolomètre + thermostat) à échanger de la chaleur sous l'effet d'une différence de température. Par définition, la température  $T_0$  ne varie pas, l'échange thermique s'effectue de manière à égaliser la température du bolomètre avec la température du thermostat. La conductance thermique effective  $G_{eff}$  est liée à la conductance thermique telle que [39] :

$$G_{eff} = G_{th} - (I^2 dR / dT) = G_{th} - \alpha_T R I^2. \quad (1-12)$$

Le terme  $\alpha_T RI^2$  rend compte de la modification de la conductance thermique sous l'effet de l'échauffement propre du bolomètre polarisé en courant. En cas de polarisation en tension, la conductance effective s'écrit  $G_{\text{eff}} = G_{\text{th}} + \alpha_T V^2/R$ .

L'aptitude de l'ensemble absorbant + thermomètre à emmagasiner de la chaleur définit la capacité thermique  $C_{\text{th}}$ . Avec la conductance thermique, la capacité thermique permet de déterminer la constante de temps du bolomètre  $\tau_{\text{th}}$  qui est reliée à la fréquence de coupure thermique  $f_{\text{th}}$  telle que :

$$\tau_{\text{th}} = \frac{C_{\text{th}}}{G_{\text{eff}}} = \frac{1}{2\pi f_{\text{th}}}, \quad (1-13)$$

Dans le cas d'une polarisation à courant constant  $I$ , la sensibilité  $R_v$  en régime permanent (variation de tension  $\Delta V$  correspondant à une variation de puissance absorbée  $\Delta P$ ) est proportionnelle à la pente de la résistance  $R$  du thermomètre en fonction de la température  $T$  au voisinage de  $T_0$  :

$$R_v(\omega) = \frac{\Delta V}{\Delta P} = \frac{\eta I (dR/dT)_{T_0}}{G_{\text{eff}} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_{\text{th}}^2}} = \frac{\eta \alpha_T RI}{G_{\text{eff}} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_{\text{th}}^2}}, \quad (1-14)$$

où  $\omega$  est la pulsation de modulation du rayonnement ( $\Delta P$ ). D'après la relation (1-14), la réponse fréquentielle caractéristique d'un bolomètre est celle d'un filtre passe-bas. Pour obtenir une sensibilité  $R_v$  de valeur élevée, il faut utiliser un matériau sensible ayant un  $TCR$  élevé et / ou diminuer le couplage thermique ( $G_{\text{eff}}$ ) entre le corps du bolomètre et le thermostat, cette dernière option conduisant à augmenter le temps de réponse  $\tau_{\text{th}}$  (1-13).

La figure 1-15 représente un pixel bolométrique développé par le CEA-LETI pour des plans focaux (320x240 pixels) non refroidis à base d' $a$ -Si [49]. Ces bolomètres sont testés sous illumination THz en réflexion (2,4 THz - 2,7 THz). La partie sensible du bolomètre est surélevée (structure suspendue) ce qui crée une microcavité pour l'isolation thermique. De petites antennes *bowtie* disposées en croix figurent sur la partie sensible du bolomètre ce qui permet de réaliser un couplage direct avec les charges résistives en  $a$ -Si. En dessous, une autre antenne *bowtie* est employée pour réaliser un second couplage de type capacitif. Séparée par un matériau diélectrique, une fine couche de métal sert de réflecteur (une partie du rayonnement THz est renvoyé vers les antennes). L'ensemble repose sur un substrat de silicium ou directement sur l'électronique de traitement. Les valeurs typiques des performances obtenues sont une puissance de bruit de 32 pW à 2,5 THz et une sensibilité de  $R_v \approx 12,6$  MV/W [49].

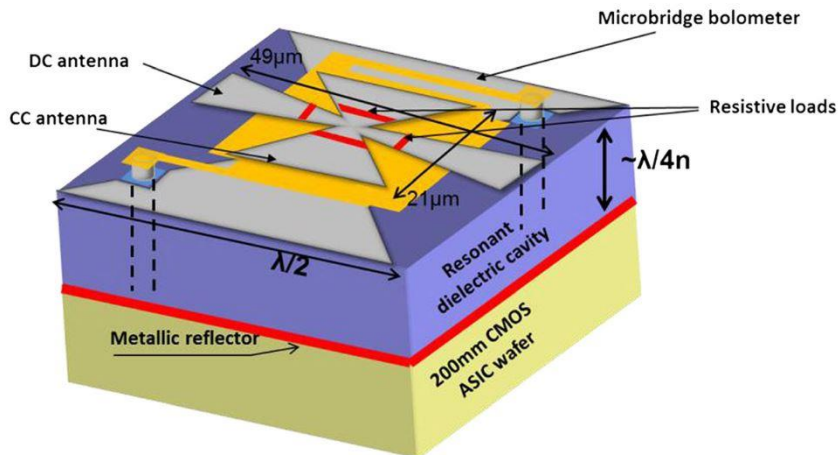


figure 1-15. Schéma de principe d'un bolomètre à base d' $a$ -Si [49].

### 1.2.3.4. Détecteurs pyroélectriques

La pyroélectricité est un phénomène observé depuis l'antiquité (Théophraste en -314). En 1707, Johann Georg Schmidt identifie ce phénomène à travers la propriété de la tourmaline à attirer les cendres chaudes. En 1824, David Brewster nomme l'effet pyroélectrique et en donne une première explication en lien avec le caractère cristallin de la tourmaline [50]. De nos jours, nous savons que l'effet pyroélectrique provient d'une modification de la polarisation spontanée de certains matériaux lorsqu'ils sont soumis à un changement de température. Cependant, comme la polarisation ne se maintient pas dans le temps, il est uniquement possible d'observer de brèves variations de température. Une explication plus détaillée de la pyroélectricité est donnée dans le chapitre 5.

Lorsque la variation de la permittivité du matériau en fonction de la température est à l'origine du courant électrique, on parle de détecteurs diélectriques pour faire la distinction avec les détecteurs pyroélectriques [1].

À l'instar du bolomètre, un détecteur pyroélectrique est également soumis aux échanges thermiques avec le thermostat. L'effet pyroélectrique conduit à modifier l'expression de la sensibilité en courant  $R_I$  pour faire apparaître le coefficient pyroélectrique  $p$  (voir détails dans le chapitre 5) [39] :

$$R_I(\omega) \propto \omega p / G_{th} \sqrt{(1 + \omega^2 \tau_{th}^2)(1 + \omega^2 \tau_e^2)}, \quad (1-15)$$

où  $p$  ( $\text{nC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) est le coefficient pyroélectrique et  $\tau_e$  est une constante de temps d'origine électrique. L'équation (1-15) permet de réaliser une régression sur la sensibilité en courant  $R_I$  (A/W) mesurée expérimentalement et d'estimer les constantes physiques  $\tau_{th}$ ,  $\tau_e$ , et  $p$ . Au contraire des détecteurs thermiques précédemment mentionnés, les détecteurs pyroélectriques ont besoin d'une variation du flux thermique pour fonctionner. Elle peut être réalisée par la modulation d'un flux lumineux incident.

Par exemple, les détecteurs pyroélectriques de Liang *et al.* [51] sont fabriqués à partir de cristaux ultra fins de  $\text{LiTaO}_3$ . Testés à 2,52 THz, ils montrent un  $NEP$  de  $3,25 \times 10^{-12} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$  à 20 Hz de modulation pour une sensibilité de  $8,38 \times 10^4 \text{ V} \cdot \text{W}^{-1}$ . Le  $\text{LiTaO}_3$  est le matériau sensible des caméras THz Pyrocam IV de la société OPHIR Photonics<sup>1</sup> composées de matrices de  $320 \times 320$  pixels et affichant un  $NEP$  de  $1,3 \times 10^{-8} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$  [52].

### 1.2.3.5. Discussion

Parmi les détecteurs précédemment cités, les cellules de Golay et les thermocouples sont les technologies les moins adaptées à l'imagerie infrarouge (temps de réponse long, densité limitée). Au contraire, les bolomètres et les détecteurs pyroélectriques sont plus facilement transposables sous forme de matrices. À l'origine,  $a$ -YBCO a été employé dans la réalisation de bolomètres, mais les performances en détection pyroélectrique se sont montrées plus intéressantes : pour un même dispositif, la sensibilité est plus élevée et le temps de réponse est plus court [53].

Les applications habituellement visées en détection pyroélectrique (profilage de faisceau, détection de personne) ne nécessitent pas des taux de rafraichissements élevés ( $\sim 50$  Hz). Alors que la concurrence est forte dans le développement de bolomètres performants pour l'imagerie, il y a comparativement peu de recherche dans ce sens concernant les détecteurs pyroélectriques (*cf.* tableau 1-3).

<sup>1</sup> www.ophiropt.com

### 1.2.4. Aspects matériaux des détecteurs thermiques non refroidis

Comme il s'agit actuellement de la technologie dominante en matière de détection thermique à température ambiante, nous nous intéressons principalement aux bolomètres et nous les classons par famille de matériaux.

#### 1.2.4.1. *Oxydes de vanadium*

Les oxydes de vanadium ont la particularité d'avoir une conduction de type semi-conducteur sous une certaine température et une conduction métallique au-delà (transition métal-isolant). Les oxydes de vanadium les plus communs sont le  $\text{VO}_2$ , le  $\text{V}_2\text{O}_3$  et le  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Ils se distinguent mutuellement par des températures de transition distinctes :  $-125\text{ °C}$  pour le  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $65\text{ °C}$  pour le  $\text{VO}_2$  et  $145\text{ °C}$  pour le  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Dans ces zones de transitions, la résistance varie fortement d'où des  $TCR$  élevés. Pour maintenir un  $TCR$  constant (typiquement  $-2,2\text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$ ) sur une grande plage de températures (typiquement  $-40\text{ °C}$  à  $+70\text{ °C}$ ), différents mélanges sont développés sous la dénomination  $\text{VO}_x$  [47]. Les difficultés proviennent de la reproductibilité de la composition et de la réactivité de l'oxyde de vanadium. Lors de la fabrication, l'encapsulation du  $\text{VO}_x$  dans des couches de passivation ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ ) est nécessaire, ce qui entraîne une augmentation de la capacité thermique et donc de la constante de temps thermique. Néanmoins, du fait de leur  $TCR$  élevé et du faible niveau de bruit en  $1/f$ , les oxydes de vanadium sont à la base de la majorité des bolomètres IR commercialisés.

Son *et al.* [54] ont fabriqué des bolomètres en  $\text{VO}_x$  de  $TCR$  élevé ( $-4,8\text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$  à 300 K) couplés à des antennes spirales pour des mesures à 94 GHz. Les couches de  $\text{VO}_x$  sont réalisées par décomposition organo-métallique à haute température ( $> 650\text{ °C}$ ).

Pour être compatible avec les procédés de fabrication CMOS, Wang *et al.* [55] ont développé la fabrication à basse température ( $< 400\text{ °C}$ ) de couches minces polycristallines de  $\text{VO}_x$  ( $\text{VO}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_3$ ). Leurs bolomètres sont suspendus et une couche TiN est employée comme absorbant. La résistivité de ces couches minces ( $1,2\times 10^{-2}\text{ }\Omega\cdot\text{m}$ ) est comparable à celles des films de  $\text{VO}_x$  réalisés à haute température mais le  $TCR$  ( $-5,6\text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$  à 300 K) et les performances en bruit sont meilleures (cf. tableau 1-3).

Pour améliorer le  $TCR$  ou la résistivité des bolomètres en oxydes de vanadium, plusieurs types de dopage sont envisagés. Takami *et al.* [56] ont mis en avant le dopage du  $\text{VO}_x$  avec du tungstène (V-W-O) : le but est d'accroître le nombre de porteurs de charge tout en assurant un changement minimal de structure afin de garder un  $TCR$  élevé. Les  $TCR$  atteints en faisant varier la concentration en tungstène sont compris en valeur absolue entre  $2\text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$  et  $20\text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$  à 300 K mais dans une plage de température étroite ( $< 10\text{ K}$ ). Conformément aux attentes, la résistivité est faible ( $10^{-2}$ - $10^{-4}\text{ }\Omega\cdot\text{m}$ ). Suivant le même objectif, Lee *et al.* [57] ont utilisé un dopage avec du tantale ( $\text{VO}_x\text{-Ta}$ ) conduisant à un  $TCR$  de  $-3,47\text{ \%}\cdot\text{K}^{-1}$  et une résistivité de  $10^{-1}\text{ }\Omega\cdot\text{m}$  à température ambiante.

#### 1.2.4.2. *Composés à base de silicium*

Le silicium est un matériau de premier choix parmi les semi-conducteurs disponibles pour la réalisation de bolomètres. Les semi-conducteurs III-V offrent des performances intéressantes, mais ne conviennent pas à des dispositifs qui se veulent *low-cost*. Parmi les premiers essais de bolomètres micro-usinés en Si, on peut citer les bolomètres monolithiques refroidis de Downey *et al.* [58] en 1980 qui étaient dopés au bore et au phosphore pour en augmenter la mobilité électronique. Outre sa compatibilité avec les technologies CMOS, le silicium est plus facile à fabriquer sur de grandes surfaces que le  $\text{VO}_x$  [47].

Deux pistes de développement sont actuellement suivies : le recours à la phase amorphe du silicium (*a*-Si) dopée et réalisable à basse température afin de maintenir un fort *TCR* tout en diminuant la résistivité, ou l'emploi du silicium cristallisé (*c*-Si) dans des structures hétérogènes avec l'inconvénient d'une fabrication à haute température. À titre d'exemple, le *TCR* d'*a*-Si est plus élevé en valeur absolue ( $-2,4 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$  à 30 °C [47]) que le *TCR* du *c*-Si ( $-0,07 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$  à 20 °C), mais la résistivité du *c*-Si ( $2,6 \times 10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$  [59]) est quasi-identique à celle d'*a*-Si ( $10^2\text{-}10^3 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$  [60]) à 300 K.

La forte résistivité d'*a*-Si conduit à des niveaux de bruit trop élevés [3]. Les performances des bolomètres sont d'autant plus affectées par le bruit en  $1/f$  qu'ils fonctionnent à des fréquences relativement basses. Le dopage d'*a*-Si avec de l'hydrogène (*a*-Si:H) permet de supprimer les liaisons pendantes de manière à réduire la densité des états localisés dans le *gap* électronique et à améliorer la conduction électrique [61]. Du fait d'une énergie d'activation élevée, le *TCR* du *a*-Si:H est très élevé ( $-12 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$  à 300 K) [62] mais sa résistivité aussi ( $\sim 10^7 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ ). C'est pourquoi différents dopages à base de métaux ou de semi-conducteurs ont été testés sur *a*-Si:H comme sur *a*-Si. Par exemple, en effectuant des dépôts à 300 °C d'*a*-Si:H dopé avec du Ti (à 3,5%), Zhou *et al.* [63] ont réduit la résistivité d'un facteur  $10^6$  ( $48 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ ) pour un *TCR* divisé par un facteur dix ( $-1,6 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$  à 300 K) par rapport à *a*-Si:H.

Une piste d'amélioration intéressante concerne le dopage d'*a*-Si avec du germanium et de l'oxygène (*a*-Si<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>O<sub>1-x-y</sub> [64], [65]). Moreno *et al.* [62] ont fait le choix de fabriquer des bolomètres en *pm*-Si<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>H (*pm* = *polymorphe*) dans lesquels des inclusions de nanocristaux de 2 à 4 nm permettent de réduire la quantité de défauts et d'améliorer la conduction. Ces couches minces sont déposées par PECVD à 200 °C. Le *TCR* est élevé ( $-6,6 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$  à 300 K) et la résistivité ( $3,6 \times 10^4 \text{ } \Omega \cdot \text{m}$ ) est plus basse que celle d'*a*-Si:H.

En ce qui concerne le *c*-Si, Kolahdouz *et al.* [66] ont réalisé des bolomètres à partir d'empilements de couches monocristallines en SiGe/Si dopés C, polarisés en tension suivant la direction de l'empilement. La variation de résistance avec l'augmentation de la température découle d'un effet double : le *gap* électronique de la structure se réduit et les porteurs sont plus nombreux à franchir les barrières de potentiel aux interfaces. Pour une température de croissance de 600 °C, le *TCR* est élevé ( $-4,5 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$  à température ambiante).

De même, Forsberg *et al.* [67] ont fabriqué des plans focaux (384×288) de bolomètres en Si/SiGe et les circuits de lecture CMOS sur des *wafers* distincts. Ensuite, ces *wafers* ont été microsoudés ensemble (*wafer bonding*). De cette façon, la température à laquelle les bolomètres sont réalisés n'est plus un paramètre critique. Le *TCR* mesuré est de  $-2,9 \text{ \%} \cdot \text{K}^{-1}$  à température ambiante pour une constante de temps de 4,3 ms.

Enfin, à l'opposé des technologies de thermistance à base de Si, d'autres types de bolomètres en silicium voient aussi le jour, mettant à profit des effets de champ ou des contacts redresseurs (jonction p-n, MOSFET, contact Schottky) [3].

### 1.2.4.3. Métaux et leurs oxydes

La résistivité des métaux augmente peu avec la température, c'est pourquoi les métaux ont des *TCR* positifs très faibles. Ainsi, les bolomètres métalliques ont des sensibilités généralement plus faibles par rapport aux bolomètres à base de semi-conducteurs. Cependant, la faible résistivité des métaux est un atout par rapport aux semi-conducteurs.

D'après Neikirk *et al.* [68], le choix du métal pour un bolomètre dépend essentiellement de l'impédance recherchée (adaptation d'impédance avec une antenne ou des contacts). En effet, la résistance *R* d'un barreau de métal s'écrit  $R = L/(\sigma_e S)$  avec *L* la longueur, *S* la section traversée par le courant et  $\sigma_e$  la conductivité électrique du métal. Pour augmenter la sensibilité des bolomètres, la conductance thermique  $G_{th}$  doit être minimale (§1.2.3.3). Pour un bolomètre suspendu, la conductance thermique est



telle que  $G_{th} \propto (S \times \sigma_{th})/L \propto \sigma_{th}/(R \times \sigma_e)$  où  $\sigma_{th}$  est la conductivité thermique. Supposons que la résistance  $R$  soit fixée pour une raison d'adaptation d'impédance ; il faut alors choisir un métal ayant un rapport  $\sigma_{th}/\sigma_e$  faible pour diminuer la conductance thermique et augmenter la sensibilité. Or, d'après la loi de Wiedemann-Franz-Lorenz qui s'applique aux métaux, on a [68] :

$$\frac{\sigma_{th}}{\sigma_e} = \frac{T}{3} \left( \frac{\pi k_B}{e} \right)^2, \quad (1-16)$$

où  $e$  est la charge d'un électron,  $k_B$  est la constante de Boltzmann et  $T$  est la température. Le rapport  $\sigma_{th}/\sigma_e$  ne dépend donc que de la température. Pour une résistance  $R$  donnée, les conductances thermiques des métaux sont donc théoriquement identiques. De plus, les  $TCR$  des métaux à 300 K ne diffèrent pas d'un facteur supérieur à deux de l'estimation  $\alpha_T \approx 1/T \approx 0,3 \% \cdot K^{-1}$  [68]. Ainsi, la sensibilité des bolomètres métalliques, cf. éq. (1-14), dépend peu du choix du métal. En exemple, nous pouvons citer le nickel et l'or dont les  $TCR$  valent respectivement  $0,6 \% \cdot K^{-1}$  et  $0,34 \% \cdot K^{-1}$  et dont les résistivités valent respectivement  $59 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$  et  $2,4 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$  à 293 K [69]. C'est pourquoi d'autres considérations (bruit, absorbance  $\eta$ , géométrie, etc.) interviennent dans l'optimisation des performances des bolomètres métalliques.

Par exemple, le titane ( $\alpha_T = 0,2 \% \cdot K^{-1}$  à température ambiante) présente l'avantage d'avoir une conduction métallique peu bruyante. Cependant, son oxydation à l'air entraîne l'apparition de  $TiO_2$  dont le  $TCR$  négatif compense celui du titane [47]. Abdel-Rahman *et al.* [70] ont réalisé des bolomètres non refroidis formés d'un patch de Ti au centre d'une antenne dipôle en Al adaptée pour la réception à 94 GHz. Pour de la détection en infrarouge proche, Ning *et al.* [71] utilisent directement l'aluminium comme matériau sensible. Les performances de ces bolomètres sont comparées dans le tableau 1-3.

Un autre exemple concerne l'optimisation de la structure du bolomètre. Pour des bolomètres ayant une structure suspendue longue et fine, la perte calorifique est autant due à la diffusion thermique dans les contacts qu'aux échanges avec l'air environnant. Yang et Rebeiz [72] ont simulé puis fabriqué des bolomètres suspendus en Cr (25 nm)/Ni (20 nm)/ $SiO_x$  (100 nm) et ont montré que les meilleures performances étaient obtenues avec des bolomètres aux dimensions sub-micrométriques ( $NEP \approx 20 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$ ).

Les oxydes de métaux sont aussi envisagés pour la réalisation de bolomètres. Jung *et al.* [73] ont réalisé des bolomètres constitués de couches minces polycristallines d'oxyde de nickel déposées à température ambiante. La résistivité du NiO est de  $34,25 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$  et le  $TCR$  est de  $2,01 \% \cdot K^{-1}$  à température ambiante. Les avantages du NiO sont une bonne stabilité chimique, un faible coût et une fabrication compatible avec la technologie CMOS.

Enfin, Battal *et al.* [74] ont réalisé des bolomètres à base de ZnO déposé à 120 °C conçus pour une utilisation à température ambiante. Entre 16 °C et 34 °C, le  $TCR$  varie cependant beaucoup et il est compris entre  $-1 \% \cdot K^{-1}$  et  $-10,4 \% \cdot K^{-1}$  pour une résistivité comprise entre  $13,5 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$  et  $100 \times 10^{-2} \Omega \cdot m$ .

#### 1.2.4.4. Oxydes de manganèse

Les oxydes de manganèse employés dans les bolomètres sont des composés basés sur la structure  $-MnO_3$  le plus souvent liée à un lanthanide et à un métal alcalino-terreux. Ils se caractérisent par une transition de type métal-isolant qui intervient aux alentours de la température ambiante et des  $TCR$  proches de  $-2 \% \cdot K^{-1}$ . La fabrication de couches minces d'oxydes de manganèse se fait par épitaxie à haute

température ( $> 600\text{ °C}$ ) et nécessite l'emploi de couches tampons ( $\text{SrTiO}_3$  par exemple), ce qui est un frein à leur utilisation dans un cycle de production CMOS. Néanmoins, les oxydes de manganèse présentent l'avantage d'avoir un faible bruit (*cf.* tableau 1-3) et une très faible résistivité ( $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3 \sim 3 \times 10^{-5}\ \Omega \cdot \text{m}$  [75]).

À partir de films polycristallins en MCN ( $\text{Mn}_{1,56}\text{Co}_{0,96}\text{Ni}_{0,48}\text{O}_4$ ), Ouyang *et al.* [76] ont réalisé des bolomètres ayant un  $TCR$  important ( $-3,8\ \% \cdot \text{K}^{-1}$ ). Les couches minces sont réalisées par voie liquide, ce qui requiert un recuit ultérieur à  $750\text{ °C}$  et conduit à une résistivité élevée de  $180\ \Omega \cdot \text{m}$  à  $295\text{ K}$ .

#### 1.2.4.5. Cuprates

Les réalisations à base de cuprates forment une classe émergente de détecteurs bolométriques à température ambiante. YBCO supraconducteur est le cuprate le plus connu, il est habituellement mis en œuvre dans des bolomètres fonctionnant à basse température [77],[78] mais aussi à température ambiante [79].

En effet, Bevilacqua et Cherednichenko [80] ont développé des bolomètres basés sur des couches minces d'YBCO supraconducteur pour une utilisation à température ambiante. Ces dispositifs requièrent des dépôts à haute température ( $> 780\text{ °C}$ ) et l'application de couches tampons de  $\text{CeO}_2$  ( $\sim 30\text{ nm}$ ). La résistivité très faible ( $2\text{-}5 \times 10^{-5}\ \Omega \cdot \text{m}$ ) permet de relier aisément YBCO avec une antenne spirale large bande (testée à  $0,7\text{ THz}$  et  $1,6\text{ THz}$ ), mais le  $TCR$  est inférieur à  $0,2\ \% \cdot \text{K}^{-1}$  à  $300\text{ K}$  (*cf.* tableau 1-3).

Scheuring *et al.* [81] ont réalisé des couches minces de  $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  (PBCO) sur  $\text{MgO}$  à  $830\text{ °C}$ . La résistivité du PBCO ( $2 \times 10^{-5}\ \Omega \cdot \text{m}$ ) est très proche de celle d'YBCO supraconducteur avec un  $TCR$  qui est plus important ( $\sim 1\ \% \cdot \text{K}^{-1}$ ) à température ambiante [80]. Le couplage électromagnétique est aussi effectué avec une antenne spirale large bande (testée à  $0,65\text{ THz}$ ).

#### 1.2.5. Comparaison entre bolomètres et détecteurs pyroélectriques

Nous avons classé les performances de bolomètres et de détecteurs pyroélectriques par famille de matériau (*cf.* tableau 1-3). Les longueurs d'onde ou les fréquences des sources employées sont indiquées pour montrer l'intérêt de la détection thermique.

De manière générale, la différence entre les performances (constante de temps, détectivité) des détecteurs pyroélectriques et des bolomètres n'est pas manifeste. Les performances des bolomètres métalliques,  $TCR \leq 0,7\ \% \cdot \text{K}^{-1}$  et constante de temps  $\sim 10\ \mu\text{s}$ , sont inférieures à celles des bolomètres semi-conducteurs mais les performances en  $NEP$  ( $10^{-7}\text{-}10^{-13}\ \text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$ ) et en détectivité spécifique ( $10^5\text{-}10^9\ \text{cm} \cdot \sqrt{\text{Hz}} \cdot \text{W}^{-1}$ ) des bolomètres métalliques sont comparables avec celles des bolomètres semi-conducteurs. Parmi les bolomètres semi-conducteurs, nous pouvons citer le bolomètre en  $\text{VO}_x$ , qui montre une forte détectivité ( $2 \times 10^9\ \text{cm} \cdot \sqrt{\text{Hz}} \cdot \text{W}^{-1}$ ). Seuls les détecteurs pyroélectriques semblent pouvoir concurrencer les bolomètres métalliques au niveau des constantes de temps ( $\sim 100\ \mu\text{s}$ ).

tableau 1-3. Comparatifs entre des bolomètres et des détecteurs pyroélectriques classés par famille de matériau pour la détection thermique à température ambiante.

<b>Bolomètres</b>							
Famille de matériau	Composition	$\ TCR\ $ (%·K <sup>-1</sup> ) à 300 K	NEP (W/√Hz) @ $f_{modulation}$	Constante de temps	Sensibilité	Délectivité spécifique (cm·√Hz·W <sup>-1</sup> )	Longueur d'onde / Fréquence
Oxydes de vanadium	VO <sub>x</sub> [54]	4,8	-	-	124 V·W <sup>-1</sup>	-	94 GHz
	VO <sub>x</sub> [55]	5,6	~2×10 <sup>-13</sup> @ 20 Hz	8,2 ms	~10 <sup>6</sup> V·W <sup>-1</sup>	~2×10 <sup>9</sup>	8-14 μm
Composés à base de silicium	<i>a</i> -Si [82]	-	10 <sup>-12</sup>	~20 ms	>5 MV·W <sup>-1</sup>	-	2,4 THz
	<i>a</i> -Si [83]	2,8	-	~10 ms	40 kV·W <sup>-1</sup>	1,7×10 <sup>8</sup>	10-12 μm
	<i>a</i> -Ge-Si-O [65]	1,65	2×10 <sup>-9</sup>	2,5 ms	120 V·W <sup>-1</sup>	1,4×10 <sup>7</sup>	14-16 μm
	<i>pm</i> -Si <sub>x</sub> Ge <sub>y</sub> :H [62]	6,6	-	-	-	2×10 <sup>9</sup>	0,6-20 μm
Composés métalliques	Ti [70]	-	10,2×10 <sup>-9</sup> @ 1 kHz	3,88 μs	0,779 V·W <sup>-1</sup>	-	94 GHz
	Ti [84]	~0,3	-	1,6 ms	~33 V·W <sup>-1</sup>	~3,4×10 <sup>7</sup>	-
	Al [71]	0,41	2,63×10 <sup>-7</sup> @ 10 Hz	1 ms	30,3 kV·W <sup>-1</sup>	1,4×10 <sup>8</sup>	1047 nm
	Nb <sub>5</sub> N <sub>6</sub> [85]	0,7	9,8×10 <sup>-12</sup> @ 10 kHz	-	-400 V·W <sup>-1</sup>	-	0,6 THz
	Bi [68]	0,3	~2×10 <sup>-11</sup> @ 100 kHz	10 μs	100 V·W <sup>-1</sup>	-	-
	SiO <sub>2</sub> /Ni/Cr [72]	-	14×10 <sup>-12</sup> @ 40 kHz	15 μs	315 V·W <sup>-1</sup>	~25×10 <sup>6</sup>	1 GHz
Oxydes de manganèse	LSMO [86]	2,4	1,1×10 <sup>-7</sup> @ 30 Hz	180 μs	0,65 V·W <sup>-1</sup>	1,7×10 <sup>5</sup>	632 nm
	La <sub>0,7</sub> Sr <sub>0,3</sub> MnO <sub>3</sub>	-	-	-	-	-	-
	MCN [76] MnCoNiO	3,8	3,7×10 <sup>-10</sup> @ 30 Hz	~20 ms	330 V·W <sup>-1</sup>	6×10 <sup>7</sup>	Corps noir (800 K)
Cuprates	<i>a</i> -YBCO [53]	3,0	1,4×10 <sup>-8</sup> @ 10 Hz	5,7 ms	100 V·W <sup>-1</sup>	6,95×10 <sup>5</sup>	850 nm
	<i>a</i> -YBCO [87]	3	-	10 ms	162 kV·W <sup>-1</sup>	3,51×10 <sup>7</sup>	2,5-15 μm
	YBCO/CeO <sub>2</sub> [80]	~0,2	~50×10 <sup>-12</sup> @ 100 kHz	-	4,8 V·W <sup>-1</sup>	-	1,6 THz
	PrBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7-δ</sub> [81]	1,3	1,5×10 <sup>-10</sup>	-	33 V·W <sup>-1</sup>	-	0,65 THz
<b>Détecteurs pyroélectriques</b>							
Famille de matériau	Composition	$p$ (nC·cm <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup> )	NEP (W/√Hz) @ $f_{modulation}$	Constante de temps	Sensibilité	Délectivité spécifique (cm·√Hz·W <sup>-1</sup> )	Longueur d'onde / Fréquence
Cuprates	<i>a</i> -YBCO [53]	70	2,8×10 <sup>-11</sup> @ 80 kHz	2 μs	71 kV·W <sup>-1</sup>	3,51×10 <sup>8</sup>	850 nm
	<i>a</i> -YBCO [88]	52-20 000	2,7×10 <sup>-10</sup> @ 1 kHz	10-100 μs	1 kV·W <sup>-1</sup>	10 <sup>7</sup> - 10 <sup>8</sup>	0,5-12 μm
Tantalates	LiTaO <sub>3</sub> [51]	0,47	3,25×10 <sup>-12</sup> @ 20 Hz	-	83,8 kV·W <sup>-1</sup>	-	2,52 THz
	Ta-LiNbO <sub>3</sub> [89]	-	1,5×10 <sup>-9</sup> @ 200 Hz	100 μs	7020 V·W <sup>-1</sup>	7,76×10 <sup>7</sup>	633 nm, 2,3-3 μm
Titanates	PbZrTiO <sub>3</sub> [90] (PZT)	20	-	<40 ms	100 V·W <sup>-1</sup>	1,5×10 <sup>8</sup>	632 nm
Composites	Polyfluorure de vinyldène [91] (PVDF)	-	2×10 <sup>-7</sup> @ 20 Hz	4 ms	351 nA W <sup>-1</sup>	2,7×10 <sup>6</sup>	300 GHz - 30 THz
	PZT/PVDF [92]	0,35	2×10 <sup>-8</sup> @ 60 Hz	<8 ms	2 V·W <sup>-1</sup>	9,7×10 <sup>9</sup>	Corps noir (500 K)



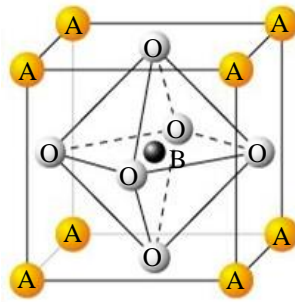


figure 1-17. Schéma d'une maille pérovskite : pour YBCO, A =  $\text{Cu}^{2+}$  et B =  $\text{Y}^{3+}$  ou  $\text{Ba}^{2+}$ .

La structure cristalline d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  correspond à l'empilement de trois structures pérovskites (cf. figure 1-18). Pour une concentration en oxygène telle que  $0,45 > x > 1$ , YBCO cristallise sous forme orthorhombique de paramètres de maille :  $a \approx 3,82 \text{ \AA}$ ,  $b \approx 3,88 \text{ \AA}$ ,  $c \approx 11,67 \text{ \AA}$  [96].

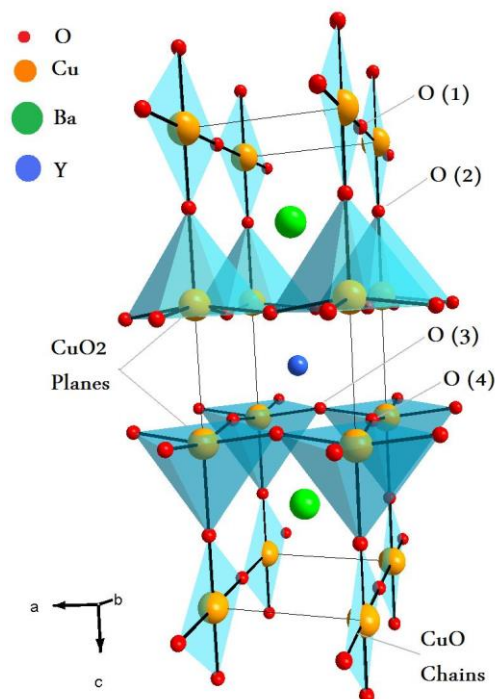


figure 1-18. Structure de la maille cristalline de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (source : Wikimedia Commons).

Pour une concentration en oxygène telle que  $0 < x < 0,45$ , YBCO cristallise sous forme quadratique de paramètres de maille :  $a = b = 3,865 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,852 \text{ \AA}$  [97]. Parallèlement à la transformation structurale, on observe une évolution des propriétés d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  en fonction de  $x$ . Pour  $x \geq 0,45$ , le composé présente un caractère métallique de type  $p$  et une transition supraconductrice à des températures variables, un maximum ( $T_C = 92 \text{ K}$ ) est atteint pour  $x = 0,92$ . D'après Roth *et al.* [97], la transition de la phase orthorhombique vers la phase quadratique passe par une désoxygénation au niveau des sites O(1) et explique la perte de la supraconductivité à haute température critique (cf. figure 1-18). Les sites O(1) font partie des « chaînes » CuO, ils servent de réserves d'électrons aux « plans »  $\text{Cu}_2\text{O}$ , sources de la supraconductivité chez les cuprates. Pour  $x < 0,45$ , le composé est semi-conducteur et antiferromagnétique. YBCO désoxygéné et semi-conducteur a été relativement peu étudié pour ses propriétés électriques propres. *A fortiori*, la phase amorphe d'YBCO ( $\alpha$ -YBCO) a été encore moins étudiée. Elle est essentiellement définie par sa méthode de dépôt à basse température (§1.3.3).

### 1.3.3. Technique de dépôt en couches minces

La pulvérisation cathodique est une méthode simple à mettre en œuvre qui permet de réaliser des dépôts homogènes (sur des surfaces de  $15 \times 15 \text{ mm}^2$  dans notre cas). Les dépôts de couches minces d' $a$ -YBCO sont réalisés au GeePs par pulvérisation cathodique DC hors axe (« cathode creuse ») à partir d'une cible cylindrique ( $\varnothing = 50 \text{ mm}$ ) stœchiométrique d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$  (supraconducteur) provenant de Hitec Materials GmbH [98]. Les substrats sont préalablement nettoyés à l'acétone dans un bain ultrasonique avant d'être insérés dans l'enceinte de dépôt (cf. figure 1-19).

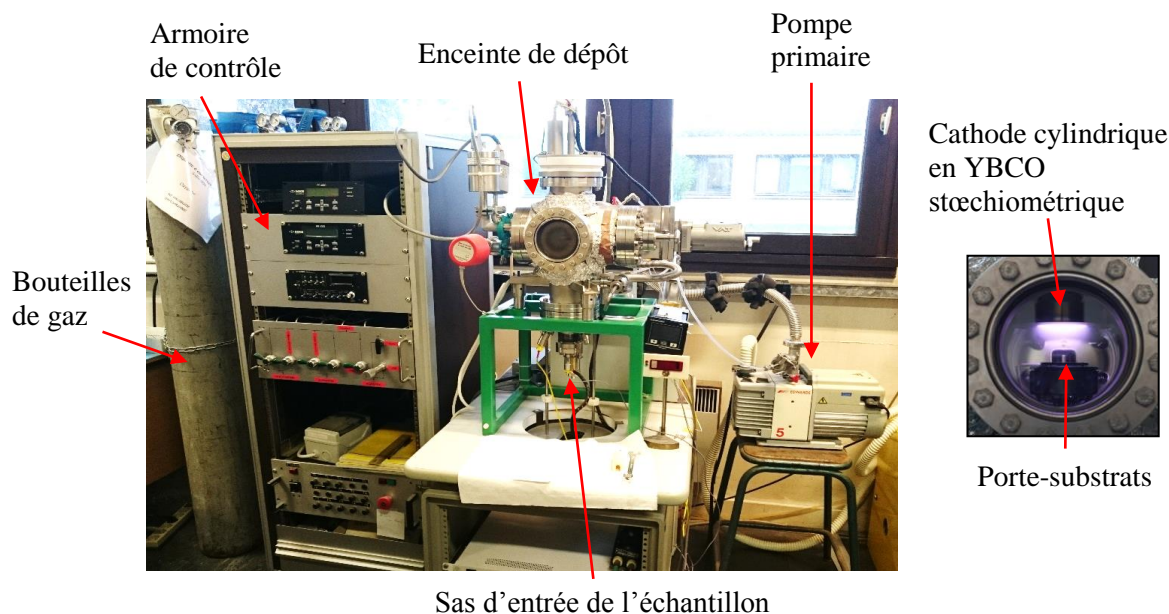


figure 1-19. À gauche ; photographie du système de dépôt des couches minces d'YBCO par pulvérisation cathodique. À droite ; photographie du plasma lors d'un dépôt.

Puis, un mélange d'argon (55%) et d'oxygène (45%) est mis en circulation permanente dans l'enceinte maintenue à faible pression ( $250 \text{ mtorr} = 33,3 \text{ Pa}$ ). La pression partielle d'oxygène permet de limiter la désoxygénation de la cible pendant le transfert. La pression partielle d'argon permet de générer un plasma. En effet, les ions d'argon s'ionisent positivement et, attirés par la cathode, ils viennent percuter la cible provoquant la pulvérisation des éléments de la cible vers le substrat. Afin d'amorcer ce plasma, une tension continue d'environ  $400 \text{ V}$  est initialement maintenue entre la cathode (cible d'YBCO) et l'anode (porte-substrat). Cette tension évolue de manière à maintenir un courant d'asservissement constant d'environ  $0,4 \text{ A}$ . Un cache est utilisé pour masquer le substrat (phase de pré-pulvérisation) au début du dépôt. Il est retiré lorsque le plasma s'est stabilisé afin de lancer le dépôt d'une couche mince (cf. figure 1-20). La vitesse de dépôt typique est de  $2,5 \text{ nm/min}$  ( $150 \text{ nm/h}$ ). Une explication plus complète des caractéristiques du dépôt est donnée dans la thèse de M. Longhin [98].

La température du substrat peut être réglée. Celle-ci a été sciemment choisie plus basse que la température de cristallisation d'YBCO ( $\approx 550 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et plus basse que la température limite de compatibilité avec les procédés de fabrication CMOS ( $\approx 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ). De plus, les caractéristiques électrothermiques (coefficient de sensibilité thermique) des couches minces d' $a$ -YBCO dépendent peu de la température du substrat entre  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  et  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  [99]. C'est pourquoi la température du substrat n'est pas réglée en pratique. Comme le montre la figure 1-20, la température du substrat augmente spontanément et progressivement par l'action du plasma et se stabilise aux alentours de  $170 \text{ }^\circ\text{C}$ . En conséquence, les couches minces obtenues sont amorphes, ce qui est attesté par la diffraction des rayons X [100].

À titre comparatif, le tableau 1-4 reprend les méthodes de dépôt employées par les équipes ayant publié sur les couches minces amorphes d'YBCO. Parmi leurs méthodes de réalisation, nous comptons la pulvérisation, l'ablation laser et le procédé sol-gel avec l'Y<sub>1237</sub> comme matériau de départ. L'obtention de couches amorphes est le plus souvent associée à la faible température du substrat lors du dépôt (température ambiante ou inférieure à 100 °C).

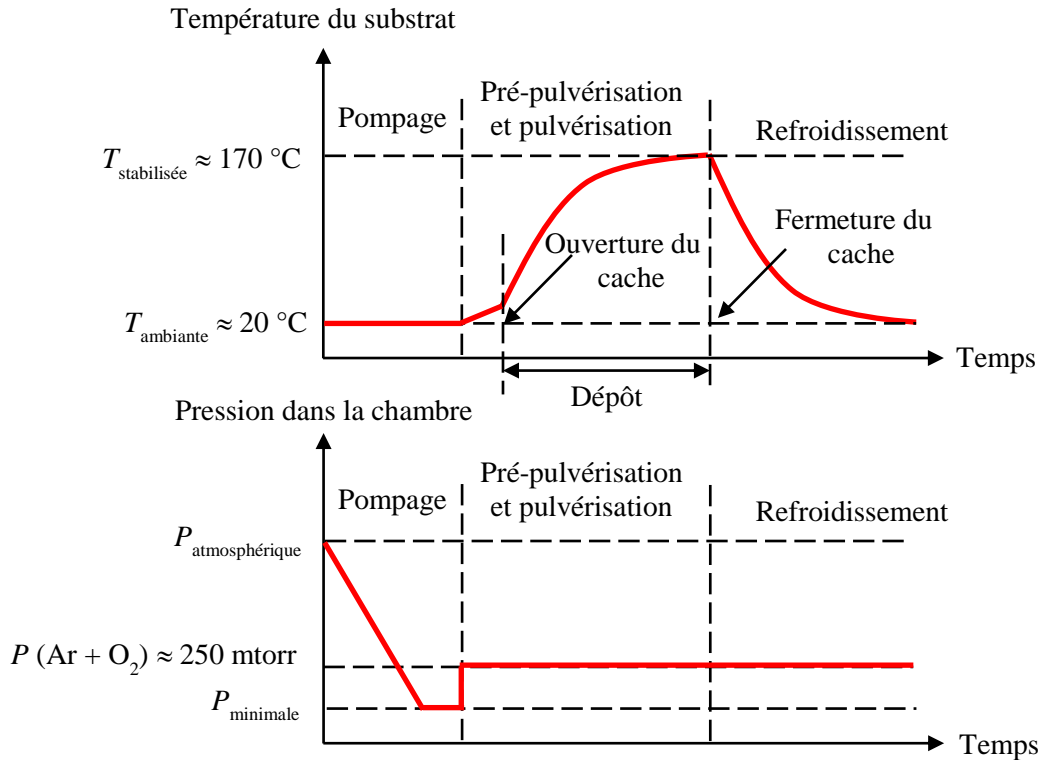


figure 1-20. Chronogrammes d'évolution de la température du substrat et de la pression dans l'enceinte lors du dépôt de couches minces d'a-YBCO [101].

tableau 1-4. Récapitulatifs des méthodes de dépôt d'a-YBCO.

Équipe	Méthodes et paramètres de dépôts	Morphologie des couches minces
Butler <i>et al.</i>	Pulvérisation magnétron radiofréquence (140 W-300 W), cible stœchiométrique Y <sub>1237</sub> [102], $T_{\text{sub}} \approx T_{\text{ambiante}}$ , $P_{\text{tot}} \approx 1,33$ Pa, pressions partielles : $P_{\text{Ar}}/P_{\text{O}_2} = 2:8$ [103] ou $P_{\text{Ar}}/P_{\text{O}_2} = 10:0$ [104]	Couches minces amorphes
	Pulvérisation magnétron radiofréquence, cible Y <sub>1237</sub> , $T_{\text{sub}} \approx 750$ °C, étape d'appauvrissement en oxygène [102]	Couches minces cristallisées (structure quadratique)
Okunev <i>et al.</i>	Pulvérisation DC, cible Y <sub>1237</sub> sous atmosphère d'argon, $T_{\text{sub}} \leq 100$ °C [105]	Couches minces amorphes
	Ablation laser pulsé KrF (5,01 eV), $D_{\text{puls}} \approx 25$ ns, $E_{\text{puls}} \approx 1,5$ J/cm <sup>2</sup> , $f_{\text{puls}} \approx 10$ Hz, cible Y <sub>1237</sub> , configuration hors-axe ou axiale, $T_{\text{sub}} \approx T_{\text{ambiante}}$ [106] ou $T_{\text{sub}} \approx 780$ °C [107], $P_{\text{O}_2} = 13,3-53,2$ Pa	Couches minces résistives (amorphes) ou couches minces supraconductrices
Wada <i>et al.</i>	Pulvérisation magnétron radiofréquence, cible en YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub> , $T_{\text{sub}} \approx T_{\text{ambiante}}$ , $P_{\text{tot}} \approx 1,3$ mtorr (0,17 Pa), $P_{\text{Ar}}/P_{\text{O}_2} = 98:2$ [108]	Couches minces résistives
Jeong <i>et al.</i>	Procédé sol-gel, <i>spin-coating</i> , accumulation de couches de 60-80 nm d'épaisseur, $P_{\text{Ar}}/P_{\text{O}_2} = 9:1, 8:2, 7:3, 6:4$ , recuits à $T_{\text{recuits}} \approx 450-800$ °C [109]	Couches minces cristallisées semiconductrices (structure quadratique)

### 1.3.4. Autres phases de composés Y/Ba/Cu/O

L'objectif de cette partie est de lister les différentes phases d'YBCO et autres composés susceptibles de se former lors des dépôts de nos couches minces d'*a*-YBCO. Pour cela, nous nous aidons des diagrammes d'équilibre des phases d'YBCO et des réactions de décomposition d'YBCO. Frase *et al.* [110], Wong-Ng *et al.* [111] et Fosshem [112] ont établi des diagrammes de phases isobares et isothermes (*cf.* figure 1-21). Ces diagrammes ont été réalisés à des températures élevées ( $\approx 900$  °C) parce que l'objectif d'alors était de fabriquer YBCO supraconducteur massif à partir de mélanges de réactifs. L'identification des phases supplémentaires est rendue possible par diffraction des rayons X ou diffraction des neutrons.

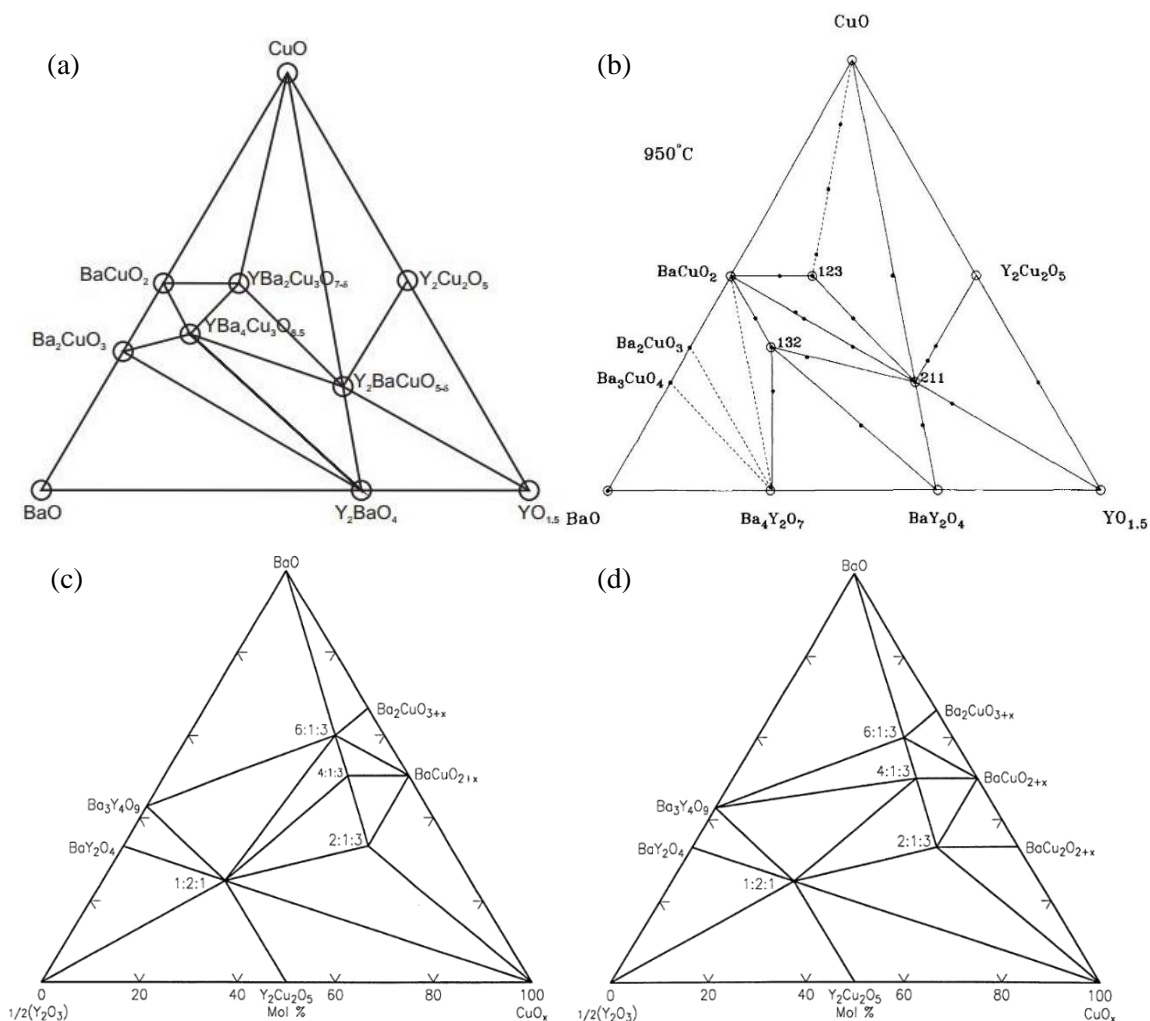
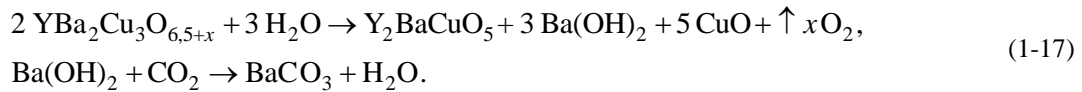


figure 1-21. Diagrammes isothermes des phases obtenues à partir des réactifs CuO, BaO et  $YO_{1.5}$ : (a) 900 °C à une pression d'1 bar d'oxygène d'après Fosshem [112], (b) 950 °C à pression atmosphérique d'après Frase *et al.* [110] (211 :  $Y_2BaCuO_x$ , 132 :  $YBa_3Cu_2O_x$ , 123 :  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$ ), (c) 875-900 °C à une pression d'oxygène de 21 kPa d'après Wong-Ng *et al.* [111] (213 :  $Ba_2YCu_3O_x$ , 413 :  $Ba_4YCu_3O_x$ , 613 :  $Ba_6YCu_3O_x$ , 121 :  $BaY_2CuO_5$ ), (d) 800-810 °C pression d'oxygène 100 Pa [111].

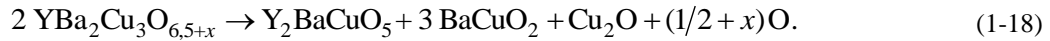
Les sommets des diagrammes correspondent aux réactifs (CuO, BaO,  $YO_{1.5}$ ) entrant dans la composition d'YBCO, leurs concentrations respectives déterminent les composés stables pouvant se former. Ainsi, « YBCO » peut signifier  $YBa_2Cu_3O_x$  ( $Y_{123}$ ),  $YBa_3Cu_2O_x$  ( $Y_{132}$ ) ou  $Y_2BaCuO_5$  ( $Y_{2115}$ , phase « verte ») et les autres composés (non-YBCO) sont par exemple l' $Y_2Cu_2O_5$  (phase « bleue »), le  $BaY_2O_4$  ou le  $BaCuO_2$  (phase « noire »).



D'après Fetisov *et al.* [113], l' $Y_{123}$  se décompose sous l'effet de l'humidité et du dioxyde de carbone par les relations suivantes :



Dans une étude [114] sur la stabilité thermodynamique d'YBCO, la relation de décomposition spontanée suivante a été proposée (puis contestée [115]) :



Cependant, Kalanda *et al.* [116] ont mis en évidence la coexistence de phases  $Y_2BaCuO_5$ ,  $BaCuO_2$  et  $Cu_2O$  dans des échantillons d'YBCO recuit à haute température (~1200 K). En particulier, la phase  $Y_2BaCuO_5$  ( $Y_{2115}$ , cf. figure 1-22) est une phase omniprésente lors la fabrication et de la dégradation de l' $Y_{123}$ , cf. éq. (1-17) et (1-18).  $Y_{2115}$  est aussi appelée « phase verte » car la réflexion du matériau massif est maximale (~ 50%) autour de  $\lambda = 530$  nm [117], [118]. D'après Adler et Simon [119],  $Y_{2115}$  est un isolant à transfert de charge d'énergie de transfert 0,5 eV ayant une conduction de type  $p$  [119].

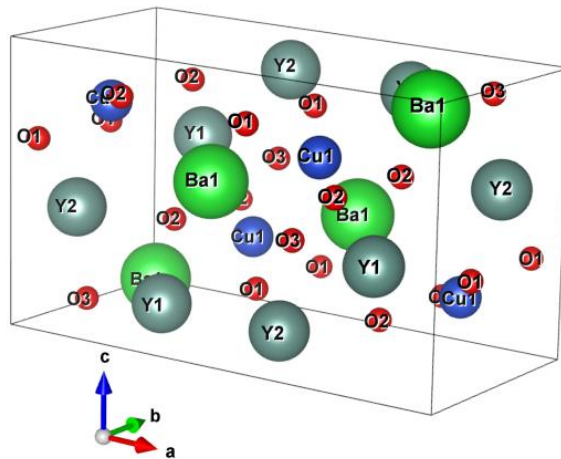


figure 1-22. Représentation de la phase verte  $Y_{2115}$  (4 mailles) de paramètres de maille  $a = 12,1792$  Å,  $b = 5,6590$  Å,  $c = 7,1325$  Å (Reproduction d'après Salinas-Sanchez *et al.* [120] réalisée avec le logiciel VESTA, *Visualization for Electronic and STructural Analysis*, <http://jp-minerals.org/vesta/en/>).

Nous avons voulu rassembler de la manière la plus complète possible les phases en Y/Ba/Cu/O et leur système cristallin qui ont été mentionnés par de nombreux auteurs et qui sont susceptibles de se retrouver dans les couches minces d' $a$ -YBCO (cf. tableau 1-5).

tableau 1-5. Systèmes cristallins des composés oxygénés d'yttrium, et/ou de baryum, et/ou de cuivre [121], [122].

Composé	Système cristallin	Groupe d'espace	
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>6+x</sub>	quadratique-orthorhombique	123-47	P4/mmm-Pmmm <sup>2</sup>
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>4</sub> O <sub>8</sub>	orthorhombique	65	Cmmm [123]
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	orthorhombique	47	Pmmm [124]
YBa <sub>3</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>x</sub>	pérovskite/quadratique	99	P4mm [110]
Y <sub>2</sub> BaCuO <sub>5</sub>	orthorhombique	62	Pnma [125]-Pbnm [113]
Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> Cu <sub>7</sub> O <sub>14+x</sub>	orthorhombique	65	Cmmm <sup>2</sup> -(Ammm) [126]
Y <sub>2</sub> BaO <sub>4</sub>	orthorhombique	62	Pnma [127]
Y <sub>2</sub> Ba <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	quadratique	123	P4/mmm <sup>2</sup>
Y <sub>2</sub> Ba <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	quadratique	129	P4/nmm <sup>2</sup>
Y <sub>4</sub> Ba <sub>3</sub> O <sub>9</sub>	rhomboédrique	146	C <sub>3</sub> <sup>4</sup> -R3 [128]
YCuO <sub>2</sub>	hexagonale	194	P6 <sub>3</sub> /mmc [129] [130]
Y <sub>2</sub> Cu <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	orthorhombique	33-62	Pna2 <sub>1</sub> [131]-Pnma <sup>2</sup>
BaCuO <sub>2</sub>	cubique	229	Im-3m [132] <sup>2</sup>
BaCu <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	quadratique	141	I4 <sub>1</sub> /amd [133] <sup>2</sup>
Ba <sub>2</sub> CuO <sub>3</sub>	quadratique	139	I4/mmm <sup>2</sup>
Ba <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>5+x</sub>	quadratique	132	P4 <sub>2</sub> /mcm <sup>2</sup>
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	cubique	206	Ia-3 [134]
BaO	cubique	225	Fm-3m [135]
BaCO <sub>3</sub>	orthorhombique	62	Pnma <sup>2</sup>
CuO	monoclinique	15	C12/c1 [136]

### 1.3.5. Quelques éléments sur la théorie des semi-conducteurs amorphes

Avant d'aborder la description électronique d'*a*-YBCO, il est nécessaire de faire quelques rappels sur les composés amorphes. Un solide est qualifié de cristallin ou d'amorphe selon le degré d'ordonnement des atomes entre eux. Un cristal possède une structure périodique et un ordre à grande distance (au-delà de 10 à 20 Å, taille qui correspond à des fluctuations de densité et de composition chimique). Un matériau amorphe se caractérise par une absence totale d'ordre à grande distance. En revanche, un ordre à courte distance est observé (jusqu'à environ 2,5 Å) : cet ordre est imposé par la liaison chimique qui régit le nombre de coordinence, les distances interatomiques, la géométrie de l'arrangement des premiers voisins. Un matériau amorphe présente des désordres structuraux comme des liaisons pendantes (*cf.* figure 1-23). Ces défauts intrinsèques influencent fortement les propriétés électroniques et optiques du matériau, en créant des niveaux électroniques localisés dans le *gap* [61].

La distinction entre phase amorphe et phase cristalline est capitale, car la théorie expliquant les propriétés électriques des semi-conducteurs se fonde sur la périodicité des structures cristallines. En effet, le théorème de Bloch [60] qui décrit les états quantiques des électrons comme des fonctions d'onde s'applique dans le cas de potentiels périodiques. Le potentiel est considéré comme périodique si la structure atomique est elle-même périodique ce qui est vérifié lorsque la maille cristalline se répète à l'infini dans les trois directions de l'espace. L'interprétation des phénomènes intervenant dans les matériaux cristallins est donc facilitée. Comme nombre de propriétés expérimentales sont communes aux matériaux amorphes et aux matériaux cristallins, les matériaux amorphes sont étudiés au moyen des mêmes outils.

Au niveau électronique, le comportement d'un matériau est décrit par son diagramme de bandes. Pour un semi-conducteur cristallin (*cf.* figure 1-24.a), les états énergétiques accessibles par les électrons sont clairement définis par les limites de la bande de conduction et de la bande de valence. Aucun état électronique n'existe *a priori* dans la bande interdite.

<sup>2</sup> Source : <http://materials.springer.com/>

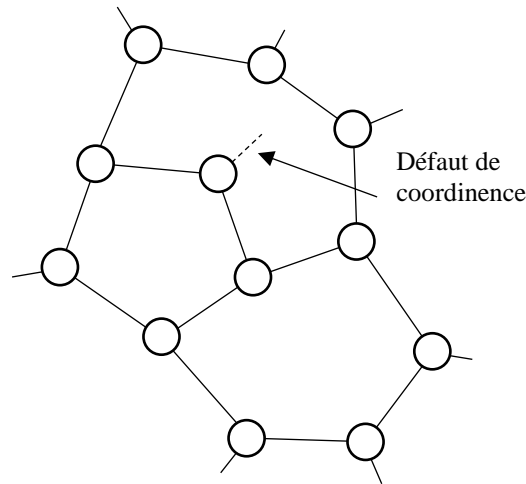


figure 1-23. Illustration d'un défaut de coordination dans un matériau amorphe. Tous les atomes ont une coordination de 3 sauf pour l'atome de coordination 2 présentant une liaison pendante [137].

Pour un semi-conducteur amorphe, les défauts structuraux entraînent la création d'états électroniques supplémentaires (dits localisés) dans la bande interdite. Ces états localisés sont *a priori* minoritaires (persistance du *gap*), ce qui justifie que la densité des états disponibles pour les états localisés est moindre au milieu du *gap* (formes en queues de bande). Il n'est plus possible de décrire le *gap* en fonction des limites de bandes de valence et de conduction puisqu'elles n'existent plus. On préfère parler de bords (ou seuils) de mobilité pour désigner la séparation entre les états localisés et les états non localisés au niveau de l'ex-bande de conduction comme au niveau de l'ex-bande de valence [138]. Au-delà des bords de mobilité, les états électroniques sont dits étendus. C'est par l'identification de l'origine des diverses transitions entre états électroniques que le concept de bord de mobilité prend tout son sens (voir chapitre 3 et 5).

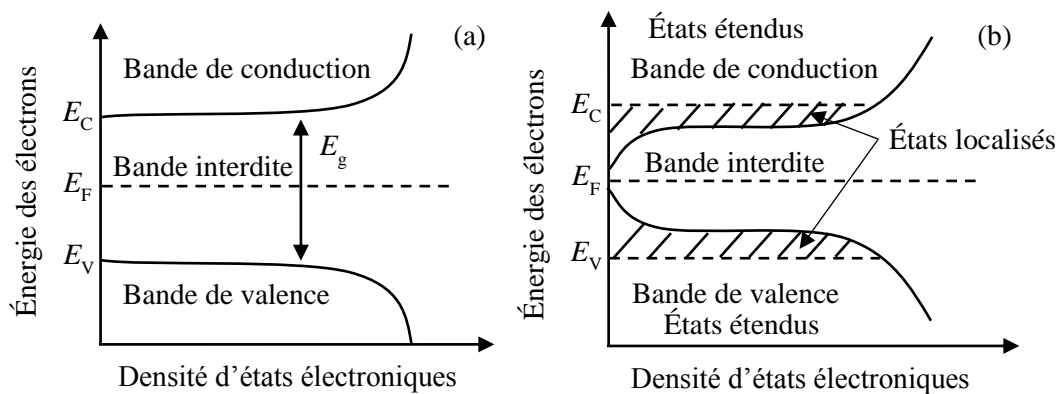


figure 1-24. Diagrammes de bandes (a) d'un semi-conducteur intrinsèque cristallin et (b) d'un semi-conducteur amorphe.

### 1.3.6. Diagrammes de bandes

Dans la suite, nous présentons les différents diagrammes de bandes qui sont proposés pour YBCO. La majorité des auteurs expliquent le diagramme de bandes d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  en fonction du dopage  $x$  en oxygène. En effet, la maille cristalline d'YBCO est quadratique ( $a = b$ ) lorsque  $x < 0,3$ , puis devient orthorhombique ( $a \neq b$ ) lorsque  $x > 0,4$  [139]. Cette évolution s'accompagne d'un changement de l'allure du *gap* électronique à travers l'apparition d'états localisés (§1.3.6.1).

Ces diagrammes de bandes ont été établis pour des monocristaux ou des polycristaux d'YBCO c'est-à-dire pour des structures relativement peu désordonnées. La question est de savoir si ces diagrammes de bandes sont transposables à YBCO amorphe. Il y existe un lien étroit entre l'oxygénation de la couche mince d'YBCO, la température de dépôt et sa cristallisation. Pour un matériau complexe comme YBCO, une température élevée entraîne la cristallisation. Selon la teneur en oxygène, il est possible de former des mailles orthorhombiques ou des mailles quadratiques. Fabriqué à basse température, YBCO est amorphe. Il n'existe pas de méthode spécifique pour fabriquer des couches minces d'YBCO amorphe. Les procédés de dépôt et les conditions de dépôt sont aussi nombreux que les auteurs qui publient à leur sujet (cf. tableau 1-4). En conséquence, la compréhension des phénomènes intervenant dans *a*-YBCO est souvent propre à chacun des auteurs. Le plus souvent, les couches minces sont simplement appelées amorphes parce qu'elles ne sont pas réalisées dans les conditions favorisant la cristallisation d'YBCO.

Pour lever cette difficulté, c'est-à-dire faire cohabiter les descriptions sous forme de diagrammes de bandes avec l'incertitude autour de la cristallisation des couches minces, la coexistence duale de phases dans les couches minces d'YBCO amorphe est souvent évoquée. Ainsi, nous retrouvons l'opposition entre les phases quadratiques et les phases orthorhombiques, mais aussi entre les zones cristallisées et les zones amorphes, les *clusters* diélectriques et les *clusters* métalliques, les grains et les joints de grains, les phases ayant un *gap* optique  $E_{g0}$  et les phases ayant un *gap* optique  $E_{g1}$  (chapitre 3). En toute rigueur, ces dénominations ne sont pas transposables deux à deux, car elles ne renvoient pas aux mêmes phénomènes physiques sous-jacents.

Cependant, la technique de la diffraction des rayons X permet d'éclaircir un point : quand il n'y a pas de pics fins apparents mais des « bosses » de diffraction X, la couche mince est dite amorphe [105]. Si néanmoins quelques pics apparaissent, la couche mince est partiellement cristallisée.

De même, il n'est pas toujours établi par les auteurs que la stœchiométrie en  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6+x}$  soit maintenue par le procédé de dépôt d'YBCO en couche mince. Une stœchiométrie différente suffit à invalider les modèles de diagramme de bandes (§1.3.6.1 et §1.3.6.2). D'autres phases d'YBCO peuvent aussi se former (§1.3.4).

En résumé, les possibilités de comparaison entre nos couches minces en *a*-YBCO et celles publiées par ailleurs sont relativement limitées. Il reste cependant pertinent de les comparer à l'échelle microscopique tant leurs propriétés macroscopiques (effet pyroélectrique, chapitre 5) sont semblables.

### 1.3.6.1. Modèles de Yu et Heeger

D'après Yu et Heeger [139], on ne peut distinguer des états électroniques entre eux (localisés ou étendus), ni les types d'excitation photonique (création de porteurs de charges ou d'excitons neutres) à partir des seuls spectres d'absorption optique. Le traitement de ceux-ci doit s'accompagner de comparaisons avec des mesures spectrales de photoconductivité électrique. La figure 1-25 représente trois diagrammes de bandes définis en fonction de la concentration en oxygène. Ils ont été proposés par Yu et Heeger pour des monocristaux d'YBCO :

- Pour la structure quadratique d' $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  ( $x \approx 0$ ), le diagramme de bandes (a) correspond à un isolant de Mott-Hubbard, c'est-à-dire un matériau isolant, mais qui devrait être semi-conducteur d'après la théorie des bandes [140]. Le *gap* électronique séparant les orbitales  $Cu_{3d}$  et  $O_{2p}$  est net et vaut  $E_g = 1,5$  eV. L'absorption optique se fait par la création de charges mobiles et non d'excitons neutres.
- En augmentant la concentration en oxygène dans YBCO ( $x \approx 0,3$ ), la structure électronique (b) devient celle d'un verre de Fermi. Un verre de Fermi est un matériau désordonné dans lequel, au niveau de Fermi, le gaz électronique est dégénéré avec une densité d'états électroniques finie telle que le désordre est suffisant pour que les états électroniques soient localisés [141]. L'ajout

d'atomes d'oxygène dope YBCO et retire des électrons des plans  $\text{CuO}_2$  (cf. figure 1-18). Autrement dit, des trous sont introduits dans la bande  $\text{O}_{2p}$  de l'oxygène [139]. L'énergie de Fermi  $E_F$  se rapproche du bord de mobilité tel que  $E_F - E_C = 0,2 \text{ eV}$ . YBCO se comporte comme un semi-conducteur de type  $p$ .

- Lorsque la concentration en oxygène atteint  $x \approx 1$  (c), le niveau de Fermi passe sous le bord de mobilité tel que  $E_F - E_C = -(0,1 \sim 0,2) \text{ eV}$ . Un changement de maille cristalline de la structure quadratique à la structure orthorhombique s'opère et le matériau devient supraconducteur.

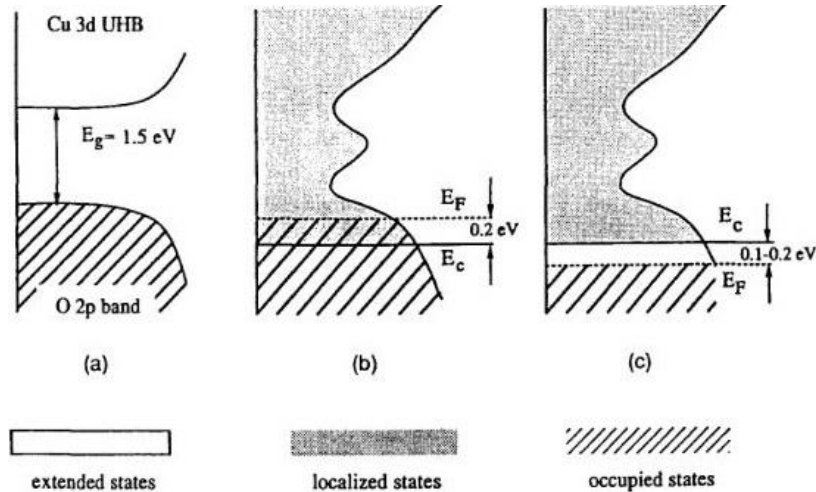


figure 1-25. Allures du  $gap$  électronique d'YBCO suivant la concentration en oxygène (a) Phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$ , (b) Phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$  partiellement dopée, (c) Phase métallique  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  dopée [139].

### 1.3.6.2. Modèles d'Okunev

Okunev *et al.* [142] ont proposé des modèles de densités d'états pour trois concentrations remarquables en oxygène dans  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  (cf. figure 1-26). Leurs films minces amorphes présentent des *clusters* (amas) métalliques de taille nanométrique (jusqu'à 25 nm). Selon les auteurs, le diagramme de bandes se décompose en une bande de conduction formée par les orbitales atomiques  $\text{Cu } 4s^1$  et  $\text{Cu } 3d^{10}$ , et une bande de valence formée par les orbitales atomiques  $\text{O } 2p$  et  $\text{Cu } 3d^9$ . Pour la forme métallique la plus oxygénée d'YBCO ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ), le niveau de Fermi est profondément situé dans la bande de valence (cf. figure 1-26.a). En retirant des atomes d'oxygène ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,7}$ ), le niveau de Fermi se rapproche du haut de la bande de valence et le dépasse pour une composition proche de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$  (cf. figure 1-26.b). Les queues de bande apparaissant dans le  $gap$  sont attribuées au milieu amorphe qui possède des caractéristiques diélectriques et dans lequel sont noyés les *clusters* cristallins (cf. figure 1-26.c).

Les auteurs ont également observé des modifications structurales dans  $a$ -YBCO sous l'effet d'impulsions laser. Lorsque les couches minces d' $a$ -YBCO n'ont pas encore été illuminées, les transitions électroniques avec la bande  $\text{Cu } 4s^1$  sont plus probables qu'avec la bande  $\text{Cu } 3d^{10}$  parce que les états localisés s'étendent jusqu'à la bande  $\text{Cu } 3d^{10}$  qui est relativement étroite ( $\sim 2 \text{ eV}$ ). Sous l'effet des impulsions laser, l'ordonnement de la matrice amorphe s'améliore et les *clusters* cristallins se disloquent en *clusters* plus petits, le « désordre » global diminue. En conséquence, la bande  $\text{Cu } 3d^{10}$  retrouve son rôle de bande de conduction.

Les auteurs ont complété leur modèle de diagramme de bandes en considérant la succession de *clusters* métalliques et de milieux isolants pour représenter les inclusions cristallines dans la matrice amorphe (cf. figure 1-26). Ils ont constaté une dépendance linéaire de la transmittance des films d' $a$ -YBCO avec l'énergie des photons qu'ils expliquent par un abaissement de l'énergie requise pour réaliser des transitions optiques par effet tunnel entre les *clusters* métalliques.

Enfin, Okunev *et al.* [143] ont affiné leur modèle de densité d'états vis-à-vis de la concentration en *clusters* dans les couches minces d'*a*-YBCO (*cf.* figure 1-27). Leur interprétation est fortement liée à leur procédé de dépôt d'*a*-YBCO en couches minces par ablation laser pour lequel il a été observé une augmentation de la concentration en *clusters* avec l'éloignement à la cible en YBCO supraconducteur. Ainsi, pour de faibles concentrations en *clusters*, les états localisés de part et d'autre ne se rejoignent pas et deux énergies de *gap* se distinguent  $E_0$  et  $E_1$  (*cf.* figure 1-27.a). Pour une concentration en *clusters* plus importante (*cf.* figure 1-27.b), les états localisés peuplent plus densément le *gap* [144].

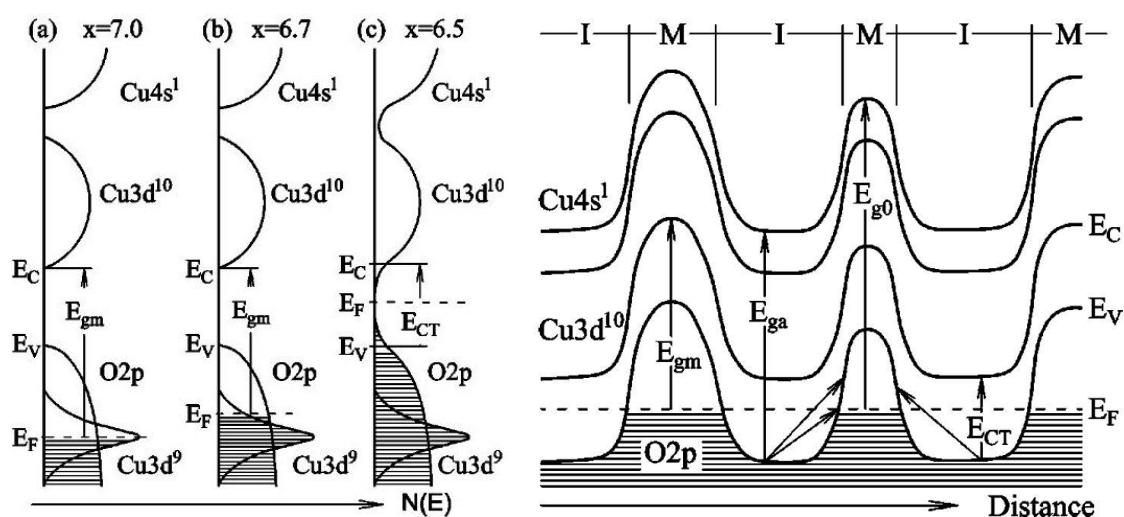


figure 1-26. (à gauche) Diagrammes des densités d'états d'YBCO pour trois concentrations en oxygène : (a) 7,0, (b) 6,7, (c) 6,5. (à droite) Structure de bandes d'une couche mince amorphe isolante (I) d'YBCO présentant des inclusions de *clusters* cristallisés ayant une conductivité métallique (M).  $E_{gm}$  est la différence d'énergie entre le niveau de Fermi et le bas de la bande de conduction dans une *cluster* métallique, la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction  $Cu 4s^1$  est de  $E_{ga}$  dans la matrice amorphe et de  $E_{g0}$  dans les *clusters* métalliques,  $E_{CT}$  est le *gap* de transfert de charges qui caractérise les transitions entre O 2p et Cu 3d [142].

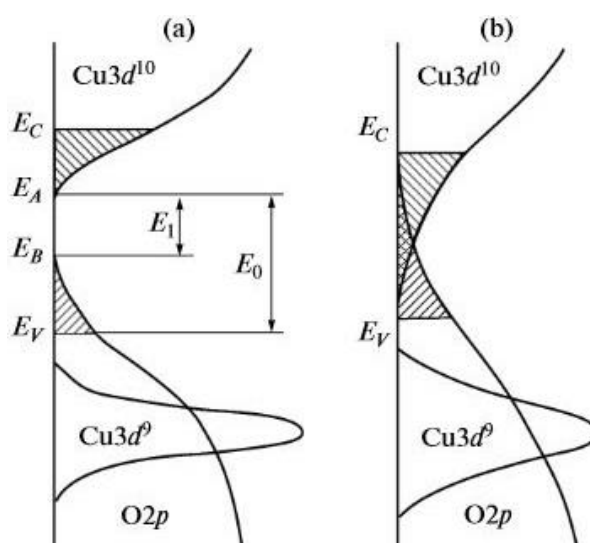


figure 1-27. Modèles de densité d'états pour *a*-YBCO à (a) faibles et (b) fortes concentrations en *clusters* proposés par Okunev *et al.* [143],  $E_1$  et  $E_0$  se réfèrent ici aux énergies de *gaps* optiques (voir chapitre 3).

## 1.4. Conclusion

Cette introduction à la thèse a présenté les éléments justifiant l'emploi des détecteurs thermiques en *a*-YBCO pour concevoir à terme un système imageur THz. Les systèmes imageurs sont des équipements employés ou en voie de déploiement dans de nombreux domaines scientifiques et industriels.

Nous avons présenté un panorama des technologies existantes en matière de détection thermique infrarouge en prenant soin de les comparer suivant des critères comme la sensibilité, la constante de temps et le bruit. Nous avons comparé les bolomètres et les détecteurs pyroélectriques pour l'infrarouge en fonction du matériau sensible.

La fabrication du matériau *a*-YBCO par dépôt en couches minces au laboratoire GeePs a été présentée. Nous avons listé les phases susceptibles de se trouver dans les couches minces d'*a*-YBCO. Nous avons évoqué la théorie des semi-conducteurs amorphes et les diagrammes de bandes qui ont été proposés dans la littérature pour YBCO désoxygéné.

En résumé, les détecteurs thermiques représentent une technologie appropriée à l'imagerie infrarouge (et potentiellement l'imagerie THz). Au regard de la commodité du dépôt d'*a*-YBCO en couche mince (basse température, grande surface), et des performances déjà compétitives de détecteurs pyroélectriques non refroidis à base de ce matériau (faible constante de temps et faible *NEP*), *a*-YBCO convient à la réalisation à faible coût de détecteurs monolithiques (*i.e* compatibles avec la technologie de lecture CMOS) performants.

## 1.5. Références

- [1] J. Caniou, *Passive Infrared Detection Theory and Applications*. Boston, MA: Springer US, 1999.
- [2] V. Jagtap, “Development of instrumentation for thermal imaging arrays based on superconducting and semiconducting YBaCuO compound bolometers,” Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [3] A. Rogalski, *Infrared detectors*, 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2011.
- [4] P. H. Siegel, “Terahertz Pioneer: Paul F. Goldsmith ; New Eyes for THz Astronomers,” *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 5, no. 4, pp. 531–538, Jul. 2015.
- [5] F. Sizov and A. Rogalski, “THz detectors,” *Prog. Quantum Electron.*, vol. 34, no. 5, pp. 278–347, Sep. 2010.
- [6] A. W. Blain, I. Smail, R. J. Ivison, J.-P. Kneib, and D. T. Frayer, “Submillimeter galaxies,” *Phys. Rep.*, vol. 369, no. 2, pp. 111–176, Oct. 2002.
- [7] P. F. Goldsmith and D. C. Lis, “Early Science Results From the Heterodyne Instrument for the Far Infrared (HIFI) on the Herschel Space Observatory,” *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 2, no. 4, pp. 383–392, Jul. 2012.
- [8] Y.-S. Lee, *Principles of terahertz science and technology*, 1st ed. New York, NY: Springer, 2008.
- [9] L. Zilberti, D. Voyer, O. Bottauscio, M. Chiampi, and R. Scorretti, “Effect of Tissue Parameters on Skin Heating Due to Millimeter EM Waves,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 51, no. 3, pp. 1–4, Mar. 2015.
- [10] O. Bottauscio, M. Chiampi, and L. Zilberti, “Thermal Analysis of Human Tissues Exposed to Focused Beam THz Radiations,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 51, no. 3, pp. 1–4, Mar. 2015.
- [11] P. H. Siegel, “Terahertz technology in biology and medicine,” in *Microwave Symposium Digest, 2004 IEEE MTT-S International*, 2004, p. 1575–1578 Vol.3.
- [12] A. H. Lettington, I. M. Blankson, M. F. Attia, and D. Dunn, “Review of imaging architecture,” in *Proceeding SPIE*, 2002, vol. 4719, pp. 327–340.
- [13] T. W. Crowe, W. L. Bishop, D. W. Porterfield, J. L. Hesler, and R. M. Weikle, “Opening the terahertz window with integrated diode circuits,” *IEEE J. Solid-State Circuits*, vol. 40, no. 10, pp. 2104–2110, Oct. 2005.
- [14] I. S. Gregory, R. K. May, K. Su, and J. A. Zeitler, “Terahertz car paint thickness sensor: Out of the lab and into the factory,” in *39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, 2014, pp. 1–1.
- [15] M. Schwerdtfeger, K. Krügener, W. Viol, M. Koch, and E. Castro-Camus, “Measuring a crack: Three-dimensional imaging of sub-wavelength fractures in sculpture and construction materials,” in *38th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, 2013, pp. 1–2.
- [16] S. Henry, O. Baiocchi, and L. Zurk, “THz non-destructive evaluation using correlation processing,” in *38th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, 2013, pp. 1–2.
- [17] T. Ishi, T. Sudou, N. Oda, and T. Morimoto, “Improved image quality of terahertz transmission microscope: Example of graphene film observation,” in *39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, 2014, pp. 1–2.
- [18] J. B. Jackson *et al.*, “Terahertz pulse investigation of Paleolithic wall etchings,” in *39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, 2014, pp. 1–2.
- [19] K. Fukunaga, “THz technology applied to cultural heritage,” in *37th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, 2012, pp. 1–4.
- [20] S. Fan, Y. He, B. S. Ung, and E. Pickwell-MacPherson, “The growth of biomedical terahertz research,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 47, no. 37, p. 374009, Sep. 2014.
- [21] W.-G. Yeo *et al.*, “THz imaging of Alzheimer’s disease: Spectroscopic differentiation between normal and diseased tissues,” in *39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, 2014, pp. 1–2.
- [22] Z. D. Taylor *et al.*, “Exploration of wound physiology using THz imaging,” in *39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, 2014, pp. 1–1.
- [23] C. B. Reid, G. Reese, A. P. Gibson, and V. P. Wallace, “Terahertz Time-Domain Spectroscopy of Human Blood,” *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 3, no. 4, pp. 363–367, Jul. 2013.



- [24] Y. Kurzweil-Segev *et al.*, “Remote Monitoring of Phasic Heart Rate Changes From the Palm,” *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 4, no. 5, pp. 618–623, Sep. 2014.
- [25] M. Kondoh, Y. Ohshima, and M. Tsubouchi, “Ion effects on liquid structure of water monitored by terahertz time-domain spectroscopy,” in *38th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, 2013, pp. 1–2.
- [26] T. Wang, P. Klarskov, and P. U. Jepsen, “Ultrabroadband THz Time-Domain Spectroscopy of a Free-Flowing Water Film,” *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 4, no. 4, pp. 425–431, Jul. 2014.
- [27] R. Song, Z. Wang, J. Loh, and M. J. Thomson, “Experimental investigation on new absorption peaks of water vapor at high temperatures using terahertz spectroscopy,” in *39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, 2014, pp. 1–2.
- [28] N. Born *et al.*, “Monitoring the water status of plants using THz radiation,” in *39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, 2014, pp. 1–2.
- [29] A. Pohl, N. Desmann, K. Dutzi, and H.-W. Hubers, “Identification of substances by THz spectroscopy and multivariate analysis,” in *39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, 2014, pp. 1–2.
- [30] S. Ray *et al.*, “Terahertz spectroscopy of cyanobenzaldehyde isomers,” in *38th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, 2013, pp. 1–2.
- [31] D. Zhang *et al.*, “Experimental and theoretical studies on THz spectra of phenylthiourea compounds,” in *38th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, 2013, pp. 1–2.
- [32] T. Sakamoto, T. Sasaki, H. Kimura, Y. Hiyama, N. Katori, and H. Okuda, “Analysis of hydration and dehydration on xanthine related compounds during pharmaceutical granulation process using terahertz spectroscopy,” in *38th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, 2013, pp. 1–2.
- [33] J. F. Federici *et al.*, “THz imaging and sensing for security applications—explosives, weapons and drugs,” *Semicond. Sci. Technol.*, vol. 20, no. 7, pp. S266–S280, Jul. 2005.
- [34] A. Hirata and M. Yaita, “Ultrafast Terahertz Wireless Communications Technologies,” *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 5, no. 6, pp. 1128–1132, Nov. 2015.
- [35] J. F. Federici and J. Ma, “Comparison of terahertz versus infrared free-space communications under identical weather conditions,” in *39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, 2014, pp. 1–3.
- [36] G. Ducournau *et al.*, “Ultrawide-Bandwidth Single-Channel 0.4-THz Wireless Link Combining Broadband Quasi-Optic Photomixer and Coherent Detection,” *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 4, no. 3, pp. 328–337, May 2014.
- [37] H.-J. Song and T. Nagatsuma, “Present and Future of Terahertz Communications,” *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 256–263, Sep. 2011.
- [38] S. Priebe, M. Kannicht, M. Jacob, and T. Kurner, “Ultra broadband indoor channel measurements and calibrated ray tracing propagation modeling at THz frequencies,” *J. Commun. Netw.*, vol. 15, no. 6, pp. 547–558, Dec. 2013.
- [39] P. W. Kruse and D. D. Skatrud, *Uncooled infrared imaging arrays and systems*. San Diego: Academic Press, 1997.
- [40] G. H. Rieke, *Detection of light: from the ultraviolet to the submillimeter*, 2nd ed. Cambridge, UK ; New York, NY: Cambridge University Press, 2003.
- [41] G. Gaussorgues, “Détecteurs infrarouges,” *Tech. Ing. Compos. Optoélectroniques*, vol. TIB451DUO, no. e4060, 1996.
- [42] Y. E. Kesim, E. Battal, M. Y. Tanrikulu, and A. K. Okyay, “An all-ZnO microbolometer for infrared imaging,” *Infrared Phys. Technol.*, vol. 67, pp. 245–249, Nov. 2014.
- [43] R. C. Jones, “A New Classification System for Radiation Detectors,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 39, no. 5, p. 327, May 1949.
- [44] A. Graf, M. Arndt, M. Sauer, and G. Gerlach, “Review of micromachined thermopiles for infrared detection,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 18, no. 7, p. R59, 2007.
- [45] M. J. E. Golay, “Theoretical Consideration in Heat and Infra-Red Detection, with Particular Reference to the Pneumatic Detector,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 18, no. 5, pp. 347–356, May 1947.
- [46] D. R. Denison, M. E. Knotts, H. T. Hayden, S. L. Young, and V. V. Tsukruk, “Influence of micro-Golay cell cavity diameter on millimeter-wave detection sensitivity,” in *2011 36th*

- International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, 2011, pp. 1–2.
- [47] J.-L. Tissot, “Imagerie IR thermique à base de détecteurs non refroidis,” *Tech. Ing. Compos. Optoélectroniques*, vol. TIB451DUO, no. e4061, 2010.
- [48] J. Tanaka, M. Shiozaki, F. Aita, T. Seki, and M. Oba, “Thermopile infrared array sensor for human detector application,” in *2014 IEEE 27th International Conference on Micro Electro Mechanical Systems (MEMS)*, 2014, pp. 1213–1216.
- [49] F. Simoens, J. Meilhan, and J.-A. Nicolas, “Terahertz Real-Time Imaging Uncooled Arrays Based on Antenna-Coupled Bolometers or FET Developed at CEA-Leti,” *J. Infrared Millim. Terahertz Waves*, vol. 36, no. 10, pp. 961–985, Aug. 2015.
- [50] S. D. Brewster, *The Edinburgh Journal of Science*. William Blackwood, 1824.
- [51] Z. Liang *et al.*, “High performance THz detector based on ultra-thin LiTaO<sub>3</sub> crystal,” in *2015 40th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, 2015, pp. 1–2.
- [52] “Pyrocam IIIHR Beam Profiling Camera.” [Online]. Available: <http://www.ophiropt.com/laser-measurement/beam-profilers/products/Beam-Profiling/Camera-Profiling-with-BeamGage/Pyrocam-IIIHR>. [Accessed: 29-Mar-2016].
- [53] A. J. Kreisler, V. S. Jagtap, and A. F. Dégardin, “Amorphous semiconducting Y-Ba-Cu-O: a silicon-compatible material for IR uncooled sensitive detection with microsecond response time,” in *Proceeding SPIE*, 2012, vol. 85440D/1-12, p. 85440D–85440D.
- [54] L. N. Son, T. Tachiki, and T. Uchida, “Fabrication and Evaluation of Thin-Film Spiral-Antenna-Coupled VO<sub>x</sub> Microbolometer by Metal–Organic Decomposition,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 52, no. 4R, p. 46601, Apr. 2013.
- [55] B. Wang, J. Lai, H. Li, H. Hu, and S. Chen, “Nanostructured vanadium oxide thin film with high TCR at room temperature for microbolometer,” *Infrared Phys. Technol.*, vol. 57, pp. 8–13, Mar. 2013.
- [56] H. Takami, K. Kawatani, T. Kanki, and H. Tanaka, “High Temperature-Coefficient of Resistance at Room Temperature in W-Doped VO<sub>2</sub> Thin Films on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Substrate and Their Thickness Dependence,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 5, p. 55804, May 2011.
- [57] H.-Y. Lee *et al.*, “Investigated performance of uncooled tantalum-doped VO<sub>x</sub> floating-type microbolometers,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 354, Part A, pp. 106–109, Nov. 2015.
- [58] P. M. Downey *et al.*, “Monolithic silicon bolometers,” *Appl. Opt.*, vol. 23, no. 6, p. 910, Mar. 1984.
- [59] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [60] D. Adler, *Amorphous semiconductors*. London: Butterworths, 1972.
- [61] M. H. Brodsky, *Amorphous Semiconductors. (= Topics in Applied Physics, 36)*. Berlin ; New York: Springer Heidelberg., 1979.
- [62] M. Moreno, R. Jimenez, A. Torres, and R. Ambrosio, “Microbolometers Based on Amorphous Silicon-Germanium Films With Embedded Nanocrystals,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 62, no. 7, pp. 2120–2127, Jul. 2015.
- [63] T. Zhou, Y. Zuo, K. Qiu, J. Zheng, and Q. Wang, “Potential of Ti doped hydrogenated amorphous Si film with suitable resistivity and high TCR for microbolometer applications,” *Vacuum*, vol. 119, pp. 30–33, Sep. 2015.
- [64] M. Jalal, M. L. Hai, S. Ajmera, and M. Almasri, “Noise Reduction of Amorphous Si<sub>x</sub>Ge<sub>y</sub>O<sub>1-x-y</sub> Thin Films for Uncooled Microbolometers by Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Passivation and Annealing in Vacuum,” *IEEE Sens. J.*, vol. 16, no. 6, pp. 1681–1691, Mar. 2016.
- [65] M. A. Sumesh, S. Karanth, S. Prakash, A. S. Laxmiprasad, and C. L. Nagendra, “Ion beam sputtered Ge–Si–O amorphous thin films for microbolometer infrared detectors and their application in earth sensors,” *Sens. Actuators Phys.*, vol. 192, pp. 81–91, Apr. 2013.
- [66] M. Kolahdouz, M. Östling, and H. H. Radamson, “High performance infra-red detectors based on Si/SiGe multilayers quantum structure,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 177, no. 17, pp. 1563–1566, Oct. 2012.
- [67] F. Forsberg *et al.*, “CMOS-Integrated Si/SiGe Quantum-Well Infrared Microbolometer Focal Plane Arrays Manufactured With Very Large-Scale Heterogeneous 3-D Integration,” *IEEE J. Sel. Top. Quantum Electron.*, vol. 21, no. 4, pp. 30–40, Jul. 2015.
- [68] D. P. Neikirk, W. W. Lam, and D. B. Rutledge, “Far-infrared microbolometer detectors,” *Int. J. Infrared Millim. Waves*, vol. 5, no. 3, pp. 245–278, Mar. 1984.

- [69] P. R. N. Childs, J. R. Greenwood, and C. A. Long, "Review of temperature measurement," *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 71, no. 8, p. 2959, 2000.
- [70] M. Abdel-Rahman, N. F. Al-Khalli, A. H. Kusuma, and N. A. Debbar, "A slot antenna-coupled microbolometer for detection at 94 GHz," *Prog. Electromagn. Res. Lett.*, vol. 32, pp. 137–143, 2012.
- [71] S. Ning, T. Zhen'an, Y. Jun, and H. Zhengxing, "A low-cost infrared absorbing structure for an uncooled infrared detector in a standard CMOS process," *J. Semicond.*, vol. 35, no. 3, p. 34014, 2014.
- [72] H.-H. Yang and G. M. Rebeiz, "Micromachined Room-Temperature Air-Suspended Ni/Cr Nanobolometer," *IEEE Trans. Microw. Theory Tech.*, vol. 63, no. 11, pp. 3760–3767, Nov. 2015.
- [73] Y.-C. Jung, G. Koo, J.-S. Lee, S.-H. Hahm, and Y. S. Lee, "NiO Films Formed at Room Temperature for Microbolometer," *J. Sens. Sci. Technol.*, vol. 22, no. 5, pp. 327–332, Sep. 2013.
- [74] E. Battal, S. Bolat, M. Y. Tanrikulu, A. K. Okyay, and T. Akin, "Atomic-layer-deposited zinc oxide as tunable uncooled infrared microbolometer material," *Phys. Status Solidi A*, vol. 211, no. 11, pp. 2475–2482, Nov. 2014.
- [75] S. Liu *et al.*, "La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> suspended microbridges for uncooled bolometers made using reactive ion etching of the silicon substrates," *Microelectron. Eng.*, vol. 111, pp. 101–104, Nov. 2013.
- [76] C. OuYang, W. Zhou, J. Wu, Y. Hou, Y. Gao, and Z. Huang, "Uncooled bolometer based on Mn<sub>1.56</sub>Co<sub>0.96</sub>Ni<sub>0.48</sub>O<sub>4</sub> thin films for infrared detection and thermal imaging," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 105, no. 2, p. 22105, Jul. 2014.
- [77] A. J. Kreisler *et al.*, "New Trend in THz Detection: High T<sub>c</sub> Superconducting Hot Electron Bolometer Technology May Exhibit Advantage vs Low T<sub>c</sub> Devices," 2007, pp. 345–348.
- [78] F. Laviano *et al.*, "YBCO-Film Based FIR Detectors in Not Dissipative Regime: Local THz Response by Heavy-Ion Nanostructure Implantation," *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 21, no. 3, pp. 748–751, Jun. 2011.
- [79] S. Bevilacqua and S. Cherednichenko, "High sensitivity terahertz bolometers as room temperature detectors," in *2014 39th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, 2014, pp. 1–2.
- [80] S. Bevilacqua and S. Cherednichenko, "Low Noise Nanometer Scale Room-Temperature Bolometers for THz Direct Detection," *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 4, no. 6, pp. 653–660, Nov. 2014.
- [81] A. Scheuring *et al.*, "Thin Pr-Ba-Cu-O Film Antenna-Coupled THz Bolometers for Room Temperature Operation," *IEEE Trans. Terahertz Sci. Technol.*, vol. 3, no. 1, pp. 103–109, Jan. 2013.
- [82] F. Simoens *et al.*, "Active imaging with THz fully-customized uncooled amorphous-silicon microbolometer focal plane arrays," in *2011 36th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, 2011, pp. 1–2.
- [83] X.-M. Liu, H.-J. Fang, and L.-T. Liu, "Study on new structure uncooled a-Si microbolometer for infrared detection," *Microelectron. J.*, vol. 38, no. 6–7, pp. 735–739, Jun. 2007.
- [84] R. S. Saxena *et al.*, "Study of performance degradation in Titanium microbolometer IR detectors due to elevated heating," *Infrared Phys. Technol.*, vol. 54, no. 4, pp. 343–352, Jul. 2011.
- [85] L. Kang, X. C. Tu, X. Y. Lu, X. H. Liu, J. Chen, and P. H. Wu, "A 0.6 THz quasi-optical detector based on a room microbolometer," in *2011 36th International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves (IRMMW-THz)*, 2011, p. 1.
- [86] A. Aryan *et al.*, "Optical Characterisation of La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>MnO<sub>3</sub> Thin Film Based Uncooled Bolometers," presented at the SENSORDEVICES 2012, The Third International Conference on Sensor Device Technologies and Applications, 2012, pp. 61–65.
- [87] S. Kumar and D. P. Butler, "Infrared Sensing With Self-Supporting YBCO Uncooled IR Microbolometer Array Integrated With On-Chip CCBDI Readout Circuit," *IEEE Sens. J.*, vol. 9, no. 4, pp. 411–418, Apr. 2009.
- [88] D. P. Butler, Z. Çelik-Butler, A. Jahanzeb, J. E. Gray, and C. M. Travers, "Micromachined YBaCuO capacitor structures as uncooled pyroelectric infrared detectors," *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 3, pp. 1680–1687, Aug. 1998.
- [89] M. C. Kao, H. Z. Chen, S. L. Yang, Y. C. Chen, P. T. Hsieh, and C. C. Yu, "Pyroelectric Ta-modified LiNbO<sub>3</sub> thin films and devices for thermal infrared detection," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 16, pp. 5518–5522, Jun. 2008.

- [90] W. Liu, L. L. Sun, W. Zhu, and O. K. Tan, “Noise and specific detectivity of pyroelectric detectors using lead titanate zirconate (PZT) thin films,” *Microelectron. Eng.*, vol. 66, no. 1–4, pp. 785–791, Apr. 2003.
- [91] R. Müller *et al.*, “Characterization of a Large-Area Pyroelectric Detector from 300 GHz to 30 THz,” *J. Infrared Millim. Terahertz Waves*, vol. 36, no. 7, pp. 654–661, May 2015.
- [92] X. Y. Sun *et al.*, “Monolithic pyroelectric infrared detectors using SiO<sub>2</sub> aerogel thin films,” *Sens. Actuators Phys.*, vol. 228, pp. 69–74, Jun. 2015.
- [93] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Possible high T<sub>c</sub> superconductivity in the Ba–La–Cu–O system,” *Z. Für Phys. B Condens. Matter*, vol. 64, no. 2, pp. 189–193, Jun. 1986.
- [94] M. K. Wu *et al.*, “Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Y–Ba–Cu–O compound system at ambient pressure,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 58, no. 9, pp. 908–910, Mar. 1987.
- [95] “CCAS - Coalition for the Commercial Application of Superconductors.” [Online]. Available: <http://www.ccas-web.org/superconductivity/#image1>. [Accessed: 23-Mar-2015].
- [96] J. J. Capponi *et al.*, “Structure of the 100 K Superconductor Ba<sub>2</sub>YCu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> between (5 ÷ 300) K by Neutron Powder Diffraction,” *EPL Europhys. Lett.*, vol. 3, no. 12, p. 1301, Jun. 1987.
- [97] G. Roth, B. Renker, G. Heger, M. Hervieu, B. Domengès, and B. Raveau, “On the structure of non-superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+ε</sub>,” *Z. Für Phys. B Condens. Matter*, vol. 69, no. 1, pp. 53–59, Mar. 1987.
- [98] M. Longhin, “Semiconducting bolometric detectors : material optimization and device design for future room temperature THz imaging arrays,” Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [99] A. J. Kreisler, V. S. Jagtap, G. Sou, G. Klisnick, and A. F. Dégardin, “Semiconducting YBaCuO films grown on silicon substrates: IR room temperature sensing and fast pyroelectric response,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 41, no. 1, p. 12011, Dec. 2012.
- [100] A. F. Dégardin, V. S. Jagtap, X. Galiano, and A. J. Kreisler, “Semiconducting Y–Ba–Cu–O thin films sputtered on MgO and SiO<sub>x</sub>/Si substrates: Morphological, electrical and optical properties for infrared sensing applications,” *Thin Solid Films*, vol. 601, pp. 93–98, Feb. 2016.
- [101] M. Longhin, A. J. Kreisler, and A. F. Dégardin, “Semiconducting YBCO Thin Films for Uncooled Terahertz Imagers,” *Mater. Sci. Forum*, vol. 587–588, pp. 273–277, 2008.
- [102] Z. Çelik-Butler *et al.*, “Charge transport in amorphous and tetragonal semiconducting YBaCuO films,” *Solid-State Electron.*, vol. 41, no. 6, pp. 895–899, Jun. 1997.
- [103] J. E. Gray, Z. Celik-Butler, and D. P. Butler, “MgO sacrificial layer for micromachining uncooled Y–Ba–Cu–O IR microbolometers on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> bridges,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 8, no. 2, pp. 192–199, Jun. 1999.
- [104] A. Jahanzeb, C. M. Travers, Z. Celik-Butler, D. P. Butler, and S. G. Tan, “A semiconductor YBaCuO microbolometer for room temperature IR imaging,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 44, no. 10, pp. 1795–1801, Oct. 1997.
- [105] V. D. Okunev, Z. A. Samoilenko, and A. Tybulewicz, “Scattering of X-rays and optical absorption in amorphous Y–Ba–Cu–O films,” *Sov. Phys. Solid State*, vol. 33, no. 10, pp. 1588–1591, 1991.
- [106] V. D. Okunev *et al.*, “Amorphous state and pulsed laser deposition of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 10, pp. 7282–7290, May 1999.
- [107] V. D. Okunev, Z. A. Samoilenko, A. Abal’oshev, P. Gierłowski, A. Klimov, and S. J. Lewandowski, “Atomic order, electron structure, and critical parameters of epitaxial YBaCuO films,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 13, pp. 1949–1951, Sep. 1999.
- [108] H. Wada *et al.*, “YBaCuO uncooled microbolometer IRFPAs,” *Sens. Mater.*, vol. 12, no. 5, pp. 315–325, 2000.
- [109] J.-W. Jeong, S.-G. Lee, S.-H. Jo, and M.-S. Han, “Electrical Properties of Semiconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> Thin Film for Uncooled Infrared Detectors,” *Integr. Ferroelectr.*, vol. 142, no. 1, pp. 52–60, Jan. 2013.
- [110] K.-G. Frase, E. G. Liniger, and D. R. Clarke, “Phase Compatibilities in the System Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–BaO–CuO at 950°C,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 70, no. 9, p. C-204, Sep. 1987.
- [111] W. Wong-Ng, L. P. Cook, and J. Suh, “Subsolidus phase relationships of the BaO–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–CuO<sub>x</sub> system under carbonate-free conditions at pO<sub>2</sub>=100 Pa and at pO<sub>2</sub>=21 kPa,” *Phys. C Supercond.*, vol. 377, no. 1–2, pp. 107–113, Aug. 2002.
- [112] K. Fossheim, A. Sudbø, and John Wiley & Sons, *Superconductivity: physics and applications*. Chichester, West Sussex, England; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Ltd, 2004.

- [113] A. V. Fetisov *et al.*, “XPS Study of Mechanically Activated  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$  and  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ ,” *J. Spectrosc.*, vol. 2013, pp. 1–13, 2013.
- [114] R. Bormann and J. Nölting, “Stability limits of the perovskite structure in the Y-Ba-Cu-O system,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 54, no. 21, pp. 2148–2150, May 1989.
- [115] R. Shimpō and Y. Nakamura, “Thermodynamic study of  $\text{BaCuO}_2$  and  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$ ,” *Metall. Mater. Trans. B*, vol. 25, no. 3, pp. 385–389, Jun. 1994.
- [116] N. A. Kalanda, V. M. Trukhan, and S. F. Marenkin, “Phase Transformations in the Systems  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ –‘ $\text{Ba}_3\text{Cu}_5\text{O}_8$ ’ and  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ – $\text{BaCuO}_2$ ,” *Inorg. Mater.*, vol. 38, no. 6, pp. 597–603, Jun. 2002.
- [117] R. M. Hazen *et al.*, “Crystallographic description of phases in the Y-Ba-Cu-O superconductor,” *Phys. Rev. B*, vol. 35, no. 13, pp. 7238–7241, May 1987.
- [118] F. Fernández *et al.*, “The  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  oxide as green pigment in ceramics,” *J. Alloys Compd.*, vol. 275–277, pp. 750–753, Jul. 1998.
- [119] P. Adler and A. Simon, “The electronic structure of the  $[\text{CuO}_5]^{8-}$  unit: A photoemission study of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,” *Z. Für Phys. B Condens. Matter*, vol. 85, no. 2, pp. 197–204, Jun. 1991.
- [120] A. Salinas-Sanchez, J. L. Garcia-Muñoz, J. Rodriguez-Carvajal, R. Saez-Puche, and J. L. Martinez, “Structural characterization of  $\text{R}_2\text{BaCuO}_5$  (R = Y, Lu, Yb, Tm, Er, Ho, Dy, Gd, Eu and Sm) oxides by X-ray and neutron diffraction,” *J. Solid State Chem.*, vol. 100, no. 2, pp. 201–211, Oct. 1992.
- [121] J. Hjøllum, “Antiferromagnetism in YBCO and CoO Nanoparticles,” Thèse de doctorat, University of Copenhagen, 2008.
- [122] P. Karen *et al.*, “Chemical Phase Diagrams for the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Family,” *Acta Chem. Scand.*, vol. 46, pp. 805–840, 1992.
- [123] P. Lightfoot *et al.*, “Redetermination of the structure of the 80 K superconductor  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  by time-of-flight neutron powder diffraction,” *Acta Crystallogr. Sect. C*, vol. 47, no. 6, pp. 1143–1145, Jun. 1991.
- [124] K. Hashimoto, M. Akiyoshi, A. Wisniewski, M. L. Jenkins, Y. Toda, and T. Yano, “A high-resolution electron microscopy study of structural defects in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$  superconductor,” *Phys. C Supercond.*, vol. 269, no. 1–2, pp. 139–148, Sep. 1996.
- [125] R. Hsu, E. N. Maslen, and N. Ishizawa, “A synchrotron X-ray study of the electron density in  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,” *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 52, no. 4, pp. 569–575, Aug. 1996.
- [126] P. Bordet *et al.*, “Structure determination of the new high-temperature superconductor  $\text{Y}_2\text{Ba}_4\text{Cu}_7\text{O}_{14+x}$ ,” *Nature*, vol. 334, no. 6183, pp. 596–598, Aug. 1988.
- [127] V. Massarotti, D. Capsoni, M. Bini, A. Altomare, and A. G. G. Moliterni, “X-ray diffraction study of poly crystalline  $\text{Y}_2\text{BaO}_4$ : a test of the new EXPO program,” *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.*, vol. 214, no. 4, Jan. 1999.
- [128] H. Müller-Buschbaum and O. Schrandt, “Zur kristallstruktur von  $\text{Ba}_3\text{Ln}_4\text{O}_9$  (Ln=Dy, Er, Y/Yb),” *J. Alloys Compd.*, vol. 191, no. 1, pp. 151–154, Jan. 1993.
- [129] G. Moiseev, N. Vatolin, and J. Šesták, “Estimation and revision of some thermodynamic data in the YBaCuO system. Part 1. Values of  $\text{H}^{\ominus}_{298}$  —  $\text{H}^{\ominus}_0$  and temperatures of the phase transformations,” *Thermochim. Acta*, vol. 237, no. 2, pp. 391–400, Jun. 1994.
- [130] A. J. S. Machado and R. F. Jardim, “On the transformation of  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$  into  $\text{YCuO}_2$ ,” *Mater. Lett.*, vol. 19, no. 3–4, pp. 177–183, Apr. 1994.
- [131] R. D. Adams, J. A. Estrada, and T. Datta, “Crystal structure analysis of  $\text{Y}_2\text{Cu}_2\text{O}_5$ ,” *J. Supercond.*, vol. 5, no. 1, pp. 33–38, Feb. 1992.
- [132] N. N. Eremin, L. I. Leonyuk, and V. S. Urusov, “Interatomic Potentials for Structure Simulation of Alkaline-Earth Cuprates,” *J. Solid State Chem.*, vol. 158, no. 2, pp. 162–168, May 2001.
- [133] D. Dubé, B. Champagne, P. Lambert, and Y. Le Page, “Occurrence of  $\text{BaCu}_2\text{O}_2$  in plasma-sprayed YBaCuO coatings,” *Mater. Lett.*, vol. 9, no. 10, pp. 353–356, Jun. 1990.
- [134] Y.-N. Xu, Z. Gu, and W. Y. Ching, “Electronic, structural, and optical properties of crystalline yttria,” *Phys. Rev. B*, vol. 56, no. 23, pp. 14993–15000, Dec. 1997.
- [135] L. Liu, “A Dense Modification of BaO and Its Crystal Structure,” *J. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 10, pp. 3702–3704, Sep. 1971.
- [136] S. Åsbrink and L.-J. Norrby, “A refinement of the crystal structure of copper(II) oxide with a discussion of some exceptional e.s.d.’s,” *Acta Crystallogr. Sect. B*, vol. 26, no. 1, pp. 8–15, Jan. 1970.
- [137] R. A. Street, *Hydrogenated Amorphous Silicon*. Cambridge University Press, 2005.

- [138] N. Mott, “The mobility edge since 1967,” *J. Phys. C Solid State Phys.*, vol. 20, no. 21, pp. 3075–3102, Jul. 1987.
- [139] G. Yu and A. J. Heeger, “Photoinduced charge carriers in insulating cuprates: Fermi glass insulator, metal-insulator transition and superconductivity,” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 7, no. 22, pp. 3751–3815, Oct. 1993.
- [140] N. F. Mott, *Metal-insulator transitions*, 2nd ed. London ; New York: Taylor & Francis, 1990.
- [141] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford: Oxford University Press, 2012.
- [142] V. D. Okunev *et al.*, “Laser-induced structural transitions in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_y$  amorphous films with nanocrystalline clusters,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, no. 1, pp. 696–701, Jul. 2000.
- [143] V. D. Okunev, S. J. Lewandowski, T. A. D’yachenko, A. Abal’oshev, P. Gierłowski, and V. A. Isaev, “Disordering of the electronic structure of  $\text{YBaCuO}$  amorphous films upon incorporation of crystalline clusters formed in laser-induced plasma into their composition,” *Phys. Solid State*, vol. 53, no. 1, pp. 13–22, Jan. 2011.
- [144] V. D. Okunev, V. A. Isaev, T. A. D’yachenko, and S. J. Lewandowski, “Formation of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+x}$  clusters in laser-generated plasma,” *Tech. Phys. Lett.*, vol. 34, no. 1, pp. 65–68, Feb. 2011.



## Chapitre 2.

### Nature physico-chimique d'*a*-YBCO

Avant de s'intéresser aux propriétés optiques d'*a*-YBCO, nous voulons déterminer aussi précisément que possible la nature chimique d'*a*-YBCO. Dans l'idéal, une description complète du matériau *a*-YBCO ferait état des divers composés en présence ainsi que de leur quantité, de leur agencement mutuel et de leur répartition dans les couches minces. En préliminaire, nous avons présenté au chapitre 1 une liste des composés observés lors de la synthèse et de la dégradation d'YBCO. Néanmoins, le caractère amorphe d'*a*-YBCO est une difficulté majeure pour mener à bien une telle entreprise. En effet, les techniques usuelles de détermination de la composition par diffractions des rayons X ou des neutrons ne fonctionnent pas. Au mieux, nous pouvons déterminer le contenu atomique, identifier les phases en présence et tenter d'en donner les proportions.

Ainsi, nous avons envisagé essentiellement deux techniques expérimentales (§2.1) : la spectroscopie Raman et la spectroscopie des photoélectrons X ou UV (XPS, UPS). À partir d'une base de comparaison, la spectroscopie Raman permet d'identifier les composés en présence. De manière complémentaire, la spectroscopie des photoélectrons X permet de relever précisément le contenu atomique. Nous proposons une loi de mélange pour déterminer quantitativement les composés en présence.

En prélude de la partie résultats (§2.2), nous rappelons l'état des connaissances en matière de traitements XPS d'YBCO ainsi que les précédentes estimations de la composition d'*a*-YBCO. Nous montrons comment les composés sont identifiables. Nous explorons aussi en détail la composition superficielle des couches minces d'*a*-YBCO puisqu'il s'agit de l'interface fonctionnelle lors de la prise des contacts métalliques.

Dans la dernière partie (§2.3), nous commentons la bande de valence d'*a*-YBCO à laquelle nous avons accès par UPS et XPS.



## Table des matières

<b>Chapitre 2. Nature physico-chimique d'a-YBCO .....</b>	<b>47</b>
<b>2.1. Techniques expérimentales et traitements associés .....</b>	<b>49</b>
2.1.1. Spectroscopie Raman.....	49
2.1.1.1. Principe .....	49
2.1.1.2. Présentation de la plateforme.....	50
2.1.2. Spectroscopie des photoélectrons X et UV .....	50
2.1.2.1. Principe .....	50
2.1.2.2. Présentation de la plateforme.....	51
2.1.2.3. Caractérisation d'un empilement atomique .....	55
2.1.3. Spectroscopie par torche plasma.....	57
2.1.4. Loi de mélange.....	57
2.1.4.1. Principe .....	57
2.1.4.2. Exemples d'application.....	59
<b>2.2. Étude de la composition atomique.....</b>	<b>60</b>
2.2.1. Bases de connaissance .....	60
2.2.1.1. Données XPS .....	60
2.2.1.2. Précédentes estimations de la composition.....	62
2.2.2. Nouvelles analyses.....	64
2.2.2.1. Détermination de la composition.....	65
2.2.2.2. Étude de la composition sur l'épaisseur .....	72
<b>2.3. Étude de la bande de valence .....</b>	<b>74</b>
<b>2.4. Conclusion .....</b>	<b>76</b>
<b>2.5. Références .....</b>	<b>77</b>

## 2.1. Techniques expérimentales et traitements associés

### 2.1.1. Spectroscopie Raman

#### 2.1.1.1. Principe

La spectroscopie Raman est une technique non destructive de caractérisation moléculaire et structurale des matériaux. Elle repose sur l'effet Raman (C.V. Raman, L.I Mandelstam 1928) qui correspond à la diffusion inélastique de photons suite à l'excitation lumineuse d'un matériau [1]. Une partie du faisceau est réfléchi, une autre est absorbée et une fraction plus faible est diffusée. Pour la majorité des photons diffusés, la fréquence  $\nu$  est inchangée (diffusion élastique dite diffusion Rayleigh), mais pour une infime partie, cette fréquence est modifiée par effet Raman [2]. Pour 10 à 100 millions de photons incidents, un seul photon Raman est rétrodiffusé.

Ainsi, deux types de diffusion coexistent (*cf.* figure 2-1) : en diffusion Rayleigh, un bref saut énergétique vers un niveau virtuel se produit, mais n'entraîne pas d'échange énergétique entre le photon et la matière ; en diffusion Raman, il y a interaction avec la matière et la fréquence du photon peut soit diminuer à  $\nu - \nu_R$  (diffusion Raman Stokes) ou soit augmenter à  $\nu + \nu_R$  (diffusion Raman anti-Stokes).

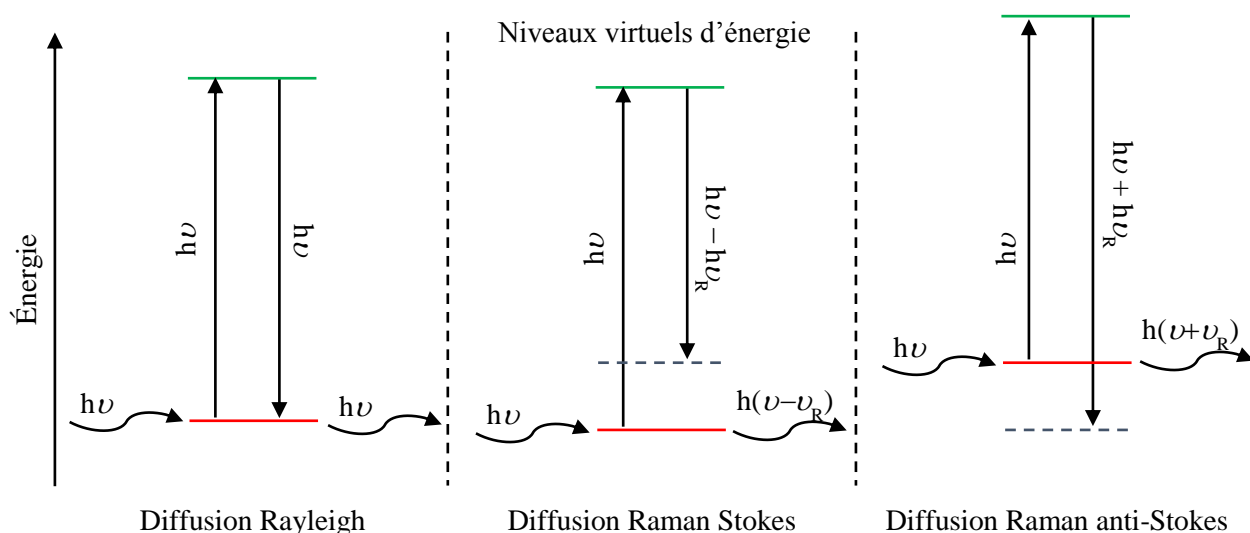


figure 2-1. Schémas de l'interaction entre un photon d'énergie  $h\nu$  et la matière, montrant les différents types de diffusion : Rayleigh et Raman [2].

À l'échelle microscopique, l'effet Raman s'explique par des échanges énergétiques aux fréquences caractéristiques des vibrations du réseau cristallin (modes optiques, modes acoustiques) ou des molécules (élongation, déformation). La spectroscopie Raman consiste à illuminer un échantillon avec un faisceau monochromatique (émission laser). Le rayonnement diffusé est ensuite collecté et la diffusion élastique est éliminée par filtrage dichroïque. La diffusion inélastique Raman Stokes (plus intense) ou Raman anti-Stokes est conservée. Celle-ci est dispersée sur un détecteur optique multi-éléments afin d'obtenir un spectre de l'intensité de la diffusion en fonction du *shift* (déplacement) Raman (en nombre d'onde) défini tel que :

$$\text{shift Raman} (\text{cm}^{-1}) = \left( \frac{10^7}{\lambda (\text{nm})} - \frac{10^7}{\lambda_R (\text{nm})} \right) \text{ avec } \lambda (\text{nm}) = \frac{1240}{h\nu (\text{eV})}. \quad (2-1)$$

Diverses informations sont contenues dans les raies apparaissant sur un spectre Raman : la position peut être reliée à la fréquence d'un mode de vibration qui renvoie à une caractéristique structurale, l'intensité est liée au nombre de molécules diffusantes, la polarisation rend compte de la symétrie du mode et la largeur reflète la qualité cristalline.

### 2.1.1.2. Présentation de la plateforme

La source d'excitation de la plateforme Raman est un faisceau laser ( $\lambda = 532 \text{ nm}$ ) couplé à une fibre optique monomode à maintien de polarisation (cf. figure 2-2).

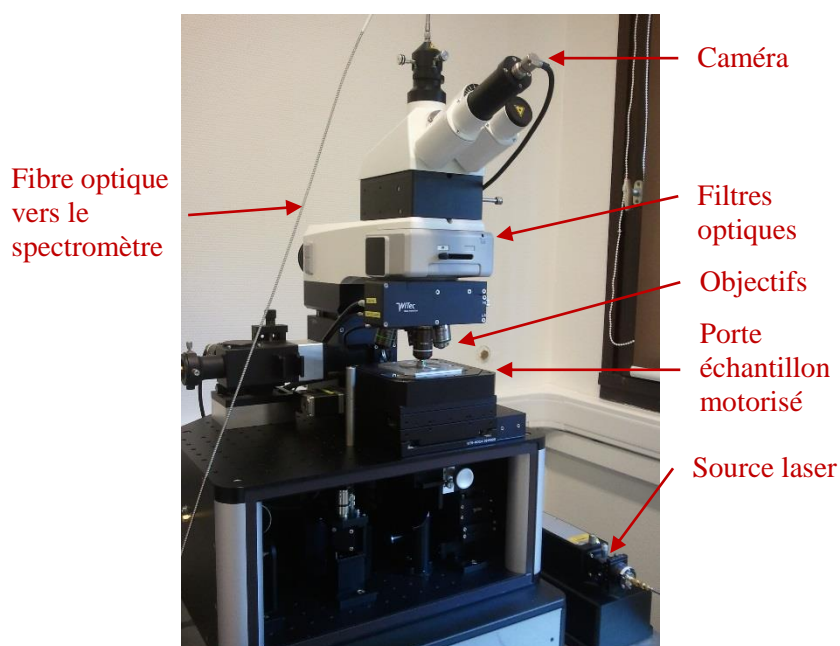


figure 2-2. Photographie de la plateforme Raman Witec Alpha 300V à microscopie confocale disponible au GeePs.

La puissance d'émission laser et le diamètre du spot sont réglables. Cette plateforme est dotée d'un microscope confocal afin d'atteindre une résolution axiale adaptée à l'étude des couches minces. La diffusion Raman est collectée par une fibre optique ( $\varnothing : 50 \mu\text{m}$ , ON : 0,12) et mesurée par le spectromètre (UHTS 300) qui est muni d'une matrice CCD refroidie de  $1024 \times 127$  pixels (ANDOR iDus 401A). Seule la diffusion Raman Stokes peut être relevée. La précision des spectres Raman est estimée à  $1-2 \text{ cm}^{-1}$ . Les mesures Raman ont été réalisées par le responsable de la plateforme M. Alexandre Jaffré.

## 2.1.2. Spectroscopie des photoélectrons X et UV

### 2.1.2.1. Principe

La spectroscopie de photoélectrons X (XPS, *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) et la spectroscopie de photoélectrons UV (UPS, *Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy*) sont des techniques d'analyse non

destructives des surfaces. Leur principe repose sur l'effet photoélectrique (découvert par Hertz en 1887 et expliqué par Einstein en 1905) : en bombardant la matière avec des photons plus (X) ou moins (UV) énergétiques, des électrons acquérant suffisamment d'énergie cinétique sont éjectés. La spectroscopie XPS a été développée à la fin des années 50 par l'équipe de Siegbahn à Uppsala (Prix Nobel de physique en 1981) [3].

Dans la pratique, l'échantillon à analyser est bombardé par une source monochromatique dont l'énergie des photons est connue ( $h\nu$ ). Une partie des électrons est éjectée de l'échantillon ce qui confère à ces photoélectrons une énergie cinétique  $E_C$  propre. Cette signature énergétique est ensuite mesurée par un spectromètre afin de déterminer l'énergie de liaison  $E_L$  des niveaux électroniques suivant l'équation de conservation [4] :

$$E_L = h\nu - E_C - W_S, \quad (2-2)$$

où  $h$  est la constante de Planck,  $\nu$  (Hz) est la fréquence associée à la source X ou UV et  $W_S$  (eV) est le travail de sortie du spectromètre. Connaissant les énergies de liaison, il est possible de raisonner sur la nature des liaisons chimiques entre les atomes et d'identifier les espèces chimiques en présence indépendamment de leurs orientations. De plus, puisque les photons UV sont moins énergétiques, il est possible d'extraire le travail de sortie du matériau par spectroscopie UPS.

La spectroscopie XPS permet d'atteindre les orbitales des électrons fortement liés au noyau (électrons de cœur) alors que la spectroscopie UPS ne permet de visualiser que la bande de valence, mais avec une meilleure résolution énergétique que la spectroscopie XPS. Néanmoins, la bande de valence vue par UPS est différente de la bande de valence vue par XPS pour de multiples raisons [5], [6]. En effet, la bande de valence acquise par UPS ne reflète qu'une partie très superficielle du matériau (nanomètre) alors que la spectroscopie XPS en donne une valeur moyennée sur une plus grande profondeur (plusieurs nanomètres) et est donc plus représentative du matériau. De plus, les photons X et UV ont des sections efficaces de photo-ionisation différentes et les orbitales atomiques se comportent différemment suivant leurs types et selon les niveaux d'énergie auxquelles elles sont exposées.

### 2.1.2.2. Présentation de la plateforme

Les caractérisations XPS et UPS ont été réalisées sur la plateforme Phi 5000 Versaprobe composée d'un bâti ultra-vide ( $1,2 \times 10^{-7}$  Pa), d'armoires de commande et d'un poste informatique (*cf.* figure 2-3). Par rotation de l'échantillon, il est possible de réaliser des mesures à plusieurs angles (AR-XPS, *Angle resolved XPS*) et un canon à ions Ar permet le décapage des échantillons. De plus, si l'échantillon est trop isolant, la perte des photoélectrons n'est pas compensée, ce qui produit une accumulation de charges positives en surface et entraîne un décalage des spectres XPS. Pour remédier à ce problème, un canon à électrons de faible énergie ainsi qu'un canon à ions de faible énergie sont mis à contribution.

Le logiciel de traitement de la plateforme, Multipak<sup>®</sup>, permet d'associer l'emplacement des pics (raies représentatives des énergies de liaison) aux orbitales atomiques à partir d'une base de données intégrée. Il réalise le calcul des intégrales des pics après soustraction du spectre de fond (méthode de Shirley) et pondération des orbitales, ce qui renseigne quantitativement sur le contenu atomique. À partir des mesures réalisées à différents angles, le logiciel Multipak<sup>®</sup> permet aussi de tracer un profil en profondeur afin d'identifier l'accumulation de couches atomiques. Les mesures XPS et UPS ont été réalisées et traitées par le responsable de la plateforme, le Dr. David Alamarguy.

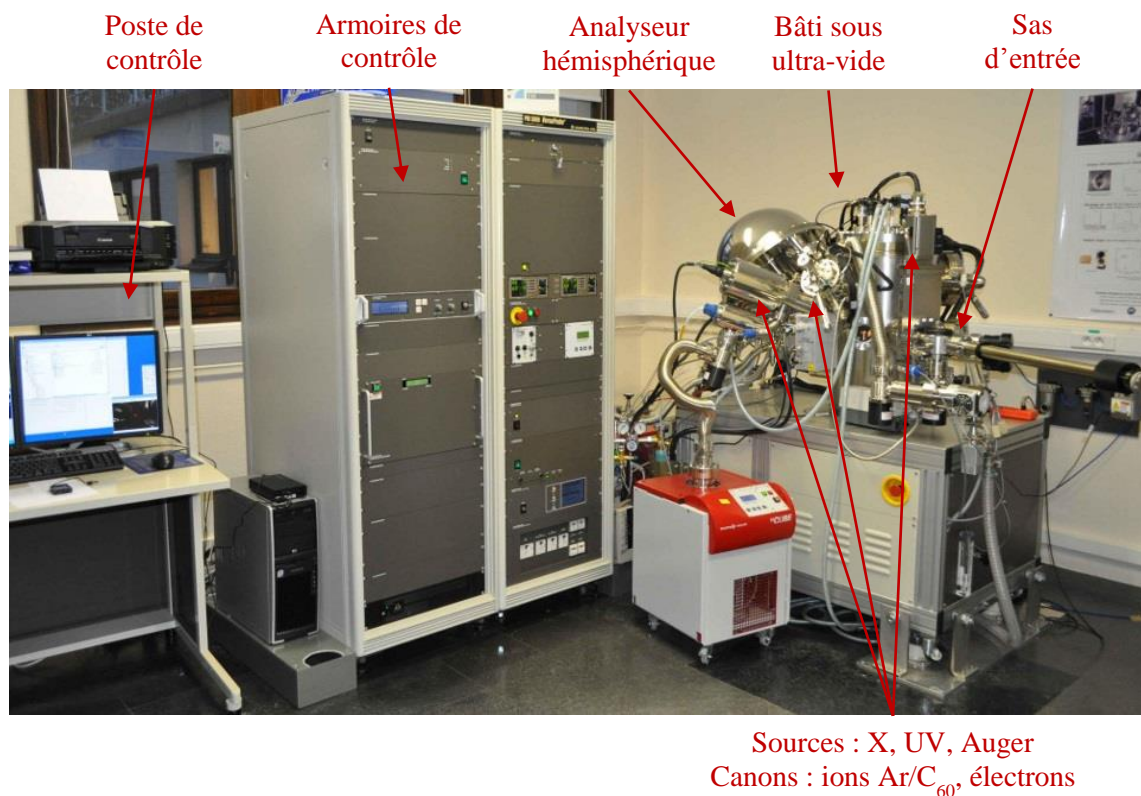


figure 2-3. Ensemble de spectroscopies électroniques XPS/Auger/UPS - Phi 5000 Versaprobe disponible au GeePs.

#### a) Configuration en XPS

En utilisation XPS, la source X est l'émission  $K_{\alpha}$  de Al (1486,6 eV). Pour une tension nominale d'accélération des électrons de 15 kV, la puissance du rayonnement varie suivant le diamètre du faisceau de 1 W ( $\varnothing$  : 10  $\mu\text{m}$ ) à 50 W ( $\varnothing$  : 200  $\mu\text{m}$ ). La résolution énergétique est inférieure à 0,5 eV à 4,5 W ( $\varnothing$  : 20  $\mu\text{m}$ ). Par défaut, l'angle d'analyse est de 45°. Les rayons X pénètrent dans le matériau sur quelques microns, mais, du fait d'un libre parcours moyen faible (§2.1.2.3.a), seuls les photoélectrons les plus proches de la surface (quelques nanomètres) peuvent s'échapper de l'échantillon et donc être détectés.

Un spectre de mesure XPS est un graphe de l'intensité du signal créé par la capture des photoélectrons (coups par seconde) en fonction de l'énergie de liaison. Pour chaque atome, un ou plusieurs pics représentatifs des orbitales atomiques ressortent du spectre de fond.

Au début des mesures, l'homogénéité des échantillons est systématiquement vérifiée par imagerie X et imagerie électronique ainsi que par des aperçus de spectres XPS (*surveys*) en plusieurs points de l'échantillon. Ces « *surveys* » se caractérisent par le parcours de l'ensemble du spectre (0~1500 eV) avec une faible précision au bénéfice d'un temps de mesure court (quelques minutes). Les spectres XPS sont étalonnés vis-à-vis de l'orbitale C 1s (284,8 eV) qui correspond à une contamination inévitable de l'échantillon par le carbone atmosphérique.

Ensuite, pour obtenir des spectres détaillés, c'est-à-dire des mesures quantitatives et précises, seules les orbitales intéressantes (Y, Ba, Cu, O et C) sont ciblées. L'amélioration du rapport signal sur bruit se fait par cycles successifs, ce qui conduit à des durées de mesures longues (plusieurs heures à plusieurs jours). La spectroscopie XPS comporte cependant quelques limitations. L'adsorption de contaminants (typiquement le carbone) est problématique lors d'acquisitions longues. Les espèces décapées lors d'une gravure ionique peuvent se déposer à nouveau. Suite au bombardement ionique, il a été observé différents types d'altération du matériau : réduction de certains oxydes, décomposition de polymères,

etc. [3]. Par exemple, pour des échantillons  $Y_{1237}$ , le bombardement ionique à l'argon serait responsable de la perte de supraconductivité suite aux divers réarrangements surfaciques [7]. De plus, le décapage préférentiel est un problème connu : certaines espèces sont plus facilement évacuées que d'autres, à long terme les concentrations atomiques peuvent être modifiées. C'est aussi pourquoi il est difficile de déterminer précisément la profondeur atteinte lors d'un cycle de décapage. Une solution alternative a été employée par Adler et Simon [5] : les échantillons d'YBCO sont raclés *in situ*, et l'accumulation de charges est évacuée en élevant la température.

De plus, le traitement des spectres XPS comporte quelques difficultés. On ne peut pas comparer les intensités absolues d'orbitales atomiques sur des acquisitions distinctes, par exemple avant et après un décapage. Par contre, les intensités relatives des orbitales présentes sur un même spectre peuvent être comparées entre elles et à celles obtenues lors d'une autre acquisition. De même, pour l'identification des espèces partageant les mêmes orbitales atomiques, il est nécessaire de déconvoluer les orbitales en en gaussiennes et en lorentziennes. Par exemple, une orbitale asymétrique peut potentiellement être déconvoluée en deux composantes. Bien que facilitée par le traitement informatique (calcul d'erreur, meilleur *fit*), cette opération est particulièrement délicate, car subjective.

### b) Configuration en UPS

En utilisation UPS, la source UV est l'émission  $1\alpha$  de He (21,22 eV) pour un diamètre de faisceau fixe de 5 mm. La résolution énergétique est inférieure à 120 meV et la profondeur sondée est approximativement de 1 nm.

Les électrons les moins liés au noyau sont les plus proches du niveau du vide. Il n'y a pas d'électrons de conduction en jeu lors de nos mesures UPS. Les photoélectrons proviennent donc uniquement de la bande de valence. De plus, la structure de bande est modifiée en surface de l'échantillon c'est pourquoi des électrons sont toujours statistiquement localisés au niveau de Fermi (ou dans le *gap* pour un semi-conducteur, cf. figure 2-4).

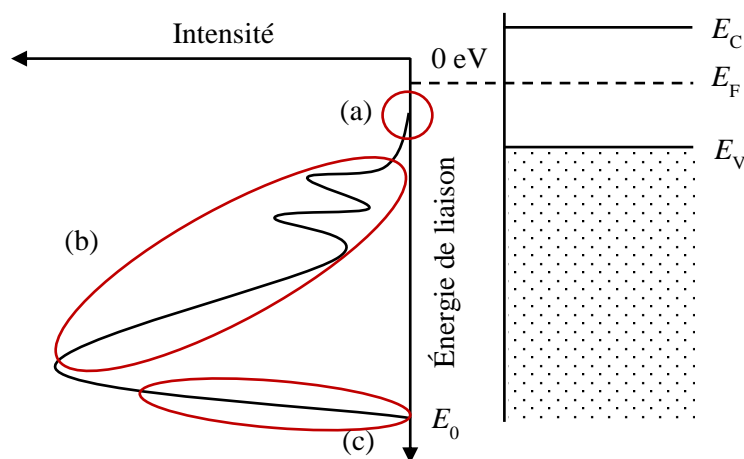


figure 2-4. Caractéristique (allure quelconque) relevée par spectroscopie UV vis-à-vis du diagramme de bande : (a) début de la caractéristique : peu d'électrons peuplent le *gap*, le niveau de Fermi sert de référence c'est-à-dire  $E_F = 0$  eV ; (b) accroissement avec l'énergie de liaison dû à l'augmentation de la contribution provenant de la diffusion élastique des électrons ; (c) fin de la caractéristique : les électrons ne sont pas éjectés du matériau au-delà d'une énergie de liaison  $E_0$  parce que les photons UV ont une énergie finie. Ce bord (*onset*) n'est jamais parfaitement abrupt du fait de la résolution finie du spectromètre et de divers effets thermiques [8].

Par définition, les électrons au niveau de Fermi ont besoin d'acquérir le minimum d'énergie requis (le travail de sortie  $W$ ) pour pouvoir être expulsés. Plus on s'enfonce dans la bande de valence, plus les électrons sont nombreux et plus ils ont besoin d'acquérir de l'énergie cinétique pour pouvoir être éjectés.

La principale difficulté provient de la détermination d'une référence énergétique (typiquement le niveau de Fermi). Il n'est *a priori* pas identifiable sur le spectre d'un échantillon quelconque. En revanche, il est identifiable sur le spectre d'un échantillon témoin métallique en prenant la valeur à mi-hauteur de la première montée [8]. Ensuite, en connectant électriquement les deux échantillons sur le même porte-échantillon, leurs niveaux de Fermi s'alignent (même potentiel). Dans la pratique, il est de surcroît nécessaire de polariser le porte-échantillon avec une tension continue. Cela permet de détecter les photoélectrons dont l'énergie cinétique est très faible et qui ne seraient autrement pas détectés à cause du travail de sortie du spectromètre. Nous avons utilisé un échantillon d'or comme référence afin de mesurer un décalage du niveau de Fermi de  $\Delta E_F \approx 8,79 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$  pour une tension de polarisation de l'échantillon de  $-9 \text{ V}$  (pile électrique). En prenant en compte cette polarisation, le travail de sortie  $W$  de l'échantillon à analyser s'écrit [9] :

$$W = h\nu - \Delta E_F - E_0, \quad (2-3)$$

où  $E_0$  est l'énergie de liaison caractéristique au-delà de laquelle les électrons ne sont plus détectés (*cf.* figure 2-4).

La figure 2-5 est un spectre UPS relevé pour l'échantillon témoin en or après abrasion ionique à l'argon. D'après Park *et al.* [8], un tel décapage n'entraîne pas de décalage du spectre UPS supérieur à 0,1 eV. Le travail de sortie calculé à partir de la relation (2-3) est  $W_M = 5,17 \text{ eV}$  en bon accord avec la valeur attendue pour l'or (5,1 eV, chapitre 5). Avant le décapage, le travail de sortie est plus faible ( $W_M = 4,26 \text{ eV}$ ) du fait d'une légère contamination surfacique.

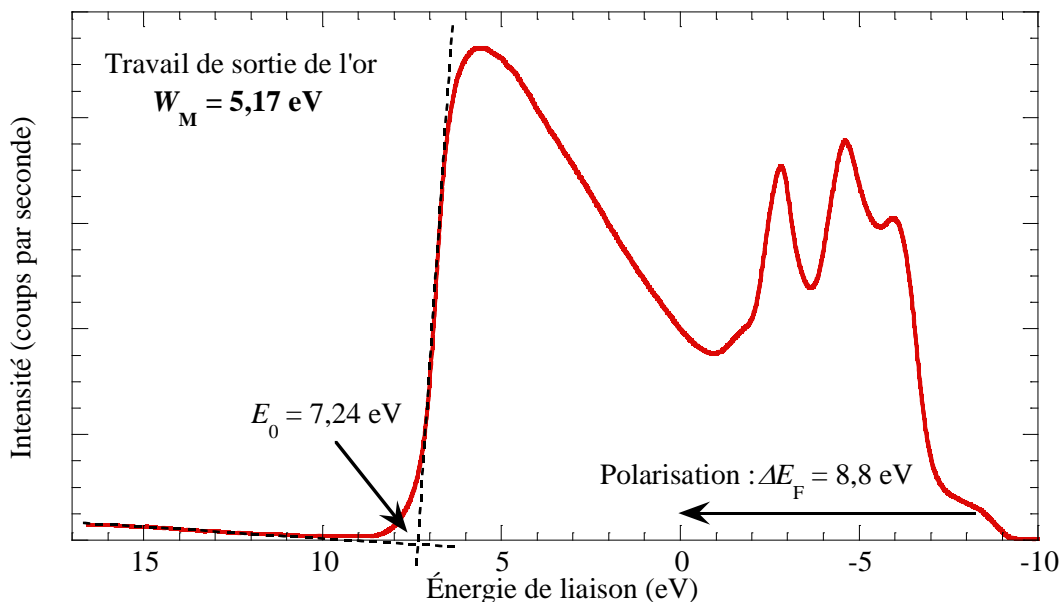


figure 2-5. Graphe du spectre UPS de l'or après décapage ionique à l'argon comme référence pour la détermination du travail de sortie.

### 2.1.2.3. Caractérisation d'un empilement atomique

Dès la fin du dépôt, et parce que les conditions antérieures ne sont plus maintenues, une ou plusieurs couches atomiques sont susceptibles de se former en surface des couches minces (réarrangement atomique, désoxygénation, contaminations, etc.). Tout comme le matériau déposé, ces interfaces supplémentaires doivent être caractérisées. Pour analyser nos échantillons sur leur épaisseur, nous avons appliqué deux méthodes : l'analyse AR-XPS (méthode non destructive mais analyse superficielle) et l'alternance des gravures ioniques sous Ar avec des analyses XPS (méthode destructive mais analyse de la couche mince sur toute son épaisseur).

#### a) Analyse à un angle

Si une orbitale atomique quelconque peut être décomposée en une composante relative à une espèce en surface et une composante relative au matériau massif (*bulk*), il est possible d'estimer l'épaisseur de la couche de surface. Pour cela, on suppose que la longueur d'atténuation des électrons et la concentration atomique ne sont modifiées entre la couche de surface et le matériau massif. On peut alors considérer une décroissance exponentielle du signal liée à l'épaisseur  $t_f$  de la couche de surface telle que [10], [11] :

$$t_f = d \sin(\theta) \ln \left( 1 + \frac{I_s/s_s}{I_B/s_B} \right), \quad (2-4)$$

où  $I_s/s_s$  et  $I_B/s_B$  sont les rapports entre les intensités des composantes de surface et de *bulk* et leurs coefficients de sensibilité respectifs.  $d$  est une longueur caractéristique d'atténuation des photoélectrons X et  $\theta$  est l'angle de mesure par rapport à la surface de l'échantillon (*cf.* figure 2-6).

En première approximation, on peut considérer que la longueur  $d$  correspond au libre parcours moyen (IMFP, *Inelastic Mean Free Path*) des photoélectrons issus de l'orbitale considérée. L'équation modifiée TPP-2M (Tanuma, Powell, Pen) s'applique avec succès à la détermination de l'IMFP de quelques éléments et composés simples bien documentés avec une précision inférieure à 10% pour des photoélectrons dont l'énergie est comprise entre 50–2000 eV [6]. Pour l'appliquer à des composés plus exotiques, il est cependant nécessaire de renseigner des données (nombre d'électrons de valence  $N_v$ , *gap*  $E_g$ , etc.) non disponibles dans notre cas. Au contraire, l'équation de Gries G-1 [6] ne nécessite qu'une estimation de la masse volumique  $\rho$ . À partir du libre parcours moyen, différentes longueurs d'atténuation effective (EAL, *Effective Attenuation Length*) sont calculées afin de modéliser les chocs inélastiques. Pour le calcul de la longueur  $d$ , le logiciel Multipak® utilise une formule simplifiée valable pour tout matériau [10], [12] :

$$d = K \Omega E^{3/4}, \quad (2-5)$$

où  $\Omega = 2,1$  pour les métaux,  $\Omega = 2,4$  pour les matériaux inorganiques,  $\Omega = 3,0$  pour les matériaux organiques,  $E$  est l'énergie cinétique en (keV) et  $K$  est un facteur dépendant de l'analyseur et de la diffusion élastique des électrons.

Le tableau 2-1 récapitule les valeurs des libres parcours moyens et des longueurs d'atténuation pratiques calculées à partir d'une base de données du NIST (NIST *Electron Effective-Attenuation-Length Database*, NISTSR82 V1,3) pour YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, *a*-YBCO et leurs constituants.



tableau 2-1. Libres parcours moyens et longueurs d'atténuation pratiques calculés avec l'équation G-1 de Gries en considérant  $\rho_{a\text{-YBCO}} \approx 6,39 \text{ g/cm}^3$  [13] et  $\rho_{Y1237} \approx 5,22 \text{ g/cm}^3$  [14] pour des photons X (1486,6 eV) et des angles d'incidence et de mesure de 45°.

Matériau	Libre parcours moyen (nm)	Longueur d'atténuation pratique pour l'analyse quantitative (nm)
Y	3,028	2,775
Ba	4,819	4,347
Cu	1,983	1,754
C	3,474	3,369
YBa <sub>2</sub> Cu <sub>3</sub> O <sub>7</sub>	3,193	2,892
<i>a</i> -YBCO	2,591	2,348

### b) Analyse à plusieurs angles

Pour une analyse plus poussée, il est nécessaire de faire varier l'angle de mesure  $\theta$  afin de déterminer l'organisation des strates atomiques, leurs épaisseurs et leurs compositions. La figure 2-6 en illustre le principe dans un cas simplifié comprenant une couche de surface déposée sur le matériau massif.

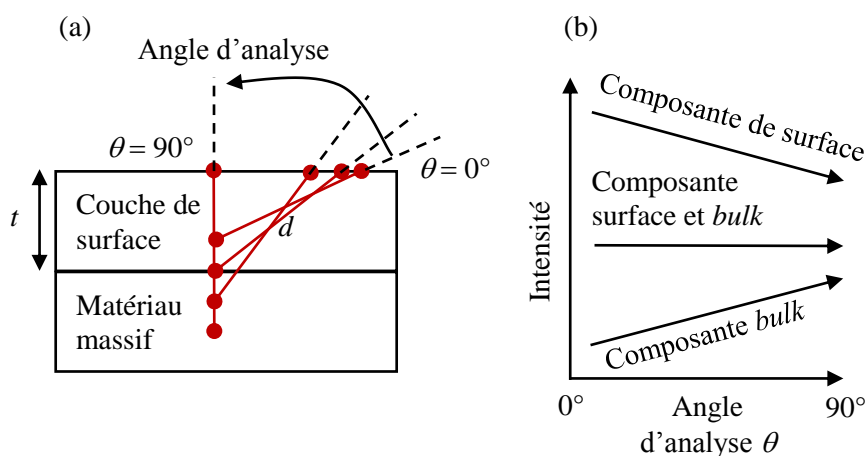


figure 2-6. Principe de l'analyse à plusieurs angles : (a) la distance d'atténuation des électrons est toujours la même et la profondeur sondée varie suivant l'angle  $\theta$ . (b) Pour une orbitale donnée, lorsque l'intensité d'une des composantes augmente avec l'angle  $\theta$  cela signifie que l'espèce est présente en profondeur. Si l'intensité n'évolue pas, l'espèce est équitablement répartie entre la couche de surface et le *bulk*. Si elle diminue, l'espèce est majoritairement présente en surface.

Un raisonnement similaire peut être appliqué à un nombre quelconque de couches atomiques. L'algorithme du logiciel Multipak® commence par associer une couche à une seule composante puis compare les rapports d'intensité des composantes entre elles afin de les ordonner. En conservant les notations précédentes, l'intensité de la couche  $n$  par rapport à la couche  $n+l$  s'écrit [10] :

$$\frac{I_n}{I_{n+l}} = \frac{s_n}{s_{n+l}} \frac{\left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_n}{d_{n,n} \sin \theta}\right) \right] \prod_{i=1}^{n-1} \exp\left(-\frac{t_i}{d_{n,i} \sin \theta}\right)}{\left[ 1 - \exp\left(-\frac{t_{n+l}}{d_{n+l,n+l} \sin \theta}\right) \right] \prod_{i=1}^{n+l-1} \exp\left(-\frac{t_i}{d_{n+l,i} \sin \theta}\right)}. \quad (2-6)$$

Après avoir relevé  $I_n/I_{n+l}$  pour au moins deux angles distincts, par exemple à un angle petit  $\theta_p$  et à un angle grand  $\theta_g$ , ces rapports sont comparés deux à deux pour réaliser un classement. Si  $(I_n/I_{n+l})^{\theta_p} > (I_n/I_{n+l})^{\theta_g}$  alors la couche  $n$  est au-dessus de la couche  $n+l$  et en dessous autrement. Si  $(I_n/I_{n+l})^{\theta_p} \approx (I_n/I_{n+l})^{\theta_g}$  alors les couches  $n$  et  $n+l$  sont fusionnées.

### 2.1.3. Spectroscopie par torche plasma

La spectroscopie par torche plasma (ICP-AES, *Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy*) est une technique d'analyse du contenu atomique. Cette technique est chimiquement destructive et comporte deux étapes : tout d'abord, l'échantillon à analyser est entièrement dissous (substrat inclus) dans une solution acide, ensuite celle-ci est ionisée au moyen d'un plasma (ICP) et les raies d'émission caractéristiques des atomes sont observées à l'aide d'un spectromètre (AES). La concentration des espèces dissoutes est obtenue par comparaison avec des solutions de référence. Pour YBCO, l'ICP-AES donne accès aux concentrations de l'yttrium, du baryum et du cuivre, mais pas de l'oxygène. En effet, du fait du processus de dissolution, il est impossible de distinguer l'oxygène provenant d'YBCO de l'oxygène de la solution aqueuse.

La spectroscopie XPS est plus adaptée que la technique ICP-AES pour l'étude de la composition des couches minces d' $a$ -YBCO. En effet, la technique ICP-AES nécessite d'employer des solutions étalons et requiert davantage de manipulation. De plus, elle donne une mesure moyennée de la composition de l'ensemble de l'échantillon alors que la spectroscopie XPS livre la composition de tous les constituants d'YBCO (dont oxygène) en surface de la couche mince et permet de discuter la nature des liaisons atomiques.

### 2.1.4. Loi de mélange

#### 2.1.4.1. Principe

Pour nombre d'auteurs [15]–[17], il est clair qu'YBCO, même supraconducteur, n'est pas totalement composé de la phase  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Pour justifier les incohérences de stœchiométrie, ils font souvent référence à un mélange avec de la phase verte  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$  : soit en la nommant explicitement lorsqu'elle peut être identifiée sans équivoque (diffraction des rayons X par exemple), soit en mentionnant une carence en baryum ou un excès d'yttrium [18], [19]. Pour nos couches minces d' $a$ -YBCO, un pic large attribué à la phase  $\text{Y}_{2115}$  amorphe a été observé et caractérisé par XRD [20].

C'est pourquoi nous avons voulu définir une loi de mélange afin de déterminer dans quelles proportions ces deux phases coexistent. Partant d'une estimation du contenu atomique des échantillons et indépendamment de la technique expérimentale mise en œuvre (XPS, ICP-AES, etc.), nous voulons déterminer les proportions respectives des phases en présence.

Nous partons de l'hypothèse que la phase semiconductrice  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_6$  ( $\text{Y}_{1236}$ ) et la phase verte  $\text{Y}_2\text{Ba}_1\text{Cu}_1\text{O}_5$  ( $\text{Y}_{2115}$ ) sont majoritaires dans les couches minces d' $a$ -YBCO vis-à-vis des autres phases Y/Ba/Cu/O (chapitre 1). On appelle  $Q_{\text{totale}}$  la quantité totale des constituants. Cette quantité désigne de

manière générique toute mesure quantitative du contenu atomique : quantités de matière, concentrations volumiques, pourcentages, etc.

D'après le formalisme utilisé par Okunev *et al.* [21], on a :

$$Q_{\text{totale}} = \mu [xY_{1236} + (1-x)Y_{2115}], \quad (2-7)$$

où  $\mu$  est de la même unité que  $Q_{\text{totale}}$ .  $x$  est la proportion de la phase  $Y_{1236}$  (sans dimension et comprise entre 0 et 1) et  $(1-x)$  est la proportion de la phase  $Y_{2115}$  (également sans dimension). En répartissant ces phases suivant leur contenu atomique  $Q_{Y,Ba,Cu,O}$ , on obtient le système suivant :

$$\begin{cases} Q_Y = \mu [x + 2(1-x)] = \mu [2 + x], \\ Q_{Ba} = \mu [2x + (1-x)] = \mu [1 + x], \\ Q_{Cu} = \mu [3x + (1-x)] = \mu [1 + 2x], \\ Q_O = \mu [6x + 5(1-x)] = \mu [5 + x]. \end{cases} \quad (2-8)$$

À partir des mesures d'au moins deux de ces quantités ( $Q_Y$ ,  $Q_{Ba}$  par exemple), le système peut être résolu ; la proportion  $x$  de  $Y_{1236}$  et donc la proportion  $(1-x)$  de  $Y_{2115}$  ainsi que les deux autres quantités non utilisées ( $Q_{Cu}$ ,  $Q_O$  par exemple) peuvent être calculées.

Dans la pratique, certains choix de couples atomiques sont plus judicieux que d'autres. En effet, il est plus pertinent de faire la distinction entre les phases  $Y_{1236}$  et  $Y_{2115}$  en se fondant sur le couple Y/Cu plutôt que sur le couple Ba/Cu. Pour les deux phases, les proportions relatives de baryum et de cuivre sont assez proches ( $Ba_2/Cu_3 \sim Ba/Cu$ ). En revanche, il y a trois fois moins d'yttrium que de cuivre dans la phase  $Y_{1236}$  alors qu'il y en a deux fois plus dans la phase  $Y_{2115}$  ( $Y_1/Cu_3 \neq Y_2/Cu_1$ ) d'où une différence mieux marquée avec le couple Y/Cu. Pour ce dernier cas, les valeurs des quantités obtenues sont donc moins affectées par la précision des mesures.

Remplaçons  $(1-x)$  par  $y$  dans (2-7) afin que les proportions d' $Y_{1236}$  et d' $Y_{2115}$  ne soient plus liées, on a :

$$Q_{\text{total}} = \mu [xY_{1236} + yY_{2115}]. \quad (2-9)$$

Après résolution de (2-9), on trouve :

$$Q_Y - 5Q_{Ba} + 3Q_{Cu} = 0, \quad (2-10)$$

$$\begin{cases} 4Q_Y + 7Q_{Ba} - 3Q_O = 0, \\ 9Q_Y + 7Q_{Cu} - 5Q_O = 0, \\ 9Q_{Ba} - 4Q_{Cu} - Q_O = 0. \end{cases} \quad (2-11)$$

On remarque que les relations (2-10) et (2-11) ne dépendent pas de  $x$  et  $y$ . Elles sont vérifiées pour la phase  $Y_{1236}$  comme pour la phase  $Y_{2115}$ , elles s'appliquent donc à un mélange quelconque des deux. De même, la relation (2-10) s'applique aussi bien à la phase  $Y_{1237}$  qu'à la phase  $Y_{1236}$ , car elle ne dépend pas du contenu en oxygène  $Q_O$ .

Après examen, aucune des autres phases Y/Ba/Cu/O mentionnées dans le chapitre 1 ne vérifie les relations (2-10) et (2-11). On peut donc définir un critère d'idéalité qui permet de se prononcer sur l'applicabilité de ce modèle à deux phases :  $C_1 = |Q_Y - 5Q_{Ba} + 3Q_{Cu}|$  qui est uniquement nul en présence

des phases  $Y_{123}$  ( $Y_{1236}$  ou  $Y_{1237}$ ) ou  $Y_{2115}$ . En toute rigueur, ce critère n'est jamais strictement nul du fait des incertitudes expérimentales.

Si le critère d'idéalité est respecté ( $C_1 \approx 0$ ) et que les résultats sont cohérents, la loi de mélange renvoie les proportions des phases  $Y_{123}$  et  $Y_{2115}$  qui justifient les quantités atomiques observées. On a donc une condition nécessaire, mais non suffisante, car il n'y a pas de preuve de l'unicité de ce mélange de phases. Par exemple, les réactifs employés dans la fabrication ( $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$ ,  $CuO$ ) ou les produits résultant de la décomposition de  $Y_{2115}$  ou  $Y_{123}$  (chapitre 1) mélangés avec la stœchiométrie adéquate conviennent automatiquement. Vis-à-vis des remarques précédentes, la recherche d'une loi de mélange plus complexe (le système d'équations (2-8) reste soluble avec jusqu'à trois phases distinctes) est hasardeuse sans apport d'arguments supplémentaires (identification par d'autres méthodes).

En résumé, si cette loi de mélange s'applique, c'est l'une des multiples répartitions possibles entre les phases susceptibles d'être présentes dans nos échantillons d'*a*-YBCO.

### 2.1.4.2. Exemples d'application

Le tableau 2-2 recense les données publiées sur des échantillons YBCO pour lesquels la loi de mélange entre la phase  $Y_{123}$  et la phase  $Y_{2115}$  a renvoyé des résultats probants. Au-delà du critère d'idéalité  $C_1$ , on remarque que l'erreur relative faite lors de l'estimation des quantités de baryum par rapport à la valeur mesurée est inférieure à 10%. Appliquée aux échantillons supraconducteurs, la loi de mélange confirme que les écarts constatés vis-à-vis de la stœchiométrie nominale proviennent de la présence quasi exclusive de la phase verte dans de très faibles proportions (< 3%).

tableau 2-2. Application de la loi de mélange en utilisant le couple Y/Cu pour divers échantillons d'YBCO publiés de la littérature.

Références	Nature de l'échantillon / Méthode / Phase $Y_{2115}$ ?	$Q_Y$ (ua)	$Q_{Ba}$ (ua)	$Q_{Cu}$ (ua)	$Q_O$ (ua)	$Y_{123}$ (%)	$Y_{2115}$ (%)	$C_1$	Valeur absolue de l'erreur relative Ba (%)	Valeur absolue de l'erreur relative O (%)
Shan <i>et al.</i> [22]	YBCO quadratique / Microsonde de Castaing, XRD, Raman / mention de $Y_{2115}$	1	1,8	2,4	6,5	86,3	13,6	0,8	9	20
Zhu <i>et al.</i> [23]	YBCO supraconducteur / ICP-AES/ pas de $Y_{2115}$	1,51	2,926	4,413	-	98,4	1,6	0,119	0,9	-
Sugimata <i>et al.</i> [19]	YBCO non précisé / Analyse dispersive en énergie (EDX) / mention d'un excès d'Y et d'une carence en Ba	22	30	48	-	80,4	19,3	16	10	-
Khoryushin [24]	YBCO supraconducteur / EDX, ICP-AES / mention de $Y_{2115}$	1	2	2,85	-	96,9	3,1	0,45	5	-
		1,49	2,13	3	-	75,4	24,6	0,16	1,5	-
Garz [25]	YBCO supraconducteur	1,35	1,97	2,55	-	71,4	28,6	0,85	9	-
		1	1,95	2,93	-	98,6	1,4	0,04	0,4	-
Kezuka <i>et al.</i> [26]	YBCO supraconducteur / EDX / Pas de $Y_{2115}$	1	1,9	2,87	-	97,3	2,7	0,11	1	-
		1	2,1	2,94	-	98,8	1,2	0,68	6	-

## 2.2. Étude de la composition atomique

### 2.2.1. Bases de connaissance

#### 2.2.1.1. *Données XPS*

##### a) Énergies de liaison d'YBCO

Le tableau 2-3 recense les énergies de liaison d' $Y_{123}$ . La majorité des auteurs s'accorde au sujet de l'orbitale Y  $3d_{5/2}$  dont l'énergie de liaison est d'environ 156 eV. Pour l'orbitale Ba  $3d_{5/2}$ , la composante associée est comprise dans une plage d'énergie relativement large de 777,4 eV à 779,3 eV. En effet, d'après Brundle *et al.* [27], l'orbitale Ba  $3d_{5/2}$  est très dépendante de la concentration en oxygène : une énergie de liaison proche de 779,3 eV est attribuée à  $Y_{1236}$  (quadratique) alors qu'une énergie de liaison proche de ~778 eV est attribuée à  $Y_{1237}$  (orthorhombique).

L'orbitale Ba 4d est aussi observée, car elle est très intense et elle représente également le baryum. Néanmoins, elle ne renvoie pas exactement les mêmes informations que l'orbitale Ba  $3d_{5/2}$ . En effet, les photoélectrons Ba 4d ont une énergie de liaison faible (87-89 eV), d'où une énergie cinétique plus importante que les photoélectrons Ba  $3d_{5/2}$ , *cf.* éq. (2-2). Les photoélectrons Ba 4d proviennent donc de couches plus profondes. Pour ne pas fausser nos estimations avec des mesures effectuées à des profondeurs variables, nous préférons nous fonder principalement sur l'orbitale Ba  $3d_{5/2}$ , dont l'énergie de liaison est plus « proche » des énergies de liaisons des orbitales des autres atomes.

L'énergie de liaison du Cu  $2p_{3/2}$  est de manière générale proche de 933 eV. Des énergies supérieures (jusqu'à 933,7 eV) sont données par Ziegler *et al.* [28] pour des échantillons supraconducteurs ayant subi différents traitements (recuits entre 455 K et 700 K de durées variables sous des pressions d'oxygène comprises entre  $3 \times 10^{-3}$  Pa et 11 kPa). L'énergie de liaison de l'orbitale O 1s est étroitement comprise entre 528 eV et 528,5 eV. Certains auteurs ont cherché à percevoir la manifestation des chaînes CuO et des plans  $CuO_2$ , d'où une description de l'orbitale en deux composantes [29], [30].

Le tableau 2-4 recense les énergies de liaison d' $Y_{2115}$  cristallin. Pour les orbitales Y  $3d_{5/2}$  et O 1s, les énergies de liaison sont à peine supérieures à celles d' $Y_{123}$ . La différence entre  $Y_{2115}$  et  $Y_{123}$  est à chercher au niveau des orbitales Ba  $3d_{5/2}$  et Cu  $2p_{3/2}$ . L'orbitale Ba  $3d_{5/2}$  minimale (779,7 eV) relevée pour  $Y_{2115}$  est nettement supérieure à l'orbitale Ba  $3d_{5/2}$  maximale relevée pour  $Y_{123}$  (*cf.* tableau 2-3).

D'ailleurs, Adler et Simon [5] n'ont observé qu'une seule composante pour Ba  $3d_{5/2}$ , là où il est possible d'en distinguer deux : une composante YBCO et une composante de contamination (§2.1.2.2.a). Ils ont constaté que la stabilité surfacique d' $Y_{2115}$  est meilleure que celle d' $Y_{123}$ , et n'ont donc pas comptabilisé la composante de contamination. Enfin, mis à part Fjellvåg *et al.* [31], l'orbitale Cu  $2p_{3/2}$  est aussi supérieure (934,1 eV-935,6 eV) pour  $Y_{2115}$ .

tableau 2-3. Énergies de liaison des orbitales atomiques d'Y<sub>123</sub> observées en spectroscopie XPS. Sauf mention contraire, il s'agit d'YBCO supraconducteur.

Références	Y 3d (eV) : (*): Y 3d <sub>3/2</sub> , (#): Y 3d <sub>5/2</sub>	Ba 3d <sub>5/2</sub> (eV)	Ba 4d (eV) (*): Ba 4d <sub>5/2</sub> , (#): Ba 4d <sub>3/2</sub>	Cu 2p <sub>3/2</sub> (eV)	O 1s (eV) (*): chaînes CuO (#): plans CuO <sub>2</sub>
Sakai <i>et al.</i> [32]	156 (#)	778,7	-	932,6	528
Brundle <i>et al.</i> [27]	158 (*) 156 (#)	Ortho : 777,5-778 Tétra : 779,3	87,2 (*) 89,4 (#)	933,3	528
Beyer <i>et al.</i> [33]	158 (*) 155,8 (#)	777,6	-	933,1	-
Behner <i>et al.</i> [29]	155,5-156(#)	-	-	933	528,5 (*) 530,7 (#)
Admaiai <i>et al.</i> [30]	-	778,6	-	-	527,5 (*) 529,5 (#)
Srivastava <i>et al.</i> [34]	-	-	-	-	528,8-529
Su <i>et al.</i> [35]	155,7(#)	777,4	-	933,0	528,0
Ziegler <i>et al.</i> [28]	156,0-156,5 (#)	777,8-778,8	87,4-88,6 (*)	932,7-933,7	528,6-529,2
Fetisov <i>et al.</i> [36]	156,0 ±0,2 (#)	777,7 ±0,1	87,5 (*)	933,5	528,45±0,05
Fjellvag <i>et al.</i> [31]	156,1-156,4 (#)	777,8-778,1	-	933,1-933,4	527,7-528,7

tableau 2-4. Énergies de liaison des orbitales atomiques d'Y<sub>2115</sub> cristallin observées en spectroscopie XPS.

Références	Y 3d <sub>5/2</sub> (eV)	Ba 3d <sub>5/2</sub> (eV)	Ba 4d <sub>5/2</sub> (eV)	Cu 2p <sub>3/2</sub> (eV)	O 1s (eV)
Adler et Simon [5]	156,4	779,8	88,9	934,1	529,1
Fjellvåg <i>et al.</i> [31]	156,1	779,7	-	933,3	528,7 / 531,0
Fetisov <i>et al.</i> [36]	158,7	781,9	-	935,6	529,1 / 531,3

b) Énergies de liaison des contaminants

Afin de traiter les spectres XPS, nous présentons une courte bibliographie des énergies de liaison publiées au sujet des espèces non-YBCO (*cf.* tableau 2-5). Certains auteurs ont déterminé des composantes de contamination sans les lier à des espèces particulières. C'est le cas de Brundle *et al.* [27] qui identifient une composante de contamination sur l'orbitale Ba 3d<sub>5/2</sub> (779,5 eV) visible également sur l'orbitale O 1s (531 eV). Beyer *et al.* [33] font référence à une composante du Ba 3d<sub>5/2</sub> à 779,3 eV et Srivastava *et al.* [34] reportent des composantes non-YBCO sur O 1s à 530,4 eV et 531,2 eV.

tableau 2-5. Énergies de liaison des orbitales atomiques associées aux phases parasites les plus courantes dans YBCO.

Orbitale électronique	BaO (eV)	Ba(OH) <sub>2</sub> (eV)	BaCO <sub>3</sub> (eV)	CuO (eV)	Cu <sub>2</sub> O (eV)	CuCO <sub>3</sub> (eV)	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (eV)
Y 3d <sub>5/2</sub>	-	-	-	-	-	-	156,6 [37], 157,3 [38]
Ba 3d <sub>5/2</sub>	778,6 [30], 778,8~780,8 [39],[37]	779,2 [39]	780 [32], 779,8 [30], [37], 779,3~779,6 [39]	-	-	-	-
Cu 2p <sub>3/2</sub>	-	-	-	933,1 ± 1 [36]	932,3 [37]	934,8 [36]	-
O 1s	527,6~ 530,6 [39]	530,3 ~530,5 [39]	531,1 [37] 531,5 [32], [30], 530,8~531,6 [39]	529,74 [36]	529,6 [37]	-	531,2 [37]
C 1s	-	-	288,5 [27], [29]	-	-	-	-

2.2.1.2. *Précédentes estimations de la composition*a) Par XRD

La présence de la phase verte dans nos échantillons d'*a*-YBCO a été attestée pour la première fois par la technique de diffraction des rayons X (XRD, *X-Ray Diffraction*). En effet, un pic large attribué à Y<sub>2115</sub> apparaît à 2θ = 30° avec une largeur à mi-hauteur qui diminue lorsque la température de dépôt augmente [40]. Okunev et Samoilenko [21] vont plus loin en déterminant par XRD les proportions des phases Y<sub>123</sub> et Y<sub>2115</sub> dans des échantillons d'YBCO amorphe. Les valeurs obtenues sont favorablement comparées à celles obtenues avec une loi d'additivité de l'absorption optique.

b) Par ICP-AES

Les données du tableau 2-6 ont été recueillies dans le cadre de la thèse de Mattia Longhin [41]. Ces séries de mesures ICP-AES ont été effectuées sur des couches minces d'YBCO supraconducteur provenant du fabricant *Theva* ainsi que sur des couches minces d'YBCO supraconducteur (AMYXX) et semi-conducteur amorphe *a*-YBCO (SCXXX) réalisées au laboratoire GeePs.

Les concentrations observées diffèrent de la stœchiométrie Y<sub>1237</sub> attendue, même pour des échantillons dont la supraconductivité a été vérifiée. La première explication avancée est l'existence de concentrations pondérées de la phase Y<sub>1237</sub> et de la phase Y<sub>2115</sub> [41]. La seconde explication concerne l'existence d'une erreur systématique dans les mesures dont l'effet peut être réduit en réajustant les

concentrations vis-à-vis des concentrations des couches minces supraconductrices de *Theva* ayant *a priori* la stœchiométrie la plus proche de  $Y_{1237}$ .

Nous avons donc appliqué la loi de mélange (§2.1.4) aux mesures ICP-AES (*cf.* tableau 2-6). De manière générale, la loi de mélange s'applique mieux aux échantillons supraconducteurs qu'aux échantillons semi-conducteurs. Pour deux échantillons supraconducteurs identiques (*Theva*, *Theva2*), la phase supraconductrice représente respectivement 86% et 91%. En revanche, ce pourcentage est de 76% pour l'échantillon supraconducteur AMY26 réalisé au GeePs. Le critère d'idéalité est relativement bas, et l'estimation de la quantité de baryum montre une erreur inférieure à 5%.

Le constat est différent pour les échantillons semi-conducteurs. Par exemple, la proportion de la phase  $Y_{123}$  n'est pas réaliste ( $> 100\%$ ) pour le SC76 et le SC94b. Des critères d'idéalité trop grands ( $> 5$ ) et des erreurs d'estimation du baryum très élevées sont autant de signes que la loi de mélange ne s'applique pas ici.

Nous pensons que le manque de précision la technique ICP-AES vis-à-vis du traitement que nous faisons des résultats peut en être l'origine. Pour chaque échantillon, les concentrations sont issues d'une moyenne sur plusieurs mesures qui présentent de grandes disparités entre elles. Les écarts-types relatifs des concentrations en yttrium et cuivre des échantillons semi-conducteurs sont systématiquement plus élevés (1,8% à 6,0%) que ceux des échantillons supraconducteurs (0,9% à 1,8%). Dans tous les cas, l'écart-type relatif de la concentration du baryum est plus élevé (5% à 10%) que pour les concentrations d'yttrium et de cuivre. Sans expliquer l'origine du problème, elles suffisent à justifier qu'une précision supérieure est nécessaire.

tableau 2-6. Application de la loi de mélange à deux phases aux mesures ICP-AES effectuées dans le cadre de la thèse de M. Longhin [41].

Échantillon	$Q_Y$ (mmol/l)	$Q_{Ba}$ (mmol/l)	$Q_{Cu}$ (mmol/l)	$Y_{123}$ (%)	$Y_{2115}$ (%)	$C_I$	Valeur absolue de l'erreur relative Ba (%)
SC103a (MgO)	17,08	20,14	40,75	86	14	38,63	38
SC76 (SiO <sub>2</sub> /Si)	8,34	15,08	27,7	106	-	16,04	21
SC103b (SiO <sub>2</sub> /Si)	6,98	9,61	18,96	94	6	15,81	33
SC94b (SiO <sub>2</sub> /Si)	5,44	8,77	17,89	105	-	15,26	35
SC104 (-)	7,94	12,82	22,54	97	3	11,46	18
SC94a (MgO)	6,19	9,86	16,67	93	7	6,9	14
AMY26 (MgO)	16,34	24,28	33,35	76	24	5,01	4
Theva (MgO)	8,65	13,49	20,79	86	14	3,57	5
Theva2 (MgO)	7,64	13,69	19,79	91	9	1,44	2



## c) Par XPS

Les précédentes mesures XPS réalisées dans le cadre de la thèse de M. Longhin [41] avaient pour but de déterminer la composition « *bulk* » (matériau massif) et surfacique des couches minces d'*a*-YBCO, leur évolution dans le temps et l'influence du choix du substrat. Ces expériences montrent que la composition d'*a*-YBCO dépend peu du substrat ( $\text{SiO}_x/\text{Si}$  ou  $\text{MgO}$ ), que la stœchiométrie d'*a*-YBCO ne correspond pas à celle d' $\text{Y}_{1237}$  et que le mécanisme de vieillissement surfacique des couches minces est commun à tous les échantillons d'YBCO et qu'il est majoritairement dû à une contamination par le carbone.

En appliquant la loi de mélange à ces données, nous pouvons apporter des éléments supplémentaires (cf. tableau 2-7). Les échantillons sont fortement contaminés par le carbone d'où la présence probable de  $\text{BaCO}_3$  en surface ce qui entraîne de fortes erreurs sur l'estimation du baryum (20%-40%). Pour le SC66, une proportion de 55% d' $\text{Y}_{123}$  et 45% d' $\text{Y}_{2115}$  est vraisemblable. Pour les échantillons SC93a et SC93b, une répartition entre 80%-90% d' $\text{Y}_{123}$  et 10%-20% d' $\text{Y}_{2115}$  se détache. Pour l'échantillon *Théva*, nous remarquons une amélioration du critère d'idéalité et de l'estimation du contenu en baryum avec l'augmentation du temps de décapage. Au bout de 15 min, le mélange comprend 96% d' $\text{Y}_{123}$  pour 4% d' $\text{Y}_{2115}$  ce qui est proche des résultats obtenus par ICP-AES (§2.2.1.2.b) et de ceux obtenus dans la littérature (§2.1.4.2).

tableau 2-7. Application de la loi de mélange à deux phases aux mesures XPS (SC66 : YBCO semi-conducteur, SC93a, SC93b, *Théva* : YBCO supraconducteur) effectuées dans le cadre de la thèse de M. Longhin [41].

Échantillon	Temps de décapage Ar	$Q_Y$ (%)	$Q_{Ba}$ (%)	$Q_{Cu}$ (%)	$Q_O$ (%)	$Q_C$ (%)	$Y_{123}$ (%)	$Y_{2115}$ (%)	$C_I$	Valeur absolue de l'erreur relative Ba (%)	Valeur absolue de l'erreur relative O (%)
SC66	0 min	2,23	2,17	3,22	34,3	58,13	55	45	1,04	10	75
SC93b	0 min	4,1	10,2	8,9	56,6	20,2	80	20	20,2	40	65
SC93a	0 min	4,33	9,46	9,6	56,4	20,2	81	19	14,17	30	62
	3 min	6,38	14,2	14,5	53,7	11,2	83	17	21,12	30	41
	6 min	6,27	16,8	14,9	52	10	86	14	33,03	40	38
	9 min	6,99	15,2	17	52,9	7,91	87	13	18,01	24	31
<i>Théva</i>	0 min	3,08	2,37	4,53	32,9	57,1	56	44	4,82	41	64
	3 min	6,67	10,3	17,3	42,6	23	91	9	7,07	14	15
	6 min	7,28	14,1	16,9	43,7	18	84	16	12,52	18	16
	9 min	8,48	13,5	22,3	43,5	12,2	92	8	7,88	12	7
	15 min	8,72	16,6	24,4	44,7	5,49	96	4	1,08	1	12

2.2.2. Nouvelles analyses

De nouvelles analyses XPS ont été entreprises afin de déterminer la composition *a*-YBCO et ceci en mettant en œuvre une plateforme XPS (§2.1.2.2) plus performante en termes de précision et d'homogénéité du décapage. Ces nouvelles analyses ont eu aussi pour but de caractériser les couches superficielles des dépôts d'*a*-YBCO.

### 2.2.2.1. Détermination de la composition

Un dépôt d'*a*-YBCO a été réalisé simultanément sur deux substrats de SiO<sub>x</sub>/Si pendant 6 h pour une épaisseur estimée à 900 nm. L'un des deux échantillons (SC173a, cf. figure 2-7) a été caractérisé en XPS, UPS et AR-XPS et l'autre (SC173b) en alternant successivement le décapage ionique et les mesures XPS jusqu'à atteindre le substrat.

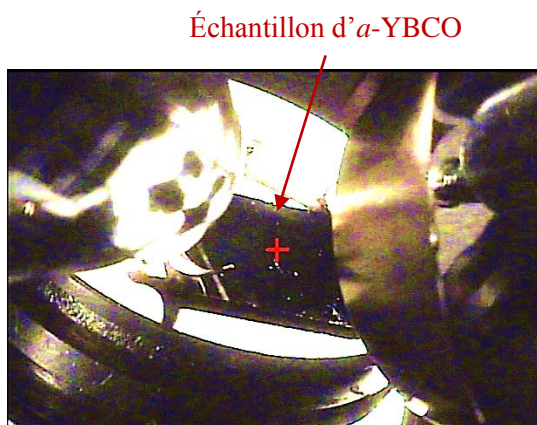


figure 2-7. Photographie de l'échantillon SC173a (10 mm×10 mm) installé dans le bâti de caractérisation XPS/UPS.

La figure 2-8 est un spectre XPS de type *survey* qui permet de révéler l'ensemble des espèces présentes sur l'échantillon ainsi que de faire une première approximation des concentrations atomiques. Nous remarquons qu'il y a autant de baryum que de cuivre et une contamination à 16,5% de carbone. Une cause externe à l'échantillon a entraîné la présence de fluor et de chlore à l'état de traces. Pour chaque atome, nous avons identifié la ou les orbitales renvoyant le plus de signal. Par la suite, nous avons procédé à divers décapages jusqu'à la stabilisation du contenu atomique, ce qui signifie que le matériau « *bulk* » est atteint et que la composition est représentative du matériau *a*-YBCO.

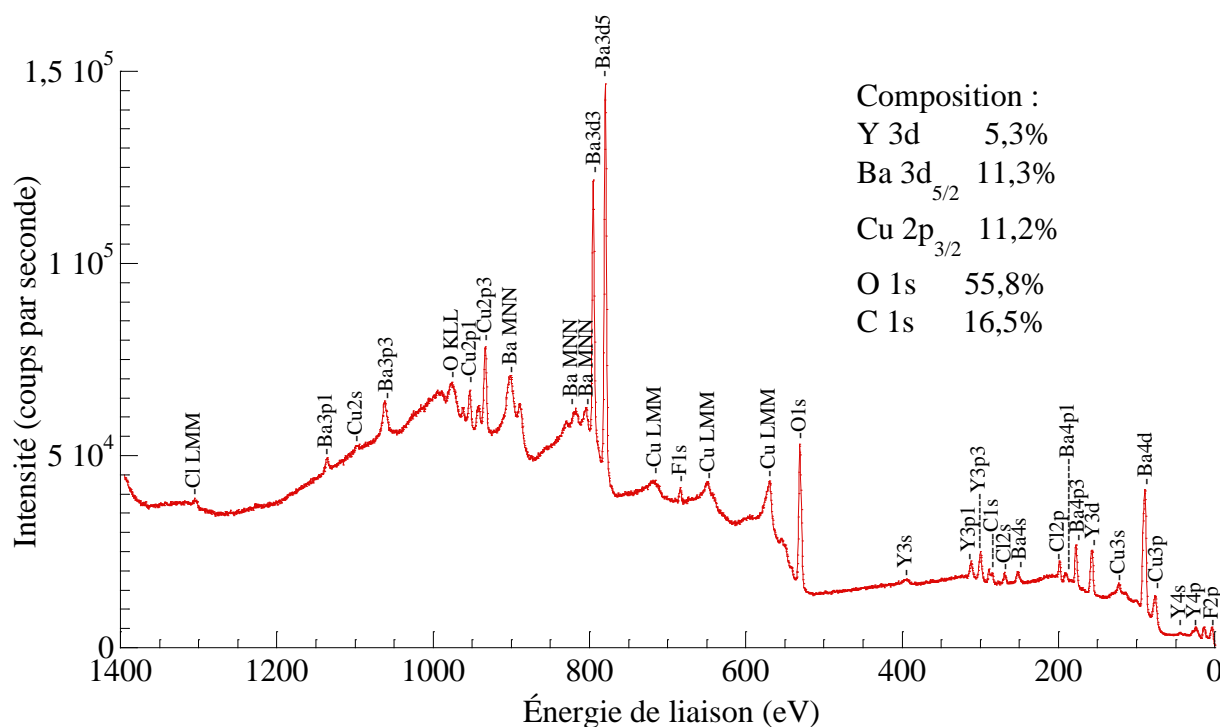


figure 2-8. Spectre XPS (*survey*) de la couche de surface de l'échantillon SC173a.

a) En fonction de la position des pics (XPS)

La figure 2-9 présente les courbes de déconvolution obtenues pour les six orbitales d'intérêt (Y 3d, Ba 3d<sub>5/2</sub>, Ba 4d, Cu 2p<sub>3/2</sub>, O 1s et C 1s). Le tableau 2-8 résume les positions spectrales retenues pour les composantes des orbitales ainsi que leur intégrale chiffrée en pourcentage avant décapage (couche de surface) et après le décapage le plus long (31,5 min). Les énergies de liaison avant et après décapage sont aussi précisées car elles peuvent avoir pour origine une modification des liaisons atomiques ou un effet de charge de l'échantillon. Les décalages énergétiques de toutes les orbitales sont cependant inférieurs à la résolution du spectromètre XPS (0,5 eV).

Nous commençons tout d'abord par identifier les composantes caractéristiques d'*a*-YBCO. Pour chaque orbitale, il apparaît qu'il est possible d'identifier au moins une composante de surface (qui est atténuée après décapage) et au moins une composante de *bulk* (qui est augmentée après décapage). On peut prendre comme règle générale que les composantes de plus basse énergie correspondent au matériau massif (potentiellement *a*-YBCO), et que les composantes de plus hautes énergies correspondent aux contaminants (non *a*-YBCO) [28].

Un exemple significatif est donné par l'orbitale Ba 3d<sub>5/2</sub> qui montre un pic non symétrique ce qui indique la présence de deux composantes, l'une à 779,13 eV associée à *a*-YBCO et l'autre à 780,04 eV associée au BaCO<sub>3</sub>. Sans cette observation, il est possible de confondre la variation relative de ces deux composantes avec un véritable déplacement de l'orbitale entre les deux acquisitions. En effet, avant décapage, le BaCO<sub>3</sub> représente la majorité du signal de l'orbitale (62%), mais décroît fortement après décapage (12%). Il est fort possible que le BaCO<sub>3</sub> se reforme en surface de l'échantillon pendant l'acquisition sans qu'il soit réellement présent dans les couches profondes d'*a*-YBCO. Des commentaires identiques sont applicables aux autres orbitales. Pour le doublet Y 3d, les composantes associées aux contaminants disparaissent totalement après décapage, ce qui conforte leur identification comme telles. Les composantes restantes (158,4 eV et 156,35 eV) sont donc indubitablement associées à *a*-YBCO. D'autre part, la forte asymétrie du pic Cu 2p<sub>3/2</sub> suggère la présence d'au moins trois composantes dont la plus imposante est associée à *a*-YBCO (932,94 eV). Les deux autres composantes (934,31 eV et 935,86 eV) semblent partagées par *a*-YBCO et des contaminants (CuO), car nous ne remarquons pas d'évolution marquée entre les deux acquisitions (avant et après décapage). L'orbitale O 1s est décrite par trois composantes à 528,9 eV (*a*-YBCO), à 530,89 eV (carbonates) et à 532,62 eV (chlorates, hydroxydes). Cette dernière est très faible et disparaît totalement lors du décapage.

Enfin, les allures avant et après décapage de l'orbitale du C 1s sont très similaires. Nous avons distingué quatre composantes (*cf.* tableau 2-8) : une composante majoritaire à 284,78 eV associée à la présence d'hydrocarbures, une composante à 285,99 eV associée à la présence de liaisons C-OH, d'alcools ou d'éthers, une composante à 287,36 eV associée aux carbonyles, C-Cl ou C-F et une composante à 289,16 eV associée aux carbonates (BaCO<sub>3</sub>).

Il est difficile de relier les composantes d'*a*-YBCO à la phase Y<sub>123</sub> plutôt qu'à la phase Y<sub>2115</sub> car les deux conviennent (§2.2.1.1.a). En se basant sur l'orbitale du baryum Ba 3d<sub>5/2</sub> (779,13 eV) associée à *a*-YBCO, la valeur attendue pour Y<sub>123</sub> (≤ 778 eV) est très éloignée bien que Brundle *et al.* [27] mentionnent une énergie de 779,3 eV pour YBCO quadratique. D'autre part, les valeurs données pour Y<sub>2115</sub> sont aussi nettement supérieures (≥ 779,7 eV). Du point de vue de l'orbitale Cu 2p<sub>3/2</sub> d'*a*-YBCO (932,94 eV), le constat est aussi incertain : cette énergie de liaison est comprise entre 933,3 eV et 935,6 eV pour Y<sub>2115</sub>, et entre 932,6 eV et 933,7 eV pour Y<sub>123</sub>.

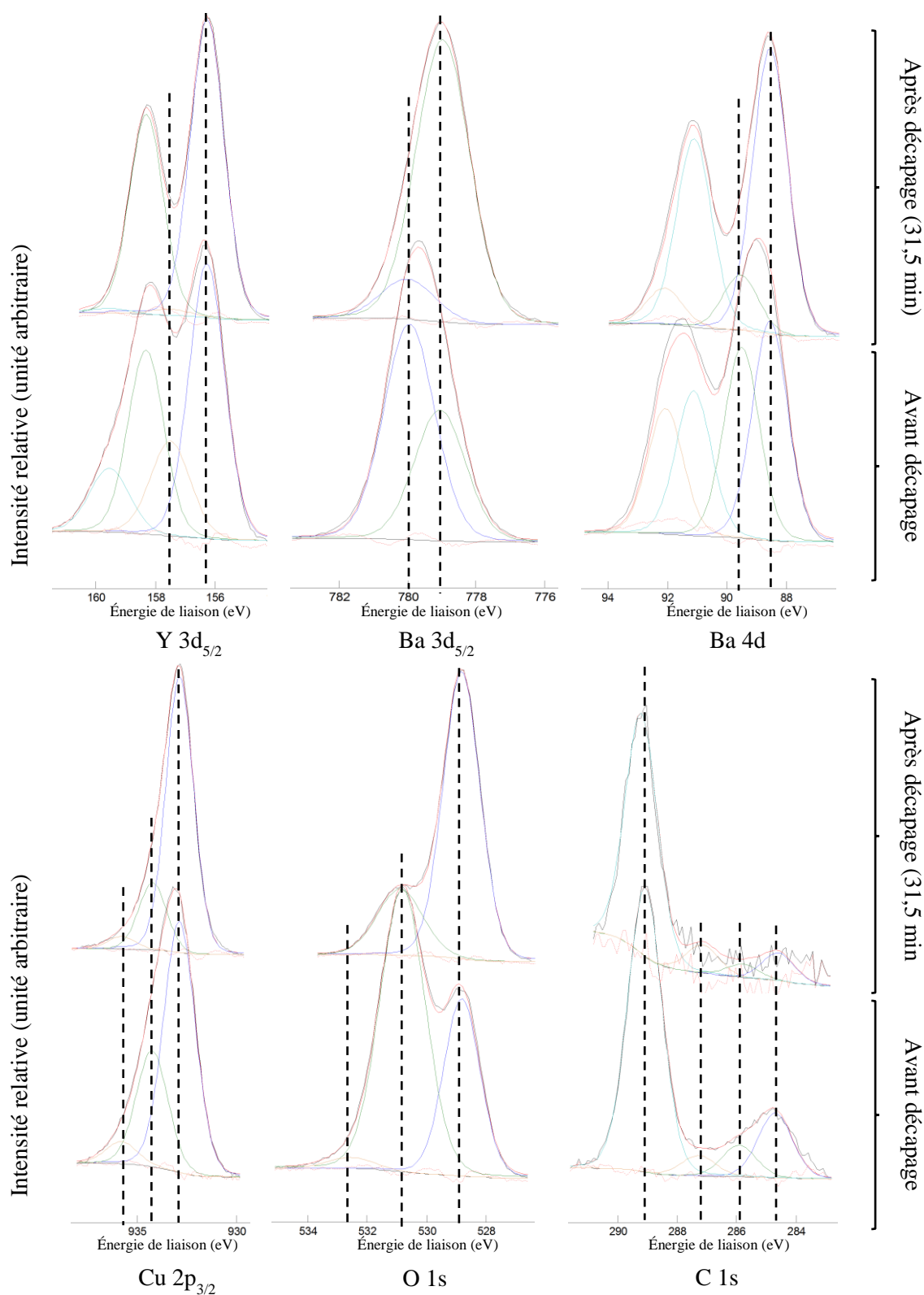


figure 2-9. Courbes XPS de déconvolution pour l'échantillon SC173a (*a*-YBCO). Les orbitales atomiques sont décomposées pour identifier les liaisons atomiques en jeu : yttrium (Y  $3d_{5/2}$ ), baryum (Ba  $3d_{5/2}$  et Ba 4d), cuivre (Cu  $2p_{3/2}$ ), oxygène (O 1s) et carbone (C 1s) avant décapage (couche de surface) et après décapage (*bulk*).

tableau 2-8. Comparaison, avant et après décapage de l'échantillon SC173a, des contenus atomiques relatifs répartis par énergies de liaison et leurs composés associés d'après Moulder *et al.* [4].

Orbitale	Énergies de liaison		Composition (%)		Composés associés
	Avant décapage	Après décapage	En surface	Après décapage (31,5 min)	
Y 3d	156,35	156,32	43,21	58,48	<i>a</i> -YBCO
	157,58	157,55	16,67	1,4	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	158,4	158,37	28,95	39,18	<i>a</i> -YBCO
	159,63	159,60	11,17	0,93	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ba 3d <sub>5/2</sub>	779,14	779,33	37,78	87,51	<i>a</i> -YBCO
	780,04	780,37	62,22	12,49	BaCO <sub>3</sub>
Ba 4d	88,63	88,78	32,23	50,50	<i>a</i> -YBCO
	89,58	89,78	28,01	9,75	BaCO <sub>3</sub>
	91,20	91,35	21,27	33,33	<i>a</i> -YBCO
	92,15	92,35	18,49	6,43	BaCO <sub>3</sub>
Cu 2p <sub>3/2</sub>	932,94	932,94	64,55	77,59	-Cu <sup>1+</sup> ( <i>a</i> -YBCO)
	934,31	934,31	29,78	18,89	-Cu <sup>2+</sup> (CuO)
	935,86	935,86	5,66	3,52	-Cu <sup>3+</sup>
O 1s	528,9	528,9	32,62	77,88	<i>a</i> -YBCO
	530,89	530,97	64,81	22,12	Carbonates, Hydroxydes, Carbonyles
	532,62	532,64	2,57	0	Chlorates, Hydroxydes
C 1s	284,78	284,78	16,12	9,09	Hydrocarbures
	285,99	285,99	7,83	4,34	Alcools, Éthers, C-OH
	287,36	287,36	5,04	9,12	Carbonyles, C-Cl, C-F
	289,16	289,45	71,01	77,45	Carbonates (BaCO <sub>3</sub> )

### b) En fonction des concentrations atomiques (XPS)

Dans la partie précédente, nous avons distingué chacune des composantes présentes au sein de mêmes pics XPS dans le but de les relier à différents composés. Cette approche possède quelques inconvénients : les résultats dépendent de la position absolue des pics XPS, de la résolution de la source X, du traitement des pics par déconvolution et de la précision des données tabulées ( $\pm 1$  eV).

Dans cette partie, nous n'utilisons que l'intégrale des pics XPS. Nous n'avons donc pas besoin de leurs déconvolutions ou de leurs positions exactes. Cependant, nous faisons l'hypothèse contraignante que les phases Y<sub>123</sub> et Y<sub>2115</sub> sont majoritaires dans *a*-YBCO. Si cette hypothèse est erronée, on ne peut rien

en déduire sur la composition. Si l'hypothèse est exacte, la proportion respective de ces deux phases est déterminée avec précision par application de la loi de mélange (§2.1.4).

Le tableau 2-9 récapitule les pourcentages des contenus atomiques en fonction du temps de décapage. Nous remarquons une forte contamination par le carbone à hauteur de 9,7% en surface de l'échantillon. Les concentrations atomiques du baryum et du cuivre y sont presque identiques pour une concentration en yttrium deux à trois fois moins importante. Ainsi, en se référant uniquement au contenu en yttrium, baryum et cuivre, on peut y voir le signe d'une déficience en cuivre ou d'un excès de baryum vis-à-vis de la stœchiométrie  $Y_{123}$ . Puis, au fur et à mesure des décapages, nous constatons qu'il apparaît plus d'yttrium que de baryum et donc possiblement une majorité de phase  $Y_{2115}$ . Une répartition correspondant à environ 1/3 de  $Y_{123}$  pour 2/3 de  $Y_{2115}$  se dégage dès le premier décapage (10 min). Cette répartition se précise après un long décapage (31,5 min) avec finalement 30,5% d' $Y_{123}$  et 69,5% d' $Y_{2115}$ . Étonnamment, les couches minces d' $a$ -YBCO seraient composées d'une majorité de phase  $Y_{2115}$ . Il est probable qu'au voisinage de la surface,  $a$ -YBCO soit un mélange complexe de plusieurs phases. En disparaissant progressivement lors du décapage, celles-ci mettent au jour le mélange  $Y_{2115}/Y_{123}$  qui ressort d'autant plus. Cela se perçoit vis-à-vis de la diminution du critère d'idéalité  $C_I$  (de 21,5 à 0,4) et de la diminution de l'erreur dans l'estimation du contenu en baryum (de 30% à 0,6%). L'erreur d'estimation du contenu en oxygène est à nuancer tant la concentration en oxygène attendue dans la phase  $Y_{123}$  est incertaine.

Enfin, même après de multiples décapages, la présence de carbone est systématiquement constatée. Pour de longues acquisitions (16,5 min et 31,5 min de décapage), nous en observons une proportion constante (2%). Sa présence est minimale pour une acquisition courte de type *survey* dont la précision est moindre (0,1% après 10 min de décapage). Ce carbone peut provenir d'un re-dépôt de la couche de surface initialement décapée (9,7%) ou être issu d'une contamination atmosphérique dans le bâti XPS, malgré le vide poussé. Il peut aussi avoir été incorporé dans la couche mince d' $a$ -YBCO lors de son dépôt.

tableau 2-9. Contenu atomique relatif de l'échantillon SC173a avant et après décapages obtenu par spectroscopie XPS et application de la loi de mélange.

Temps de décapage (Ar, 3 kV 8×8mm <sup>2</sup> )	$Q_Y$ (%)	$Q_{Ba}$ (%)	$Q_{Cu}$ (%)	$Q_O$ (%)	$Q_C$ (%)	$Y_{1236}$ (%)	$Y_{2115}$ (%)	$C_I$	Valeur absolue de l'erreur relative Ba (%)	Valeur absolue de l'erreur relative O (%)
0 min (Surface)	5,8	13,8	13,9	56,7	9,7	86,3	13,7	21,5	30	47
10 min ( <i>survey</i> )	16,4	12,1	17,6	51,6	0,1	37,3	62,7	8,7	14	5
16,5 min	15,2	12,4	16,1	54	2,2	36,6	63,4	1,5	2,4	7,6
31,5 min ( <i>Bulk</i> )	16,0	12,4	15,2	54,5	2,1	30,5	69,5	0,4	0,6	8

Nous remarquons que contrairement aux précédentes estimations de la composition par ICP-AES et XPS (§2.2.1.2) pour  $a$ -YBCO réalisé dans les mêmes conditions, la proportion de baryum est inférieure (sauf en surface) à la proportion d'yttrium (*cf.* tableau 2-9). La modification de la répartition pourrait provenir d'une modification de la cible  $Y_{1237}$  supraconductrice. Néanmoins, Shan *et al.* [42] ont relevé des contenus (Y : 1,0 / Ba : 0,3~0,5 / Cu : 2,0~2,3 / O : 4,5~5,37) très similaires aux nôtres pour des dépôts réalisés à partir d'une cible YBCO supraconductrice qu'ils ont attribués à la présence de la phase  $Y_{2115}$  et de la phase  $Y_{123}$ .

Partant du principe que la cible est de composition idéale  $Y_{1237}$ , la seule raison expliquant la non-conservation de la stœchiométrie de la cible dans nos couches minces est la perte de matière lors du dépôt. Si on appelle  $Q_Y^{cible}$  la quantité de matière d'yttrium qui est extraite de la cible supraconductrice,

la quantité de baryum extraite s'écrit alors  $Q_{Ba}^{cible} = 2 \times Q_Y^{cible}$ , la quantité de cuivre s'écrit  $Q_{Cu}^{cible} = 3 \times Q_Y^{cible}$  et la quantité d'oxygène s'écrit  $Q_O^{cible} = 7 \times Q_Y^{cible}$ . De même, on peut définir les quantités de baryum, de cuivre et d'oxygène présent dans l'échantillon vis-à-vis de la valeur normalisée de l'yttrium  $Q_Y^{aYBCO}$  afin d'estimer les pertes (cf. tableau 2-9). On a donc :

$$\left\{ \begin{array}{l} Q_Y^{perte} = Q_Y^{cible} - Q_Y^{aYBCO} > 0, \\ Q_{Ba}^{perte} = Q_{Ba}^{cible} - Q_{Ba}^{aYBCO} = 2 \times Q_Y^{cible} - \left( \frac{Q_{Ba}^{aYBCO}}{Q_Y^{aYBCO}} \right) \times Q_Y^{aYBCO} = 2 \times Q_Y^{cible} - 0,775 \times Q_Y^{aYBCO} > 0, \\ Q_{Cu}^{perte} = Q_{Cu}^{cible} - Q_{Cu}^{aYBCO} = 3 \times Q_Y^{cible} - \left( \frac{Q_{Cu}^{aYBCO}}{Q_Y^{aYBCO}} \right) \times Q_Y^{aYBCO} = 3 \times Q_Y^{cible} - 0,95 \times Q_Y^{aYBCO} > 0, \\ Q_O^{perte} = Q_O^{cible} - Q_O^{aYBCO} = 7 \times Q_Y^{cible} - \left( \frac{Q_O^{aYBCO}}{Q_Y^{aYBCO}} \right) \times Q_Y^{aYBCO} = 7 \times Q_Y^{cible} - 3,41 \times Q_Y^{aYBCO} > 0. \end{array} \right. \quad (2-12)$$

Comme c'est l'yttrium qui est le moins présent dans la cible, l'yttrium sert de référence. S'il se conserve lors du dépôt, on a  $Q_Y^{aYBCO} = Q_Y^{cible}$ . Ainsi, la perte relative en baryum vaut  $Q_{Ba}^{perte} / Q_{Ba}^{cible} = 1 - Q_{Ba}^{aYBCO} / Q_{Ba}^{cible} = 61\%$  et la perte relative en cuivre vaut 68%. Comme un flux d'oxygène circule en permanence dans le bâti de dépôt, il n'est pas possible de déterminer la perte ou le gain en oxygène.

En conclusion, pour obtenir une quantité d'*a*-YBCO donnée, il a fallu consommer au minimum  $(1-0,68)^{-1} = 3,125$  fois plus de matière provenant de la cible  $Y_{1237}$ . Comme nous avons supposé qu'aucune perte en yttrium ne s'est produite, il s'agit d'une estimation minimale probablement éloignée de la valeur réelle. L'origine de la perte de matière est indéterminée, nous pouvons supposer qu'une partie du plasma est évacuée par le système de pompage ou bien que la matière manquante se dépose autre part dans le bâti.

### c) Par spectroscopie Raman

L'échantillon analysé en spectroscopie Raman (SC172) est une couche mince d'*a*-YBCO de 390 nm d'épaisseur sur substrat de  $SiO_x/Si$ . À  $\lambda = 532$  nm, la forte absorption d'*a*-YBCO ( $\alpha = 11,36 \mu m^{-1}$ , chapitre 3) implique que 99% du faisceau incident est absorbé dans l'épaisseur de la couche mince.

Plusieurs acquisitions de spectres Raman ont été réalisées pour différentes densités de puissance surfacique. Pour des densités de puissance supérieures à  $2,7 \text{ mW}/\mu m^2$ , il semble que le matériau subisse des modifications (cristallisation partielle, fusion, évaporation, etc.) jusqu'à l'apparition du pic relatif au substrat de silicium à  $\sim 520 \text{ cm}^{-1}$  lorsque la couche mince d'*a*-YBCO est traversée. L'intérêt de rechercher la puissance laser maximale avant modification du spectre Raman ou détérioration de l'échantillon est d'augmenter le nombre de photons Raman diffusés.

Sur les spectres Raman de la figure 2-10, aucun des cinq modes de vibrations d'YBCO orthorhombique ou d'YBCO quadratique [25] ou des modes de vibrations d' $Y_2BaCuO_5$  [43] n'est visible. Un seul motif se dégage du spectre de fond entre  $100 \text{ cm}^{-1}$  et  $1200 \text{ cm}^{-1}$ . Il s'agit d'un pic large centré entre  $565 \text{ cm}^{-1}$  et  $570 \text{ cm}^{-1}$  doté d'un léger épaulement autour de  $500 \text{ cm}^{-1}$ . Ce pic étalé est clairement lié au caractère amorphe d'*a*-YBCO. Un motif identique a été relevé par Shan *et al.* [42] pour des échantillons amorphes d'YBCO (cf. figure 2-2.d). Néanmoins, le traitement des spectres Raman des semi-conducteurs amorphes est un problème très complexe [44].

Une explication du pic à  $565\sim 570 \text{ cm}^{-1}$  est proposée par Garz [25] et concerne l'apparition de modes de défauts lors de la fabrication d'YBCO supraconducteur. Ainsi, l'apparition d'un pic large entre  $560 \text{ cm}^{-1}$

et  $580\text{ cm}^{-1}$  est liée à la faible concentration en oxygène dans le plasma. Une concentration en oxygène comprise entre 5% et 20% entraîne l'apparition de précipités de  $\text{BaCuO}_2$  et  $\text{CuO}$ . Comme YBCO supraconducteur est réalisé à haute température, ces phases ont pu être identifiées par diffraction des rayons X.

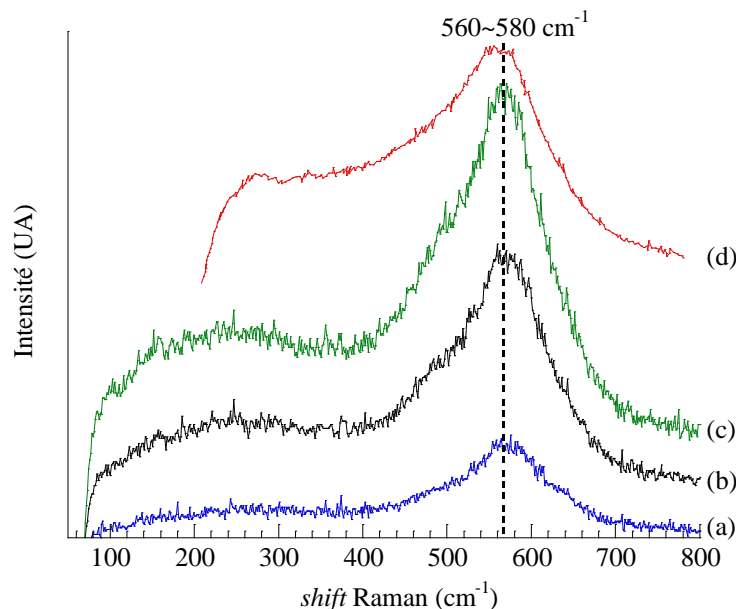


figure 2-10. Graphes des *shifts* Raman d'*a*-YBCO : échantillon SC172 illuminé par un spot circulaire de  $1\ \mu\text{m}$  de diamètre et une densité de puissance surfacique de : (a)  $0,46\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$ , (b)  $1,46\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$ , (c)  $2,73\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$ , (d) Shan *et al.* [42].

Chang *et al.* [45], [46] ont réalisé une étude comparative des spectres Raman d'échantillons cristallins de  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{Ba}_2\text{CuO}_3$  et  $\text{Ba}_2\text{CuO}_{5,9}$  dans des conditions très proches des nôtres ( $\lambda = 514,5\ \text{nm}$ , spot de  $1\ \mu\text{m}$  de diamètre, température ambiante). Pour une faible densité de puissance ( $0,4\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$ ), les bandes Raman les plus intenses du  $\text{BaCuO}_2$ ,  $\text{Ba}_2\text{CuO}_3$ ,  $\text{Ba}_2\text{CuO}_{5,9}$  sont respectivement  $633\ \text{cm}^{-1}$ ,  $563\ \text{cm}^{-1}$  et  $592\ \text{cm}^{-1}$ . Le pic du  $\text{Ba}_2\text{CuO}_3$  à  $563\ \text{cm}^{-1}$  est attribué au mode vibrationnel de l'oxygène apical le long de l'axe *c*. De même, Chang *et al.* [46] ont mis en évidence la tendance du  $\text{Ba}_2\text{CuO}_3$  et du  $\text{Ba}_2\text{CuO}_{5,9}$  à se décomposer en  $\text{BaCuO}_2$  pour des densités de puissance supérieures respectivement à  $2\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$  et  $1\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$  ce qui fait de  $\text{BaCuO}_2$  la phase la plus stable pour des densités de puissances comprises entre  $1\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$  et  $3\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$ . Considérant le rapport anti-Stokes/Stokes, la température au niveau du spot a été estimée à  $\sim 100\ ^\circ\text{C}$  pour  $0,7\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$ , à  $\sim 300\ ^\circ\text{C}$  pour  $3\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$  et à  $\sim 530\ ^\circ\text{C}$  pour  $5\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$  [46].

Pour les mêmes densités de puissance, nous pensons atteindre des températures locales supérieures en raison de la faible conductance thermique du  $\text{SiO}_x$ . Dans notre cas, les pics Raman du  $\text{BaCuO}_2$  sont apparus de manière nette après avoir illuminé le film d'*a*-YBCO à des densités de puissance importantes ( $7,5\sim 9\ \text{mW}/\mu\text{m}^2$ ) comme le montre nettement la comparaison avec un spectre Raman relevé par Rosen *et al.* [43] (*cf.* figure 2-11.b). Sous l'effet de l'échauffement dû à la forte densité de puissance, il n'est cependant pas possible de dire si le  $\text{BaCuO}_2$  était présent sous forme amorphe et a été cristallisé ou si le  $\text{BaCuO}_2$  est issu de la dégradation de la phase  $\text{Y}_{123}$  ou de la phase  $\text{Y}_{2115}$ .



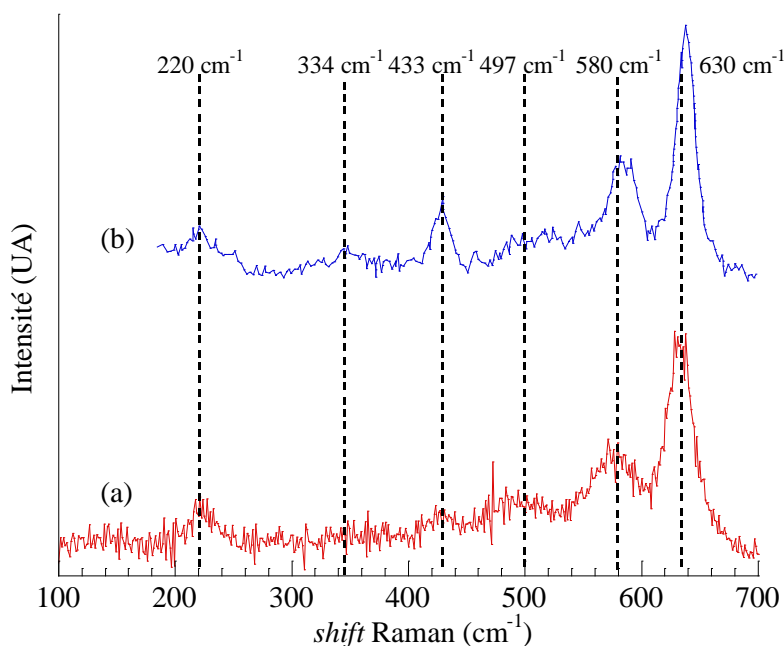


figure 2-11. Graphe comparatif des *shifts* Raman : (a) Échantillon SC172 après cristallisation partielle sous l'effet de l'augmentation de la densité de puissance au-delà de 7,5~9 mW/ $\mu\text{m}^2$ , (b) BaCuO<sub>2</sub> d'après Rosen *et al.* [43]. Les positions des pics sont reproduites d'après Bolzan *et al.* [47].

### 2.2.2.2. Étude de la composition sur l'épaisseur

#### a) Exploration superficielle des empilements atomiques

Le tableau 2-10 présente les épaisseurs estimées de la (des) couche(s) de contamination pour chaque orbitale atomique vis-à-vis des composantes de surface et des composantes *a*-YBCO. Par exemple, du point de vue de l'yttrium, une couche non-YBCO de 0,6 nm d'épaisseur est attendue. Pour le cuivre, le baryum et l'oxygène ces couches sont comprises entre 1,1 nm et 2,1 nm, ce qui est raisonnablement inférieur à la longueur d'atténuation déterminée pour *a*-YBCO (~2,3 nm, *cf.* tableau 2-1).

tableau 2-10. Calcul de l'épaisseur de la contamination en surface à partir de la relation (2-4) avec  $d = IMFP_{aYBCO}$  et  $\theta = 45^\circ$  et des mesures issues du tableau 2-8.

Orbitale atomique	Composantes de contamination (%)	Composantes <i>a</i> -YBCO (%)	Épaisseur estimée (nm)
Y 3d	16,67	43,21	0,6
Ba 3d <sub>5/2</sub>	62,22	37,78	1,8
Ba 4d	28,01	32,23	1,1
Cu 2p <sub>3/2</sub>	64,55	29,78	2,1
O 1s	67,38	32,62	2,0

L'AR-XPS permet de collecter plus d'informations en évaluant le contenu et l'ordre d'empilement des couches. Un découpage de la surface de l'échantillon en cinq strates a été obtenu (*cf.* figure 2-12.a). Les strates les plus superficielles correspondent clairement à une contamination par l'atmosphère, car l'yttrium, le baryum et le cuivre en sont absents. La couche de 1,6 Å de carbone est associée à la présence

d'hydrocarbures et la couche d'épaisseur 2,2 Å correspond à diverses liaisons entre le carbone, l'oxygène et l'hydrogène (cf. tableau 2-8). La couche inférieure est fortement oxygénée et son épaisseur est de 14 Å. Elle est clairement composée de carbonates (C 1s à 289,16 eV). Les couches les plus profondes font apparaître, quant à elles, l'oxygène lié à *a*-YBCO (O 1s à 528,9 eV). Sur une épaisseur de 5 Å à 10 Å, nous notons la présence des deux composantes de l'orbitale Cu 2p<sub>3/2</sub> non associées à *a*-YBCO. Enfin, la couche la plus profonde est uniquement formée des composantes associées à *a*-YBCO. L'épaisseur totale des couches de surface est comprise entre 2,3 nm et 2,8 nm. Cette succession de couches atomiques est aussi obtenue par Halbritter *et al.* [38] pour YBCO supraconducteur. De plus, Behner *et al.* [29] ont relevé des contaminations au carbone semblables sur des échantillons d'YBCO supraconducteur avec la formation dominante d'hydroxydes et de carbonates. Cette contamination est très lente pour YBCO supraconducteur : il faudrait 60 ans pour convertir le tiers d'une couche mince de 200 nm en phase non supraconductrice [48].

D'autres auteurs [33], [49] ont cherché à retrouver l'empilement atomique de la molécule d'YBCO (cf. figure 2-12.b). Ils ont remarqué un ordonnancement récurrent avec une terminaison surfacique en BaO recouvrant du CuO<sub>2</sub> (BaO/CuO<sub>2</sub>/Y/CuO<sub>2</sub>/BaO/CuO/BaO) pour des couches minces orientées suivant l'axe *c*.

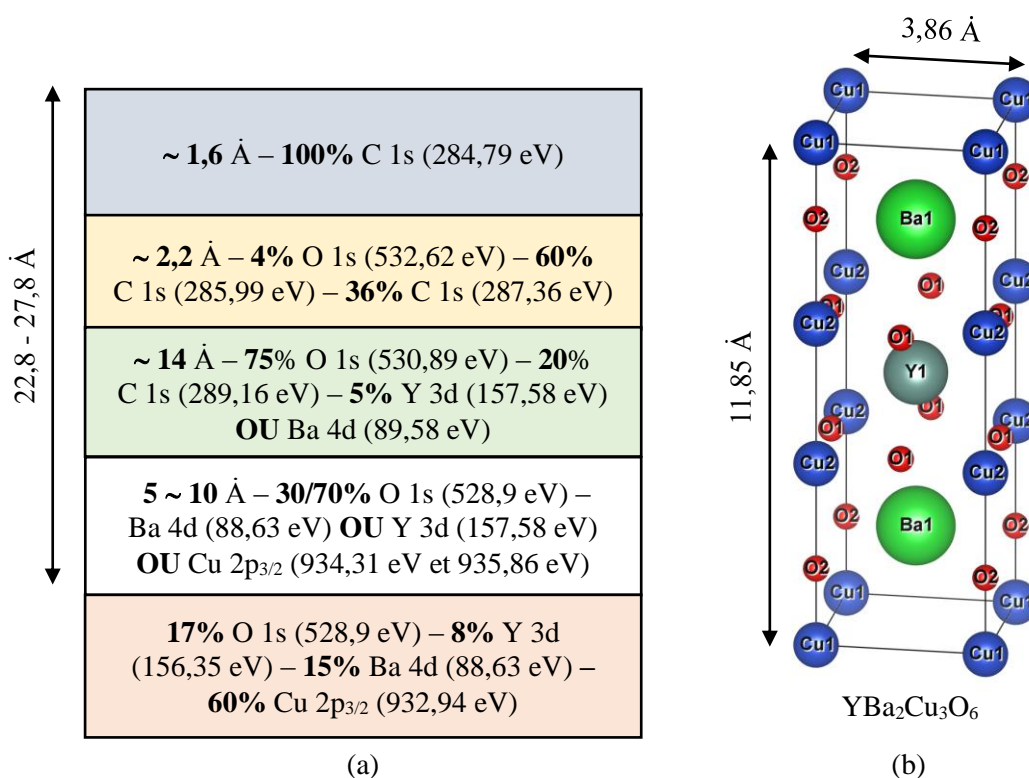


figure 2-12. (a) Composition de la couche surfacique de l'échantillon SC173b en fonction de la profondeur. (b) Représentation de la maille cristalline d'YBaCuO<sub>6</sub> (réalisé avec le logiciel VESTA, *Visualization for Electronic and STructural Analysis*, <http://jp-minerals.org/vesta/en/>).

## b) Exploration en profondeur

La figure 2-13 correspond au décapage complet de l'échantillon SC173b jusqu'au substrat de Si. Nous n'avons suivi que quelques orbitales : l'orbitale Ba 3d<sub>5</sub> pour vérifier l'homogénéité du dépôt d'*a*-YBCO, l'orbitale du C 1s pour contrôler la présence de carbone dans la couche et aux interfaces et l'orbitale Si 2p pour identifier la couche de SiO<sub>x</sub> et le substrat de Si.

Il en ressort que l'intensité du baryum reste à un niveau à peu près constant du début à la fin du décapage de la couche mince d'*a*-YBCO. L'intensité du baryum fluctue légèrement au début du décapage (~faible profondeur) puis davantage à la fin. Nous pensons que cela est dû à la structure granulaire d'*a*-YBCO. Plus les films d'*a*-YBCO sont minces, plus la taille des grains et la rugosité sont importantes [20]. Vers la fin du décapage de l'échantillon SC173b (entre 170 min et 200 min), cette forte granularité explique que la concentration en baryum fluctue beaucoup entre deux décapages successifs. Au contraire, l'intensité du SiO<sub>x</sub> reste comparativement très stable sur toute l'épaisseur de la couche. Le carbone n'est présent qu'au début du décapage et n'apparaît pas à l'interface avec le SiO<sub>x</sub>. Seule la vitesse de décapage du SiO<sub>x</sub> a pu être estimée à 6,8-7 nm/min à 2 kV (2×2mm<sup>2</sup>).

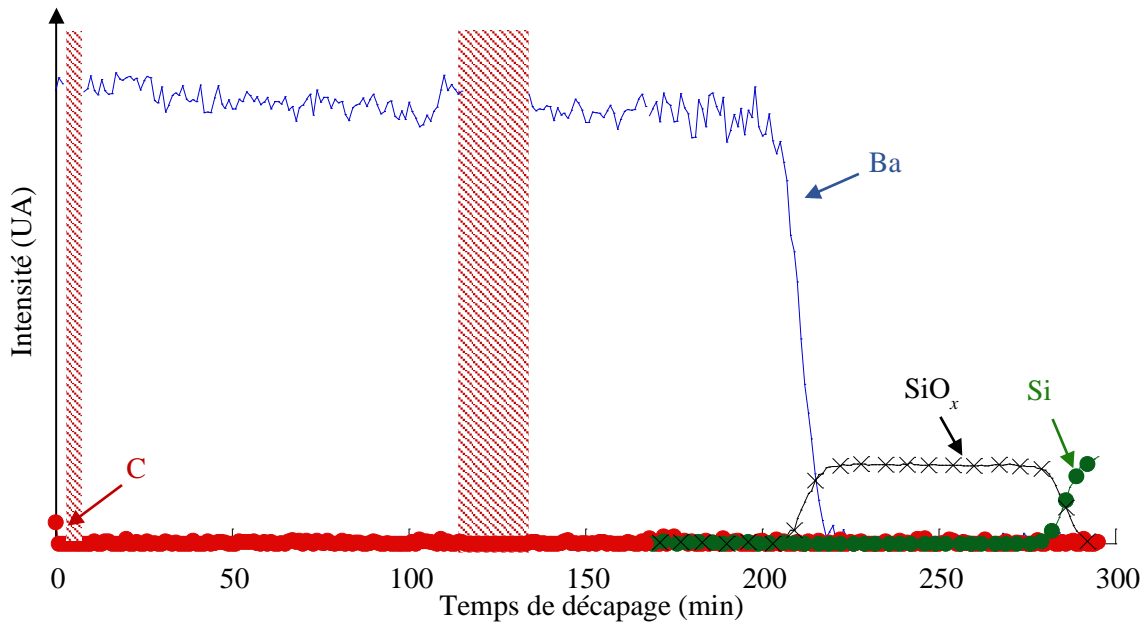


figure 2-13. Suivi de la variation des intégrales des orbitales relatives à Ba, C (contamination), SiO<sub>x</sub> (couche de passivation), et Si (substrat) de l'échantillon SC173b. Chaque décapage de deux minutes est suivi par 60 min d'acquisition XPS. En raison de dysfonctionnements, cette routine n'a pas été respectée pendant tout le décapage, les incertitudes sont représentées par les zones hachurées.

### 2.3. Étude de la bande de valence

L'étude de la bande de valence a deux objectifs : l'extraction du travail de sortie d'*a*-YBCO et l'analyse des orbitales les moins énergétiques. La figure 2-14 montre les courbes UPS et les travaux de sortie relevés pour l'échantillon SC173a dans trois cas :

- (a) avant tout décapage de l'échantillon de référence en or et de l'échantillon d'*a*-YBCO,  $W_{a\text{-YBCO}} = 4,89 \text{ eV}$  ;
- (b) après avoir uniquement décapé l'échantillon de référence en or,  $W_{a\text{-YBCO}} = 4,60 \text{ eV}$  ;
- (c) après avoir décapé l'échantillon de référence en or et l'échantillon d'*a*-YBCO,  $W_{a\text{-YBCO}} = 3,63 \text{ eV}$ .

La valeur du travail de sortie à retenir pour la compréhension de la nature des contacts métalliques avec *a*-YBCO est donc de 4,6 eV, car le travail de sortie de 3,63 eV après décapage correspond à du « *bulk* » d'*a*-YBCO. Ziegler *et al.* [28] ont trouvé un travail de sortie identique pour YBCO réduit (pauvre en oxygène, Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6,2</sub>) avec  $W = 4,65 \text{ eV}$ . Pour YBCO supraconducteur, le travail de sortie est plus

élevé. Yang *et al.* [50] l'ont estimé à 6,1 eV et pour DeVries *et al.* [51], il est compris entre 4,46 eV et 5,52 eV.

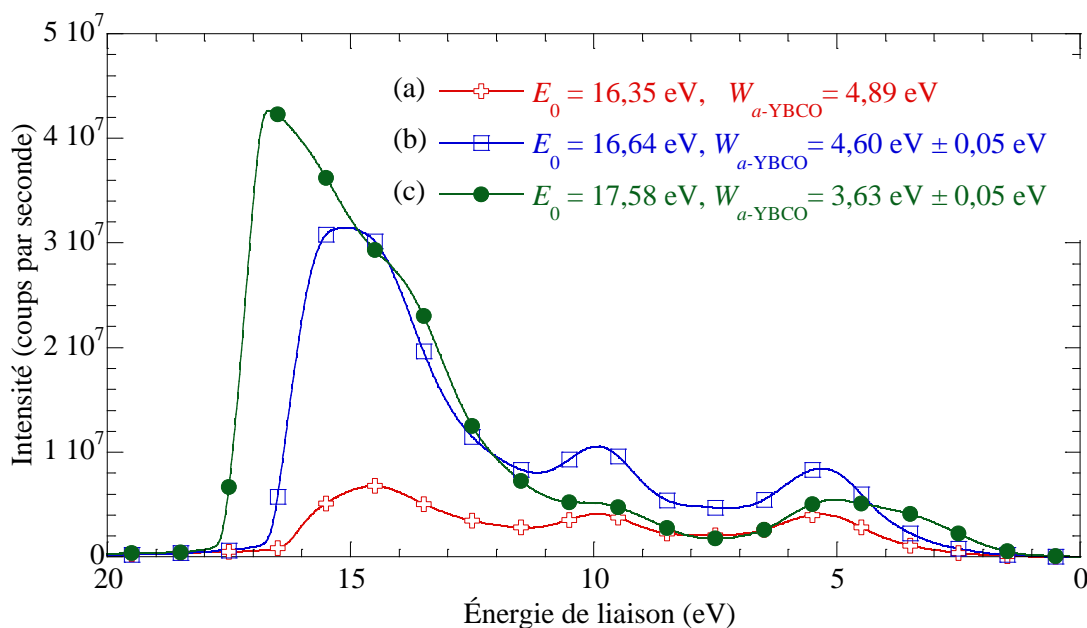


figure 2-14. Graphe des courbes UPS de l'échantillon SC173a successivement obtenues : (a) avant tout décapage, (b) après décapage de la référence Au (2 min Ar, 3 kV), (c) après décapage de la surface de l'échantillon en *a*-YBCO (16,5 min Ar, 3 kV) et de la référence en Au (2 min Ar, 3 kV).

La figure 2-15 montre les spectres XPS/UPS des bandes de valence de l'échantillon SC173a non décapé comparés aux spectres XPS/UPS relevés pour  $Y_{2115}$ ,  $Y_{123}$  quadratique et  $Y_{123}$  orthorhombique.

Vue par spectroscopie XPS (e), la bande de valence d'*a*-YBCO montre un pic large autour de 4 eV et un autre autour de 14 eV. En spectroscopie UPS (f), deux pics nets se distinguent à 5,3 eV ; 9,9 eV. Nous pensons que le pic large du spectre XPS (e) correspond au pic à 5,3 eV du spectre UPS (f). En effet, nous pouvons comprendre qu'un effet de charge a probablement entraîné un décalage statique entre les deux spectres auquel s'ajoute la différence de résolution énergétique entre les spectroscopies UPS et XPS. Comme les photoélectrons *X* sont expulsés d'une profondeur plus importante que les photoélectrons UV, nous en déduisons que le pic à 9,9 eV est associé à une espèce présente en surface.

D'ailleurs, Adler et Simon [5] mentionnent également un pic compris entre 9 eV et 10 eV pour des échantillons d' $Y_{2115}$ . Ils ne l'attribuent pas à  $Y_{2115}$ , car le pic s'atténue à haute température (170 °C) et disparaît dans le cas d'une surface fraîchement raclée. Ainsi, ce pic correspond à une dégradation de la surface ou à une contamination. En s'appuyant sur les sections efficaces de photo-ionisation, ils postulent que l'allure de la bande de valence doit être dominée par l'orbitale Cu 3d en XPS (a) et O 2p en UPS (b). Pour des énergies de liaison supérieures à ~10 eV, les spectres XPS reflètent essentiellement le doublet Ba 5p. Brundle *et al.* [27] ont clairement observé le doublet Ba 5p sur des spectres XPS (c, d) d'échantillons YBCO quadratique et YBCO orthorhombique. Il ne semble pas possible de se prononcer sur la nature des matériaux au vu des multiples spectres quasi identiques obtenus avec des matériaux pourtant distincts.

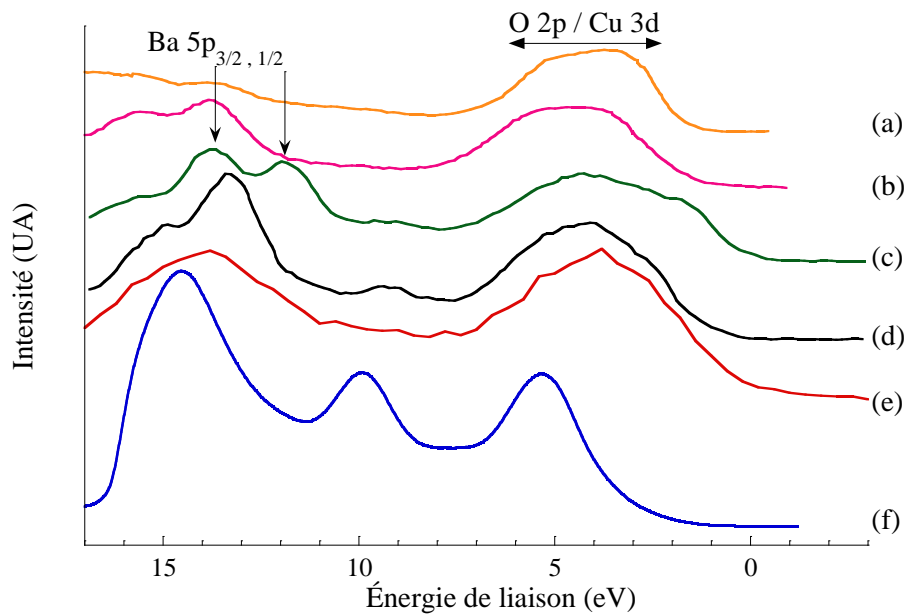


figure 2-15. Comparaison entre les énergies au niveau des bandes de valence : (a)  $Y_2BaCuO_5$  (XPS, Adler et Simon [5]), (b)  $Y_2BaCuO_5$  (UPS, HeII, [5]), (c)  $YBa_2Cu_3O_{6,9}$  (XPS, Brundle *et al.* [27]), (d)  $YBa_2Cu_3O_{6,4}$  (XPS [27]), (e)  $a$ -YBCO (SC173a, XPS), (f)  $a$ -YBCO (SC173a, UPS, HeI).

## 2.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu différentes techniques expérimentales (spectroscopies XPS, UPS, Raman) et méthodes appliquées à la détermination de la composition des couches minces d' $a$ -YBCO. Le traitement des spectres XPS a permis de séparer les composantes des orbitales atomiques d' $a$ -YBCO de celles des autres espèces dites de contamination. Nous avons remarqué que la composition des couches minces d' $a$ -YBCO a évolué depuis la mise au point du procédé de dépôt en 2009. Nous avons vu que les pics XPS d' $a$ -YBCO peuvent être attribués aussi bien à  $Y_{123}$  qu'à  $Y_{2115}$ . Nous avons néanmoins réussi à lever cette difficulté en exploitant les intégrales des pics XPS qui reflètent le contenu atomique. Une loi de mélange linéaire a spécialement été développée à cet effet et a montré qu'un mélange comprenant 30,5% de phase  $Y_{123}$  et 69,5% de phase  $Y_{2115}$  est cohérent avec nos mesures de composition d' $a$ -YBCO par XPS. Par ailleurs, la spectroscopie Raman a montré que la composition pourrait être plus complexe avec la présence de cuprates de baryum (par exemple  $BaCuO_2$ ).

Nous avons aussi caractérisé la variation de la composition avec la profondeur de la couche mince d' $a$ -YBCO. L'AR-XPS a révélé la superposition de couches de contamination en surface ayant une épaisseur totale inférieure à  $\sim 3$  nm. Pour des échantillons plus vieux, l'épaisseur de ces couches supplémentaires doit être plus conséquente et donc être perceptible par spectrophotométrie (chapitre 3). En découpant totalement  $a$ -YBCO, nous avons constaté de très faibles variations du contenu en baryum que nous avons relié à un effet de rugosité des couches minces.

Enfin, nous avons étudié la bande de valence et nous avons déterminé le travail de sortie d' $a$ -YBCO (4,6 eV).

## 2.5. Références

- [1] I. R. Lewis and H. G. M. Edwards, Eds., *Handbook of Raman spectroscopy: from the research laboratory to the process line*. New York: Marcel Dekker, 2001.
- [2] J. Barbillat, D. Bougeard, G. Buntinx, M. Delhayé, P. Dhamelincourt, and F. Fillaux, “Spectrométrie Raman,” *Tech. Ing. CND Méthodes Surfiques*, vol. TIB586DUO, no. p2865, 1999.
- [3] G. Hollinger, “Spectroscopies de photoélectrons: XPS ou ESCA et UPS,” *Tech. Ing. Spectrométrie Vib. Part.*, vol. Archives TIATA, no. P2625, 1986.
- [4] J. F. Moulder *et al.*, Eds., *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy: a reference book of standard spectra for identification and interpretation of XPS data*. Eden Prairie, Minn.: Physical Electronics, 1995.
- [5] P. Adler and A. Simon, “The electronic structure of the  $[\text{CuO}_5]^{8-}$  unit: A photoemission study of  $\text{Y}_2\text{BaCuO}_5$ ,” *Z. Für Phys. B Condens. Matter*, vol. 85, no. 2, pp. 197–204, Jun. 1991.
- [6] D. Briggs and J. T. Grant, Eds., *Surface analysis by Auger and x-ray photoelectron spectroscopy*. Chichester, West Sussex, U.K.: IM Publications, 2003.
- [7] H. M. Meyer *et al.*, “Electronic structures of the  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  surface and its modification by sputtering and adatoms of Ti and Cu,” *Phys. Rev. B*, vol. 38, no. 10, pp. 6500–6512, Oct. 1988.
- [8] Y. Park, V. Choong, Y. Gao, B. R. Hsieh, and C. W. Tang, “Work function of indium tin oxide transparent conductor measured by photoelectron spectroscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 68, no. 19, pp. 2699–2701, May 1996.
- [9] P. D. P. Y. Yu, P. Dr, and D. h c M. Cardona, “Photoelectron Spectroscopy,” in *Fundamentals of Semiconductors*, Springer Berlin Heidelberg, 1999, pp. 415–455.
- [10] ULVAC-PHI, Inc., “Manuel d’utilisation du logiciel PHI MultiPak Version 9, Part No.706704 Rev. B.” 2010.
- [11] P. J. Cumpson and M. P. Seah, “Elastic Scattering Corrections in AES and XPS. II. Estimating Attenuation Lengths and Conditions Required for their Valid Use in Overlay/Substrate Experiments,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 25, no. 6, pp. 430–446, Jun. 1997.
- [12] S. Tanuma, C. J. Powell, and D. R. Penn, “Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPS). IV. Evaluation of calculated IMFPS and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 20, no. 1, pp. 77–89, Jan. 1993.
- [13] A. Jahanzeb, C. M. Travers, D. P. Butler, Z. Çelik-Butler, and J. E. Gray, “Strong pyroelectric response in semiconducting Y-Ba-Cu-O and its application to uncooled infrared detection,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 26, pp. 3495–3497, Jun. 1997.
- [14] J. E. Gray, Z. Çelik-Butler, D. P. Butler, and A. Jahanzeb, “Dielectric and pyroelectric response in Nb/semiconducting Y-Ba-Cu-O/Nb structures,” *Ferroelectrics*, vol. 209, no. 1, pp. 517–539, 1998.
- [15] R. Wördenweber *et al.*, “Growth of the superconducting phase in ceramic  $\text{Y}_{1.2}\text{Ba}_{0.8}\text{CuO}_y$  samples,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 52, no. 4, pp. 317–319, Jan. 1988.
- [16] V. Matijasevic, P. Rosenthal, K. Shinohara, A. f. Marshall, R. h. Hammond, and M. r. Beasley, “Reactive coevaporation of YBaCuO superconducting films,” *J. Mater. Res.*, vol. 6, no. 4, pp. 682–698, 1991.
- [17] C. Changkang and B. M. Wanklyn, “Preparation of superconducting Y-Ba-Cu-O from a stoichiometric melt by the thermogravimetric method,” *Supercond. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 11, p. 540, Nov. 1990.
- [18] P. C. Shan, Z. Çelik-Butler, D. P. Butler, and A. Jahanzeb, “Semiconducting YBaCuO thin films for uncooled infrared bolometers,” *J. Appl. Phys.*, vol. 78, no. 12, pp. 7334–7339, Dec. 1995.
- [19] E. Sugimata, H. Fujino, E. Kume, and S. Sakai, “Composition analysis of modified layer in YBCO trilayer interface-engineered Josephson junctions,” *Phys. C Supercond.*, vol. 412–414, Part 2, pp. 1419–1423, Oct. 2004.
- [20] A. F. Dégardin, V. S. Jagtap, X. Galiano, and A. J. Kreisler, “Semiconducting Y–Ba–Cu–O thin films sputtered on MgO and  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  substrates: Morphological, electrical and optical properties for infrared sensing applications,” *Thin Solid Films*, vol. 601, pp. 93–98, Feb. 2016.
- [21] V. D. Okunev, Z. A. Samoilenko, and A. Tybulewicz, “Scattering of X-rays and optical absorption in amorphous Y-Ba-Cu-O films,” *Sov. Phys. Solid State*, vol. 33, no. 10, pp. 1588–1591, 1991.

- [22] P. C. Shan *et al.*, “Investigation of semiconducting YBaCuO thin films: A new room temperature bolometer,” *J. Appl. Phys.*, vol. 80, no. 12, pp. 7118–7123, Dec. 1996.
- [23] J. Zhu, I. G. Vasileva, J. I. Gibner, T. Y. Shilkina, and Z. I. Boris, “Phase analysis of high-temperature superconductors by selective dissolution combined with ICP-AES,” *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 342, no. 4–5, pp. 363–366, Apr. 1992.
- [24] A. Khoryushin, “Improvement of current-carrying capabilities of high-temperature superconducting thin films and heterostructures,” Doctoral thesis, Technical University of Denmark (DTU), 2011.
- [25] G. Garz, “Croissance épitaxiale et propriétés des couches minces et multicouches à base d’YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> et PrBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> par pulvérisation cathodique magnétron pour dispositifs,” Thèse de doctorat, Université Paris 11, 1994.
- [26] H. Kezuka, T. Masaki, N. Hosokawa, K. Hirata, and K. Ishibashi, “Refractive index of high-T<sub>c</sub> YBCO superconductors,” *Phys. C Supercond.*, vol. 185–189, Part 2, pp. 999–1000, Dec. 1991.
- [27] C. R. Brundle and D. E. Fowler, “Characterization of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> using core- and valence-level XPS,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 19, no. 3–6, pp. 143–168, Dec. 1993.
- [28] C. Ziegler, G. Frank, and W. Göpel, “Photoemission study of the Ba core levels in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>,” *Z. Für Phys. B Condens. Matter*, vol. 81, no. 3, pp. 349–353, Oct. 1990.
- [29] H. Behner, K. Rührnschopf, W. Rauch, and G. Wedler, “Structure and composition of the surfaces of sputtered YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films — an XPS and LEED study,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 68, no. 2, pp. 179–188, Jun. 1993.
- [30] L. F. Admaiai, P. Grange, and B. Delmon, “Physicochemical characterisation of superconductors from gel state to YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> final product,” *Phys. C Supercond.*, vol. 247, no. 3–4, pp. 351–358, Jun. 1995.
- [31] H. Fjellvåg, P. Karen, A. Kjekshus, and J. K. Grepstad, “X-ray photoelectron spectroscopy study of Y<sub>2</sub>BaCuO<sub>5</sub> and YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>9-δ</sub>,” *Solid State Commun.*, vol. 64, no. 6, pp. 917–921, Nov. 1987.
- [32] H. Sakai, R. Itti, Y. Yamada, Y. Shiohara, and S. Tanaka, “Homoepitaxy of thin films using YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> single-crystal substrates,” *Phys. C Supercond.*, vol. 241, no. 3–4, pp. 292–300, Jan. 1995.
- [33] J. Beyer, T. Schurig, S. Menkel, Z. Quan, and H. Koch, “XPS investigation of the surface composition of sputtered YBCO thin films,” *Phys. C Supercond.*, vol. 246, no. 1–2, pp. 156–162, May 1995.
- [34] P. Srivastava *et al.*, “Study of O 1s XPS binding energy in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>,” *Solid State Commun.*, vol. 88, no. 2, pp. 105–110, Oct. 1993.
- [35] J. H. Su, P. P. Joshi, V. Chintamaneni, and S. M. Mukhopadhyay, “Photoelectron spectroscopic investigation of transformation of trifluoroacetate precursors into superconducting YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 253, no. 10, pp. 4652–4658, Mar. 2007.
- [36] A. V. Fetisov *et al.*, “XPS Study of Mechanically Activated YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub> and NdBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+δ</sub>,” *J. Spectrosc.*, vol. 2013, pp. 1–13, 2013.
- [37] A. Gauzzi, H. J. Mathieu, J. H. James, and B. Kellett, “AES, XPS and SIMS characterization of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> superconducting high T<sub>c</sub> thin films,” *Vacuum*, vol. 41, no. 4–6, pp. 870–874, 1990.
- [38] J. Halbritter, P. Walk, H.-J. Mathes, B. Haeuser, and H. Rogalla, “ARXPS-studies of c-axis textured YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub>-films,” *Phys. C Supercond.*, vol. 153–155, Part 1, pp. 127–128, Jun. 1988.
- [39] M. I. Sosulnikov and Y. A. Teterin, “X-ray photoelectron studies of Ca, Sr and Ba and their oxides and carbonates,” *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, vol. 59, no. 2, pp. 111–126, Jul. 1992.
- [40] V. S. Jagtap, A. F. Dégardin, and A. J. Kreisler, “Low temperature amorphous growth of semiconducting Y–Ba–Cu–O oxide thin films in view of infrared bolometric detection,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 14, pp. 4754–4757, May 2012.
- [41] M. Longhin, “Semiconducting bolometric detectors : material optimization and device design for future room temperature THz imaging arrays,” Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [42] P.-C. Shan, A. Jahanzeb, D. P. Butler, Z. Çelik-Butler, W. Kula, and R. Sobolewski, “Hall effect in semiconducting epitaxial and amorphous Y-Ba-Cu-O thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 10, pp. 6866–6873, May 1997.
- [43] H. Rosen, E. Engler, T. Strand, V. Lee, and D. Bethune, “Raman study of lattice modes in the high-critical-temperature superconductor Y-Ba-Cu-O,” *Phys. Rev. B*, vol. 36, no. 1, pp. 726–728, Jul. 1987.

- [44] M. H. Brodsky, "Raman Scattering in Amorphous Semiconductors," in *Light Scattering in Solids*, P. D. M. Cardona, Ed. Springer Berlin Heidelberg, 1975, pp. 205–251.
- [45] H. Chang, Y. T. Ren, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, "Raman studies on BaCuO<sub>2</sub>, Ba<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub> and Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>5.9</sub>," *Phys. C Supercond.*, vol. 228, no. 3–4, pp. 383–388, Jul. 1994.
- [46] H. Chang, Y. T. Ren, Y. Y. Sun, Y. Q. Wang, Y. Y. Xue, and C. W. Chu, "Raman study of the laser-induced chemical instabilities of BaCuO<sub>2</sub>, Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>5.9</sub>, and Ba<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>," *Phys. C Supercond.*, vol. 252, no. 3–4, pp. 333–338, Oct. 1995.
- [47] A. A. Bolzan, G. J. Millar, A. Bhargava, I. D. R. Mackinnon, and P. M. Fredericks, "A spectroscopic comparison of YBCO superconductors synthesised by solid-state and co-precipitation methods," *Mater. Lett.*, vol. 28, no. 1–3, pp. 27–32, Sep. 1996.
- [48] H. Behner, K. Rührschopf, G. Wedler, and W. Rauch, "Surface reactions and long time stability of YBCO thin films," *Phys. C Supercond.*, vol. 208, no. 3–4, pp. 419–424, Apr. 1993.
- [49] G. Frank, C. Ziegler, and W. Göpel, "Surface composition of clean, epitaxial thin films of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> from quantitative x-ray photoemission spectroscopy analysis," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 4, pp. 2828–2834, Feb. 1991.
- [50] Q. Yang, H. Zhang, Q. Dai, R. Nie, and F. Wang, "The abnormal temperature-dependent rectification effect in BiFeO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>x</sub> heterostructures," *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 507, no. 1, p. 12052, May 2014.
- [51] J. DeVries, S. S. Wakisaka, and E. R. Spjut, "Measurement of the work function of Y<sub>1</sub>Ba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> under ambient conditions," *J. Mater. Res.*, vol. 8, no. 7, pp. 1497–1500, 1993.





## Chapitre 3.

# Propriétés optiques des couches minces d'*a*-YBCO de l'ultraviolet à l'infrarouge moyen

Au chapitre 2, nous avons présenté diverses études approfondissant les connaissances sur la composition du matériau *a*-YBCO. Avec pour objectif la réalisation de détecteurs thermiques IR (chapitres 4 et 5), nous nous intéressons dans ce chapitre aux propriétés optiques d'*a*-YBCO de l'ultraviolet à l'infrarouge moyen. Cette problématique a été abordée à de nombreuses reprises dans le cadre de travaux de thèses ([1], [2]) et de stages ([3]–[7]), mais n'a pas fait l'objet d'un traitement dédié.

Dans la partie §3.1, nous expliquons le lien entre le comportement optique d'un semi-conducteur amorphe tel qu'*a*-YBCO et sa nature électronique. Il est possible de définir un *gap* optique et de construire un diagramme de bandes à partir des caractérisations optiques. Pour ce faire, la compréhension des interférences se créant dans les couches minces est nécessaire.

Dans la partie §3.2, nous présentons le matériel de caractérisation optique disponible au laboratoire GeePs et à la salle blanche de la Centrale Technologique Universitaire d'Orsay. Nous justifions la manière dont il faut l'exploiter puis nous détaillons les méthodes originales permettant d'extraire les paramètres les plus pertinents (indice de réfraction, coefficient d'absorption, épaisseur).

Dans la dernière partie §3.3, nous appliquons les techniques précédemment énoncées à la caractérisation de substrats et d'échantillons d'*a*-YBCO de différentes épaisseurs. Pour appuyer chaque mesure, nous avons systématiquement cherché à fournir une base de comparaison. Elle peut avoir pour origine la littérature scientifique ou elle peut provenir du croisement de mesures effectuées sur différents appareils ou différents échantillons. Nous présentons les résultats obtenus pour les substrats (§3.3.1), puis nous commentons les résultats obtenus pour les couches minces d'*a*-YBCO en fonction de la nature des substrats (§3.3.2). Nous abordons ensuite les *gaps* optiques (§3.3.3) et finalement l'indice de réfraction d'*a*-YBCO (§3.3.4), dont la valeur n'avait été jusqu'à présent qu'approchée.

## Table des matières

<b>Chapitre 3. Propriétés optiques des couches minces d'a-YBCO de l'ultraviolet à l'infrarouge moyen.....</b>	<b>81</b>
<b>3.1. Généralités.....</b>	<b>83</b>
3.1.1. Objectifs de l'étude des propriétés optiques.....	83
3.1.2. Énergies de gaps optiques .....	84
3.1.3. Interférences dans les couches minces .....	85
<b>3.2. Techniques expérimentales et traitements associés .....</b>	<b>86</b>
3.2.1. Spectrophotométrie .....	86
3.2.1.1. Transmittance et réflectance .....	86
3.2.1.2. Spectromètre à dispersion.....	88
3.2.1.3. Spectromètre à transformée de Fourier.....	91
3.2.1.4. Comment déterminer le coefficient d'absorption ? .....	92
3.2.1.5. Comment déterminer l'indice optique ? .....	95
3.2.2. Ellipsométrie .....	101
3.2.2.1. Principe .....	101
3.2.2.2. Ellipsomètre spectrométrique à angle variable .....	102
3.2.2.3. Substrats.....	103
<b>3.3. Résultats et interprétations.....</b>	<b>104</b>
3.3.1. Étude des substrats de l'UV au MIR en spectrophotométrie .....	104
3.3.1.1. Introduction.....	104
3.3.1.2. Substrat de MgO .....	105
3.3.1.3. Substrat de Kapton® .....	107
3.3.1.4. Substrat d'AgBr .....	109
3.3.1.5. Substrat de CsI.....	111
3.3.1.6. Conclusion .....	112
3.3.2. Étude des films d'a-YBCO de l'UV au MIR en spectrophotométrie.....	112
3.3.2.1. Introduction.....	112
3.3.2.2. a-YBCO sur MgO.....	114
3.3.2.3. a-YBCO sur Kapton® .....	117
3.3.2.4. a-YBCO sur AgBr .....	118
3.3.2.5. a-YBCO sur CsI.....	119
3.3.2.6. Conclusion .....	120
3.3.3. Détermination des gaps optiques.....	120
3.3.3.1. Introduction.....	120
3.3.3.2. Rôle du substrat .....	121
3.3.3.3. Rôle de l'épaisseur.....	122
3.3.3.4. Extraction des gaps optiques .....	123
3.3.3.5. Discussion.....	125
3.3.3.6. Conclusion .....	125
3.3.4. Détermination de l'indice optique complexe $\tilde{n}$ .....	125
3.3.4.1. Estimation de $n$ avec la méthode de l'étalon de Fabry-Pérot.....	125
3.3.4.2. Détermination de $n$ et $\kappa$ par ellipsométrie .....	126
3.3.4.3. Détermination de $n$ et $\kappa$ par la méthode de Forouhi-Bloomer .....	130
<b>3.4. Conclusion .....</b>	<b>136</b>
<b>3.5. Références .....</b>	<b>137</b>

## 3.1. Généralités

### 3.1.1. Objectifs de l'étude des propriétés optiques

Le comportement optique d'un matériau est décrit par l'indice optique complexe  $\tilde{n} = n - j\kappa$  [8] qui dépend de la longueur d'onde  $\lambda$ . La partie réelle  $n$  (indice de réfraction au sens usuel) est le rapport entre la vitesse (de phase) de l'onde dans le vide et la vitesse de l'onde dans le matériau et la partie imaginaire  $\kappa$  (coefficient d'extinction) rend compte de l'absorption du matériau.

Il existe différents mécanismes d'interaction entre le matériau et les photons ; ils se produisent à différentes longueurs d'onde (cf. tableau 3-1). En conséquence, les constantes optiques  $n$  et  $\kappa$  ne sont jamais strictement constantes. L'allure générale des « constantes » optiques pour un matériau quelconque est donnée sur la figure 3-1.

tableau 3-1. Récapitulatif des origines multiples de l'absorption photonique selon la gamme de longueurs d'onde [9].

Région spectrale	Origines de l'absorption
FIR (20 $\mu\text{m}$ - 200 $\mu\text{m}$ )	Orientation des dipôles
MIR (2 $\mu\text{m}$ - 20 $\mu\text{m}$ )	Vibrations des ions
NIR (0,8 $\mu\text{m}$ - 2 $\mu\text{m}$ )	Harmoniques de vibrations des porteurs libres
Visible (400 nm - 800 nm)	Excitations des électrons de valence
UV (10 nm - 400 nm)	Excitations des électrons de valence
X (0,01 nm - 10 nm)	Excitations des électrons de cœur

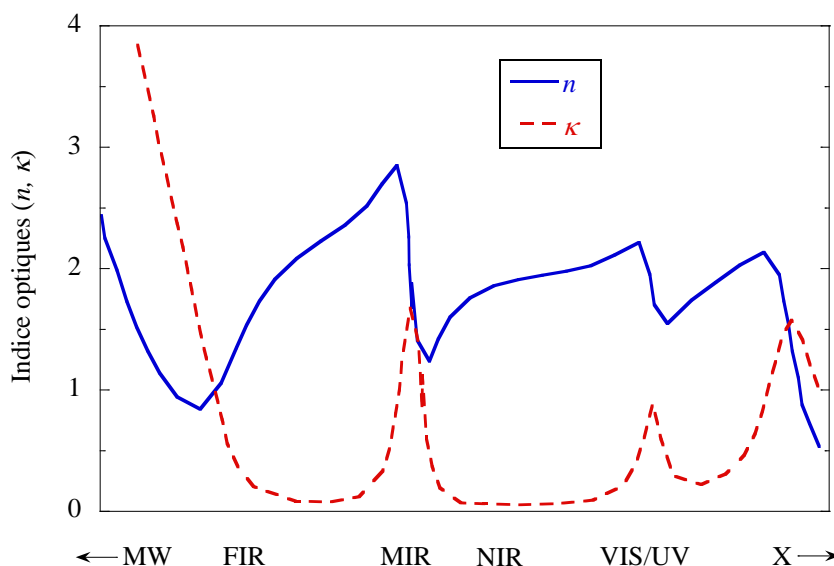


figure 3-1. Allures typiques des constantes optiques dans différentes régions spectrales [9].

Nous nous intéressons spécifiquement à la région UV-VIS-NIR, car c'est à ces longueurs d'onde que les interactions entre les photons et les électrons de valence / porteurs libres sont étudiées.

### 3.1.2. Énergies de *gaps* optiques

Pour rappel (chapitre 1), l'énergie de *gap* électronique  $E_g$  est schématiquement définie sur un diagramme de bandes comme l'énergie supplémentaire à fournir à un électron situé en haut de la bande de valence pour qu'il accède au bas de la bande de conduction, elle s'écrit  $E_g = E_C - E_V$ . L'énergie de *gap* optique se réfère *a priori* au même diagramme de bandes qui est décrit d'un point de vue photonique. En conséquence de quoi, les dénominations *gap* optique et *gap* électronique sont sciemment confondues.

Si l'énergie apportée par un photon incident à un électron situé dans la bande de valence est supérieure au *gap* électronique, il y a création d'une paire électron/trou et potentiellement participation de ces porteurs au transport de charges. Cependant, un photon peut être capturé et engendrer une paire électron/trou se trouvant dans un état intermédiaire où électron et trou sont encore liés. Dans ce cas, ils ne peuvent pas participer au transport de charges, le couple formé est appelé exciton [10]. Les excitons sont instables vis-à-vis de la recombinaison trou/électron et celle-ci s'accompagne de l'émission d'un photon ou d'un phonon. Il y a donc un lien étroit entre les caractérisations optiques et les transitions énergétiques des électrons aux abords des *gaps*. Les caractérisations optiques ont pour but de livrer la valeur de l'énergie de *gap* optique et l'allure du *gap*.

La détermination des énergies de *gaps* optiques nécessite de s'intéresser au coefficient d'absorption  $\alpha$  qui est lié au coefficient d'extinction  $\kappa$  par la relation :

$$\kappa = \frac{\lambda \alpha}{4\pi}. \quad (3-1)$$

L'absorption optique d'un semi-conducteur amorphe reflète les transitions énergétiques ayant lieu à l'intérieur, mais aussi au voisinage du *gap*. Sur la figure 3-2.a, l'allure typique du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie des photons est représentée. En général, cette courbe est divisée en trois régions à partir desquelles des énergies reflétant des transitions électroniques distinctes sont relevées. Pour des photons d'énergie  $h\nu$  supérieure au *gap* optique  $E_g$  (zone C), les transitions électroniques (*cf.* figure 3-2.b) ont lieu entre états étendus suivant la relation de Tauc [11] :

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_g)^i}{h\nu}. \quad (3-2)$$

Dans le cas le plus simple, les bords de mobilité qui séparent les états localisés des états étendus ont une forme parabolique et l'exposant vaut  $i = 2$ . Pour des photons d'énergie  $h\nu$  inférieure au *gap* optique  $E_g$ , les transitions électroniques (*cf.* figure 3-2.b) peuvent avoir lieu entre états localisés (zone A) ou entre états localisés et états étendus (zone B) [12]. Dans les zones A et B, respectivement appelées « queue d'Urbach » et « bord d'Urbach », le coefficient d'absorption croît avec l'énergie du photon de manière exponentielle [13] :

$$\alpha \propto \exp\left(\frac{h\nu}{E_U}\right), \quad (3-3)$$

où  $E_U$  désigne l'énergie d'Urbach relevée dans la queue d'Urbach ou dans le bord d'Urbach.

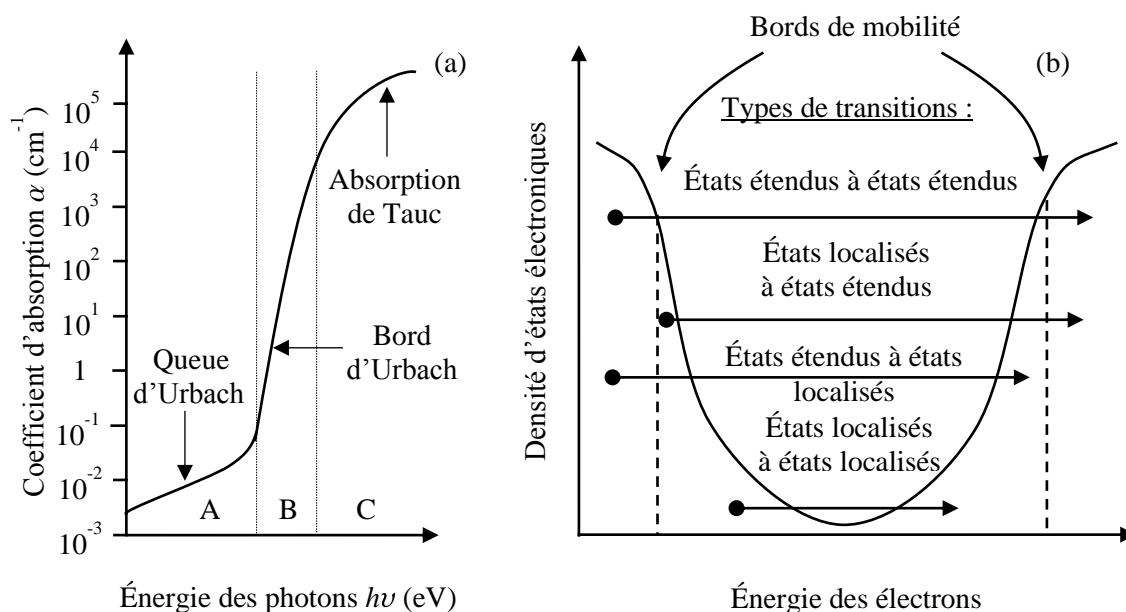
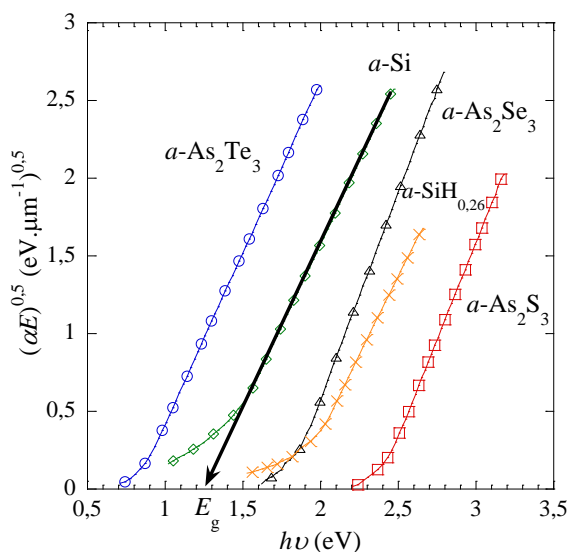


figure 3-2. (a) Courbe typique du coefficient d'absorption d'un semi-conducteur amorphe en fonction de l'énergie des photons. (b) Schéma illustrant les différents types de transitions existant dans le *gap* [13].

Ainsi par régression sur les relations (3-2) et (3-3), il est possible de déterminer les énergies d'Urbach  $E_U$  et l'énergie de *gap* optique  $E_g$  (cf. figure 3-3).



Semi-conducteur amorphe	$E_g$ (eV)
$a\text{-As}_2\text{Te}_3$	0,83
$a\text{-Si}$	1,26
$a\text{-As}_2\text{Se}_3$	1,76
$a\text{-SiH}_{0,26}$	1,82
$a\text{-As}_2\text{S}_3$	2,32

figure 3-3. Illustration de tracés de Tauc dans le cas de semi-conducteurs amorphes [14]. D'après la relation (3-2), lorsque  $h\nu = E_g$ , l'absorption est nulle. Pour relever la valeur du *gap* optique  $E_g$ , la partie linéaire du diagramme de Tauc est prolongée jusqu'à son intersection avec l'axe des abscisses (ici tracé en exemple pour  $a\text{-Si}$ ).

### 3.1.3. Interférences dans les couches minces

Sous certaines conditions, l'interaction d'une onde lumineuse avec un matériau diélectrique peut mener à la création d'interférences. Ces interférences sont caractéristiques du matériau et sont à la base des techniques de détermination de l'indice de réfraction  $n$  des couches minces.

D'après Stenzel [9], une couche mince se définit optiquement par l'apparition de franges d'interférences et une couche épaisse par l'absence de franges d'interférences, dans une gamme donnée de longueurs

d'onde. Ainsi, en se plaçant à la longueur d'onde  $\lambda$  et en considérant la résolution spectrale du spectromètre  $\Delta\lambda$ , la condition sur les épaisseurs des couches s'écrit [9] :

$$t_f \ll \min\left(\frac{\lambda^2}{2\pi n_f \Delta\lambda}, \frac{\lambda^2}{2\pi n_s \Delta\lambda}\right) \leq t_s, \quad (3-4)$$

où  $t_f$  désigne l'épaisseur du film mince et  $t_s$  l'épaisseur du substrat.  $n_f$  et  $n_s$  désignent respectivement l'indice de réfraction du film mince et celui du substrat.

Pour nos échantillons d'*a*-YBCO, nous voyons apparaître des franges d'interférence dans la gamme de l'UV-NIR jusqu'au début du MIR. Ces interférences se créent en incidence normale lorsque l'épaisseur traversée par le faisceau lumineux est inférieure à la longueur de cohérence de la lumière ; cela permet d'affirmer que les échantillons sont optiquement homogènes.

Une première estimation de l'indice de réfraction d'*a*-YBCO a été faite [2], [15] :  $n_f = 2,5$  avec une possible dépendance avec l'épaisseur de la couche mince. Pour un spectromètre de résolution  $\Delta\lambda = 0,1$  nm, dans le cas minimisant l'épaisseur requise pour observer des interférences ( $\lambda = 250$  nm,  $n_f = 2,5$ ), l'épaisseur  $t_f$  doit être très inférieure à  $40 \mu\text{m}$  d'après la relation (3-4). Nous savons donc que les interférences observées dans la gamme de l'UV-NIR se produisent dans la couche mince ( $t_f < 1 \mu\text{m}$ ) et non pas dans le substrat ( $t_s \gg 40 \mu\text{m}$ ).

## 3.2. Techniques expérimentales et traitements associés

### 3.2.1. Spectrophotométrie

#### 3.2.1.1. Transmittance et réflectance

Pour un échantillon donné, les caractéristiques accessibles par spectrophotométrie sont la transmittance et la réflectance en fonction de la longueur d'onde. La transmittance correspond à la fraction de lumière ayant subi une atténuation consécutive à la traversée de l'échantillon : elle s'écrit  $T = I_T / I_0$ , où  $I_T$  est l'intensité du rayon ayant traversé l'échantillon et  $I_0$  l'intensité du rayon incident. La réflectance correspond à la fraction de lumière réfléchi par l'échantillon : elle s'écrit  $R = I_R / I_0$ , où  $I_R$  est l'intensité du rayon réfléchi. Par définition, les coefficients  $T$  et  $R$  sont donc compris entre un minimum 0 (ou 0%) et un maximum 1 (ou 100%).

Comme il s'agit de mesures d'intensité, il n'y a pas d'information de phase dans les mesures de transmittance et de réflectance. La transmittance et la réflectance sont alors liées par l'équation de conservation de l'énergie :  $A + T + R = 1$  où  $A$  est l'absorptance, la fraction d'énergie lumineuse absorbée par l'échantillon. L'absorptance est une caractéristique intrinsèque de la couche mince. Les oscillations caractéristiques des interférences ne doivent donc pas apparaître sur la courbe d'absorptance  $A = 1 - T - R$ . Il s'en suit que les interférences visibles sur les courbes de  $R$  et  $T$  sont liées et se compensent mutuellement.

Lors de la caractérisation d'un échantillon (couche mince + substrat),  $T$  et  $R$  ne doivent pas dépendre du milieu traversé par le faisceau lumineux (atmosphère) ; c'est pourquoi une procédure d'étalonnage doit être suivie. Comme les couches minces sont nécessairement déposées sur un substrat garantissant le support mécanique, il faut pouvoir distinguer les caractéristiques relatives à la couche mince de celles relatives au substrat. On peut donc être amené à réaliser des étalonnages par rapport aux substrats nus bien que ces substrats soient transparents dans la gamme de longueurs d'onde visée.

Les expériences sont réalisées de manière à simplifier au mieux les traitements ultérieurs. Pour l'obtention de l'absorption, l'idée est de se ramener à une structure réduite correspondant uniquement à la couche mince à partir de mesures effectuées sur un échantillon et sur un substrat nu (cf. figure 3-4).

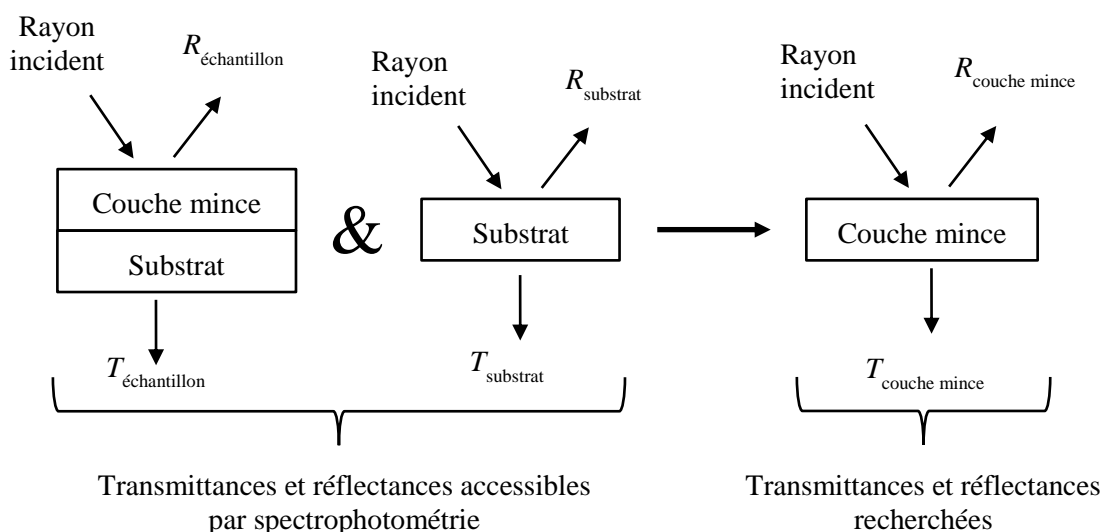


figure 3-4. Principe des mesures en spectrophotométrie. La transmittance et la réflectance de la couche mince seule sont obtenues à partir de mesures en transmission et en réflexion des échantillons référencés par rapport à l'air ou au substrat seul.

#### a) Étalonnage en transmission

L'étalonnage est une mesure « à vide » qui sert de référence au spectromètre. De manière calculatoire, le spectromètre réajuste la transmittance de l'étalon (air ou substrat) pour qu'elle soit maximale ( $T = 1$ ) sur l'ensemble du spectre par l'affectation de gains compensant l'absorption propre de l'étalon. En conséquence de quoi, l'échantillon a une transmittance moindre ( $0 < T < 1$ ), car il est considéré comme moins transparent que l'étalon. La limite inférieure de la transmittance ( $T = 0$ ) est acquise par obturation du faisceau lumineux.

Dans la suite, nous adoptons la notation  $T_{A/B}$  ( $R_{A/B}$ ) pour la transmittance (réflectance) de A par rapport à B. Autrement dit, B (substrat, par exemple) sert d'étalon au spectromètre lorsque A (échantillon, par exemple) est mesuré.

Il y a deux façons d'accéder à la transmittance d'une couche mince sur un substrat :

1. Si le substrat est utilisé comme étalon du spectromètre, la transmittance de l'échantillon (couche mince + substrat) par rapport au substrat donne directement la transmittance de la couche mince :

$$T_{\text{couche mince}} = T_{\text{échantillon} / \text{substrat}} \quad (3-5)$$

2. Si l'air est utilisé comme étalon, une première mesure sur le substrat donne la transmittance du substrat par rapport à l'air  $T_{\text{substrat}/\text{air}}$  et une seconde mesure donne la transmittance de l'échantillon par rapport à l'air  $T_{\text{échantillon}/\text{air}}$ . Nous retrouvons la transmittance de la couche mince par le calcul suivant [16] :

$$T_{\text{couche mince}} = T_{\text{échantillon} / \text{air}} \div T_{\text{substrat} / \text{air}} \quad (3-6)$$

La relation (3-6) est un moyen de vérification supplémentaire de l'étape d'étalonnage du spectromètre par rapport au substrat. La division de  $T_{\text{échantillon}/\text{air}}$  par  $T_{\text{substrat}/\text{air}}$  a pour but de supprimer l'absorption propre au substrat [16]. Or les substrats employés pour nos caractérisations optiques sont transparents (pour une plage de longueur d'onde donnée) et ont donc une absorptance nulle. Si  $T_{\text{substrat}/\text{air}}$  n'est pas exactement égal à 1, cela signifie que la réflectance du substrat n'est pas nulle. Diviser par  $T_{\text{substrat}/\text{air}}$



revient alors à comptabiliser dans  $T_{\text{couche mince}}$  la diminution de transmittance causée par les réflexions aux interfaces avec le substrat (interface couche mince / substrat et interface substrat / air).

### b) Étalonnage en réflexion

Le principe de l'étalonnage en réflexion par le spectromètre est le même que pour la transmission, mais ce n'est plus le substrat ni l'air qui peuvent être pris comme référence. En effet, l'étalon doit nécessairement être plus réfléchissant que la couche mince afin d'être assuré d'avoir une réflectance de l'échantillon inférieure à 1 :

$$R_{\text{échantillon / étalon}} < R_{\text{étalon / étalon}} = 1. \quad (3-7)$$

L'étalon idéal a une réflectance égale à 1 pour toute la plage de longueur d'onde concernée. La réflectance de la couche mince s'écrit [16] :

$$R_{\text{couche mince}} = R_{\text{échantillon/étalon}} \times R_{\text{substrat/étalon}} / R_{\text{substrat théorique}}, \quad (3-8)$$

où  $R_{\text{substrat théorique}}$  est la réflectance du substrat dans l'air calculée à partir des formules de Fresnel.

Cependant, la réflectance est très sensible à l'état des surfaces (rugosité, contamination) et il est difficile de soustraire de manière reproductible la réflectance propre du substrat. C'est pourquoi nous faisons l'approximation :

$$R_{\text{couche mince}} \approx R_{\text{échantillon/étalon}}. \quad (3-9)$$

Ce n'est pas une si mauvaise approximation, car la principale composante de la réflectance correspond à la première réflexion à l'interface couche mince / air. Typiquement, de mauvais étalonnages de la transmittance ou de la réflectance peuvent mener à des résultats absurdes comme une absorbance  $A$  négative. La relation  $A + R + T = 1$  est un moyen de corriger les mesures de réflectance ou de transmittance afin de les rendre cohérentes entre elles.

#### 3.2.1.2. Spectromètre à dispersion

Dans un spectromètre à dispersion, chaque longueur d'onde issue d'une source polychromatique peut être précisément sélectionnée par un réseau de diffraction optique (cf. figure 3-5). Le balayage des longueurs d'onde permet de reconstituer l'ensemble du spectre (transmittance ou réflectance). Le spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 (cf. figure 3-6) est un spectromètre à dispersion doté d'une résolution minimale de  $\Delta\lambda = 0,1 \text{ nm}$  et couvrant la gamme UV-NIR ( $\lambda = 250 \text{ nm}$  à  $\lambda = 2500 \text{ nm}$ ) grâce à deux sources lumineuses, une lampe à deutérium pour l'UV et une lampe tungstène-halogène pour le visible-NIR. Ce spectromètre est contrôlé informatiquement par le logiciel UV Winlab 6.0. La précision annoncée sur la mesure de transmittance est inférieure 0,001%. Le temps d'acquisition typique est de quelques minutes. La surface du spot illuminant l'échantillon est d'environ  $2 \times 0,5 \text{ cm}^2$ .

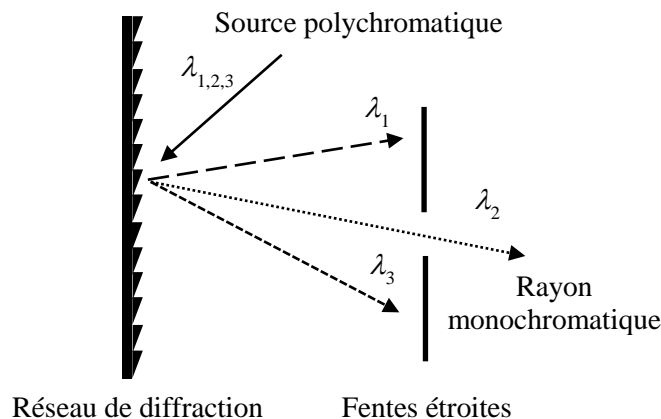


figure 3-5. Schéma de principe d'un monochromateur à réseau de diffraction [17].

Le spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 dispose de trois blocs de détection interchangeables : un bloc de mesure exclusive de la transmittance, un bloc de mesure exclusive de la réflectance à différents angles d'incidence et un bloc composé d'une sphère intégrante.

Le bloc sphère intégrante a été préférentiellement utilisé, car il permet l'acquisition de la transmittance en incidence normale et de la réflectance en incidence quasi normale avec un minimum de modification sur le spectromètre et sur la position de l'échantillon.

La sphère d'intégration est une cavité sphérique de diamètre 150 mm. Elle est tapissée à l'intérieur avec un matériau réfléchissant très diffusif, le *Spectralon*<sup>®</sup>. C'est un fluoropolymère d'aspect blanc mat qui réfléchit plus de 95% de la lumière incidente sur une plage de longueur d'onde allant de l'UV au NIR. Un faisceau lumineux entrant dans la sphère d'intégration se réfléchit à l'infini sur les parois ce qui répartit uniformément son intensité en tout point comme dans le cas idéal d'une surface lambertienne. La détection est réalisée par un photomultiplicateur ( $\lambda < 860$  nm) ou un détecteur PbS ( $\lambda > 860$  nm) accolés à la paroi interne de la sphère.

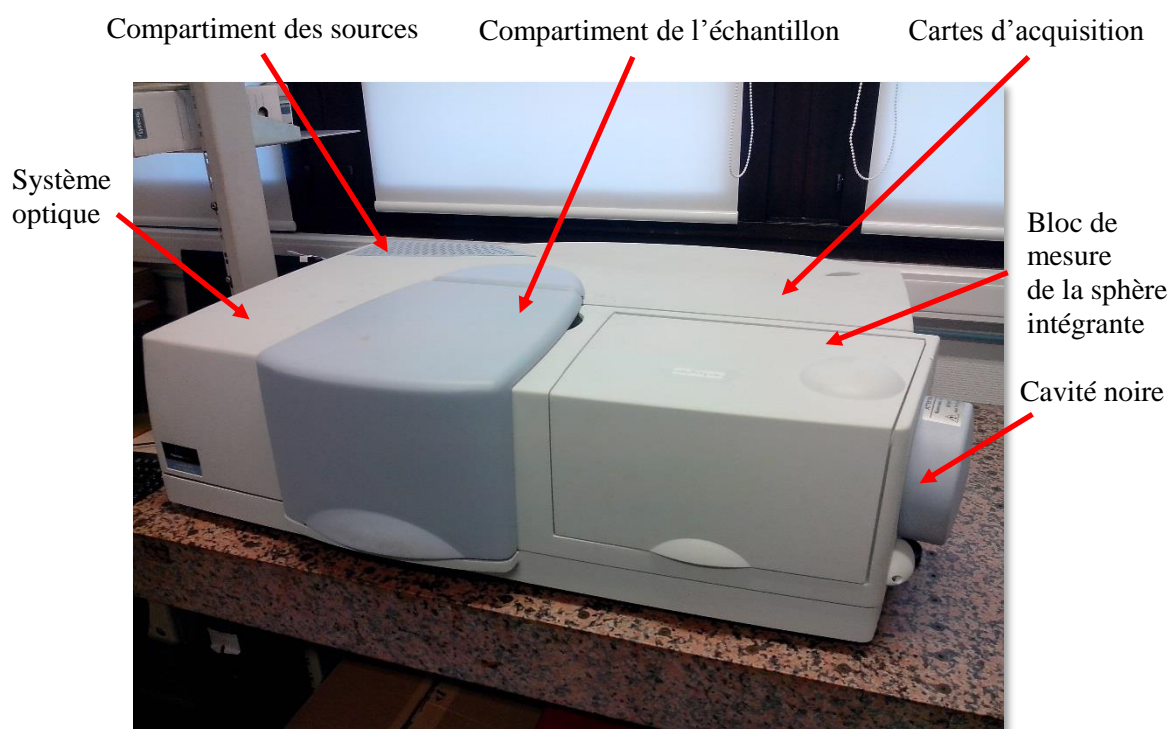


figure 3-6. Photographie du spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 disponible au GeePs.

La sphère intégrante permet aussi de distinguer les composantes spéculaires et diffuses de la transmittance et de la réflectance. Ces composantes sont liées par les relations  $T_{\text{spéculaire}} = T_{\text{totale}} - T_{\text{diffuse}}$  et  $R_{\text{spéculaire}} = R_{\text{totale}} - R_{\text{diffuse}}$  où  $T_{\text{diffuse}}$  et  $R_{\text{diffuse}}$  sont mesurées en ouvrant des trappes situées dans la paroi de la sphère et disposées dans la direction de propagation de la composante spéculaire.  $T_{\text{totale}}$  et  $R_{\text{totale}}$  sont mesurées lorsque la sphère est complète. Les composantes spéculaires et diffuses livrent des informations qualitatives sur l'état de surface de l'échantillon.

L'étalonnage en transmission par rapport à l'air est réalisé lorsque la sphère est complète (les trappes échappatoires sont fermées). Le faisceau lumineux entrant par une ouverture dans la sphère se réfléchit sur le *Spectralon*<sup>®</sup> de la paroi. Pour mesurer la transmittance sous incidence normale (cf. figure 3-7), l'échantillon est adossé à cette même ouverture. Le faisceau transmis est récupéré à l'arrière de l'échantillon, dans la sphère d'intégration. Si la trappe échappatoire diamétralement opposée à cette ouverture est ouverte, le faisceau spéculaire est évacué dans une cavité noire et on mesure ainsi la transmittance diffuse.

L'étalonnage des mesures de transmittance par rapport à l'air est aussi valable pour les mesures de réflectance par rapport au *Spectralon*<sup>®</sup>, car les mesures de réflectance (cf. figure 3-8) sont effectuées à l'intérieur de la sphère d'intégration. L'échantillon est installé dans la sphère d'intégration, contre la paroi selon un angle de 10° par rapport au rayon incident afin de ne pas renvoyer le rayon vers la source (incidence quasi normale). Lors d'une mesure de réflectance, un papier absorbant noir mat est apposé à l'arrière de l'échantillon afin d'éviter les réflexions parasites dues au *Spectralon*<sup>®</sup> de la paroi. L'obtention de la réflectance diffuse s'effectue par l'ouverture d'une autre trappe située dans la direction de la réflexion spéculaire.

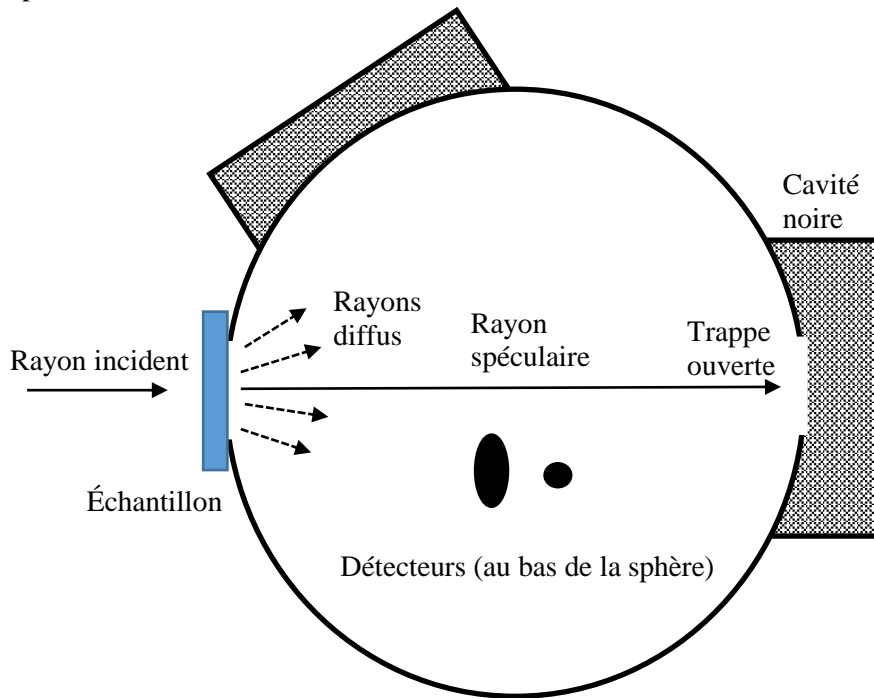


figure 3-7. Illustration (vue de dessus) du principe de la mesure de la transmittance diffuse (évacuation du rayon spéculaire transmis dans une cavité noire).

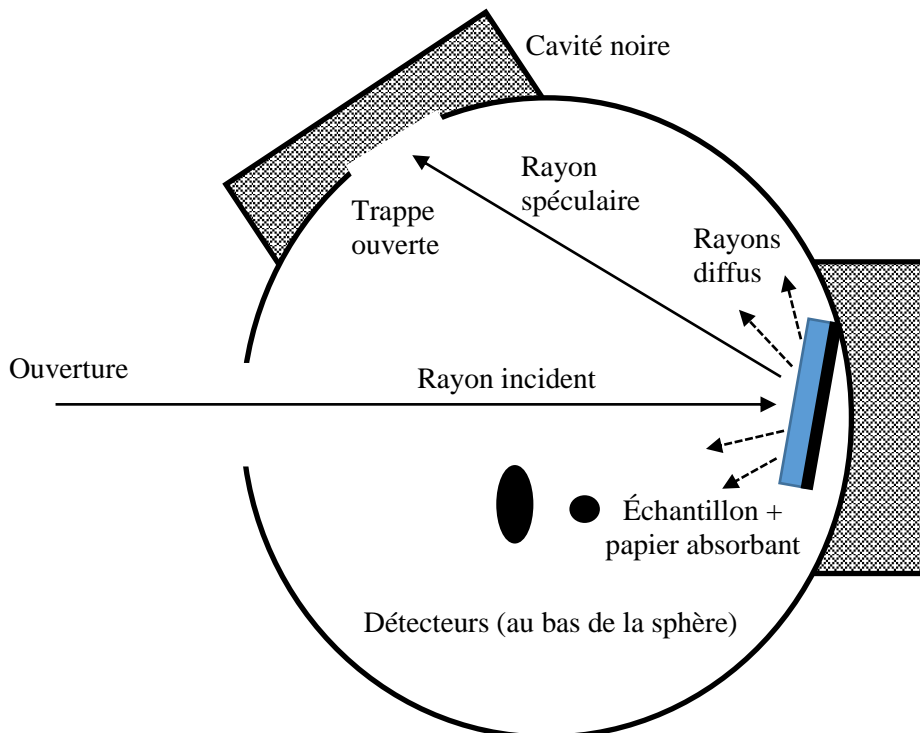


figure 3-8. Illustration (vue de dessus) du principe de la mesure de la réflectance diffuse (évacuation du rayon spéculaire réfléchi dans une cavité noire).

### 3.2.1.3. Spectromètre à transformée de Fourier

Le fonctionnement d'un spectromètre à transformée de Fourier, (*Fourier Transform InfraRed, FTIR*) repose sur le principe de l'interféromètre de Michelson (cf. figure 3-9). Une séparatrice (lame semi-réfléchissante) dévie une partie d'un faisceau lumineux incident vers un miroir fixe et une autre partie vers un miroir mobile. Lorsque les miroirs sont équidistants de la séparatrice, la différence de chemin optique entre les deux rayons est nulle. Pour qu'il puisse y avoir création d'interférences, il faut que deux rayons de même longueur d'onde, mais ayant une différence de chemin optique non nulle, se superposent ce qui est rendu possible par le déplacement du miroir mobile. Un détecteur relève ensuite l'interférogramme, c'est-à-dire le profil de l'intensité du signal vis-à-vis de la position du miroir (habituellement donnée en cm).

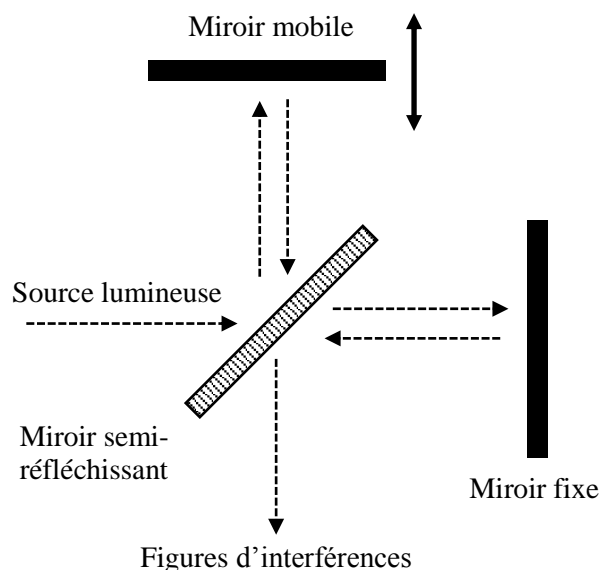


figure 3-9. Schéma du principe de fonctionnement d'un interféromètre de Michelson.

Dans le cas idéal d'une source monochromatique, l'interférogramme est une sinusoïde présentant des maxima et minima correspondant respectivement aux interférences constructives et destructives. Sa transformée de Fourier (représentation dans le domaine fréquentiel) est donc un pic à la longueur d'onde associée.

Le principe est le même dans le cas d'une source polychromatique. Le détecteur relève une valeur de l'intensité de l'ensemble des longueurs d'onde interférant simultanément pour une position donnée du miroir. C'est le déplacement du miroir qui permet de les distinguer. La transformée de Fourier de l'interférogramme donne l'évolution de l'intensité en fonction de la longueur d'onde. Ainsi contrairement au spectromètre à dispersion, le spectromètre à transformée de Fourier illumine simultanément l'échantillon avec toutes les longueurs d'onde.

Le spectromètre à transformée de Fourier Brüker Equinox 55 (cf. figure 3-10) couvre la gamme des longueurs d'onde allant du NIR (source à filament de tungstène) au FIR (source à vapeur de mercure) soit de  $\lambda = 0,8 \mu\text{m}$  ( $\sigma = 12500 \text{ cm}^{-1}$ ) à  $\lambda = 200 \mu\text{m}$  ( $\sigma = 50 \text{ cm}^{-1}$ ) avec une résolution minimale en nombre d'onde de  $\Delta\sigma = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Ce spectromètre FTIR est piloté par le logiciel Opus 6.5. La précision annoncée est inférieure à 0,01%. Le temps d'acquisition typique est de quelques dizaines de secondes. Le diamètre du spot est de 6 mm. Une diode au Ge est utilisée comme détecteur en NIR et un détecteur pyroélectrique DTGS est utilisé pour le MIR et le FIR. La résolution d'un spectromètre FTIR est fixée par l'amplitude de déplacement du miroir mobile de l'interféromètre [17]. En effet, pour différencier deux longueurs d'onde très proches séparées de  $\Delta\sigma$ , le miroir doit parcourir une distance  $1/\Delta\sigma$  pour qu'elles soient à nouveau en phase. Dans le cas du FTIR Brüker Equinox 55, le déplacement minimal du miroir doit être de  $d = 2 \text{ cm}$  pour pouvoir atteindre la résolution minimale de  $\Delta\sigma = 0,5 \text{ cm}^{-1}$ . Cette

résolution est chiffrée en nombre d'onde d'après le principe de fonctionnement du spectromètre FTIR. L'inconvénient est qu'elle est variable lorsqu'elle est chiffrée en longueur d'onde. Par exemple, à  $\lambda = 0,8 \mu\text{m}$  la résolution est de  $\Delta\lambda = 0,3 \text{ nm}$  alors qu'à  $\lambda = 200 \mu\text{m}$  la résolution est de  $\Delta\lambda = 22,2 \mu\text{m}$ .

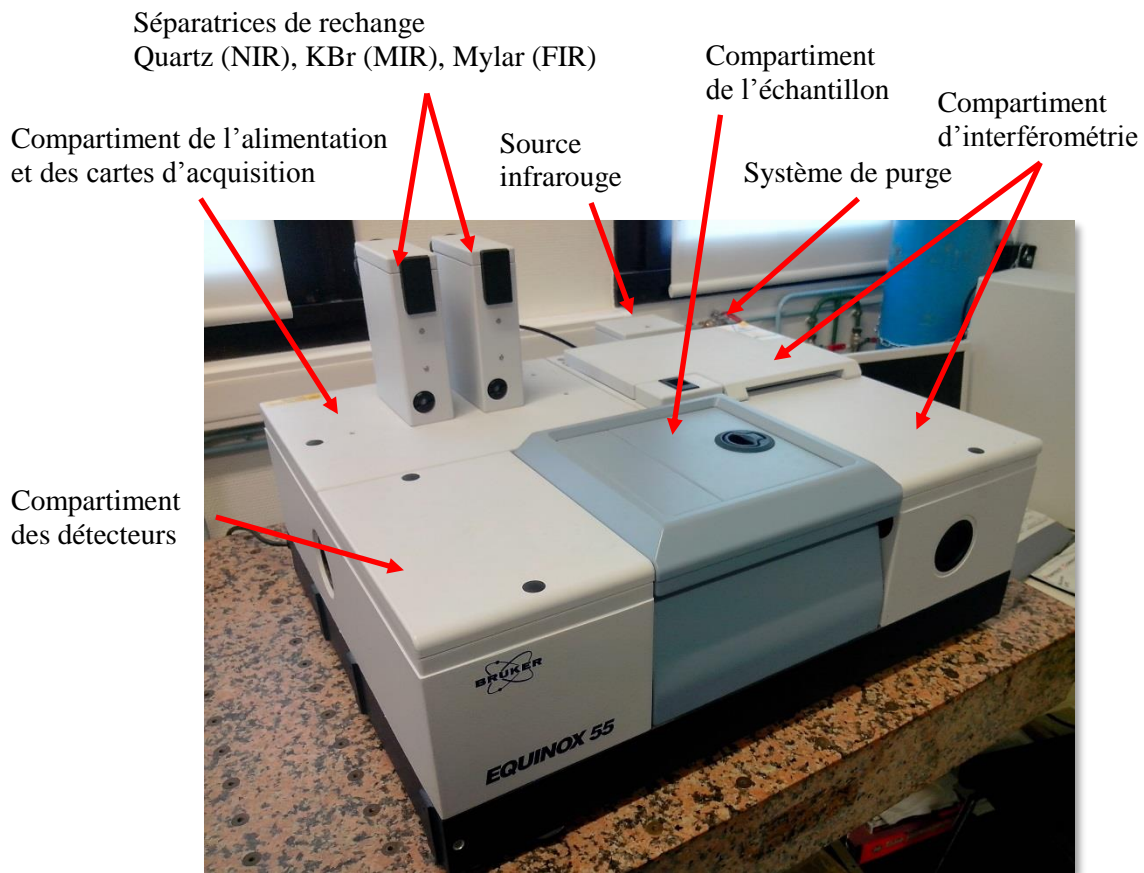


figure 3-10. Photographie du spectromètre FTIR Brüker Equinox 55 disponible au GeePs.

Le spectromètre Brüker Equinox 55 dispose de deux supports qui s'insèrent dans le compartiment échantillon pour mesurer soit la transmittance sous incidence normale soit la réflectance sous incidence oblique. Le support des mesures en réflexion correspond à un jeu de miroirs concaves qui dévie le faisceau vers l'échantillon à caractériser et le renvoie après réflexion vers le compartiment détecteur. Ce spectromètre est très sensible à la poussière, il nécessite une purge (160 L/h) permanente d'air. Pour des mesures dans le MIR et le FIR, il devient nécessaire de remplacer la purge d'air par une purge ( $> 160 \text{ L/h}$ ) de diazote ( $\text{N}_2$ ), car les gaz ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) de l'atmosphère ont des raies d'absorption trop importantes (§3.3.1.2.c). L'étalonnage en transmission est réalisé par rapport au gaz circulant dans l'enceinte (air ou diazote) ou par rapport au substrat, l'étalonnage en réflexion est effectué par rapport à un miroir en or.

#### 3.2.1.4. Comment déterminer le coefficient d'absorption ?

Suivant le degré d'approximation voulu, trois expressions peuvent être employées pour déterminer le coefficient d'absorption  $\alpha$  (inverse d'une unité de longueur) à partir de la transmittance  $T_{a\text{-YBCO}}$  et de la réflectance  $R_{a\text{-YBCO}}$  du film d' $a\text{-YBCO}$  [6]. Dans les schémas suivants, l'échantillon se résume à une unique couche dans laquelle les interférences ne sont pas considérées. Ainsi, les calculs d'absorption sont valables pour des couches minces ( $a\text{-YBCO}$ ) comme pour des couches épaisses (substrats). Les transmittances et les réflectances totales (spéculaire + diffuse) sont utilisées, car il faut prendre en compte l'ensemble de l'énergie transmise ou réfléchi qu'elle soit véhiculée de manière spéculaire ou diffuse. Même s'il n'apparaît pas explicitement, l'indice de réfraction de l'air vaut  $n_{\text{air}} = 1$ .



L'expression de la transmittance totale est :

$$T = (1-r)^2 \exp(-\alpha t_f) \sum_{k=0}^{\infty} (r \exp(-\alpha t_f))^{2k} = \frac{(1-r)^2 \exp(-\alpha t_f)}{1-r^2 \exp(-2\alpha t_f)}. \quad (3-11)$$

L'expression de la réflectance totale est :

$$R = r + (1-r)^2 \exp(-2\alpha t_f) \sum_{k=0}^{\infty} (r \exp(-\alpha t_f))^{2k} = r + \frac{r(1-r)^2 \exp(-2\alpha t_f)}{1-r^2 \exp(-2\alpha t_f)}. \quad (3-12)$$

On remarque que :

$$r = \frac{R}{1 + T \exp(-\alpha t_f)}. \quad (3-13)$$

En imposant un coefficient d'absorption nul  $\alpha = 0$  dans les relations (3-11) et (3-12), on obtient que  $R + T = 1$  ce qui correspond à une absorbance nulle ( $A = 0$ ).

Une pratique répandue consiste à approximer  $r$  par  $R$ , c'est-à-dire que les multiples réflexions dans la couche sont considérées négligeables face à la première réflexion. La résolution du système d'équations (3-11) et (3-12) conduit alors à l'expression du coefficient d'absorption suivant :

$$\alpha = -\frac{1}{t_f} \ln \left[ \frac{-(R-1)^2 + \sqrt{(R-1)^4 + (2TR)^2}}{2TR^2} \right]. \quad (3-14)$$

Dans le cas où on considère les multiples réflexions dans la couche, le coefficient d'absorption s'écrit :

$$\alpha = -\frac{1}{t_f} \ln \left[ \frac{1}{T} \left( \left( \frac{R}{r} \right) - 1 \right) \right], \quad (3-15)$$

$$\text{où } r = \frac{R^2 - T^2 - 2R - 1 + \sqrt{(R^2 - T^2 - 2R - 1)^2 + 4R(R-2)}}{2(R-2)}. \quad (3-16)$$

Les coefficients d'absorption obtenus par les trois relations précédentes ont été calculés pour les mêmes données de transmittance et/ou de réflectance d'une couche mince d'*a*-YBCO (cf. figure 3-13). Il est clair que la loi de Beer-Lambert, éq. (3-10), surestime le coefficient d'absorption. En outre, les interférences produites par la couche mince sont toujours visibles. Ce n'est pas le cas pour les relations (3-14) et (3-15) qui prennent en compte la réflectance et donc les interférences. Néanmoins, à des longueurs d'onde suffisamment élevées ( $\lambda > 1400$  nm), ces relations conduisent à des résultats différents. Au-delà de  $\lambda = 2000$  nm, supposer les réflexions multiples négligeables conduit à des valeurs négatives du coefficient d'absorption. Pour la suite, nous choisissons donc de tenir compte des réflexions multiples dans la couche mince dans le calcul du coefficient d'absorption, éq. (3-15).

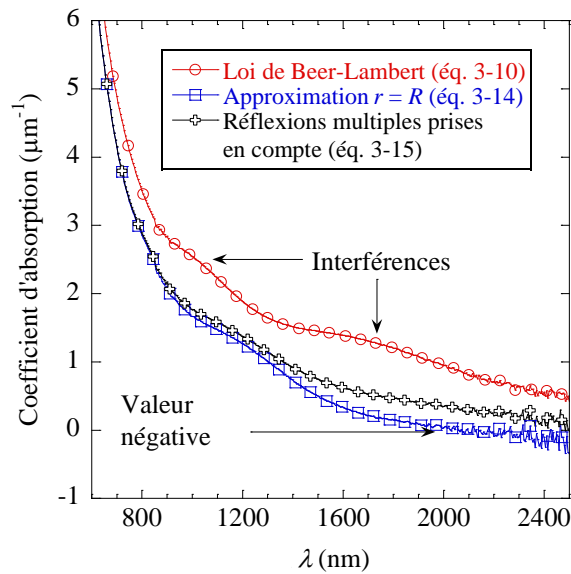


figure 3-13. Comparaison de trois méthodes de calcul du coefficient d'absorption dans l'UV-NIR pour une couche mince d'*a*-YBCO d'épaisseur 450 nm (SC176).

### 3.2.1.5. Comment déterminer l'indice optique ?

#### a) Indice de réfraction d'une couche épaisse

L'indice de réfraction  $n$  d'une couche épaisse (substrats par exemple) est lié à sa transmittance et à sa réflectance. Pour une couche épaisse transparente ( $\kappa = 0$ ) en incidence normale, la transmittance  $T_c$  et la réflectance  $R_c$  dans l'air sont liées à l'indice de réfraction  $n$  par [9] :

$$T_c = \frac{2n}{n^2 + 1}, \text{ d'où } n = T_c^{-1} + \sqrt{T_c^{-2} - 1}, \quad (3-17)$$

$$R_c = \frac{(n-1)^2}{n^2 + 1}, \text{ d'où } n = \frac{1 + \sqrt{R_c(2 - R_c)}}{1 - R_c}. \quad (3-18)$$

Pour une couche épaisse non transparente ( $\kappa \neq 0$ ) en incidence normale, le coefficient de réflexion  $r$  à l'interface avec l'air est lié à l'indice optique complexe ( $n$  et  $\kappa$ ) par la relation [18] :

$$r = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2}. \quad (3-19)$$

Le coefficient de réflexion  $r$  est déterminé par l'éq. (3-16), et le coefficient d'extinction  $\kappa$  est déterminé par les éq. (3-15) et (3-1). Ainsi, nous pouvons en déduire l'expression de  $n$  en fonction de  $r$  et  $\kappa$  déterminés eux-mêmes à partir des mesures de transmittance et de réflectance :

$$n = \left( \frac{4r}{(r-1)^2 - \kappa^2} \right)^{1/2} - \frac{r+1}{r-1}. \quad (3-20)$$



### b) Indice de réfraction d'une couche mince

Les empilements de couches minces d'épaisseurs diverses sont depuis longtemps modélisés afin d'extraire des paramètres caractéristiques tels que la permittivité ou l'indice de réfraction, l'épaisseur et la rugosité. Différents logiciels commerciaux intègrent ces modèles pour les appliquer aux mesures de transmittance et de réflectance. Dans le cadre de cette thèse, nous avons testé quelques logiciels : *Optichar*<sup>®</sup>, *FilmStar*<sup>®</sup>, *Essential Macleod*<sup>®</sup>, *TFcalc*<sup>®</sup>, *PUMA*<sup>®</sup> et *Diplo*<sup>®</sup> [5]. Ces logiciels se sont révélés inadaptés, car ils ont été conçus pour des couches minces relativement transparentes, ce qui n'est pas le cas des couches minces d'*a*-YBCO. Comme la structure de nos échantillons est simple (une unique couche mince sur un substrat épais), nous avons eu recours à des méthodes fondées sur la présence d'interférences afin de déterminer l'indice optique complexe  $\tilde{n}$  d'*a*-YBCO.

Les mesures en transmission sont réputées plus fiables que les mesures en réflexion [19]. En effet, la réflectance de l'étalon n'est jamais parfaitement égale à 1. De plus, du fait de la manipulation de l'échantillon entre la mesure en transmission et la mesure en réflexion, il est aussi difficile de s'assurer que le spot lumineux soit situé au même endroit de l'échantillon. Les mesures en réflexion ne sont jamais réalisées sous incidence normale, ce qui les rend sensibles à la polarisation de la lumière. En conséquence, les méthodes développées pour déterminer l'indice de réfraction  $n$  des couches minces portent essentiellement sur les courbes de transmittance [19] :

1. Méthode de l'enveloppe de Swanepoel : C'est la méthode employée dans la majeure partie des logiciels commerciaux. La courbe de transmittance est enveloppée par une courbe reliant les maxima des interférences entre eux et une autre courbe reliant les minima (*cf.* figure 3-14). Ces deux enveloppes ne présentent pas d'oscillations et sont plus facilement convertibles en un indice de réfraction. Cette méthode se fonde sur une analyse quantitative des courbes de transmittance et nécessite des interférences bien marquées [20]. La méthode de l'enveloppe de Swanepoel n'est pas davantage développée, car elle a été indirectement testée à travers les logiciels commerciaux cités précédemment.
2. Méthode de Chambouleyron : Suivant une approche mathématique, cette méthode consiste à appliquer un certain nombre de contraintes aux indices optiques (par exemple pour toute valeur de  $\lambda$ ,  $n(\lambda) \geq 1$  et  $\kappa(\lambda) \geq 0$ ), puis à en déduire une transmittance et à minimiser l'écart avec la transmittance mesurée par la méthode des moindres carrés. La méthode de Chambouleyron est à l'origine du logiciel PUMA<sup>®</sup>[21] qui s'est montré infructueux [5].
3. Méthode de l'étalon de Fabry-Pérot : Connaissant la position des extrema des interférences sur la courbe de transmittance (ou de réflectance) en fonction de l'inverse de la longueur d'onde  $\lambda^{-1}$ , il est possible de remonter par une fonction analytique à l'épaisseur et à l'indice de réfraction de la couche mince. L'indice de réfraction est estimé entre deux extrema successifs. Par ajustement sur un modèle d'oscillateur harmonique, il est ensuite possible de reconstruire l'indice de réfraction sur la plage de longueur d'onde couverte par les interférences. Contrairement aux précédentes méthodes, la méthode de l'étalon de Fabry-Pérot ne nécessite pas d'information sur l'amplitude des extrema mais uniquement de connaître leur position.

Nous détaillons dans la suite l'expression analytique de la transmittance employée dans la méthode de Swanepoel et la méthode de l'étalon de Fabry-Pérot. Puis, nous rappelons les modèles d'oscillateurs harmoniques les plus courants ainsi que l'oscillateur de Forouhi-Bloomer à partir duquel nous avons développé une méthode pour déterminer l'indice de réfraction. Cette dernière méthode se fonde autant sur les mesures en transmission que les mesures en réflexion pour lesquelles elle nécessite une grande précision.

c) Expression analytique de la transmittance d'une couche mince

Manifacier [22] puis Swanepoel [23] ont développé une expression analytique de la transmittance en fonction de la longueur d'onde pour des couches minces d'épaisseur telle que des interférences se créent :

$$T = \frac{A'x}{B' - C'x + D'x^2}, \quad (3-21)$$

$$A' = 16s(n^2 + \kappa^2),$$

$$B' = [(n+1)^2 + \kappa^2] [(n+1)(n+s^2) + \kappa^2],$$

$$C' = [(n^2 - 1 + \kappa^2)(n^2 - s^2 + \kappa^2) - 2\kappa^2(s^2 + 1)] 2 \cos \varphi - \kappa [2(n^2 - s^2 + \kappa^2) + (s^2 + 1)(n^2 - 1 + \kappa^2)] 2 \sin \varphi,$$

$$D' = [(n-1)^2 + \kappa^2] [(n-1)(n-s^2) + \kappa^2],$$

$$\varphi = 4\pi n t_f / \lambda,$$

$$x = \exp(-4\pi \kappa t_f / \lambda),$$

où  $t_f$  est l'épaisseur de la couche mince,  $s$  est l'indice de réfraction du substrat (le substrat doit être transparent),  $n$  et  $\kappa$  sont respectivement l'indice de réfraction et le coefficient d'extinction de la couche mince. Ces indices optiques dépendent de la longueur d'onde  $\lambda$ .

Pour  $\alpha$ -YBCO, toutes les variables présentes dans la relation (3-21), à l'exception de l'indice de réfraction  $n$ , sont connues :  $\kappa$  est déterminé à partir de  $\alpha$ , éq. (3-1) ;  $\alpha$  est déterminé à partir des mesures de transmittance et de réflectance (§3.2.1.4) ; l'épaisseur  $t_f$  est obtenue à partir de la durée du dépôt, mais peut être aussi obtenue de plusieurs autres manières (ellipsométrie, AFM, profilométrie optique/mécanique, MEB). Ainsi, l'expression (3-21) permet de valider l'indice de réfraction obtenu par une des méthodes précédemment citées en comparant la transmittance calculée à la transmittance totale (spéculaire + diffuse) de l'échantillon (couche mince + substrat) mesurée par rapport à l'air. La figure 3-14 est un exemple d'application de la formule (3-21) à une couche mince d' $\alpha$ -Si:H.

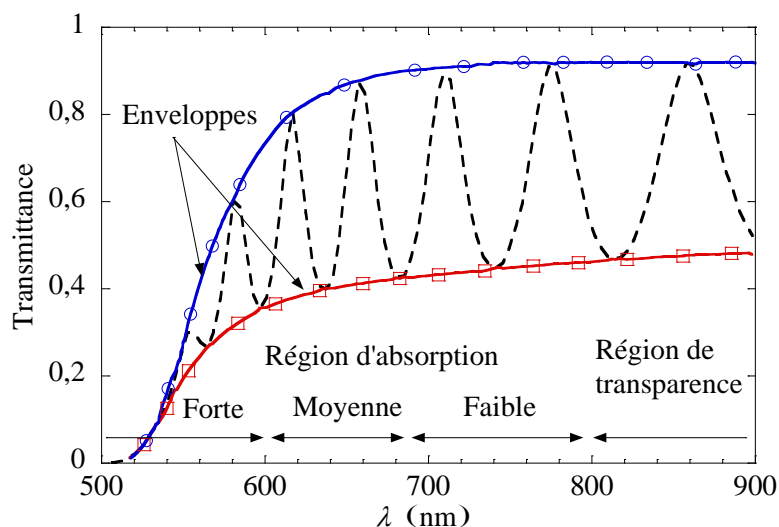


figure 3-14. Transmittance (dans le visible-NIR) calculée à partir de l'expression de Swanepoel pour un film d' $\alpha$ -Si:H d'épaisseur 1  $\mu\text{m}$  déposé sur un substrat en verre [23].

d) Méthode de l'étalon de Fabry-Pérot

La structure « couche mince sur substrat » peut se voir dans une certaine mesure comme un interféromètre de Fabry-Pérot (cf. figure 3-15). Un interféromètre de Fabry-Pérot est construit à partir de deux miroirs partiellement transparents se faisant face et séparés d'une distance très faible. Un faisceau lumineux traversant le premier miroir se réfléchit sur le second, qui le renvoie sur le premier et ainsi de suite de sorte que le chemin optique d'un faisceau lumineux traversant le second miroir augmente à chaque réflexion. Dans notre cas, le premier miroir correspond à l'interface air / couche mince et le second à l'interface couche mince / substrat.

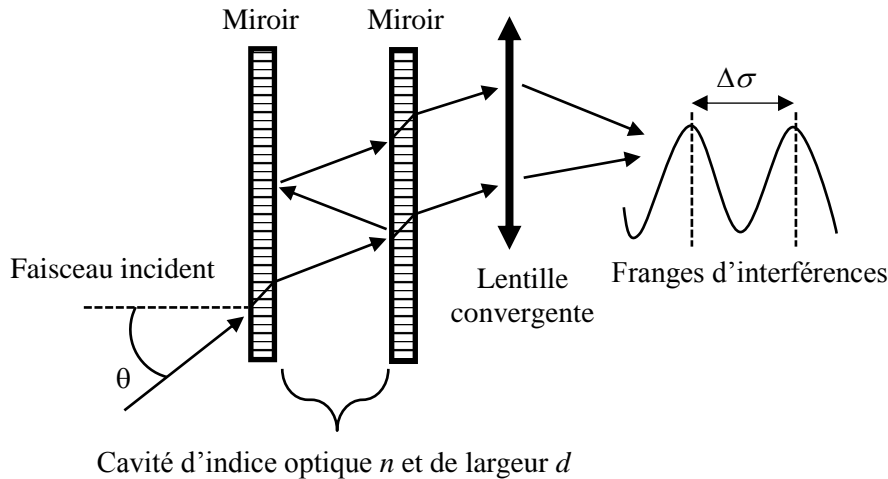


figure 3-15. Principe de l'interféromètre de Fabry-Pérot.

L'indice de réfraction  $n$  est lié à la distance  $d$  entre les miroirs, à l'angle d'incidence  $\theta$  ainsi qu'à  $\Delta\sigma$  (en unité de nombre d'onde) par les relations :

$$n = \frac{1}{2\Delta\sigma d \cos(\theta)}, \text{ où } \Delta\sigma = \frac{1}{\lambda_i} - \frac{1}{\lambda_{i+1}}. \quad (3-22)$$

L'écart  $\Delta\sigma$  est mesuré entre deux maxima (ou minima) consécutifs de longueurs d'onde  $\lambda_{i+1}$  et  $\lambda_i$  tels que  $\lambda_{i+1} > \lambda_i$ . Cette expression a pour avantage de donner directement la valeur de l'indice de réfraction par lecture des spectres de transmittance ou de réflectance. La valeur de  $n$  est aussi très peu sensible aux petits écarts de l'angle d'incidence par rapport à la normale ( $\theta = 0$ ).

L'inconvénient de cette méthode est qu'elle donne une estimation moyennée de l'indice de réfraction entre deux extrema, ce qui ne permet pas de discerner les variations abruptes de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde. Ensuite, une erreur sur l'estimation de l'épaisseur de la couche mince est directement répercutée sur l'estimation de l'indice de réfraction.

De plus, pour un indice de réfraction  $n$  et à un angle d'incidence  $\theta$  donnés, plus les couches sont minces, plus l'écart  $\Delta\sigma$  est grand, ce qui rend les extrema difficilement discernables. Par exemple, sur la plage de longueurs d'onde couverte par le spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 (250 nm – 2500 nm), pour un indice de réfraction d' $\alpha$ -YBCO de  $n = 2,5$  et une épaisseur de couche mince  $t_f = 250$  nm, on a  $\Delta\sigma = 0,8 \mu\text{m}^{-1}$  d'après la relation (3-22). Dans le meilleur des cas, il devrait apparaître cinq maxima ou minima sur la courbe de transmittance comme sur la courbe de réflectance. En tenant compte de la forte absorption d' $\alpha$ -YBCO qui atténue les franges d'interférence dans l'UV/visible sur les spectres de transmittance, il ne reste potentiellement que deux maxima ou minima entre  $\lambda = 800$  nm et  $\lambda = 2500$  nm à exploiter pour relever l'unique valeur de  $\Delta\sigma$  disponible. C'est probablement la raison pour laquelle les

logiciels se basant sur la technique de l'enveloppe de Swanepoel n'ont pas fonctionné pour nos couches minces.

Enfin, si  $\lambda_i^{-1} < \Delta\sigma$ , alors  $\lambda_{i+1}^{-1} = \lambda_i^{-1} - \Delta\sigma < 0$  et la détermination de l'indice de réfraction n'est alors plus possible. Il existe donc une longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max}^{-1} = \Delta\sigma$  au-delà de laquelle un extremum supérieur ne peut plus être observé afin de calculer  $\Delta\sigma$ . Pour une couche mince d'*a*-YBCO d'épaisseur  $t_f \approx 1 \mu\text{m}$  et en surestimant l'indice de réfraction  $n \approx 3$ , on obtient un écart  $\Delta\sigma = 0,16 \mu\text{m}^{-1}$  soit  $\lambda_{\max} = 6 \mu\text{m}$ . La relation (3-22) s'applique donc aux couches minces d'*a*-YBCO de l'UV au NIR, voire au début du MIR.

### e) Oscillateurs harmoniques

Lorsque l'information sur l'indice de réfraction est lacunaire (par exemple avec la méthode de l'étalon de Fabry-Pérot), il est d'usage de compléter la gamme de longueurs d'onde faisant défaut en réalisant une régression de l'indice de réfraction à partir d'un modèle d'oscillateur harmonique. Nous citons ceux que nous avons utilisés :

- Loi de Cauchy

La loi de Cauchy est une relation semi-empirique proposée par Augustin Louis Cauchy en 1836, elle est valable pour un milieu de faible absorption. Elle s'écrit sous la forme d'un développement limité de l'indice de réfraction en fonction de la longueur d'onde :

$$n(\lambda) = \sum_{i=0} \frac{A_i}{\lambda^{2i}}, \quad (3-23)$$

où  $A_i$  désigne les constantes à déterminer.

- Loi de Cauchy-Sellmeier

La loi de Cauchy-Sellmeier est une extension du travail d'Augustin Louis Cauchy qui a été proposée par Wilhelm Sellmeier en 1871 :

$$n^2(\lambda) = 1 + \sum_{i=0} \frac{A_i \lambda^2}{\lambda^2 - B_i}, \quad (3-24)$$

où  $A_i$  et  $B_i$  désignent les constantes à déterminer.

### f) Méthode de l'oscillateur de Forouhi-Bloomer

L'idée principale derrière la méthode de l'oscillateur de Forouhi-Bloomer est de mettre à profit la forte absorption du matériau afin de remonter à son indice de réfraction. Kramers-Kronig [24] ont montré que les grandeurs  $n$  et  $\kappa$  sont mutuellement liées par les relations éponymes déduites du principe de causalité [9] :

$$n(\omega) - 1 = \frac{2}{\pi} P_C \int_0^{\infty} \frac{\kappa(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad \kappa(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P_C \int_0^{\infty} \frac{n(\omega') - 1}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (3-25)$$

où  $\omega$  est la pulsation de l'onde et  $P_C$  désigne la valeur principale de Cauchy. En pratique, les relations de Kramers-Kronig ne sont pas exploitables sous leur forme brute (pas de mesure du coefficient d'absorption sur le spectre complet). L'idée de Forouhi et Bloomer [25] a été d'appliquer les relations de Kramers-Kronig à un modèle d'oscillateur harmonique ayant une formulation analytique intégrable

et applicable aux matériaux amorphes, diélectriques ou semi-conducteurs, éq. (3-26). Ainsi de manière canonique, il est possible de déduire la courbe de  $n$  à partir de la courbe de  $\kappa$ .

Pour un semi-conducteur amorphe, les relations de Forouhi-Bloomer s'écrivent [8]:

$$\kappa_{\alpha}(E) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C}, \quad n_{\alpha}(E) = n_{\alpha}(\infty) + \frac{B_{\alpha}E + C_{\alpha}}{E^2 - BE + C}, \quad (3-26)$$

$$\text{où } B_{\alpha} = \frac{A}{Q} \left( -\frac{B^2}{2} + E_g B - E_g^2 + C \right), \quad C_{\alpha} = \frac{A}{Q} \left( (E_g^2 + C) \frac{B}{2} - 2E_g C \right), \quad Q = \frac{1}{2} (4C - B^2)^{1/2}.$$

où  $A$ ,  $B$  et  $C$  sont des constantes déterminées par régression sur la courbe de  $\kappa_{\alpha}(E)$ .  $n_{\alpha}(\infty) > 1$  est une constante à ajuster.  $E = h\nu$  est l'énergie du photon incident exprimée en eV.  $E_g$  est l'énergie du *gap* optique.

Lorsque plusieurs *gaps* optiques sont identifiés, il est possible de réaliser une somme des indices optiques ( $n$ ,  $\kappa$ ) par la propriété de linéarité de l'intégrale. Les relations de Forouhi-Bloomer sont cependant critiquées, car elles ne respectent pas certains principes physiques. Par exemple,  $\kappa_{\alpha}(E)$  tend vers une constante quand  $E$  tend vers l'infini alors qu'il est prouvé que  $\kappa_{\alpha}(E)$  décroît vers 0 en suivant une loi en  $E^{-3}$  [26].

Nous avons développé un algorithme (cf. figure 3-16) codé avec Matlab® permettant de réaliser la régression de  $\kappa_{\alpha}$  et d'en déduire les coefficients pour le calcul de  $n_{\alpha}$ . À partir des spectres de transmittance et de réflectance, nous calculons l'absorption  $\alpha$  et nous en déduisons le coefficient d'extinction  $\kappa_{\alpha}$ . Nous réalisons ensuite une régression sur  $\kappa_{\alpha}$  avec la relation (3-26) grâce à l'outil *cftool* de Matlab® pour déterminer les constantes  $A$ ,  $B$  et  $C$ . Nous calculons ensuite les constantes  $Q$ ,  $B_{\alpha}$  et  $C_{\alpha}$  qui permettent de déterminer l'indice de réfraction  $n_{\alpha}$ . À partir de  $n_{\alpha}$  et  $\kappa_{\alpha}$ , nous traçons la courbe de transmittance théorique que nous comparons à la courbe de transmittance mesurée. Il s'agit de minimiser l'écart entre ces transmittances en jouant sur  $n_{\alpha}(\infty)$  et sur l'épaisseur de la couche mince, ce qui nécessite de recommencer la régression sur  $\kappa_{\alpha}$ .

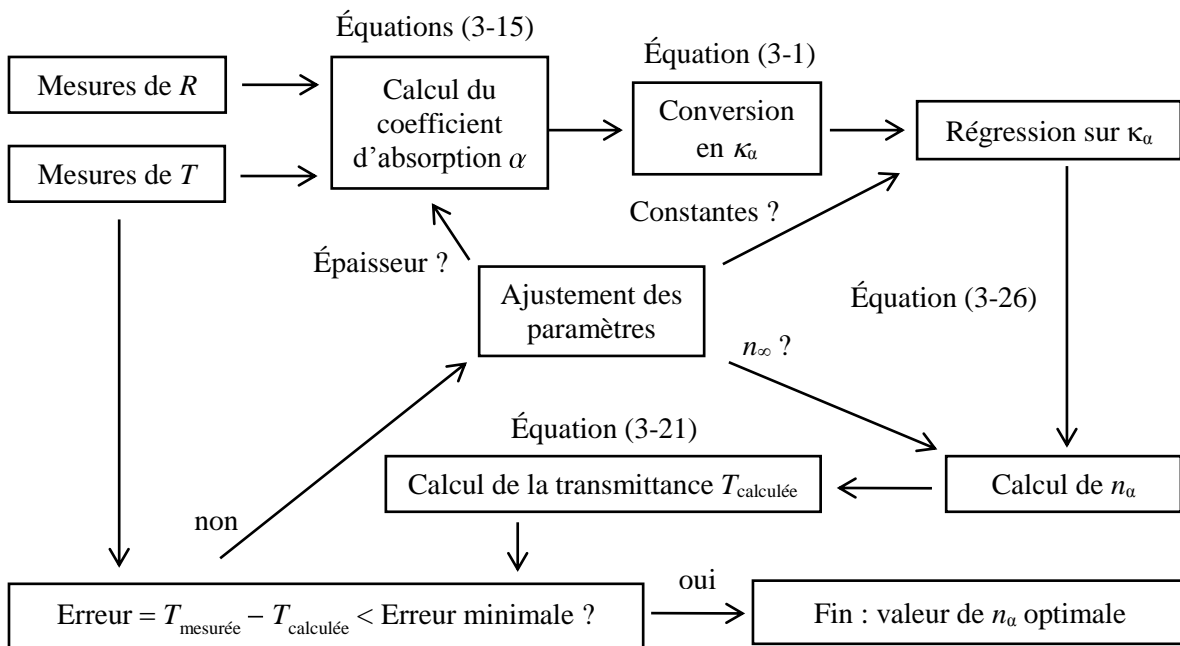


figure 3-16. Algorithme de détermination - selon la méthode de Forouhi et Bloomer [25] - de l'indice de réfraction  $n$  en fonction de la longueur d'onde, codé sous Matlab®.

### 3.2.2. Ellipsométrie

#### 3.2.2.1. Principe

L'ellipsométrie est une technique de caractérisation optique se basant sur la variation de polarisation d'un faisceau lumineux lors de sa réflexion sur une surface. L'avantage de l'ellipsométrie réside dans l'utilisation de la réflectance plutôt que de la transmittance. Les mesures en réflexion sont moins atténuées que les mesures en transmission. De la même façon que précédemment, c'est l'exploitation des interférences qui permet de remonter à l'indice de réfraction ainsi qu'à l'épaisseur de la couche mince.

Dans un ellipsomètre, une source lumineuse émet une lumière non polarisée. Un polariseur placé sur le chemin optique du faisceau impose une polarisation rectiligne comprise entre la polarisation perpendiculaire et la polarisation parallèle. Après réflexion sur l'échantillon, un polariseur rotatif analyse la variation de la polarisation en amplitude et en phase.

La figure 3-17 illustre le champ électrique de l'onde incidente  $E_i$  et le champ électrique de l'onde réfléchi  $E_r$ . Les composantes perpendiculaires et parallèles au plan d'incidence du champ électrique incident et réfléchi s'écrivent respectivement  $E_{is}$ ,  $E_{rs}$ , et  $E_{ip}$ ,  $E_{rp}$ . On définit  $\rho$  le rapport des réflectances complexes parallèle  $r_p$  et perpendiculaire  $r_s$  [27] :

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|E_{rp}| |E_{is}|}{|E_{ip}| |E_{rs}|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} = \tan(\psi) e^{i\Delta}, \quad (3-27)$$

où  $\delta_p$ ,  $\delta_s$  sont respectivement le déphasage entre les champs électriques incident et réfléchi en polarisation parallèle et le déphasage entre les champs électriques incident et réfléchi en polarisation perpendiculaire.

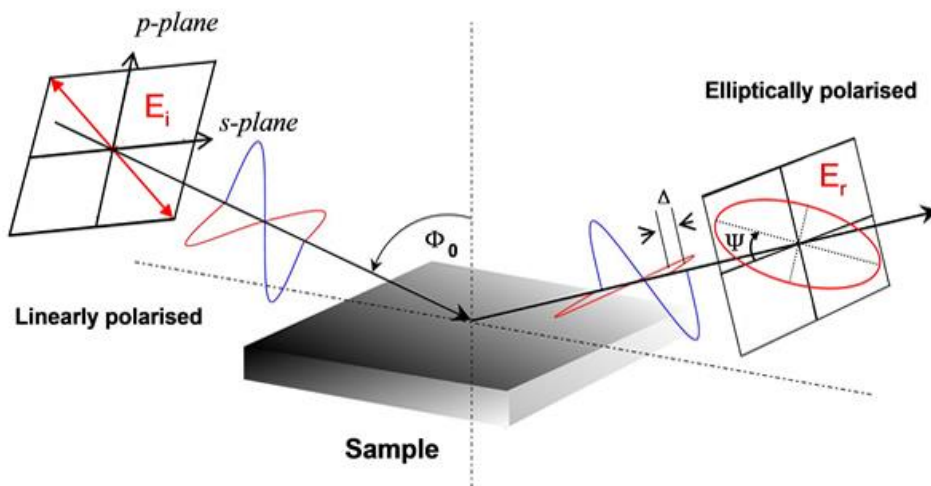


figure 3-17. Schéma de principe de la mesure par ellipsométrie (source : www.tcd.ie).

Un ellipsomètre mesure le rapport  $\rho$  sous la forme d'angles  $\psi$  et  $\Delta$  tels que  $\rho = \tan\psi e^{i\Delta}$  où  $\tan\psi = |r_p| / |r_s|$  et  $\Delta = \delta_p - \delta_s$ . Pour une interface entre deux milieux semi-infinis (cf. figure 3-18) et d'après les équations de Fresnel,  $r_p$  et  $r_s$  s'écrivent [27] :

$$r_s = \frac{\tilde{n}_1 \cos(\theta_i) - \tilde{n}_2 \cos(\theta_t)}{\tilde{n}_1 \cos(\theta_i) + \tilde{n}_2 \cos(\theta_t)}, \quad r_p = \frac{\tilde{n}_2 \cos(\theta_i) - \tilde{n}_1 \cos(\theta_t)}{\tilde{n}_2 \cos(\theta_i) + \tilde{n}_1 \cos(\theta_t)}, \quad (3-28)$$

où  $\tilde{n}_1$  et  $\tilde{n}_2$  sont les indices optiques complexes des milieux de part et d'autre de l'interface.

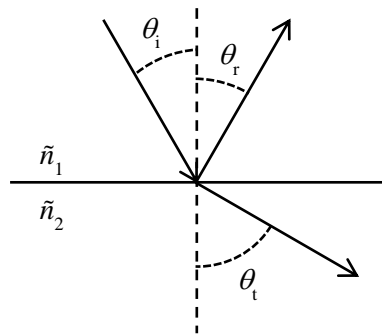


figure 3-18. Schéma d'une réflexion à l'interface de deux milieux d'indices optiques différents.

$\theta_t$  est obtenu à partir de la relation de Snell-Descartes :  $n_1 \times \sin\theta_i = n_2 \times \sin\theta_t$ . Pour des milieux semi-infinis de part et d'autre de l'interface supposée parfaitement plane et en admettant  $n_1 = 1$ , l'indice de réfraction complexe  $\tilde{n}_2$  s'écrit [27], [28] :

$$\tilde{n}_2 = \sin(\theta_i) \sqrt{1 + \tan^2(\theta_i) \left( \frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2} \quad (3-29)$$

Lorsque ces hypothèses ne sont pas vérifiées, la valeur absolue de l'indice optique calculé à partir de la relation (3-29) est appelée pseudo-indice optique. Pour des structures plus complexes (empilement de couches minces absorbantes), les interférences doivent être prises en compte et les relations (3-27), (3-28), (3-29) doivent être réécrites à chaque interface [27].

### 3.2.2.2. Ellipsomètre spectrométrique à angle variable

L'ellipsomètre spectrométrique J.A Woollam M-2000XI ES-130 (cf. figure 3-19) couvre une gamme de longueurs d'onde allant de  $\lambda = 245,6$  nm à  $\lambda = 1689,6$  nm. Il utilise une lampe à xénon comme source polychromatique et réalise des mesures à des angles d'incidence compris entre  $\theta_i = 45^\circ$  et  $\theta_i = 90^\circ$ . Le diamètre du spot lumineux est alors compris entre 2 mm et 5 mm. Le système de détection est composé d'une matrice CCD en Si pour la gamme UV-visible et d'une matrice de photodiodes en InGaAs pour le NIR. Le temps d'acquisition typique utilisé pour un angle donné est d'environ 20 s. Le logiciel CompleteEase™ commande l'ellipsomètre et permet de remonter à l'indice optique  $\tilde{n}$  et à l'épaisseur de la couche mince à partir d'un modèle défini par l'utilisateur.

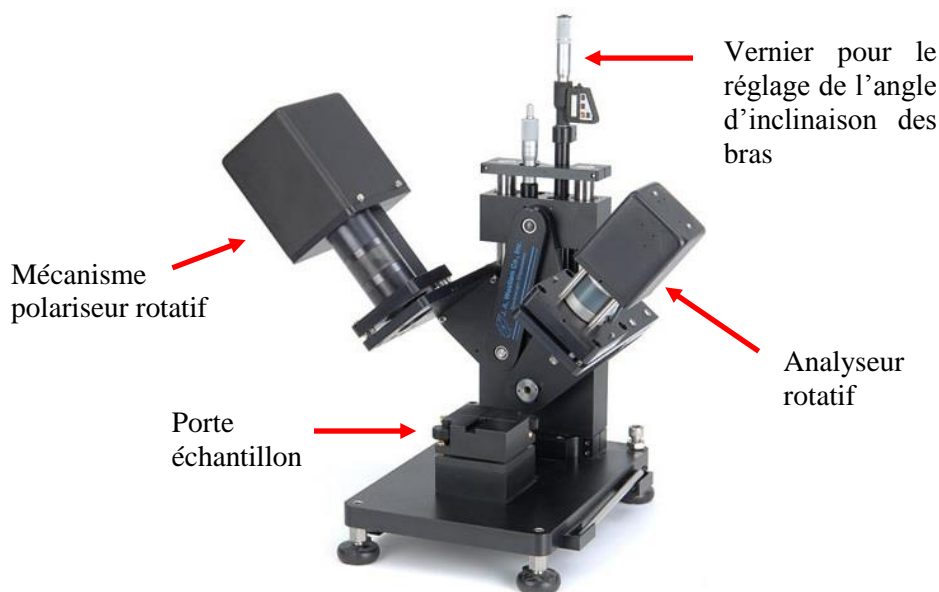


figure 3-19. Photographie du modèle d'ellipsomètre M-2000XI J.A Woollam mis à disposition par la Centrale Technologique Universitaire IEF-MINERVE à Orsay.

La régression optimale est atteinte par minimisation d'un critère sans dimension : l'erreur quadratique moyenne ou *MSE* (*Mean Squared Error*). L'erreur est calculée à partir de la différence entre les courbes de  $\Psi$  et de  $\Delta$  qui sont mesurées et celles qui sont créées par le modèle [28] :

$$MSE = 1000 \times \sqrt{\frac{1}{3k - m} \sum_{i=1}^k \left[ (N_m - N_g)^2 + (C_m - C_g)^2 + (S_m - S_g)^2 \right]}, \quad (3-30)$$

où  $k$  est le nombre de points de mesures de longueurs d'onde,  $m$  est le nombre de paramètres de régression,  $N = \cos(2\Psi)$ ,  $C = \sin(2\Psi) \times \cos(\Delta)$ ,  $S = \sin(2\Psi) \times \sin(\Delta)$  et les notations indicielles « m » et « g » dénotent les données mesurées et générées par le modèle.

### 3.2.2.3. Substrats

Les substrats caractérisés en ellipsométrie n'ont pas besoin d'être transparents comme ceux caractérisés en spectrophotométrie. Ils doivent être principalement rigides et plats. Étant donné le diamètre du spot de l'ellipsomètre, les échantillons caractérisés en ellipsométrie n'ont pas non plus besoin d'être aussi grands que les échantillons employés en spectrophotométrie (15 mm × 15 mm). Nous avons donc pu réaliser des dépôts simultanés sur trois substrats (5 mm × 10 mm). Cela permet de s'assurer que les conditions de dépôt (pression, température, durée, etc.) sont identiques et que les épaisseurs des films aussi. Nous avons utilisé des substrats de MgO (épaisseur : 500 μm), des lamelles de verre de microscope (épaisseur : ~300 μm) et des substrats de Si (épaisseur : 380 μm) recouverts d'une couche de passivation de SiO<sub>x</sub> (épaisseur : 500 nm). Conformément aux spécifications du fournisseur, nous avons obtenu pour cette dernière une épaisseur de  $t_f = 497,0 \text{ nm} \pm 0,8 \text{ nm}$  et une rugosité de  $r_f = 4,06 \text{ nm} \pm 0,54 \text{ nm}$ . Nous avons aussi contrôlé la présence d'une couche de SiO<sub>x</sub> d'épaisseur proche ( $t_f \approx 475 \text{ nm}$ ), mais de rugosité plus importante ( $r_f \approx 34 \text{ nm}$ ) sur l'autre face du substrat de Si. Le logiciel CompleteEase™ permet de vérifier l'unicité de l'épaisseur trouvée en traçant l'erreur quadratique moyenne (*MSE*) en fonction des épaisseurs possibles de la couche mince. La véritable épaisseur de la couche mince a été obtenue pour l'erreur (*MSE*) la plus faible (cf. figure 3-20.a).

Nous avons utilisé un modèle optique comprenant un substrat de Si recouvert d'une couche de SiO<sub>2</sub> dont l'indice de réfraction est tabulé (cf. figure 3-20.b). Après régression, le logiciel a généré les courbes de  $\Psi$  et de  $\Delta$  à partir du modèle optique et de l'épaisseur de SiO<sub>x</sub> trouvée pour les comparer aux courbes de  $\Psi$  et de  $\Delta$  mesurées (cf. figure 3-21). Comme nous pouvons le voir, les courbes modélisées se superpose très bien aux courbes mesurées.

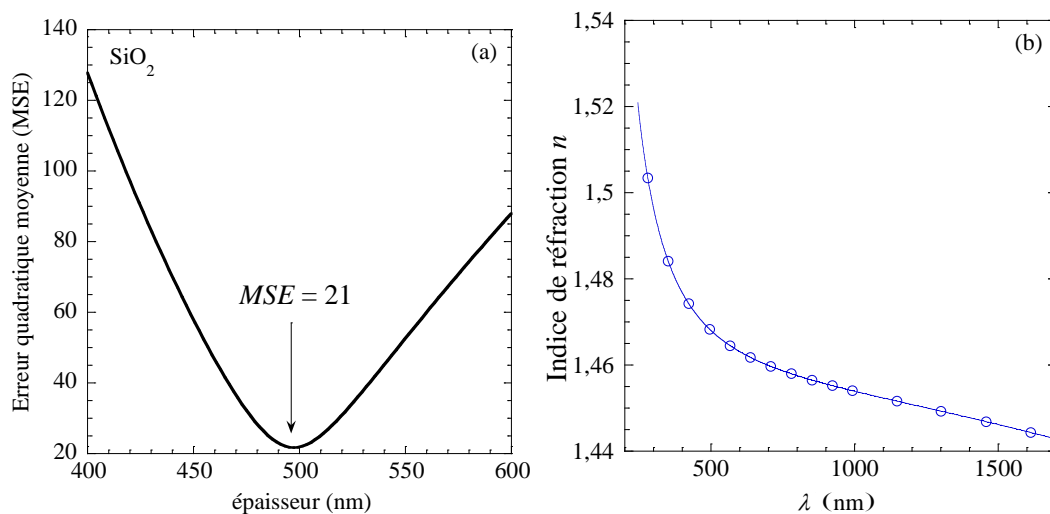


figure 3-20. (a) Erreur quadratique moyenne en fonction de l'épaisseur de la couche mince de SiO<sub>2</sub>. (b) Indice de réfraction  $n$  du SiO<sub>2</sub>.



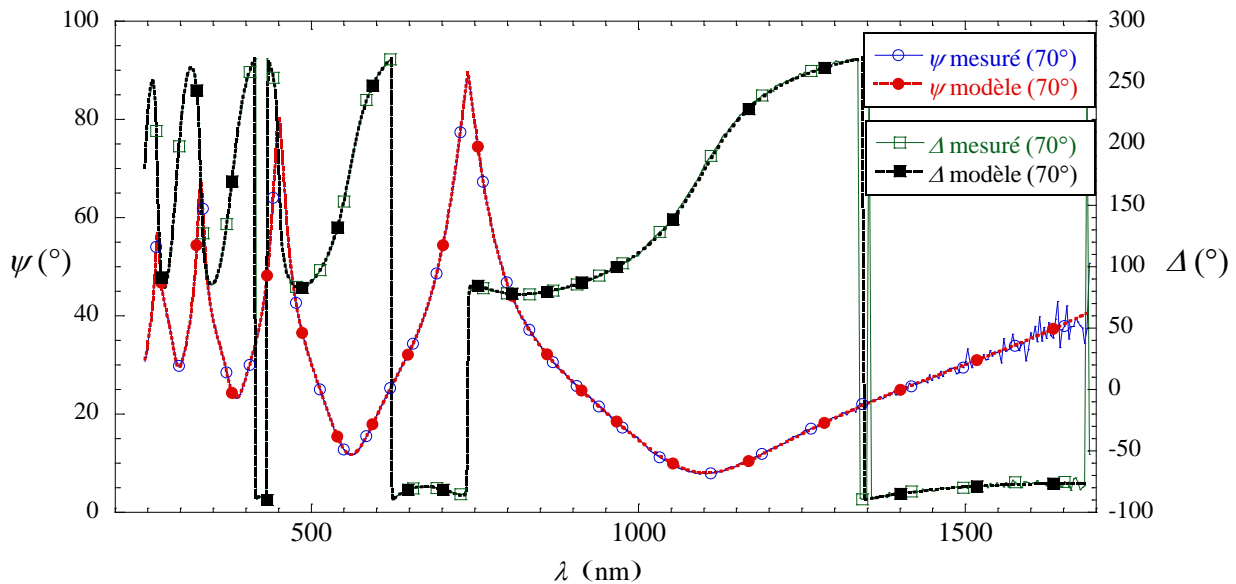


figure 3-21. Graphe des angles  $\psi$  et  $\Delta$  d'un substrat de  $\text{SiO}_x/\text{Si}$  mesurés pour une inclinaison d'un angle de  $70^\circ$  des bras de l'ellipsomètre.

### 3.3. Résultats et interprétations

Dans cette section, nous présentons les résultats des mesures optiques sur les films d' $a$ -YBCO déposés sur divers substrats. Ils ont été caractérisés à température ambiante et à pression ambiante. Les spectres de transmittance et de réflectance ont été acquis avec le spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 dans l'UV-NIR, et avec le spectromètre FTIR Brüker Equinox 55 dans le NIR-MIR. Malgré le soin méticuleux apporté aux expériences, il n'a pas toujours été possible d'obtenir des mesures de transmittance et de réflectance fiables, c'est-à-dire des mesures peu bruitées, comprises entre 0 et 1 et reproductibles. Il n'a pas non plus été toujours possible d'acquérir des spectres sur l'ensemble des longueurs d'onde théoriquement couvertes par les spectromètres du fait du vieillissement des sources, des détecteurs et des optiques. Par exemple, il a été impossible d'acquérir des spectres compris entre 0 et 1 en FIR avec le FTIR Brüker Equinox alors que c'était possible auparavant [2]. Les courbes variaient irrémédiablement d'une acquisition à l'autre. Autre exemple, nous avons obtenu des courbes de transmittance référencées par rapport à l'air qui étaient exploitables, mais des courbes de transmittances référencées par rapport aux substrats qui ne l'étaient pas. Malgré ces aléas, les spectromètres ont été employés au mieux et les mesures ont été traitées afin de rendre les réflectances et les transmittances cohérentes entre elles. Ainsi, deux types de correctifs ont pu être appliqués sur les transmittances et les réflectances : addition / soustraction d'une constante et / ou application d'un coefficient rectificateur à l'ensemble d'une même courbe.

#### 3.3.1. Étude des substrats de l'UV au MIR en spectrophotométrie

##### 3.3.1.1. Introduction

L'intérêt de commencer par caractériser optiquement les substrats est double : d'une part vérifier que l'utilisation des spectromètres et que les méthodes de traitement associées sont appropriées et, d'autre part, s'assurer de la conformité des résultats obtenus avec ceux de la littérature ou des documentations techniques fournies par les fabricants. De plus, les indices de réfraction des substrats sont requis pour la détermination des constantes optiques d' $a$ -YBCO (§3.2.1.5).

En spectrophotométrie, le substrat idéal n'est pas rugueux et présente une absorption nulle sur la plage de longueurs d'onde visée. En pratique, une faible absorption est acceptable, car le spectrophotomètre

peut la compenser lors de l'étalonnage. Le substrat idéal ne doit ni s'altérer à l'air ou à la lumière ni réagir avec la couche mince. Pour faciliter les expériences, un substrat rigide est préférable.

Pour un film amorphe d'*a*-YBCO, la question de l'accord de maille avec le substrat ne se pose pas, d'où la possibilité d'utiliser *a priori* une grande variété de substrats que nous avons choisis en fonction de leur région de transparence : MgO pour le visible/MIR, Kapton® pour le visible/NIR, AgBr pour le visible/MIR et CsI pour l'UV/MIR (*cf.* tableau 3-2). La connaissance de l'indice de réfraction est un moyen supplémentaire de sélectionner le substrat le plus adapté : si l'indice de réfraction du film est proche de celui du substrat, la réflectance à l'interface film/substrat est minimisée [9].

tableau 3-2. Comparatif des substrats employés pour la caractérisation des couches minces [8].

	MgO	Kapton®	AgBr	CsI
Région de transparence ( $\lambda_{\min}$ - $\lambda_{\max}$ )	0,3 - 6,0 $\mu\text{m}$	0,5 - 3,0 $\mu\text{m}$	0,45 - 35 $\mu\text{m}$	0,25 - 55 $\mu\text{m}$
Indice de réfraction $n(\lambda)$	1,71 (2 $\mu\text{m}$ )	1,83 (2 $\mu\text{m}$ )	2,12 (10 $\mu\text{m}$ )	1,74 (10 $\mu\text{m}$ )
Épaisseur	0,5 mm	75 $\mu\text{m}$	1 mm	1 mm

### 3.3.1.2. Substrat de MgO

#### a) Description

L'oxyde de magnésium (MgO) est historiquement employé comme substrat pour le dépôt de couches minces d'YBCO supraconducteur du fait de son faible désaccord de maille (9%). Nous avons utilisé des substrats de MgO monocristallin de surface 15×15 mm<sup>2</sup> et d'épaisseur 0,5 mm. MgO est transparent entre  $\lambda = 0,3 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 6 \mu\text{m}$ . Comme MgO est hygroscopique, les substrats ont été stockés sous vide.

#### b) Étude dans l'UV-NIR

La figure 3-22 représente les transmittances  $T$  et réflectances  $R$  mesurées pour un substrat de MgO de l'UV au NIR (250 nm – 2500 nm). Entre  $\lambda = 400 \text{ nm}$  et  $\lambda = 2500 \text{ nm}$ , les valeurs de  $T$  et  $R$  sont quasi-constantes ( $T = 0,86$  et  $R = 0,14$ ). Ces valeurs se comparent favorablement aux valeurs calculées avec les éq. (3-17), (3-18), en utilisant une loi de Cauchy-Sellmeier valable de  $\lambda = 0,36 \mu\text{m}$  à  $\lambda = 5,4 \mu\text{m}$  pour l'indice de réfraction du MgO [29] :

$$n_{\text{MgO}}^2 = 1 + \frac{1,111033\lambda^2}{\lambda^2 - (0,0712465)^2} + \frac{0,8460085\lambda^2}{\lambda^2 - (0,1375204)^2} + \frac{7,808527\lambda^2}{\lambda^2 - (26,89302)^2} \text{ avec } \lambda \text{ en } \mu\text{m}. \quad (3-31)$$

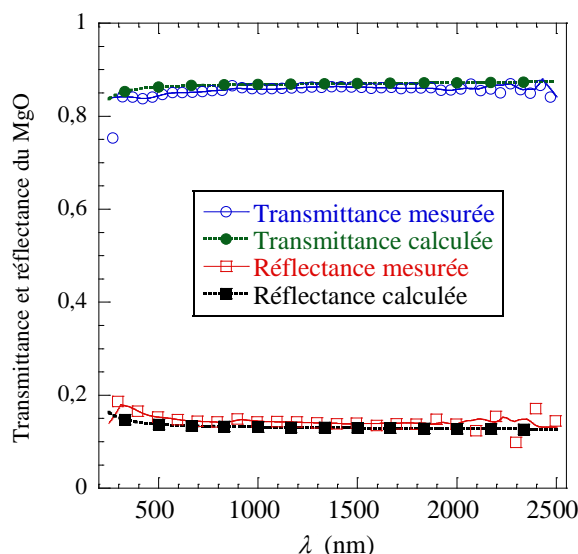


figure 3-22. Transmittance et réflectance de MgO (épaisseur 0,5 mm) dans l'UV-NIR.

## c) Étude dans le MIR

La figure 3-23 montre les valeurs de  $T$  et  $R$  mesurées dans le MIR pour un de nos substrats de MgO d'épaisseur 0,5 mm. Nous remarquons que les valeurs de  $T$  et  $R$  s'annulent toutes deux entre  $\lambda = 10 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 13 \mu\text{m}$ , ce qui témoigne d'une plage d'absorption de MgO. Au-delà de  $\lambda = 13 \mu\text{m}$ ,  $T$  reste nulle alors que  $R$  croît pour atteindre la valeur de 0,91 à  $\lambda = 20 \mu\text{m}$ , qui est la longueur d'onde maximale que nous avons pu atteindre avec le spectromètre FTIR utilisé.

Nous comparons aussi les valeurs de  $T$  mesurées avec celles fournies par le fabricant Crystran<sup>1</sup> pour des substrats de MgO d'épaisseurs 2 mm et 10 mm. D'après la loi de Beer-Lambert, multiplier l'épaisseur  $t$  du matériau d'un facteur  $x$  revient à élever la valeur de  $T$  à la puissance  $x$  d'où  $(T_{0,5 \text{ mm}})^4 \approx T_{2 \text{ mm}}$  et  $(T_{2 \text{ mm}})^5 \approx T_{10 \text{ mm}}$ . À  $\lambda = 8 \mu\text{m}$ , la loi de Beer-Lambert se vérifie grossièrement :  $(T_{0,5 \text{ mm}})^4 = 0,355 \approx T_{2 \text{ mm}} = 0,442$  et  $(T_{2 \text{ mm}})^5 = 0,017 \approx T_{10 \text{ mm}} = 0,032$ . Enfin, nous remarquons une bonne correspondance entre les valeurs mesurées de  $R$  et celles de Hofmeister *et al.* [30].

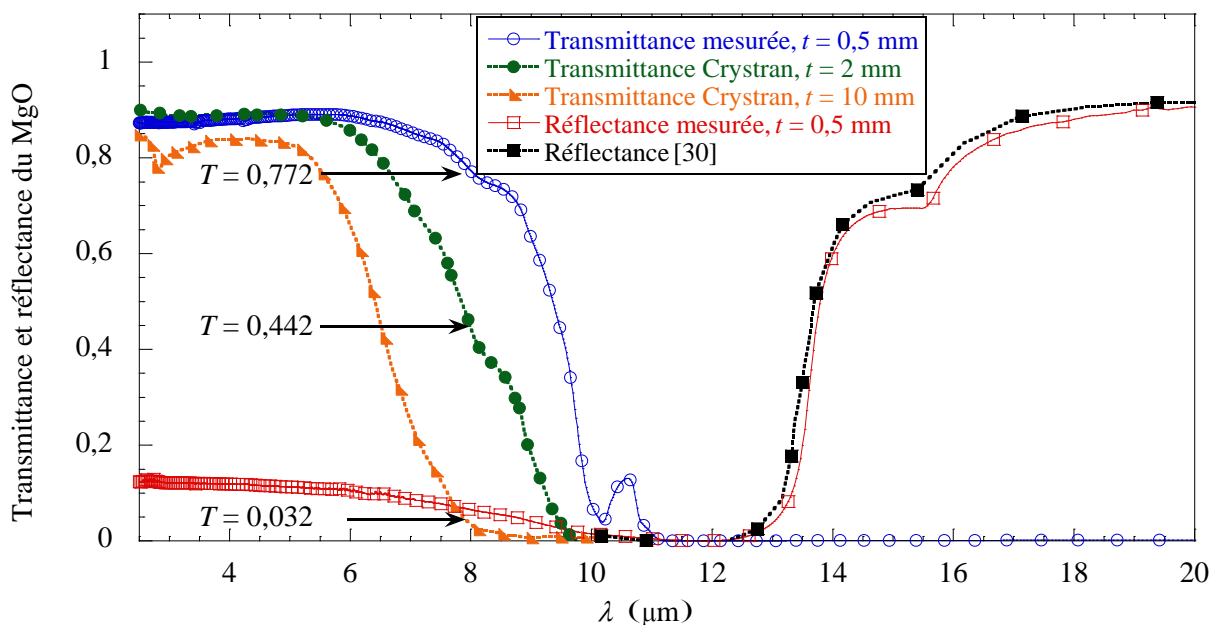


figure 3-23. Transmittance et réflectance de MgO (épaisseur 0,5 mm) dans le MIR.

La figure 3-24 compare les valeurs de l'indice de réfraction  $n$  calculées selon éq. (3-17) à partir des valeurs de  $T$  mesurées, avec celles de l'indice de réfraction calculées selon éq. (3-31) par Bass *et al.* [29]. Nous notons une bonne correspondance entre ces valeurs ( $n$  décroît de 1,7 à 1,6) jusqu'à la limite de validité de la relation de dispersion ( $\lambda \approx 6 \mu\text{m}$ ). Les brusques augmentations visibles sur nos valeurs de  $n$  sont dues à l'absorption [31] du  $\text{CO}_2$  ( $\lambda = 2,6 \sim 2,8 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 4,2 \sim 4,3 \mu\text{m}$ ) et de  $\text{H}_2\text{O}$  ( $\lambda = 2,7 \sim 3 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 5,8 \sim 6,4 \mu\text{m}$ ).

Si l'étalonnage ne suffit plus à compenser l'absorption importante de l'atmosphère à ces longueurs d'onde, il faut remplacer l'air circulant dans le spectromètre FTIR par du diazote ( $\text{N}_2$ ).

<sup>1</sup> <http://www.crystran.co.uk/>

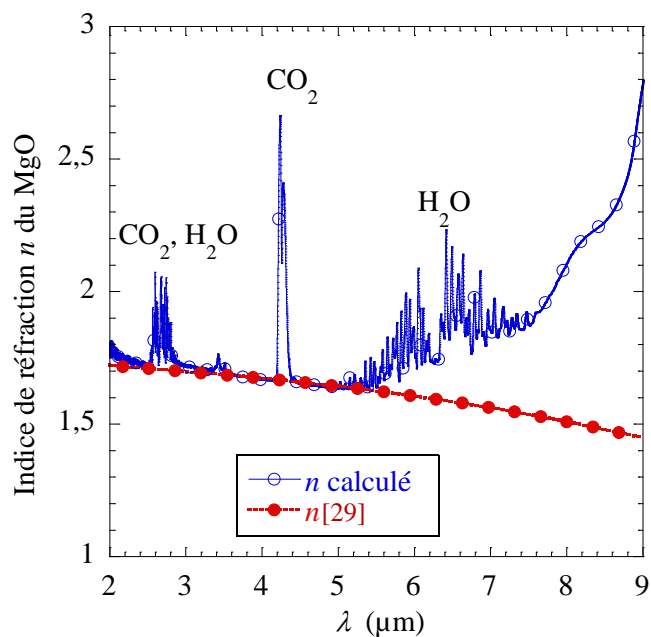


figure 3-24. Indice de réfraction de MgO entre  $\lambda = 1,4 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 9,0 \mu\text{m}$ .

### 3.3.1.3. Substrat de Kapton®

#### a) Description

Le Kapton® est un polyimide développé par la société Dupont™. Il s'agit d'un matériau flexible qui a été utilisé par l'équipe de Butler [32] comme substrat pour des bolomètres souples en *a*-YBCO. Il se présente sous la forme de feuillets orangés souples et fins de  $75 \mu\text{m}$  d'épaisseur que nous découpons aux dimensions voulues. Le Kapton® est un très bon isolant thermique et électrique (rigidité diélectrique 150-300 kV/m) ; il a une bonne stabilité en température (de  $-269 \text{ }^\circ\text{C}$  à  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) et est résistant aux solutions acides et à une majorité de solvants employés dans l'industrie électronique.

#### b) Étude dans l'UV-NIR

La figure 3-25.a représente la transmittance et la réflectance mesurées pour un substrat de Kapton® de type HN dans l'UV-NIR. French *et al.* [33] ont mesuré par ellipsométrie le coefficient d'absorption du Kapton® de type HN. Nous avons déduit la transmittance à partir de la loi de Beer-Lambert, éq (3-10). Sur nos mesures, le début de la région de transparence du Kapton® se situe vers  $\lambda = 500 \text{ nm}$  et la transmittance reste constante ( $T = 0,84$ ) sur la gamme considérée.

Nous remarquons aussi un écart fixe de  $\Delta T \approx 0,15$  entre la transmittance que nous avons mesurée et la transmittance extraite à partir de [33]. Il s'explique par le fait que la loi de Beer-Lambert ne prend pas en compte la réflectance. Cet écart est effectivement cohérent avec la réflectance moyenne mesurée ( $R = 0,15 \sim 0,16$ ) dans la région de transparence ( $A \approx 1 - T - R \approx 0$ ). De plus, nous observons les mêmes diminutions caractéristiques sur les courbes de transmittances à  $\lambda = 1665 \text{ nm}$ ,  $\lambda = 1894 \text{ nm}$  et  $\lambda = 2134 \text{ nm}$ , ce qui conforte l'identification du Kapton®.

La figure 3-25.b représente l'indice de réfraction du Kapton® dans le NIR calculé à partir de la relation (3-20) et comparé avec les indices de réfraction du Kapton® de type E, H et HN publiés par French *et al.* [33]. Aux longueurs d'ondes inférieures à  $\lambda \approx 780 \text{ nm}$ , l'indice de réfraction publié du Kapton® de type H/HN semble convenir.

Cependant, nous remarquons une meilleure correspondance avec l'indice de réfraction publié pour du Kapton® de type E aux longueurs d'ondes supérieures à  $\lambda \approx 860$  nm. À  $\lambda = 850$  nm, le spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 change simultanément de détecteur et de réseau de diffraction, ce qui crée un léger décalage sur la transmittance et la réflectance. Ce même décalage est amplifié par le calcul de l'indice de réfraction (3-20).

Afin de pour pouvoir réutiliser les valeurs de  $n$ , nous avons réalisé une régression suivant une loi de Cauchy représentée sur la figure 3-26.b :

$$n_{\text{Kapton HN}} = 1,76 + \frac{0,01337}{\lambda^2} + \frac{0,002766}{\lambda^4} \text{ avec } \lambda \text{ en } \mu\text{m}. \quad (3-32)$$

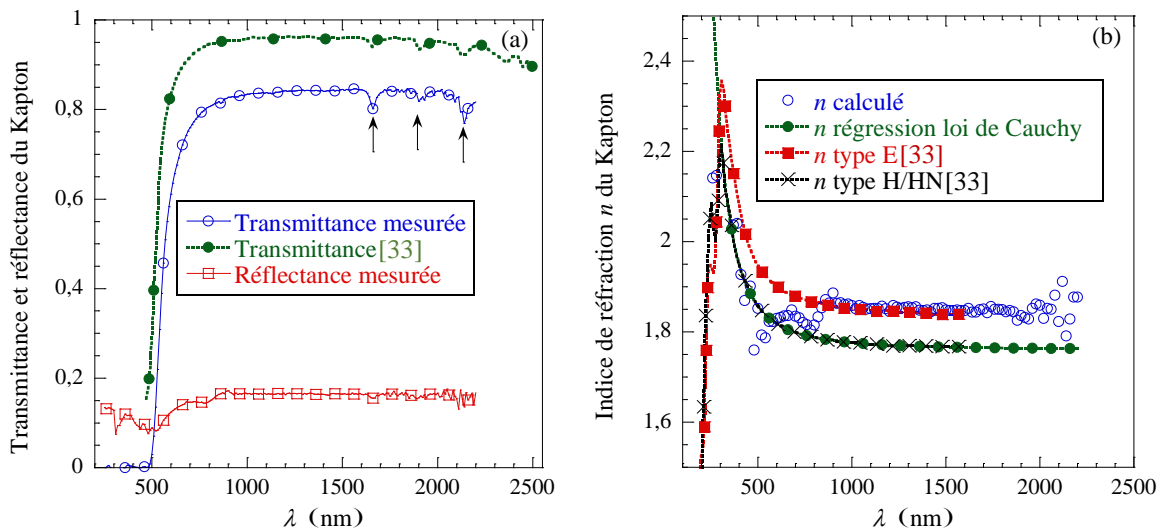


figure 3-25. (a) Transmittance et réflectance du Kapton® (épaisseur 75  $\mu\text{m}$ ) dans l'UV-NIR. (b) Indices de réfraction  $n$  du Kapton® dans l'UV-NIR.

### c) Étude dans le MIR

La figure 3-26 représente la transmittance et la réflectance mesurées pour un substrat de Kapton® de type HN dans le MIR. Nous comparons nos mesures de transmittance avec la transmittance publiée par Tsilingiris *et al.* [34] pour un substrat de Kapton® d'épaisseur  $t = 130 \mu\text{m}$ . Les évolutions sont globalement similaires avec une fenêtre d'absorption comprise entre  $\lambda \approx 5 \mu\text{m}$  et  $\lambda \approx 9 \mu\text{m}$ . La transmittance de Tsilingiris *et al.* [34] est plus atténuée que la transmittance que nous avons mesurée parce que leur substrat de Kapton® est plus épais (loi de Beer-Lambert). Les oscillations caractéristiques des interférences dans le substrat de Kapton® apparaissent dès  $\lambda = 2 \mu\text{m}$ - $2,8 \mu\text{m}$ . Au-delà de  $\lambda = 14 \mu\text{m}$ , nous repérons nettement deux maxima sur la courbe de transmittance à  $\lambda = 16 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 17 \mu\text{m}$ , d'où  $\Delta\sigma = 1/16 - 1/17$ . En considérant la loi de Cauchy déterminée précédemment pour du Kapton®, éq. (3-32), nous trouvons que  $n \approx 1,76$  pour  $\lambda$  très grand. D'après l'expression de l'étalon de Fabry-Pérot, éq. (3-22) en incidence normale nous trouvons  $d = (2 \times \Delta\sigma \times n)^{-1} = 77,27 \mu\text{m}$  ce qui très proche de l'épaisseur réelle du substrat de Kapton® (75  $\mu\text{m}$ ).

Du fait des fortes variations de la transmittance, le Kapton® ne convient pas comme substrat pour la caractérisation optique de couches minces dans le MIR.

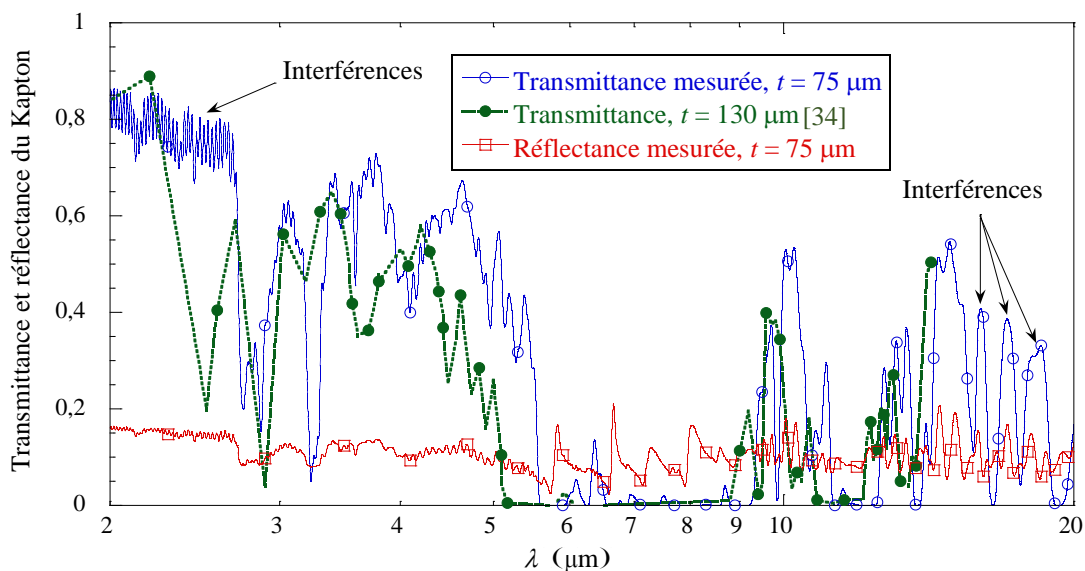


figure 3-26. Transmittance et réflectance du Kapton®(épaisseur 75  $\mu\text{m}$ ) dans le MIR.

### 3.3.1.4. Substrat d'AgBr

#### a) Description

Afin de caractériser les couches minces aux longueurs d'onde MIR, des substrats transparents dans le MIR ont été testés : le bromure d'argent (AgBr) et l'iodure de césium (CsI). AgBr est un matériau cristallin semi-rigide de couleur jaune, transparent entre  $\lambda = 0,49 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 32 \mu\text{m}$ . Il se présente sous la forme de pastilles rondes de diamètre 2,54 cm et d'épaisseur  $t = 1 \text{ mm}$ . Un défaut connu d'AgBr est sa photosensibilité.

#### b) Étude dans l'UV-NIR

La figure 3-27.a représente la transmittance  $T$  et la réflectance  $R$  du substrat d'AgBr dans l'UV-NIR. Les valeurs mesurées de  $T$  correspondent bien avec les valeurs de  $T$  du substrat d'AgBr de 2 mm publiée par le fabricant Korth Kristalle<sup>2</sup>. Nous discernons bien la transition à  $\lambda \approx 500 \text{ nm}$  correspondant au début de la région de transparence. Au-delà, les valeurs de  $T$  et  $R$  sont constantes et valent  $T = 0,77$  et  $R = 0,23$ .

La figure 3-27.b représente l'indice de réfraction du substrat d'AgBr calculé d'après la relation (3-17) comparé à l'indice de réfraction d'AgBr publié par Benmessabih *et al.* [35]. Lorsque la longueur d'onde augmente, les indices de réfraction semblent tendre vers la même valeur.

<sup>2</sup> <http://www.korth.de>

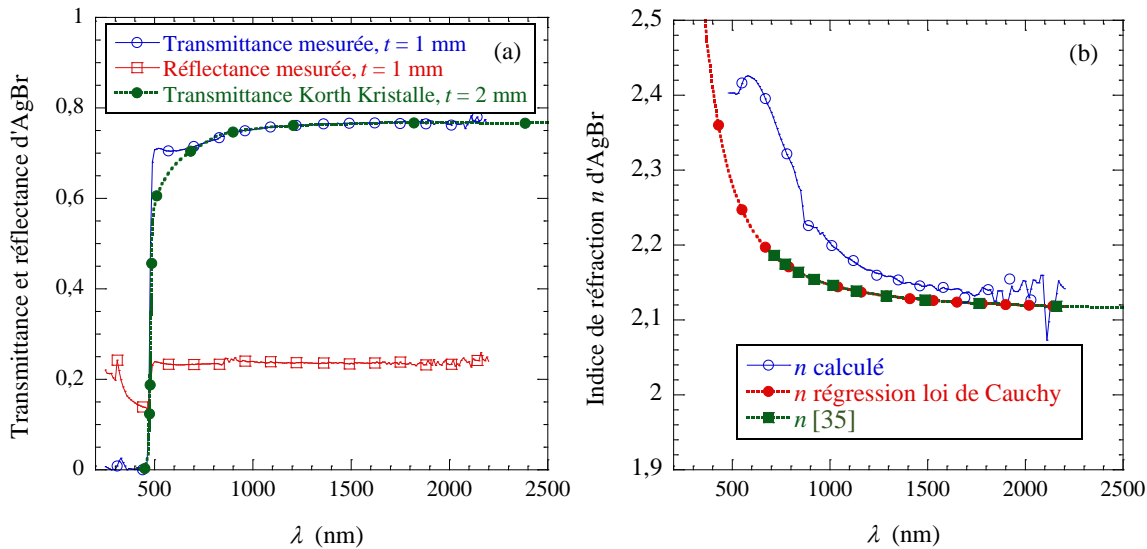


figure 3-27. (a) Transmittance et réflectance d'AgBr (épaisseur 1 mm) dans l'UV-NIR. (b) Indice de réfraction  $n$  d'AgBr dans l'UV-NIR.

Afin de ne pas répercuter de possibles erreurs de mesure, nous préférons réaliser une régression suivant une loi de Cauchy (3-18) sur l'indice de réfraction d'AgBr publié par Benmessabih *et al.* [35] :

$$n_{\text{AgBr}} = 2,111 + \frac{0,0337}{\lambda^2} + \frac{0,002278}{\lambda^4} \text{ avec } \lambda \text{ en } \mu\text{m}. \quad (3-33)$$

### c) Étude dans le MIR

La figure 3-28 représente la transmittance  $T$  et la réflectance  $R$  du substrat d'AgBr mesurées dans le MIR. Les valeurs mesurées de  $T$  restent constantes entre  $\lambda = 1 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 20 \mu\text{m}$  ( $T \approx 0,74$ ). Nous notons un écart constant d'environ  $\Delta T \approx 0,04$  entre les valeurs mesurées de  $T$  et les valeurs fournies par les fabricants Korth Kristalle et Crystran pour une épaisseur  $t = 2$  mm. Encore une fois, cet écart est attribué au spectromètre FTIR. La réflectance d'AgBr en MIR est constante ( $R \approx 0,26$ ) sur la plage considérée.

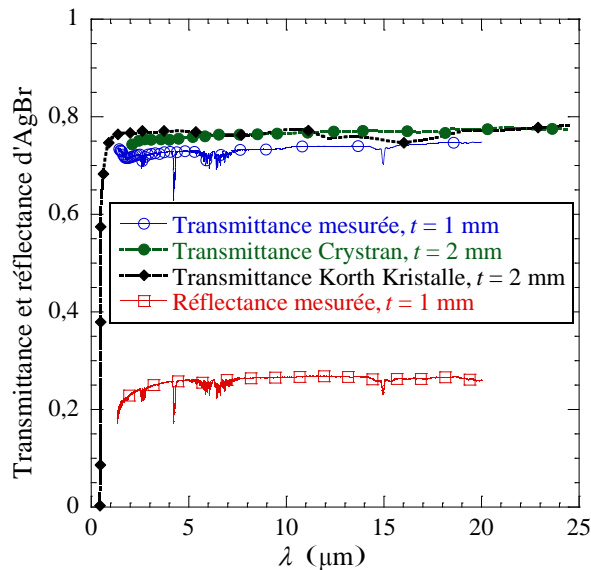


figure 3-28. Transmittance et réflectance d'AgBr (épaisseur 1 mm) dans le MIR.

### 3.3.1.5. Substrat de CsI

#### a) Description

L'iodure de césium (CsI) est un matériau cristallin semi-rigide d'aspect blanc, transparent entre  $\lambda = 0,25 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 55 \mu\text{m}$ . Il se présente sous la forme de pastilles rondes de diamètre 2,54 cm et d'épaisseur  $t = 1 \text{ mm}$ .

#### b) Étude dans l'UV-NIR

La figure 3-29.a représente la transmittance  $T$  et la réflectance  $R$  du substrat de CsI mesuré dans l'UV-NIR. Les valeurs mesurées de  $T$  s'accordent bien avec les valeurs fournies par la documentation du fabricant Korth Kristalle au-delà de  $\lambda = 1 \mu\text{m}$ . Entre  $\lambda = 0,3 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 2,2 \mu\text{m}$ ,  $T$  et  $R$  sont constantes ( $T = 0,86$  et  $R = 0,14$ ).

La figure 3-29.b représente l'indice de réfraction du substrat de CsI calculé, éq. (3-17), à partir de la transmittance mesurée dans l'UV-NIR. Cet indice de réfraction se compare favorablement à l'indice de réfraction publié par Li *et al.* [36]. De la même façon que précédemment, nous avons réalisé une régression suivant une loi de Cauchy sur l'indice de réfraction publié :

$$n_{\text{CsI}} = 1,746 + \frac{0,009131}{\lambda^2} + \frac{0,001158}{\lambda^4} \text{ avec } \lambda \text{ en } \mu\text{m}. \quad (3-34)$$

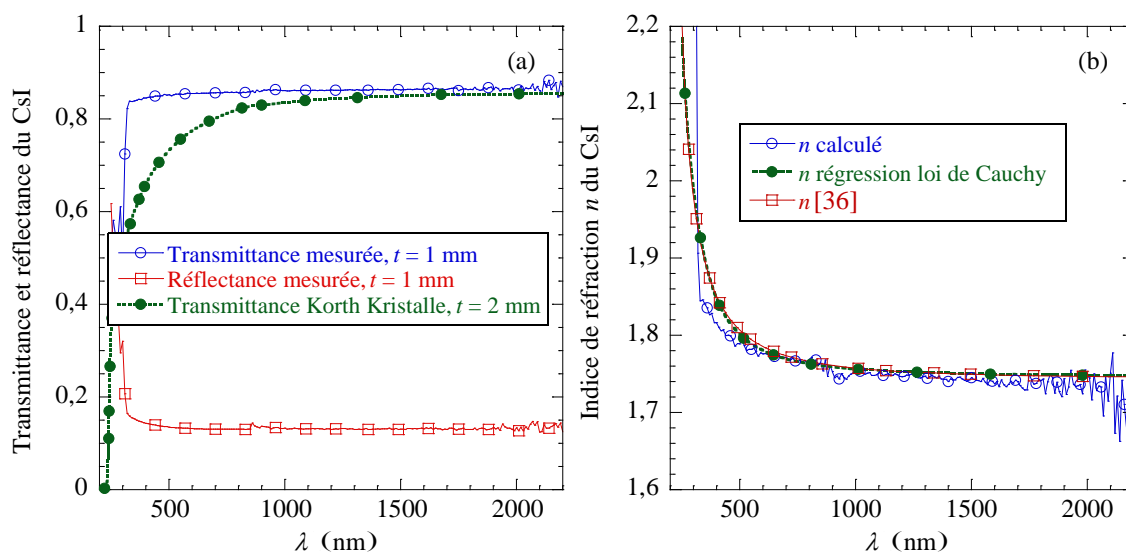


figure 3-29. (a) Transmittance et réflectance de CsI (épaisseur 1 Mm) dans l'UV-NIR. (b) Indice de réfraction  $n$  de CsI dans l'UV-NIR.

#### c) Étude dans le MIR

La figure 3-30 représente la transmittance  $T$  et la réflectance  $R$  du substrat de CsI mesurées dans le MIR. Nous remarquons une très bonne superposition entre les valeurs mesurées de  $T$  et les valeurs fournies par le fabricant Korth Kristalle. Les valeurs mesurées de  $T$  et  $R$  sont constantes jusqu'à  $\lambda = 20 \mu\text{m}$  ( $T \approx 0,85$  et  $R \approx 0,15$ ).



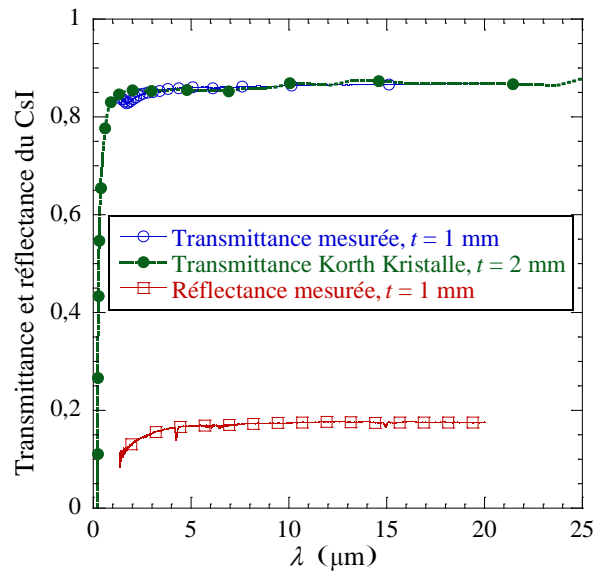


figure 3-30. Transmittance et réflectance de CsI (épaisseur 1 mm) dans le MIR.

### 3.3.1.6. Conclusion

Nous avons caractérisé quatre substrats choisis sur la base de leur transparence (MgO et Kapton® pour l'UV-NIR, AgBr et CsI pour le MIR) en vue de procéder au dépôt d'*a*-YBCO. Nous avons vérifié leur conformité ainsi que les méthodes de caractérisation mises en œuvre.

Dans l'UV-NIR, les transmittances du MgO, du Kapton®, d'AgBr et du CsI sont comprises entre  $T = 0,77$  et  $T = 0,86$  ce qui est suffisant pour la caractérisation optique de couches minces. Cependant, la souplesse des substrats de Kapton® rend leur manipulation difficile, car les mesures optiques nécessitent une surface plane et perpendiculaire au faisceau. De plus, la transmittance du Kapton® est très perturbée dans le MIR. La transmittance du substrat de MgO est supérieure à  $T = 0,8$  jusqu'à environ  $\lambda = 8 \mu\text{m}$  mais est nulle au-delà de  $\lambda = 11 \mu\text{m}$ . Néanmoins, les transmittances d'AgBr et de CsI sont constantes entre  $\lambda = 8 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 20 \mu\text{m}$  ce qui permet d'envisager la caractérisation optique de couches mince d'*a*-YBCO dans le MIR.

## 3.3.2. Étude des films d'*a*-YBCO de l'UV au MIR en spectrophotométrie

### 3.3.2.1. Introduction

Dans la précédente partie, un des objectifs était de comparer les substrats entre eux sur la base de leur transparence. Pour cette partie, des dépôts d'*a*-YBCO sur ces mêmes substrats ont été réalisés. Nous voulons déterminer l'influence des caractéristiques des échantillons (épaisseur de la couche mince + type de substrat) sur les *gaps* optiques et sur l'indice de réfraction d'*a*-YBCO. En effet, les caractéristiques microstructurelles (taille des grains, rugosité) des couches minces évoluent avec l'épaisseur [37]. Nous commençons par présenter les deux principaux problèmes que nous avons rencontrés lors des caractérisations optiques des échantillons d'*a*-YBCO.

#### a) Problème de la définition d'une épaisseur

Seule la durée du dépôt d'*a*-YBCO est connue avec précision (à la minute près). L'épaisseur est grossièrement estimée à partir d'une vitesse de dépôt considérée constante (vitesse nominale de 2,5 nm/min). À l'usage, cette épaisseur nominale n'est qu'indicative et doit être modifiée au besoin lors

des traitements (calcul du coefficient d'absorption, calcul de la transmittance par la formule de Swanepoel, etc.).

L'ellipsométrie a montré que l'épaisseur d'*a*-YBCO n'était pas constante sur toute la surface d'un même échantillon et était jusqu'à 25% supérieure à la valeur nominale (§3.3.4.2). En effet, nous nous sommes rendu compte que l'épaisseur variait en changeant la position du spot de l'ellipsomètre sur l'échantillon. Cette variation de l'épaisseur ne peut pas se percevoir par spectrophotométrie car la surface sondée a des dimensions proches de celles de l'échantillon.

De plus, les images AFM ont montré que les couches minces d'*a*-YBCO ont un aspect rugueux (§3.3.3.5). Pour des temps de dépôt de 1h à 6h (~150 nm à ~900 nm), la rugosité d'*a*-YBCO décroît de d'environ 20 nm à 3 nm (soit au maximum 10% de l'épaisseur pour les films les plus minces) [37].

Ainsi, les couches minces d'*a*-YBCO sont irrégulières et rugueuses ce qui rend délicat la définition d'une épaisseur unique et valide sur toute leur surface. Or, les interférences que nous exploitons sont sensibles à de faibles variations de l'épaisseur, ce qui n'est problématique que pour la caractérisation optique des couches minces. La rugosité des couches minces d'*a*-YBCO est liée aux paramètres de dépôt d'*a*-YBCO par pulvérisation que nous n'avons pas voulu modifier. Pour homogénéiser davantage le dépôt, on pourrait par exemple envisager l'installation d'un porte échantillon rotatif dans le bâti de dépôt et contrôler l'épaisseur de toute la surface des couches minces par profilométrie optique.

#### b) Problème d'adhérence d'*a*-YBCO au substrat

Nous avons remarqué que les couches minces d'*a*-YBCO déposées sur substrat de Kapton® s'effritaient rapidement (quelques jours) après le dépôt, probablement, parce que le Kapton® est un matériau assez souple. Nous avons réalisé des dépôts longs (6h15, 940 nm) sur les substrats d'AgBr et de CsI et nous nous sommes aussi rendus compte d'un défaut d'adhérence d'*a*-YBCO c'est pourquoi nous n'avons pas réitéré de dépôts à d'autres épaisseurs. En revanche, les couches minces d'*a*-YBCO accrochent très bien aux substrats de MgO. L'adhérence d'*a*-YBCO au substrat est une problématique qui nécessite des études plus poussées.

#### c) Échantillons d'*a*-YBCO

Le tableau 3-1 récapitule les échantillons d'*a*-YBCO qui ont été caractérisés. Une série d'échantillons déposés sur MgO et Kapton® a été réalisée en faisant varier la durée de dépôt (entre 1h et 6h15).

tableau 3-3. Liste des échantillons caractérisés par spectrophotométrie. L'épaisseur est calculée en fonction de la durée du dépôt pour une vitesse de croissance de 2,5 nm/min (voir chapitre 1).

Échantillon / Substrat	Durée du dépôt	Épaisseur nominale
SC148/MgO	1h30	230 nm
SC136/MgO	1h45	260 nm
SC176/MgO	3h00	450 nm
SC149/MgO	3h00	450 nm
SC135/MgO	3h16	490 nm
SC150/MgO	6h00	900 nm
SC137/MgO	6h13	930 nm
SC162/Kapton®	1h02	160 nm
SC168/Kapton®	1h20	200 nm
SC159/Kapton®	1h30	230 nm
SC167/Kapton®	1h45	260 nm
SC158/Kapton®	2h00	300 nm
SC160/Kapton®	3h30	530 nm
SC161/Kapton®	5h00	750 nm
SC156/AgBr	6h15	940 nm
SC157/CsI	6h15	940 nm

### 3.3.2.2. *a*-YBCO sur MgO

#### a) Comparaison des techniques de spectrophotométrie

L'échantillon SC176 (3h00 de dépôt) a été caractérisé dans l'UV-NIR à l'aide des deux spectromètres disponibles. Sur la figure 3-31.a, la transmittance de l'échantillon SC176 mesurée par le spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 se superpose très bien avec celle obtenue par le spectromètre FTIR Brüker. Sur la figure 3-31.b, nous observons un léger écart constant inférieur à  $\Delta R \approx 0,05$  entre les réflectances, écart que nous attribuons aux références différentes (Spectralon ou Au) employées pour l'étalonnage (cf. figure 3-31.b).

Seul le spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 permet de relever les composantes diffuses. Celles-ci sont très faibles : la transmittance diffuse est inférieure à  $T \approx 0,02$  et la réflectance diffuse est inférieure à  $R \approx 0,04$ . Nous en déduisons une faible diffusion de la surface de la couche mince d'*a*-YBCO.

Les interférences sont difficilement distinguables sur la transmittance mais elles sont bien marquées sur la réflectance ce qui signifie que la couche mince est optiquement homogène. L'atténuation des interférences sur la transmittance provient de la forte absorption de la couche mince. En effet, pour  $\lambda < 500$  nm environ, la couche mince est totalement opaque ( $T \approx 0$ ). La transmittance augmente avec la longueur d'onde pour atteindre  $T \approx 0,8$  à  $\lambda \approx 2500$  nm. À  $\lambda \approx 500$  nm, la réflectance vaut  $R \approx 0,16$  et nous pouvons discerner nettement trois maxima relatifs aux interférences (à  $\lambda \approx 720$  nm,  $\lambda \approx 990$  nm et  $\lambda \approx 1700$  nm). Du fait de difficultés rencontrées avec le spectromètre FTIR Brüker, la transmittance et la réflectance de l'échantillon SC176 dans le MIR n'ont pas pu être correctement acquises.

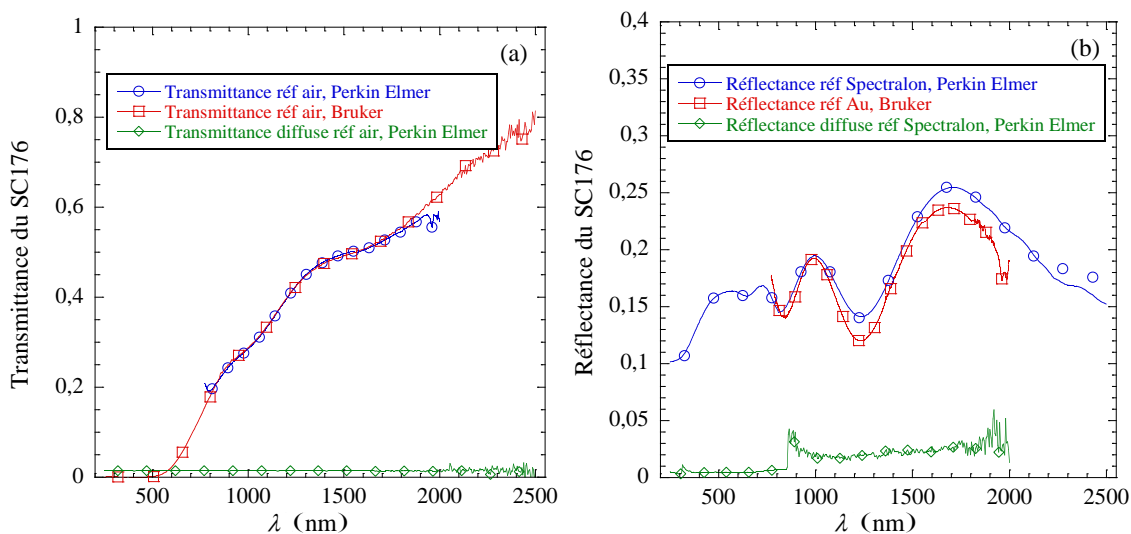


figure 3-31. (a) Transmittances et (b) réflectances de l'échantillon SC176 (épaisseur  $\approx 450$  nm) dans l'UV-NIR acquise avec les spectromètres Perkin Elmer Lambda 950 et FTIR Brüker.

#### b) Influence de l'épaisseur du film

La figure 3-32 représente les graphes de transmittance (a) et de réflectance (b) d'échantillons d'*a*-YBCO (SC136, SC135, SC137) de trois épaisseurs différentes (260 nm, 490 nm, 930 nm respectivement). Les courbes de transmittance confirment que la couche mince la plus épaisse (SC137) est la moins transparente conformément à la loi de Beer-Lambert. Il est uniquement possible de discuter les interférences sur les courbes de réflectance : nous devinons trois maxima pour l'échantillon SC136 (570 nm, 900 nm, 2000 nm), quatre maxima pour l'échantillon SC135 (620 nm, 770 nm, 1050 nm, 1800 nm) et cinq maxima sur l'échantillon SC137 (690 nm, 800 nm, 970 nm, 1250 nm, 1750 nm). Ainsi, plus le film est épais, plus le nombre d'oscillations sur les courbes de transmittance et de

réflectance est important et plus le nombre d'extrema augmente. La résolution de l'indice optique calculé par la formule de l'étalon de Fabry-Pérot (§3.2.1.5.d) s'améliore avec le nombre de maxima. Cependant, le relevé des positions des maxima est plus précis avec les courbes de réflectance.

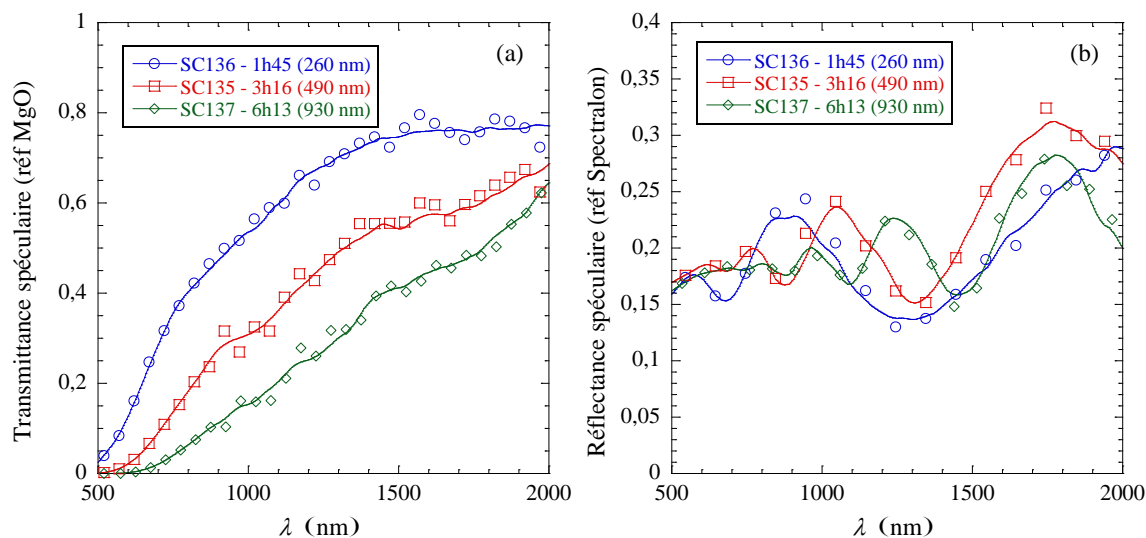


figure 3-32. (a) Transmittances et (b) réflectances des échantillons SC135 (3h16 de dépôt, 490 nm), SC136 (1h45 de dépôt, 260 nm) et SC137 (6h13 de dépôt, 930 nm) acquises dans l'UV-NIR avec le spectromètre Perkin Elmer Lambda 950.

### c) Influence du vieillissement du film

Nous avons discuté précédemment les caractérisations optiques des échantillons SC135, SC136 et SC137 dans l'UV-NIR qui ont été réalisés et caractérisés au temps  $T_0 = 2010$  [3] (cf. figure 3-32). Nous avons caractérisé à nouveau ces échantillons à  $T_0+36$  (c'est-à-dire 36 mois après le dépôt à  $T_0$ ), afin d'effectuer une comparaison.

Les transmittances des couches minces SC135, SC136, SC137 (cf. figure 3-33.a) mesurées à  $T_0+36$  sont à peu près conformes en amplitude aux mesures effectuées à  $T_0$  (cf. figure 3-32.a). Nous remarquons cependant que les réflectances à  $T_0$  (cf. figure 3-32.b) diffèrent des réflectances à  $T_0+36$  (cf. figure 3-33.b) ainsi l'état des surfaces des échantillons a probablement changé. En effet, la réflectance découle d'un effet surfacique de changement d'indice de réfraction aux interfaces (cf. figure 3-12). Au contraire, la transmittance correspond à un effet volumique d'absorption au sein du matériau. Ces couches minces ont donc probablement été modifiées plus en surface qu'en profondeur. Ces modifications, perceptibles majoritairement sur les courbes de réflectance, se traduisent par une baisse du niveau global des réflectances entre  $T_0$  et  $T_0+36$  ( $\Delta R \approx 0,05$  à  $\lambda = 500$  nm) et par une modification de la position et de l'amplitude des extrema des interférences.

Les oscillations visibles sur les réflectances à  $T_0$  se rapprochent plus des franges d'interférence observées pour une structure comprenant une unique couche mince sur un substrat (cf. figure 3-32.b). La forme des réflectances à  $T_0+36$  est plus complexe, mais une forme générale se détache pour tous les échantillons (cf. figure 3-33.b). En effet, si on se réfère aux allures des réflectances à  $T_0+36$ , les échantillons SC136, SC135 et SC137 semblent partager trois extrema : un minimum compris entre  $\lambda \approx 500$  nm et  $\lambda \approx 700$  nm, un maximum compris entre  $\lambda \approx 900$  nm et  $\lambda \approx 1100$  nm (clairement visible pour le SC136) et un autre minimum compris entre  $\lambda \approx 1400$  nm et  $\lambda \approx 1700$  nm. Ces extrema sont à peine discernables sur les courbes de transmittance à  $T_0+36$  (cf. figure 3-33.a).

Pour l'échantillon SC136 (1h45 de dépôt, 260 nm), nous discernons un minimum vers  $\lambda \approx 720$  nm, un maximum vers  $\lambda \approx 1000$  nm et un minimum vers  $\lambda \approx 1600$  nm sur la réflectance à  $T_0+36$  (cf. figure 3-

33.b). Ces valeurs sont à mettre en relation avec celles relevées sur la réflectance à  $T_0$  où nous discernons un minimum à  $\lambda \approx 680$  nm, un maximum à  $\lambda \approx 900$  nm et un minimum vers  $\lambda \approx 1300$  nm (cf. figure 3-32.b). Ces mêmes interférences se sont peut être déplacées.

Pour l'échantillon SC135 (3h16 de dépôt, 490 nm), des extrema supplémentaires apparaissent sur la réflectance à  $T_0+36$  dans l'alternance constructive de l'interférence comprise entre  $\lambda \approx 800$  nm et  $\lambda \approx 1300$  nm (cf. figure 3-33.b). En effet, le motif présent dans la réflectance du SC135 à  $T_0+36$  est composé d'un maximum à  $\lambda \approx 830$  nm, d'un minimum à  $\lambda \approx 940$  nm, et d'un maximum à  $\lambda \approx 1100$  nm. Ce même motif se trouve dans la réflectance à  $T_0$ , il est composé d'un maximum à  $\lambda \approx 770$  nm, d'un minimum à  $\lambda \approx 890$  nm et d'un maximum à  $\lambda \approx 1050$  nm (cf. figure 3-32.b). Ces mêmes extrema se sont probablement décalés d'une valeur identique de  $\Delta\lambda \approx 50$  nm entre  $T_0$  et  $T_0+36$ . Ainsi, nous voyons une persistance des interférences présentes à  $T_0$  dans les mesures de réflectance faites à  $T_0+36$ .

De même pour l'échantillon SC137 (6h13 de dépôt, 930 nm), des extrema supplémentaires apparaissent sur la réflectance à  $T_0+36$  dans l'alternance constructive entre  $\lambda \approx 800$  nm et  $\lambda \approx 1300$  nm (cf. figure 3-33.b). Le motif dans la réflectance de l'échantillon SC137 à  $T_0+36$  est composé d'un minimum vers  $\lambda \approx 880$  nm, d'un maximum vers  $\lambda \approx 1000$  nm, d'un minimum vers  $\lambda \approx 1160$  nm et d'un maximum vers  $\lambda \approx 1290$  nm (cf. figure 3-33.b). Le motif dans la réflectance de l'échantillon SC137 à  $T_0$  est composé d'un minimum vers  $\lambda \approx 880$  nm, d'un maximum vers  $\lambda \approx 970$  nm, d'un minimum vers  $\lambda \approx 1100$  nm et d'un maximum vers  $\lambda \approx 1250$  nm (cf. figure 3-32.b). Le décalage des interférences entre  $T_0$  et  $T_0+36$  vaut environ  $\Delta\lambda \approx 30-60$  nm.

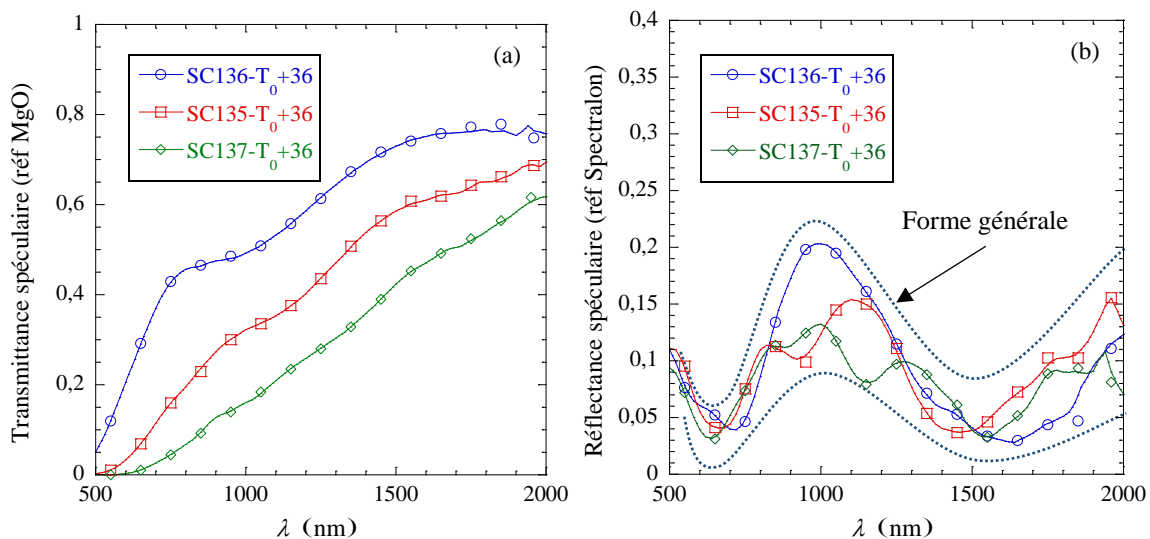


figure 3-33. (a) Transmittances et (b) réflectances spéculaires des échantillons SC135 (3h16 de dépôt, 490 nm), SC136 (1h45 de dépôt, 260 nm) et SC137 (6h13 de dépôt, 930 nm) dans l'UV-NIR acquises avec le spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 à  $T_0+36$ .

Pour expliquer que la même forme générale se retrouve sur des réflectances mesurées à  $T_0+36$  pour des épaisseurs d'*a*-YBCO différentes (SC135, SC136, SC137) et que les interférences présentes à  $T_0$  se retrouvent dans l'alternance constructive des interférences présente à  $T_0+36$ , nous avançons l'hypothèse qu'au moins une couche additionnelle s'est identiquement formée (indice optique et épaisseur) sur les échantillons SC135, SC136, et SC137 entre  $T_0$  et  $T_0+36$ .

Les échantillons d'*a*-YBCO sont caractérisés de face, c'est-à-dire en présentant le film d'*a*-YBCO au faisceau. Or, pour une structure composée d'une couche mince sur un substrat épais, nous savons que la première réflexion à la première interface est la composante majoritaire de la réflectance (cf. figure 3-12). La couche additionnelle se situe donc probablement à l'interface air / *a*-YBCO (et non à l'interface *a*-YBCO / MgO). D'ailleurs, les mesures XPS discutées au chapitre 2 ont montré qu'une

couche de contamination se formait rapidement ( $t \approx 3$  nm) en surface des couches minces d' $a$ -YBCO et que cette contamination était d'origine atmosphérique. Entre  $T_0$  et  $T_0+36$ , une couche de contamination de la même nature mais d'épaisseur plus importante (au point d'être perceptible sur les courbes de réflectance) s'est peut être formée sur les échantillons SC135, SC136, SC137. Comme cette couche de contamination a une faible incidence sur les courbes de transmittance, son épaisseur doit être bien plus faible que l'épaisseur du film d' $a$ -YBCO.

Ainsi, nous nous rendons compte d'un effet de vieillissement des couches minces d' $a$ -YBCO. C'est un paramètre qu'il serait intéressant d'étudier vis-à-vis du comportement électrique des pixels-détecteurs.

### 3.3.2.3. $a$ -YBCO sur Kapton®

#### a) UV-NIR

La figure 3-34 présente les spectres de transmittance et de réflectance de couches minces d' $a$ -YBCO déposées sur substrats de Kapton® [6], [7]. Entre  $\lambda = 500$  nm et  $\lambda = 800$  nm,  $a$ -YBCO est très absorbant et les interférences sont très atténuées sur les courbes de transmittance. Entre  $\lambda = 1200$  nm et  $\lambda = 2200$  nm, les transmittances sont comprises entre  $T = 0,6$  et  $T = 0,7$ .

Nous pouvons mieux apprécier la dépendance de la position des maxima et des minima des interférences en fonction de l'épaisseur de la couche d' $a$ -YBCO sur les courbes de réflectance (cf. figure 3-34.b). Le nombre de maxima augmente avec l'épaisseur. En effet, il y a deux maxima pour la couche mince la plus fine (SC162,  $\lambda \approx 650$  nm,  $\lambda \approx 1450$  nm) et trois pour la couche la plus épaisse (SC167,  $\lambda \approx 600$  nm,  $\lambda \approx 950$  nm,  $\lambda \approx 2200$  nm). Pour tous ces échantillons, la réflectance est maximale  $R \geq 0,3$  vers l'extrémité du spectre à  $\lambda = 2200$  nm.

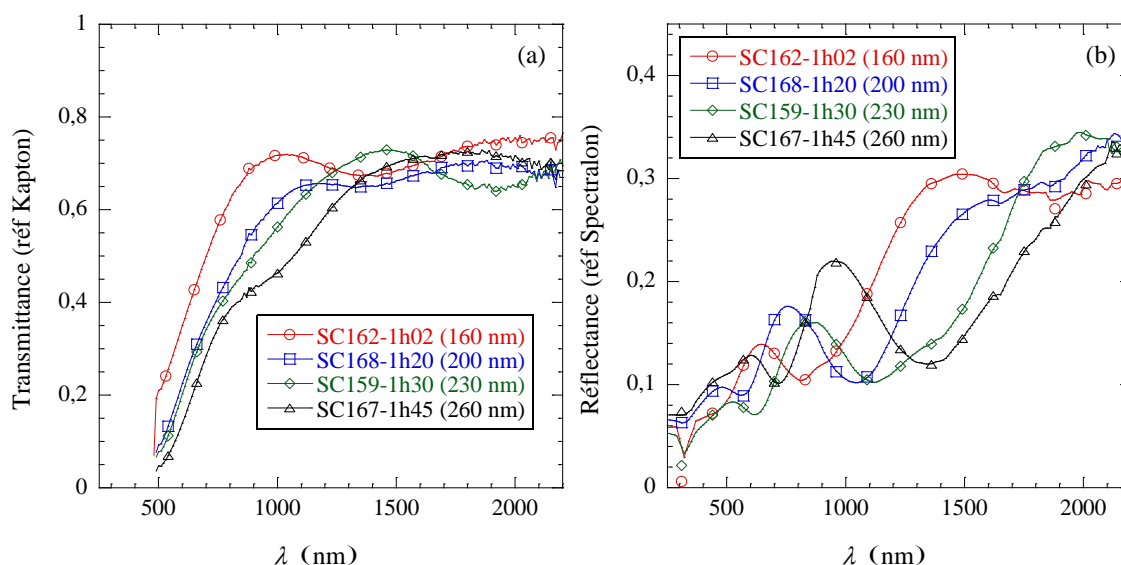


figure 3-34. (a) Transmittances et (b) réflectances de films d' $a$ -YBCO déposés sur Kapton® acquises dans l'UV-NIR avec le spectromètre Perkin Elmer Lambda 950.

#### b) MIR

Les spectres MIR des transmittances et des réflectances des couches SC159, SC160, SC161 sont respectivement présentés sur la figure 3-35 et la figure 3-36. Les courbes de transmittance MIR ne sont pas exploitables pour la détermination de l'indice de réfraction, car le substrat de Kapton® est fortement absorbant et impose donc sa propre transmittance (cf. figure 3-26). En revanche, des interférences sont présentes sur les courbes de réflectance entre  $\lambda = 1,4$   $\mu\text{m}$  et  $\lambda = 7$   $\mu\text{m}$ . Nous dénombrons deux maxima

pour l'échantillon SC159 vers  $\lambda \approx 1,8 \mu\text{m}$  et  $\lambda \approx 3,8 \mu\text{m}$ , deux maxima pour l'échantillon SC160 vers  $\lambda \approx 1,8 \mu\text{m}$  et  $\lambda \approx 5-7 \mu\text{m}$  et trois maxima pour l'échantillon SC161 vers  $\lambda \approx 1,5 \mu\text{m}$ ,  $\lambda \approx 2,5 \mu\text{m}$  et  $\lambda \approx 6-8 \mu\text{m}$ .

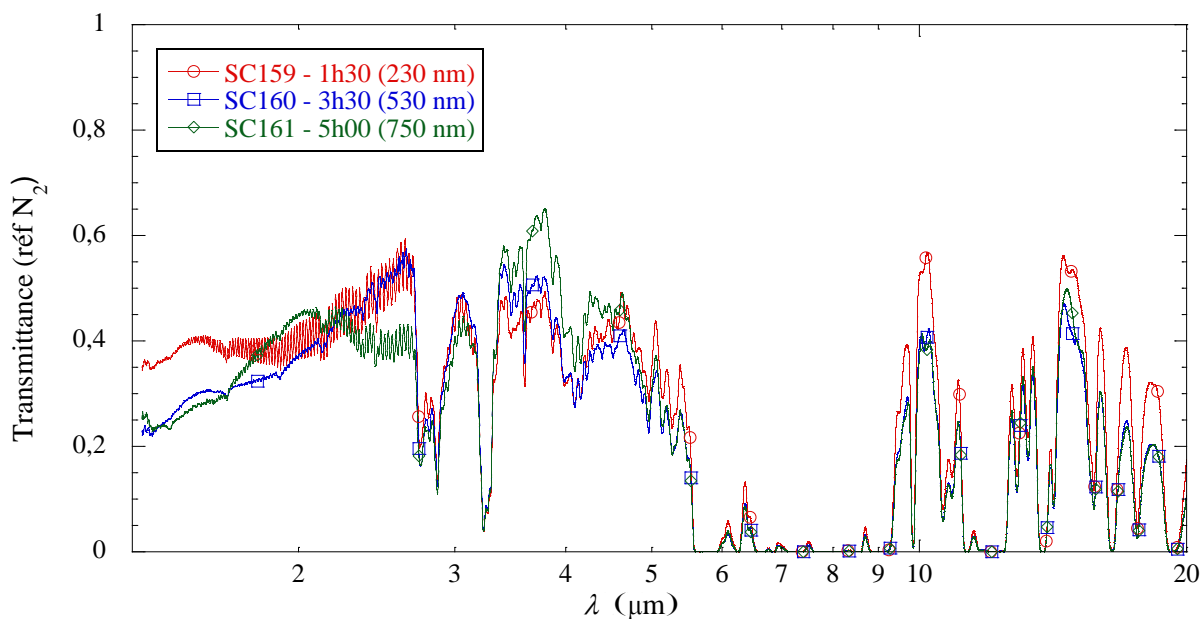


figure 3-35. Transmittances des échantillons SC159, SC160 et SC161 acquises dans le MIR avec le spectromètre FTIR Brüker.

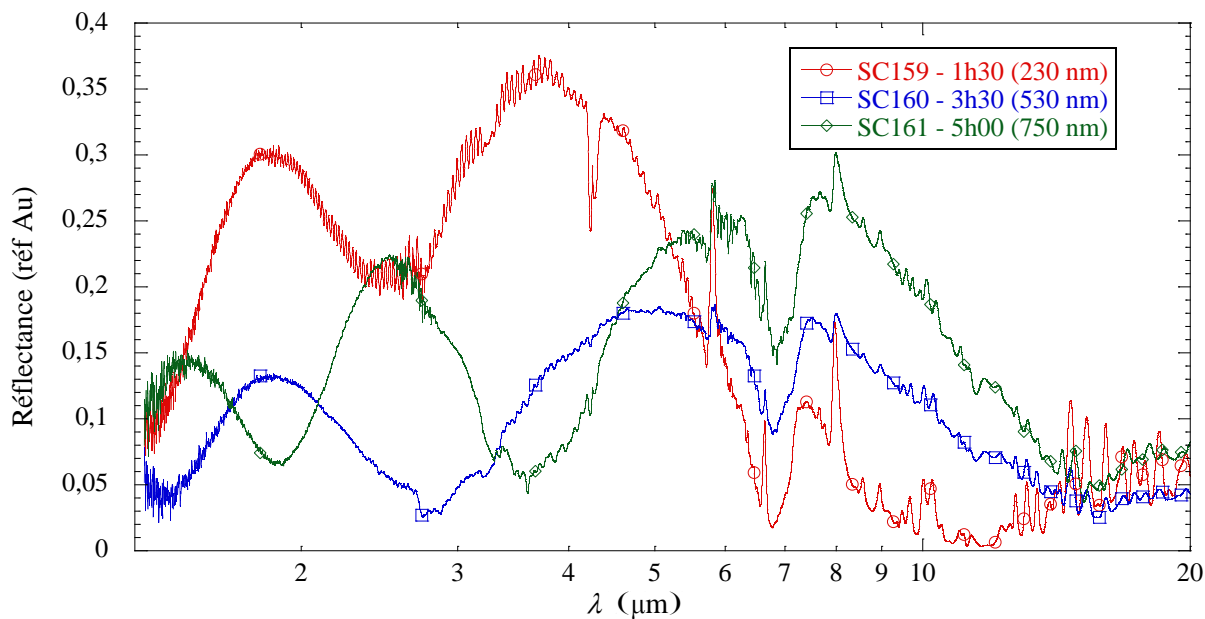


figure 3-36. Réflectances des échantillons SC159, SC160 et SC161 acquises dans le MIR avec le spectromètre FTIR Brüker.

#### 3.3.2.4. *a*-YBCO sur AgBr

La figure 3-37 présente les spectres de transmittance et de réflectance d'un film d'*a*-YBCO déposé sur substrat d'AgBr (SC156, 6h15 de dépôt, 940 nm). Dans l'UV-NIR comme dans le MIR, aucune oscillation n'est visible, les interférences ne se forment pas, ce qui signifie que la couche mince n'est

pas optiquement homogène. Il est clair que la couche mince d' $a$ -YBCO atténue énormément les signaux transmis et réfléchis dans l'UV-VIS. Dans le spectre visible, la transmittance totale et la réflectance totale sont quasi-nulles. Toutes deux semblent augmenter linéairement avec la longueur d'onde entre  $\lambda = 0,8 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 2,7 \mu\text{m}$ . Nous remarquons que les composantes diffuses sont très importantes, la transmittance diffuse est égale à la transmittance totale dans l'UV-VIS et la réflectance diffuse est exactement égale à la réflectance totale de l'UV au NIR. Ces fortes composantes diffuses sont à mettre en relation avec l'aspect granulaire de l'échantillon SC156 lié à la faible adhérence d' $a$ -YBCO sur AgBr.

Dans le MIR (cf. figure 3-37.b), la transmittance et la réflectance ont étrangement la même allure. De plus, leur somme est supérieure à un. Ces mesures ne sont pas exploitables, probablement du fait du spectromètre FTIR.

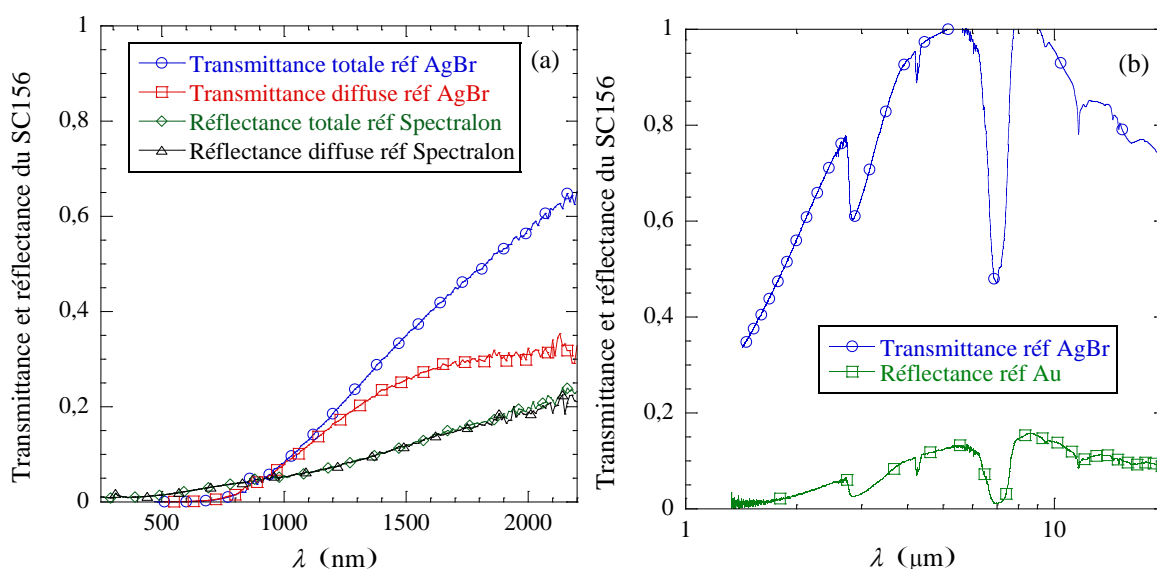


figure 3-37. Transmittances et réflectances de l'échantillon SC156 (6h15 de dépôt sur substrat d'AgBr, 940 nm) acquises (a) dans l'UV-NIR avec le spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 et (b) dans le MIR avec le spectromètre FTIR Brüker.

### 3.3.2.5. $a$ -YBCO sur CsI

La figure 3-38 présente les spectres de transmittance et de réflectance d'un film d' $a$ -YBCO déposé sur substrat de CsI (SC157, 6h15 de dépôt, 940 nm). Nous voyons apparaître distinctement les interférences de l'UV jusqu'au MIR bien que celles-ci sont très atténuées dans l'UV-NIR. La transmittance et la réflectance augmentent de l'UV au MIR et sont cohérentes entre elles (le minimum de l'une correspond au maximum de l'autre et inversement).

Conformément au but recherché avec le substrat d'AgBr (étude d' $a$ -YBCO dans le MIR), les oscillations se maintiennent jusqu'à environ  $\lambda = 8 \mu\text{m}$  (cf. figure 3-38.b). À  $\lambda = 2 \mu\text{m}$ , l'échantillon SC157 affiche une transmittance comparable à celle du film d' $a$ -YBCO sur AgBr (SC156, cf. figure 3-37). Dans l'UV-NIR (cf. figure 3-38.a), la composante diffuse de la réflectance de l'échantillon SC157 est assez importante. En effet, la réflectance diffuse correspond à la moitié de la réflectance totale. La transmittance diffuse est plus faible,  $T < 0,08$ .

Dans une moindre mesure qu'avec l'échantillon SC156 pour un substrat d'AgBr,  $a$ -YBCO de l'échantillon SC157 adhère mal au substrat de CsI. En conséquence, la surface des échantillons SC156 et SC157 est très rugueuse voire granulaire. C'est pourquoi les composantes diffuses sont plus importantes qu'avec le substrat de MgO pour lequel l'adhérence est bonne (cf. figure 3-31).



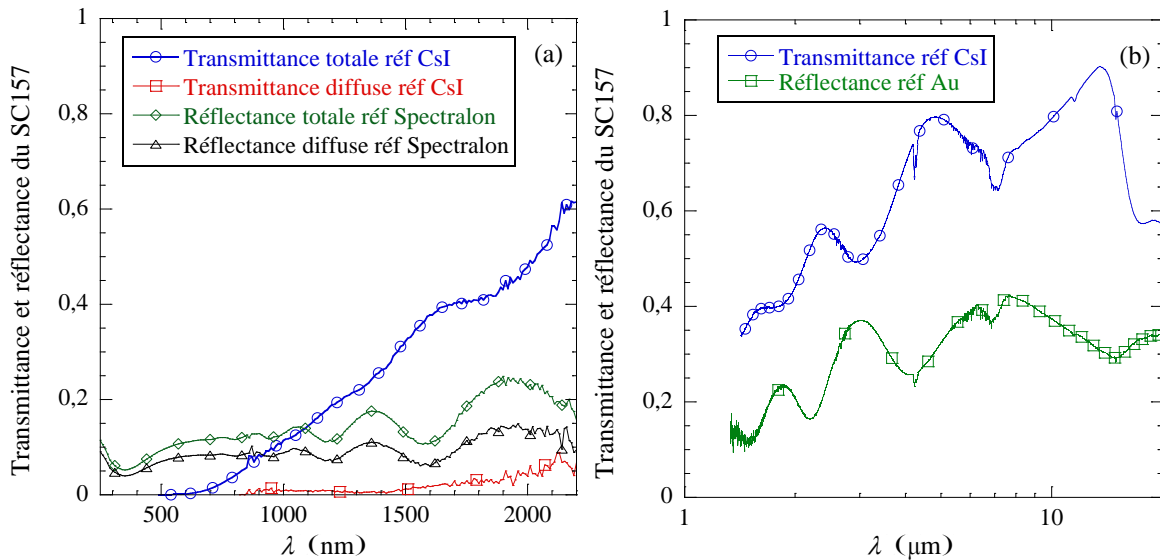


figure 3-38. Transmittances et réflectances de l'échantillon SC157 (6h15 de dépôt sur substrat de CsI, 940 nm) acquise (a) dans l'UV-NIR avec le spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 et (b) dans le MIR avec le spectromètre FTIR Brüker.

### 3.3.2.6. Conclusion

Dans cette partie, nous avons caractérisé différents dépôts d'*a*-YBCO de l'UV au MIR afin d'identifier les substrats les mieux adaptés pour l'extraction des paramètres optiques par la suite. Il ressort de cette étude que le premier critère pour choisir le substrat doit être la qualité d'adhérence d'*a*-YBCO sur le substrat plus que la transparence du substrat.

Dans l'UV-NIR, MgO est le substrat qui convient le mieux aux caractérisations par spectrophotométrie, car *a*-YBCO y adhère bien ce qui nous a permis d'effectuer des mesures plusieurs années après le dépôt. Nous avons ainsi pu constater un effet de vieillissement des couches minces d'*a*-YBCO avec la formation d'une couche de contamination. Le Kapton® a aussi donné des résultats exploitables dans l'UV-NIR. Cependant, du fait de la souplesse du Kapton®, le film d'*a*-YBCO finit par s'effriter sur le moyen terme. Sur la base de sa transparence, le substrat d'AgBr devrait convenir aussi bien dans l'UV-NIR que dans le MIR si ce n'est que le film d'*a*-YBCO y adhère mal. Pour le CsI, l'adhérence d'*a*-YBCO est légèrement meilleure et les mesures UV-NIR et MIR sont exploitables.

## 3.3.3. Détermination des *gaps* optiques

### 3.3.3.1. Introduction

Nous présentons dans cette partie les coefficients d'absorption ainsi que les diagrammes de Tauc des échantillons caractérisés précédemment par spectrophotométrie, éq. (3-15). Pour les échantillons caractérisés par ellipsométrie, le traitement effectué avec le logiciel CompleteEASE™ renvoie, après ajustements, l'indice de réfraction, le coefficient d'extinction, l'épaisseur ainsi que la rugosité. Nous en déduisons alors le coefficient d'absorption avec la relation (3-1).

Les techniques de spectrophotométrie et d'ellipsométrie sont comparables sur le spectre du coefficient d'absorption d'une couche mince. Comme le montre la figure 3-39.a, le coefficient d'absorption de l'échantillon SC176 obtenu par spectrophotométrie est presque identique au coefficient d'absorption obtenu par ellipsométrie : la différence est inférieure à  $\Delta\alpha \approx \alpha_{\text{ellipso}} - \alpha_{\text{spectro}} \approx 1 \mu\text{m}^{-1}$  entre  $h\nu \approx 0,8 \text{ eV}$

et  $h\nu \approx 2,5$  eV. Ainsi, nous vérifions simultanément que la méthode de calcul de l'absorption, et que l'utilisation de l'ellipsomètre et du logiciel associé sont correctes pour une précision inférieure à  $1 \mu\text{m}^{-1}$ .

Comme expliqué auparavant (§3.1.2), le coefficient d'absorption croît avec l'énergie des photons  $h\nu$ . Il est compris entre  $\alpha \approx 0,5-1 \mu\text{m}^{-1}$  à  $h\nu \approx 0,8$  eV et  $\alpha \approx 14-18 \mu\text{m}^{-1}$  à  $h\nu \approx 3$  eV. Ces valeurs dénotent une très forte absorption du film d'*a*-YBCO dans l'UV-NIR. En effet, l'absorption d'autres semi-conducteurs amorphes (cf. figure 3-3) est trois à sept fois plus faible :  $\alpha \approx 1,3-3,1 \mu\text{m}^{-1}$  à  $h\nu \approx 2-3$  eV. Nos valeurs d'absorption se comparent favorablement à celles obtenues par Okunev *et al.* [38],  $\alpha \approx 0,1-10 \mu\text{m}^{-1}$  entre  $h\nu \approx 0,6$  eV et  $h\nu \approx 2,2$  eV.

Sur le diagramme de Tauc correspondant (cf. figure 3-39.b), nous distinguons deux zones linéaires où  $(\alpha E)^{0,5} \propto E$  : entre  $h\nu \approx 2$  eV et  $h\nu \approx 3$  eV et entre  $h\nu \approx 1$  eV et  $h\nu \approx 1,5$  eV d'où l'existence de deux *gaps* optiques ( $E_{g0}$  et  $E_{g1}$ ). Les zones d'absorption de Tauc sont trop rapprochées pour qu'il soit possible de discerner de potentiels bords d'Urbach. À notre connaissance, aucune publication ne fait mention de l'existence de deux *gaps* optiques dans d'autres semi-conducteurs amorphes qu'*a*-YBCO.

Dans la suite, nous regroupons les absorptions des autres échantillons par étude synthétique en fonction du substrat et de l'épaisseur de la couche mince pour finalement extraire les *gaps* optiques et les discuter.

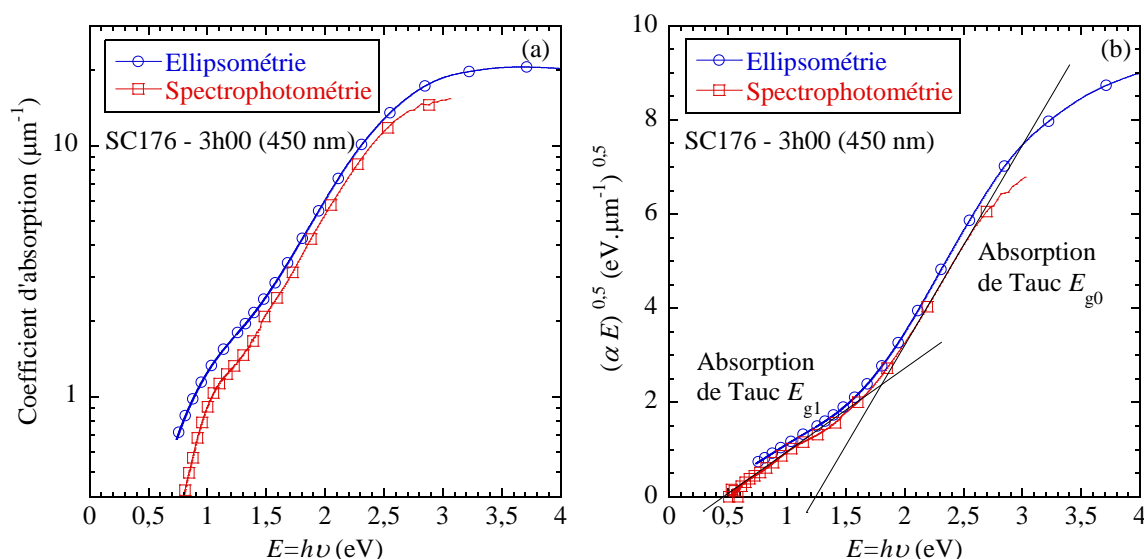


figure 3-39. (a) Coefficients d'absorption et (b) diagrammes de Tauc de l'échantillon SC176 (épaisseur 450 nm) obtenus à partir de mesures acquises par ellipsométrie et par spectrophotométrie dans l'UV-NIR.

### 3.3.3.2. Rôle du substrat

Pour évaluer l'influence du substrat, nous avons travaillé avec des films d'épaisseurs comprises entre 230 nm et 260 nm (cf. figure 3-40) ainsi qu'avec des films épais de 940 nm (cf. figure 3-41). Sur la figure 3-40.a, nous remarquons que l'évolution du coefficient d'absorption avec l'énergie est globalement semblable pour tous les échantillons (SC159, SC167, SC174b, SC174c) ; seul l'échantillon SC174a sur substrat de MgO montre un coefficient d'absorption légèrement supérieur de  $\Delta\alpha \approx 1 \mu\text{m}^{-1}$  entre  $h\nu \approx 0,8$  eV et  $h\nu \approx 1,8$  eV. Conformément aux remarques précédentes en rapport avec la présence de deux *gaps* optiques, la même allure caractéristique est identifiable sur le diagramme de Tauc (cf. figure 3-40.b).

De même, pour les films plus épais (SC137, SC157 cf. figure 3-41.a), l'évolution du coefficient d'absorption ne dépend pas de la nature du substrat. Seules les énergies inférieures à  $h\nu \approx 2$  eV sont

affichées car au-delà, les limites de détection sont atteintes et le signal est trop atténué. La valeur de saturation relative au spectromètre Perkin Elmer Lambda 950 est d'environ  $\alpha \approx 10 \mu\text{m}^{-1}$ .

Pour conclure, le coefficient d'absorption d' $a$ -YBCO ne dépend pas du type de substrat en admettant une précision d'environ  $1 \mu\text{m}^{-1}$  dans l'UV-NIR.

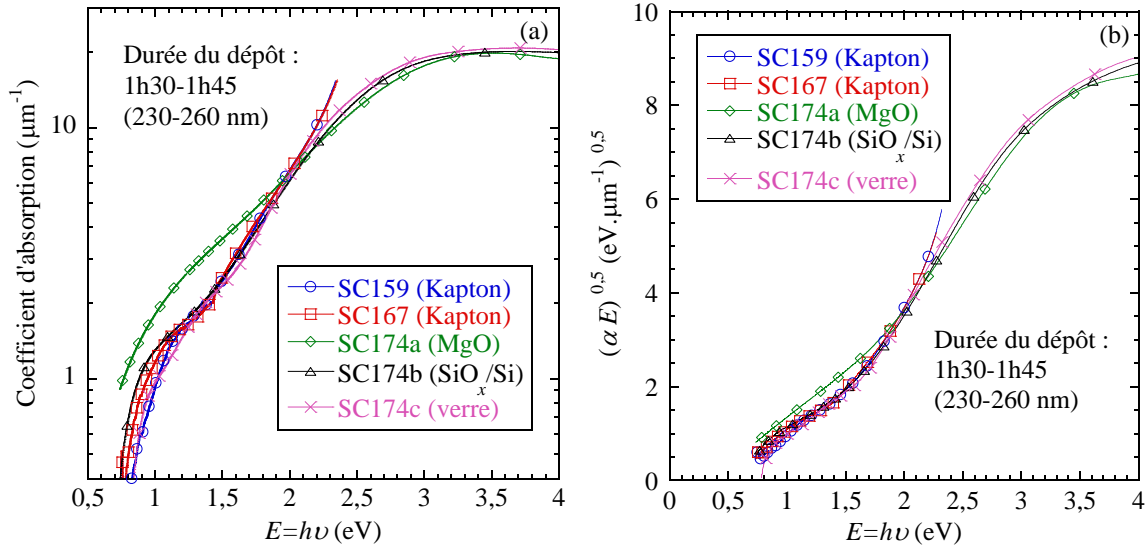


figure 3-40. (a) Coefficients d'absorption et (b) diagrammes de Tauc des échantillons SC159 (1h30, 230 nm), SC167 (1h45, 260 nm) et SC174abc (1h40, 260 ~ 280 nm) obtenus à partir de mesures acquises par ellipsométrie ou par spectrophotométrie dans l'UV-NIR.

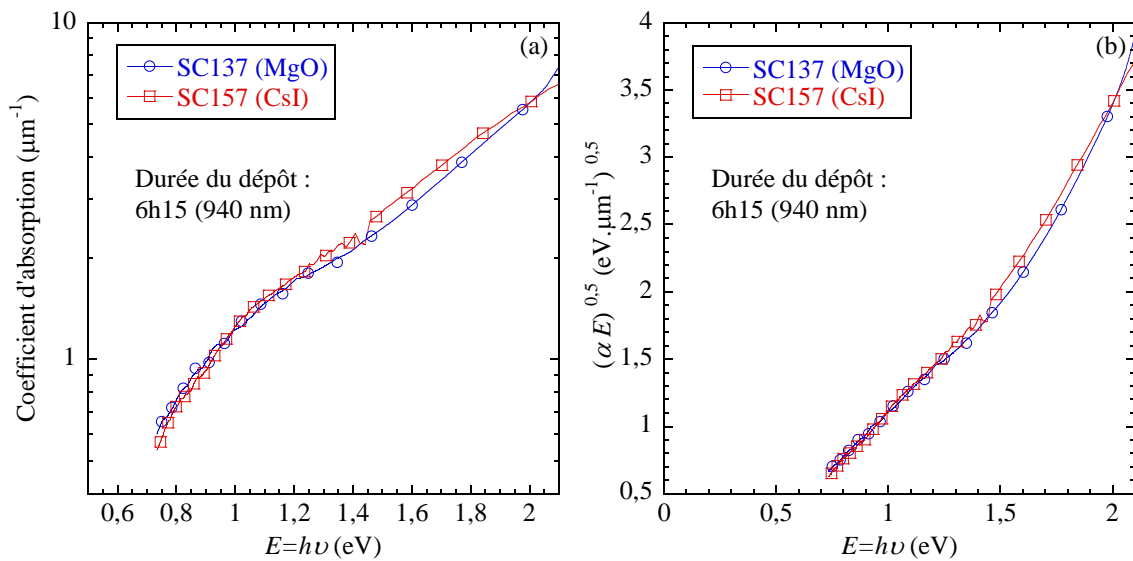


figure 3-41. (a) Coefficients d'absorption et (b) diagrammes de Tauc des échantillons SC137 (6h13, 930 nm) et SC157 (6h15, 940 nm) obtenus à partir de mesures acquises par spectrophotométrie dans l'UV-NIR.

### 3.3.3.3. Rôle de l'épaisseur

Pour évaluer l'influence de l'épaisseur de la couche mince d' $a$ -YBCO sur l'absorption, nous choisissons des couches minces partageant le même substrat : SiO<sub>x</sub>/Si (cf. figure 3-42) et MgO (cf. figure 3-43). D'après la figure 3-42.a, les coefficients d'absorption des échantillons déposés sur SiO<sub>x</sub>/Si sont clairement identiques. Pour les couches minces SC135, SC136, SC137, SC176 déposées sur substrats

de MgO (cf. figure 3-43), les coefficients d'absorption paraissent moins groupés autour des mêmes valeurs, mais restent confinés dans une bande de  $\Delta\alpha \approx 1 \mu\text{m}^{-1}$ . Nous pensons qu'il s'agit plus d'une erreur introduite par l'incertitude sur la valeur de l'épaisseur que nous avons employée lors du calcul du coefficient d'absorption que d'une dépendance du coefficient d'absorption avec l'épaisseur (§3.3.2.1.a).

Pour conclure, le coefficient d'absorption d'*a*-YBCO ne dépend pas de l'épaisseur de la couche mince pour une précision estimée à environ  $1 \mu\text{m}^{-1}$  dans l'UV-NIR.

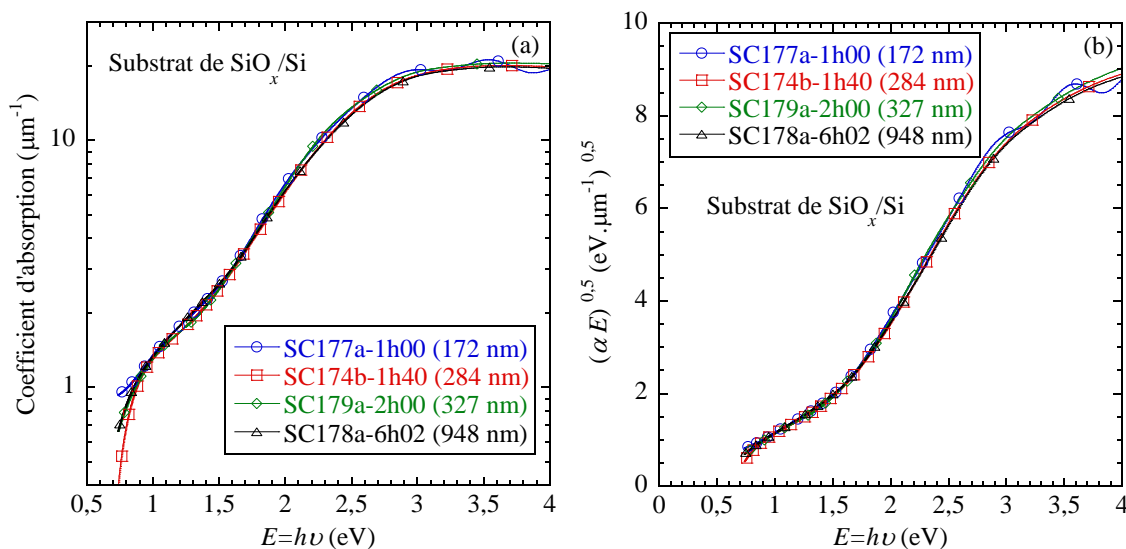


figure 3-42. (a) Coefficients d'absorption et (b) diagrammes de Tauc des échantillons SC177a, SC174b, SC179a, SC178a déposés SiO<sub>x</sub>/Si obtenus à partir de mesures acquises par ellipsométrie dans l'UV-NIR.

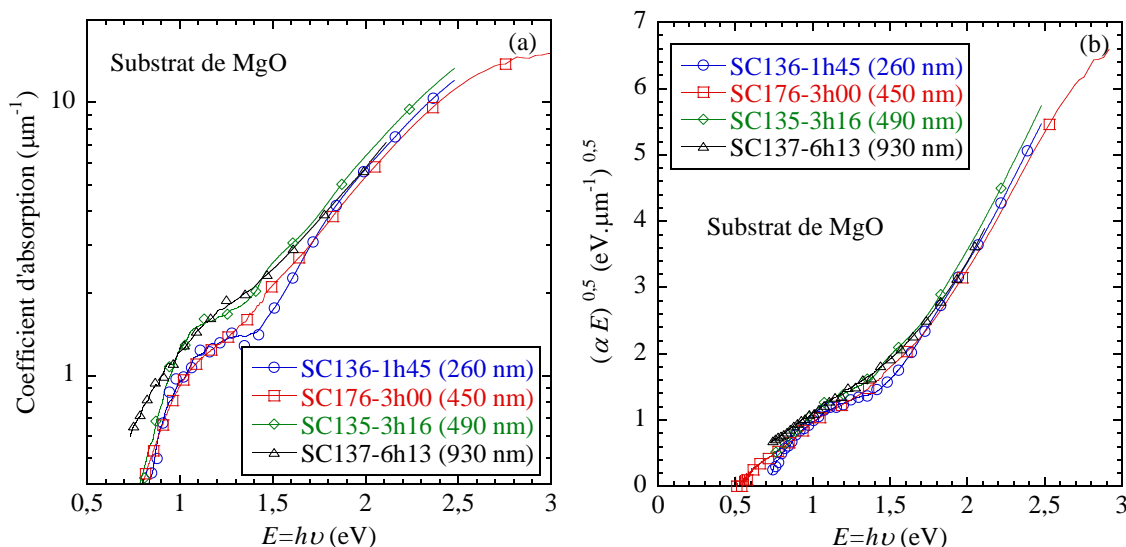


figure 3-43. (a) Coefficients d'absorption et (b) diagrammes de Tauc des échantillons SC136, SC176, SC135, SC137 déposés sur MgO obtenus à partir de mesures acquises par spectrophotométrie dans l'UV-NIR.

### 3.3.3.4. Extraction des gaps optiques

En guise d'exemple, la figure 3-44 montre la détermination des *gaps* optiques  $E_{g0}$  et  $E_{g1}$  par régression pour deux échantillons d'épaisseurs différentes déposés sur substrat de verre (SC179b et SC178b). Le tableau 3-4 récapitule les valeurs des *gaps* optiques des échantillons pour lesquels ces énergies ont pu être extraites des diagrammes de Tauc. Afin d'extraire les valeurs moyennes des énergies de *gaps*

optiques, nous avons barré les valeurs aberrantes. Comme nous avons montré que l'absorption de la couche mince d'*a*-YBCO ne dépend ni de son épaisseur ni du substrat, nous nous attendons à trouver des valeurs d'énergies sensiblement proches. Nous trouvons des valeurs moyennes des *gaps*  $E_{g0}$  proches : 1,14 eV (sur substrat de MgO), 1,16 eV (sur substrat de SiO<sub>x</sub>/Si) et 1,15 eV (sur substrat de verre). Néanmoins, les valeurs moyennes des *gaps*  $E_{g1}$  varient d'un substrat à l'autre : 0,40 eV (sur substrat de MgO), 0,22 eV (sur substrat de SiO<sub>x</sub>/Si) et 0,34 eV (sur substrat de verre). Enfin, les valeurs moyennes des *gaps* optiques de l'ensemble des échantillons valent  $E_{g0} = 1,15$  eV et  $E_{g1} = 0,35$  eV.

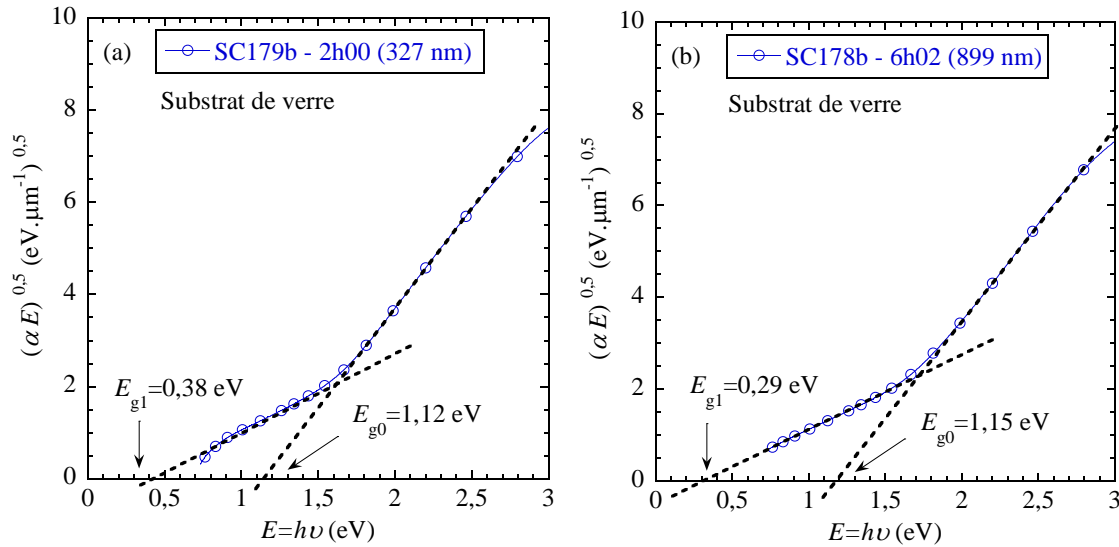


figure 3-44. Diagrammes de Tauc : (a) SC179b (2h00, 327 nm) et (b) SC178b (6h02, 899 nm) obtenus à partir de mesures acquises par ellipsométrie dans l'UV-NIR.

tableau 3-4. Tableau récapitulatif des énergies de *gaps* optiques (Tauc) obtenues par ellipsométrie et par spectrophotométrie.

<b>Ellipsométrie</b>					
Échantillon	Substrat	Durée du dépôt	Épaisseur nominale / mesurée	Tauc $E_{g0}$ (eV)	Tauc $E_{g1}$ (eV)
SC177a_0	SiO <sub>x</sub> /Si	1h00	150 / 172 nm	1,16	0,22
SC177b	Verre	1h00	150 / 169 nm	<del>0,98</del>	-
SC174a	MgO	1h40	250 / 286 nm	1,04	0,31
SC174b	SiO <sub>x</sub> /Si	1h40	250 / 284 nm	1,17	0,21
SC174c	Verre	1h40	250 / 308 nm	1,19	<del>0,46</del>
SC179a_0	SiO <sub>x</sub> /Si	2h00	300 / 328 nm	1,17	0,19
SC179b_0	Verre	2h00	300 / 327 nm	1,12	0,38
SC176_1	MgO	3h00	450 / 533 nm	1,14	0,31
SC178a_2	SiO <sub>x</sub> /Si	6h02	905 / 948 nm	1,15	0,26
SC178b_0	Verre	6h02	905 / 899 nm	1,15	0,29
<b>Spectrophotométrie</b>					
Échantillon	Substrat	Durée du dépôt	Épaisseur retenue	Tauc $E_{g0}$ (eV)	Tauc $E_{g1}$ (eV)
SC136	MgO	1h45	260	1,19	0,58
SC135	MgO	3h16	490	1,18	0,58
SC176	MgO	3h00	550	1,19	0,29
SC137	MgO	6h13	940	1,08	0,31
SC157	CsI	6h15	940	<del>0,90</del>	0,37
<b>Valeurs moyennes des énergies</b>				<b>1,15</b>	<b>0,34</b>

### 3.3.3.5. Discussion

Okunev *et al.* [38] ont été les premiers à proposer l'existence de deux *gaps* optiques pour les couches minces d'*a*-YBCO. Leurs valeurs de *gaps* optiques,  $E_{g0} = 1,52 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$  et  $E_{g1} = 0,5 \text{ eV} \pm 0,01 \text{ eV}$ , sont plus élevées que celles que nous avons déterminées. Ces *gaps* optiques ont été attribués aux deux phases amorphes présentes dans *a*-YBCO :  $E_{g0}$  à  $Y_{2115}$  et  $E_{g1}$  à  $Y_{1236+x}$ . Dans une autre étude, Okunev *et al.* [39] mentionnent une évolution des *gaps* optiques avec la structure du matériau liée au processus de dépôt par ablation laser. Ils ont constaté une diminution des valeurs des *gaps* ( $E_{g0} = 1,06-1,28 \text{ eV}$  et  $E_{g1} = 0-0,3 \text{ eV}$ ) lorsque la distance cible-substrat augmente, ce qui conduit à une modification de la concentration en *clusters* isolants ou métalliques.

Nos valeurs d'énergie de *gap* sont plus proches de celles de Jagtap *et al.* [15] :  $E_{g0} = 1,29 \text{ eV} \pm 0,02 \text{ eV}$  et  $E_{g1} = 0,46 \text{ eV} \pm 0,01 \text{ eV}$ .  $E_{g1}$  a été interprété comme le *gap* séparant les bandes des états localisés et  $E_{g0}$  est décrit comme le *gap* entre les bandes des états localisés au niveau de la bande de conduction et de la bande de valence. Comme les états localisés ont pour origine la présence de défauts structuraux, ces *gaps* ont été expliqués vis-à-vis de la microstructure d'*a*-YBCO visualisée par AFM (*cf.* figure 3-45). Le *gap* le plus important  $E_{g0}$  est associé aux grains les plus larges (>20 nm) et le *gap* le plus faible  $E_{g1}$  est associé à la matrice amorphe (ou sous-grains) dont la taille caractéristique est plus petite d'un ordre de grandeur (~2 nm).

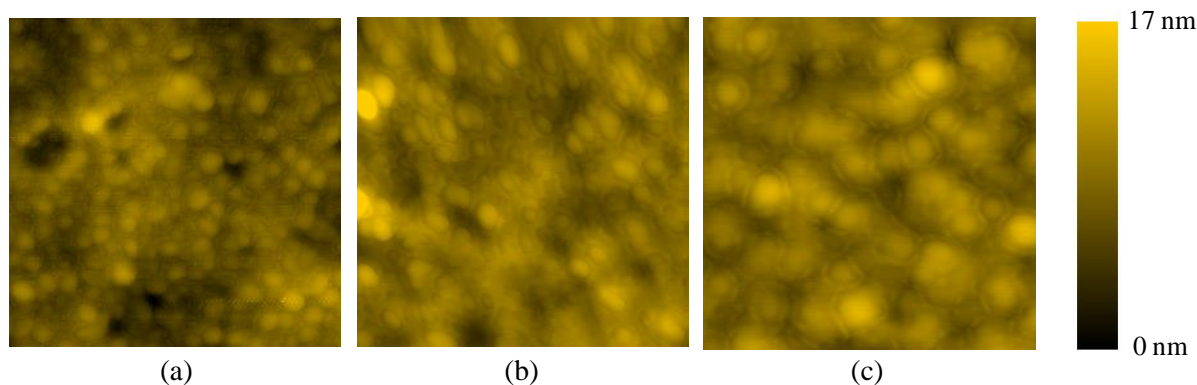


figure 3-45. Images topographiques AFM ( $0,5\mu\text{m}\times 0,5\mu\text{m}$ ) de films d'*a*-YBCO déposés à  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ : (a) d'épaisseur nominale 200 nm sur substrat MgO et d'épaisseur nominale (b) 500 nm et (c) 880 nm sur substrat  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  [15].

### 3.3.3.6. Conclusion

Dans cette partie, nous avons justifié l'intérêt d'employer conjointement l'ellipsométrie et la spectrophotométrie pour la détermination de l'absorption des couches minces d'*a*-YBCO. Nous avons montré que l'absorption est indépendante de l'épaisseur et du type de substrat. Nous avons confirmé la présence de deux *gaps* optiques distincts sur les diagrammes de Tauc d'*a*-YBCO. En moyennant sur l'ensemble des échantillons, nous avons affiné la valeur de ces *gaps* ( $E_{g0} = 1,15 \text{ eV}$ ,  $E_{g1} = 0,34 \text{ eV}$ ).

## 3.3.4. Détermination de l'indice optique complexe $\tilde{n}$

### 3.3.4.1. Estimation de $n$ avec la méthode de l'étalon de Fabry-Pérot

La méthode de l'étalon de Fabry-Pérot (§3.2.1.5.d) nous a permis de déterminer l'indice de réfraction à partir des interférences visibles sur les courbes de réflectance acquises par spectrophotométrie. Suivant l'épaisseur des couches minces, plusieurs indices de réfraction sont calculés pour *a*-YBCO en NIR comme en MIR (*cf.* tableau 3-5).

*A priori*, si le coefficient d'absorption (ou le coefficient d'extinction) ne montre pas de dépendance vis-à-vis de l'épaisseur de la couche mince, il devrait en être de même pour l'indice de réfraction, éq. (3-25). Or, nous observons que l'indice de réfraction est maximal pour les couches les plus minces (SC168, SC159,  $n \approx 3$ ) et minimal pour les couches les plus épaisses (SC150, SC137, SC157,  $n \approx 2,4\sim 2,5$ ). Nous obtenons un indice de réfraction moyen de  $n = 2,85$ . Ces indices sont plus élevés que ceux ( $n = 1,46$  et  $n = 1,6$ ) relevés par Okunev *et al.* [39] qui ont employé la même méthode. Il est possible que l'incertitude sur l'épaisseur à considérer entraîne une erreur d'estimation de l'indice de réfraction par la formule de l'étalon de Fabry-Pérot.

tableau 3-5. Détermination de l'indice de réfraction de films minces d' $a$ -YBCO en NIR et en MIR avec la méthode de l'étalon de Fabry-Pérot en fonction de l'épaisseur.

Échantillons	Substrat	Durée du dépôt	Épaisseur (nm)	Écart moyen entre deux extrema consécutifs (en $\mu\text{m}^{-1}$ )		Indice de réfraction $n$ d' $a$ -YBCO	
				NIR	MIR	NIR	MIR
SC162	Kapton®	1h02	160	0,8668	-	3,72	-
SC168	Kapton®	1h20	200	0,8305	-	3,01	-
SC159	Kapton®	1h30	230	0,7308	0,283	3,04	<del>7,85</del>
SC167	Kapton®	1h45	260	0,6545	-	2,91	-
SC136	MgO	1h45	260	0,6933	-	2,74	-
SC158	Kapton®	2h00	300	0,6031	-	2,76	-
SC176	MgO	3h00	450	0,4116	-	2,69	-
SC149	MgO	3h00	450	-	0,494	-	2,24
SC135	MgO	3h16	490	0,3601	0,3501	2,83	2,91
SC160	Kapton®	3h30	525	-	0,3628	-	2,62
SC161	Kapton®	5h00	750	-	0,2737	-	2,43
SC150	MgO	6h00	900	-	0,2327	-	2,38
SC137	MgO	6h13	930	0,2256	0,2219	2,37	2,41
SC157	CsI	6h15	940	0,2123	0,2088	2,51	2,55

### 3.3.4.2. Détermination de $n$ et $\kappa$ par ellipsométrie

#### a) Modélisation optique des échantillons

En ellipsométrie, la détermination de l'indice de réfraction d'une couche mince est possible par la régression des courbes  $\Delta$  et  $\Psi$  sur un modèle. Le modèle d'empilement le plus simple se compose d'une couche mince et d'un substrat. Un modèle d'oscillateur harmonique paramétrable est associé à la couche mince et un indice optique est associé au substrat. Dans notre cas (MgO, SiO<sub>x</sub>, Si, verre), l'indice optique du substrat est tabulé dans le logiciel d'ellipsométrie CompleteEASE™. Le logiciel CompleteEASE™ propose plusieurs oscillateurs harmoniques (sauf l'oscillateur de Forouhi-Bloomer) ; mais les plus courants (Cauchy, Cauchy-Sellmeier, Lorentz, etc.) se sont révélés inadaptés à  $a$ -YBCO. Bien que ces oscillateurs harmoniques présentent l'avantage d'avoir une signification physique, il peut être nécessaire d'en combiner plusieurs (multicouches) pour modéliser finement le comportement optique de la couche mince. Par exemple, Markowitsch *et al.* [40] ont modélisé le comportement optique de pastilles polycristallines d'YBCO à l'aide d'un double modèle de Drude. Cependant, nous voyons deux obstacles à cette approche : nous ne maîtrisons *a priori* pas la complexité du modèle et le temps de régression augmente avec la complexité du modèle. C'est pourquoi nous nous sommes orientés vers un modèle de dispersion optique plus flexible et adapté aux matériaux exotiques dénommé « B-Spline ». Suivant une approche mathématique, les indices optiques  $n$  et  $\kappa$  sont décrits comme des sommes continues de *splines*. En contrepartie (perte du sens physique), les indices optiques renvoyés peuvent ne pas être réalistes. Une option permet tout de même d'imposer une contrainte supplémentaire : la cohérence entre le coefficient d'extinction et l'indice de réfraction au sens des formules de Kramers-Kronig, éq. (3-25).

Comme le montre la figure 3-46 pour l'échantillon SC176, la régression obtenue par un modèle B-Spline sur les courbes  $\Delta$  et  $\Psi$  est très bonne. Nous remarquons que l'angle  $\Psi_{\text{SC176}}$  ( $\sim$  rapport des amplitudes des réflexions perpendiculaire et parallèle) est très atténué ( $5^\circ < \Psi_{\text{SC176}} < 20^\circ$ ) par rapport à l'angle  $\Psi_{\text{SiO}_x}$  ( $0^\circ < \Psi_{\text{SiO}_x} < 100^\circ$ ) de la figure 3-21.

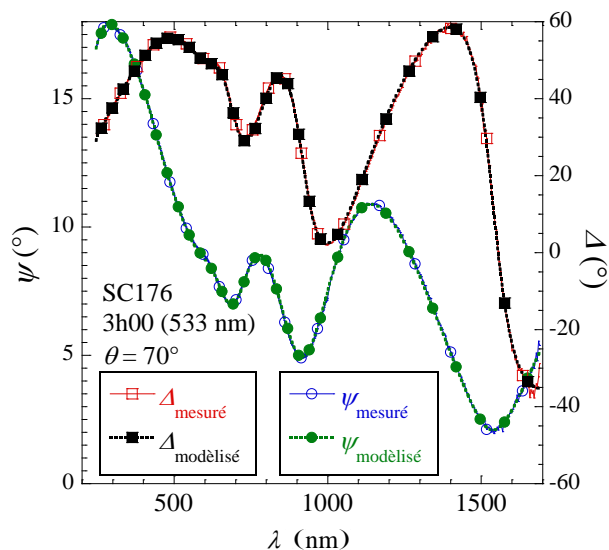


figure 3-46. Courbes  $\Delta$  et  $\Psi$  mesurées et modélisées (B-Spline) de l'échantillon SC176 avec un angle d'inclinaison des bras de l'ellipsomètre de  $70^\circ$ .

### b) Étalon de Fabry-Pérot en ellipsométrie

Comme nous l'avons vu pour une interface délimitant deux milieux infinis, il est possible d'extraire directement un pseudo-indice de réfraction à partir des courbes d'ellipsométrie  $\Delta$  et  $\Psi$ , éq. (3-29). Le graphe de la figure 3-47 illustre la fonction de calcul du pseudo-indice de réfraction du logiciel CompleteEASE™. Les interférences sont encore présentes, mais n'apparaissent qu'à partir de  $\lambda \approx 600$  nm, ce qui permet d'estimer grossièrement l'indice de réfraction  $n \approx 2,2$  à  $\lambda \approx 600$  nm. Ces interférences sont utiles pour estimer un indice de réfraction avec la méthode de l'étalon de Fabry-Pérot :  $n$  est compris entre 2,06 et 2,71 et vaut en moyenne 2,28 (cf. tableau 3-6).

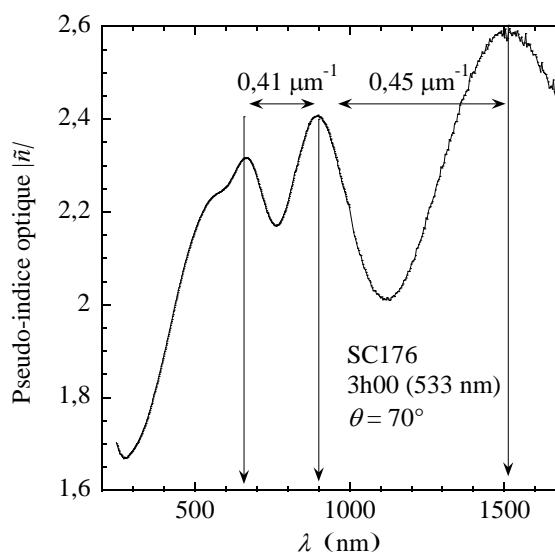


figure 3-47. Pseudo-indice de réfraction  $|\tilde{n}|$  obtenu par calcul direct à partir des courbes  $\Delta$  et  $\Psi$ . Les interférences optiques ne sont pas compensées et sont donc répercutées sur  $|\tilde{n}|$ .

La modélisation de la couche mince d'*a*-YBCO par un modèle B-Spline renvoie aussi l'épaisseur et la rugosité par minimisation du critère d'erreur *MSE* (cf. tableau 3-6). Nous remarquons que les épaisseurs



obtenues par ellipsométrie sont supérieures de 15 à 20% en moyenne aux épaisseurs attendues avec la vitesse de dépôt estimée à 2,5 nm / min. Par exemple, la différence entre l'épaisseur nominale et l'épaisseur trouvée par ellipsométrie atteint ~100 nm pour l'échantillon SC176. Des acquisitions effectuées à différents endroits de l'échantillon montrent que l'épaisseur varie beaucoup au sein d'un même échantillon ( $\Delta t \approx 20$  nm pour l'échantillon SC177a,  $\Delta t \approx 80$  nm pour l'échantillon SC178a). À l'exception de l'échantillon SC174a, les rugosités obtenues avec l'ellipsomètre sont toutes comprises entre 3,7 nm et 6,7 nm. En considérant les remarques précédentes et sachant que l'ellipsomètre est très sensible aux irrégularités du dépôt (du fait de la faible dimension du spot), nous pensons que l'épaisseur renvoyée par l'ellipsomètre résulte d'une moyenne de l'épaisseur réalisée sur une petite zone de l'échantillon à laquelle s'ajoute une partie de la rugosité mesurée par AFM (§3.3.2.1.a).

tableau 3-6. Récapitulatif des caractéristiques des couches minces d'*a*-YBCO extraites par ellipsométrie. Pour un même échantillon SCXXX\_abc, des acquisitions ont été faites à différents endroits de l'échantillon. Les résultats sont issus de régressions effectuées simultanément sur les courbes  $\Delta$  et  $\Psi$  acquises à cinq angles d'incidence (60°, 65°, 70°, 75°, 80°). La formule de Fabry-Pérot est appliquée pour l'épaisseur renvoyée par le modèle B-Spline.

Échantillon	Identifiant de l'acquisition	Substrat	Épaisseur nominale	Épaisseur modèle (nm)	Indice de réfraction $n$ (Fabry-Pérot)	Rugosité (nm)	Erreur (MSE)
SC177a	SC177a_0	SiO <sub>x</sub> /Si	150	172	-	6,3	9,43
	SC177a_1	SiO <sub>x</sub> /Si	150	174	-	6,7	9,83
	SC177a_2	SiO <sub>x</sub> /Si	150	153	-	4	14,45
SC177b	SC177b	Verre	150	169	2,71	6,6	6,95
SC174a	SC174a	MgO	250	286	2,43	21,5	11,87
SC174b	SC174b	SiO <sub>x</sub> /Si	250	284	-	8	40,1
SC174c	SC174c	Verre	250	308	2,37	5,6	9,36
SC179a	SC179a_0	SiO <sub>x</sub> /Si	300	328	-	3,6	12
	SC179a_1	SiO <sub>x</sub> /Si	300	320	-	3,8	12,09
	SC179a_2	SiO <sub>x</sub> /Si	300	294	-	5	14,30
SC179b	SC179b_0	Verre	300	327	2,28	3,8	8
	SC179b_1	Verre	300	337	2,25	4	9,87
SC176	SC176_0	MgO	450	565	2,11	6,3	3,02
	SC176_1	MgO	450	533	2,28	6,4	2,92
	SC176_2	MgO	450	544	2,24	5,4	11,73
SC178a	SC178a_0	SiO <sub>x</sub> /Si	905	943	-	5,6	5,13
	SC178a_1	SiO <sub>x</sub> /Si	905	828	-	0	11,35
	SC178a_2	SiO <sub>x</sub> /Si	905	948	-	5,5	4,90
SC178b	SC178b_0	Verre	905	899	2,07	6,7	4,39
	SC178b_1	Verre	905	911	2,06	6,7	4,81

### c) Spectres de l'indice optique d'*a*-YBCO

Les parties précédentes ont eu pour but de montrer que l'oscillateur harmonique B-Spline fournit des résultats réalistes qui peuvent être expliqués. Nous avons aussi déterminé un intervalle ( $n = 2-2,7$ ) dans lequel l'indice de réfraction d'*a*-YBCO est acceptable. L'intérêt de la modélisation est aussi de livrer une représentation de l'indice de réfraction et du coefficient d'extinction sur l'ensemble du spectre observé. Les graphes de la figure 3-48 montrent les indices optiques trouvés avec le logiciel CompleteEASE™ pour chacun des substrats employés. Indépendamment du type de substrat et de l'épaisseur, il apparaît que les indices optiques ont globalement la même allure. Nous voyons une augmentation du coefficient d'extinction  $\kappa$  à partir de l'UV jusqu'à  $\lambda \approx 400$  nm, où le maximum est établi à  $\kappa \approx 0,6$  ( $\alpha \approx 20 \mu\text{m}^{-1} = 20 \times 10^4 \text{cm}^{-1}$ ), suivie d'une décroissance aux longueurs d'onde supérieures. Conformément aux attentes (cf. figure 3-1), l'indice de réfraction est cohérent avec le coefficient d'extinction : la pente de la courbe de  $n$  est maximale au maximum de la courbe de  $\kappa$  à  $\lambda \approx 400$  nm. Le maximum de l'indice de réfraction  $n \approx 2,3$  est atteint à  $\lambda \approx 600$  nm. Puis,  $n$  décroît jusqu'à 2,2 à  $\lambda \approx 1200$  nm avant d'amorcer une très légère augmentation. En parallèle, le coefficient d'extinction  $\kappa$  tend vers zéro, mais nous pouvons discerner un changement de courbure dans la

décroissance entre  $\lambda \approx 1200$  nm et  $\lambda \approx 1700$  nm qui est plus marqué sur certaines courbes (SC177b) que sur d'autres (SC176). Bien que faibles, ces modifications sont sans doute la manifestation du deuxième mécanisme d'absorption lié au deuxième *gap* optique. À titre de comparaison, Kezuka *et al.* [41] ont déterminé par ellipsométrie des indices optiques complexes pour deux compositions différentes d'YBCO supraconducteur ( $\tilde{n} = 1,692 - j \times 0,403$  et  $\tilde{n} = 1,629 - j \times 1,461$ ).

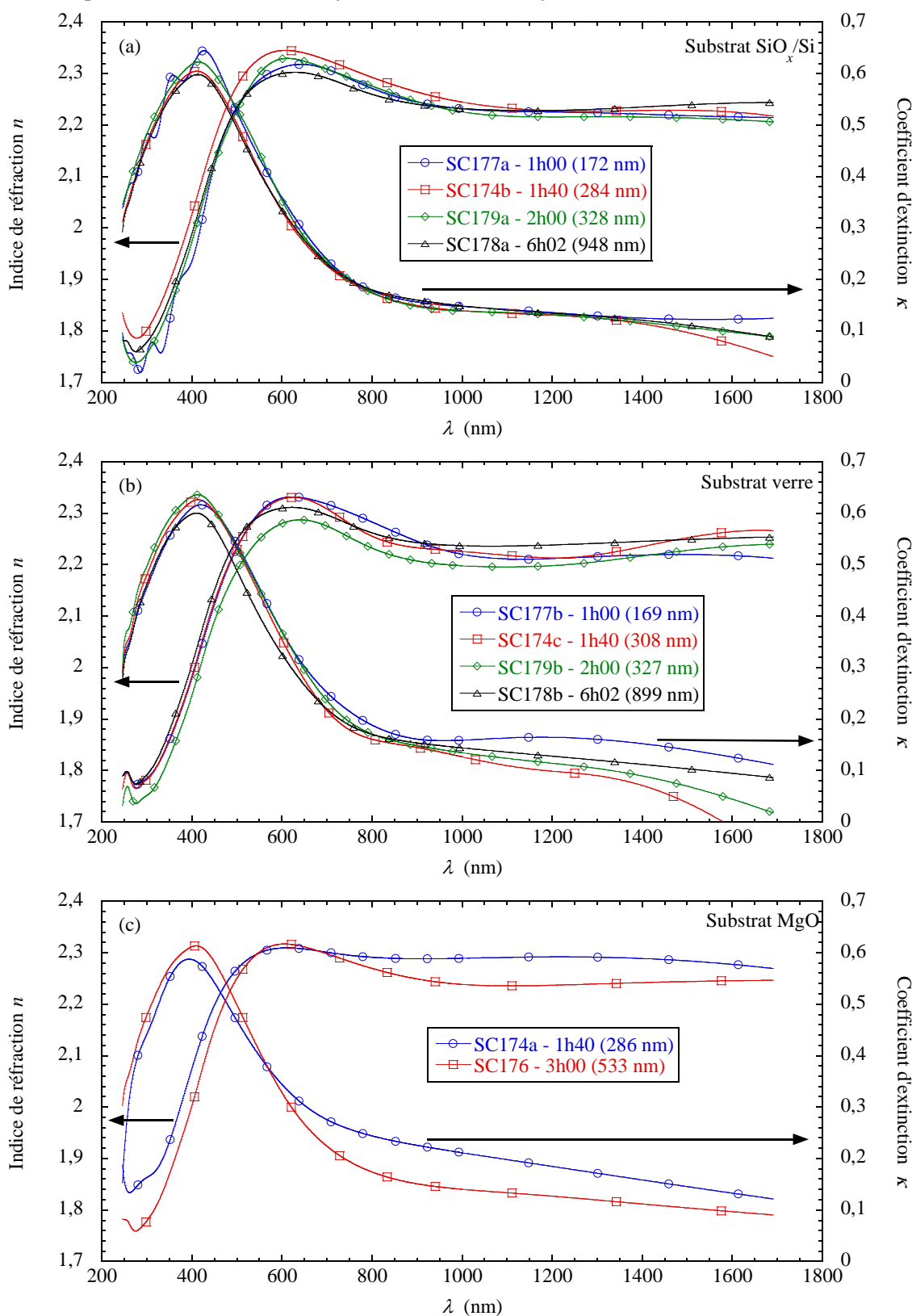


figure 3-48. Indices optiques dans l'UV-NIR de couches minces d'*a*-YBCO de différentes épaisseurs déposées sur substrats de : (a)  $\text{SiO}_x/\text{Si}$ , (b) lamelle de verre et (c)  $\text{MgO}$ .

### 3.3.4.3. Détermination de $n$ et $\kappa$ par la méthode de Forouhi-Bloomer

Dans la partie §3.3.3, nous avons déterminé les énergies de *gaps* optiques pour plusieurs échantillons. Ils sont requis pour modéliser l'indice optique complexe ( $n$  et  $\kappa$ ) d'*a*-YBCO grâce à la méthode de l'oscillateur de Forouhi-Bloomer (§3.2.1.5.f). À titre de vérification, nous comparons les courbes de transmittance mesurée (§3.3.2) aux courbes de transmittance calculée avec la formule de Swanepoel (§3.2.1.5.c). Les épaisseurs retenues pour les échantillons sont celles qui minimisent l'erreur entre la transmittance calculée et la transmittance mesurée. Quant aux indices de réfraction des substrats, ils ont été déterminés au paragraphe §3.3.1.

#### a) Régressions dans l'UV-NIR

La méthode de l'oscillateur de Forouhi-Bloomer nécessite d'ajuster une formule analytique sur le coefficient d'extinction afin d'extraire les paramètres nécessaires à la construction de l'indice de réfraction. Nous avons convenablement ajusté un oscillateur de Forouhi-Bloomer à deux membres (un par *gap* optique) sur les valeurs du coefficient d'extinction de l'échantillon SC176, obtenues par ellipsométrie  $\kappa_{B-Spline}(ellipso)$  et par spectrophotométrie  $\kappa(spectro)$  (cf. figure 3-49.a). Dans les deux cas, nous remarquons de bonnes régressions  $\kappa_{F-B}(ellipso)$ ,  $\kappa_{F-B}(spectro)$  entre  $h\nu \approx 0,5$  eV et  $h\nu \approx 3$  eV. Les paramètres utilisés sont rassemblés à la fin de cette partie (§3.3.4.3.d).

À partir de ces deux régressions, nous obtenons deux indices de réfraction  $n_{F-B}(ellipso)$  et  $n_{F-B}(spectro)$  auxquels nous superposons les valeurs de l'indice de réfraction de l'échantillon SC176 obtenues par ellipsométrie  $n_{B-Spline}$  (cf. figure 3-48.c). Dans chacun des cas, nous observons que le maximum de l'indice de réfraction est atteint à la même longueur d'onde  $\lambda \approx 600$  nm, mais pas avec la même valeur :  $n_{F-B}(ellipso) = 2,5$ ,  $n_{F-B}(spectro) = 2,35$  et  $n_{B-Spline} = 2,3$  (cf. figure 3-49.b). Le décalage quasi-constant entre  $\kappa_{B-Spline}(ellipso)$  et  $\kappa(spectro)$  est répercuté sur l'indice de réfraction modélisé, c'est pourquoi  $n_{F-B}(spectro)$  et  $n_{F-B}(ellipso)$  évoluent identiquement et sont séparés de  $\Delta n \approx 0,06-0,19$ . Aux longueurs d'onde  $\lambda > 1000$  nm,  $n_{F-B}(spectro)$  et  $n_{F-B}(ellipso)$  diminuent alors que  $n_{B-Spline}$  semble légèrement augmenter. L'indice de réfraction de l'échantillon SC176 n'est donc pas mieux décrit par un oscillateur de Forouhi-Bloomer.

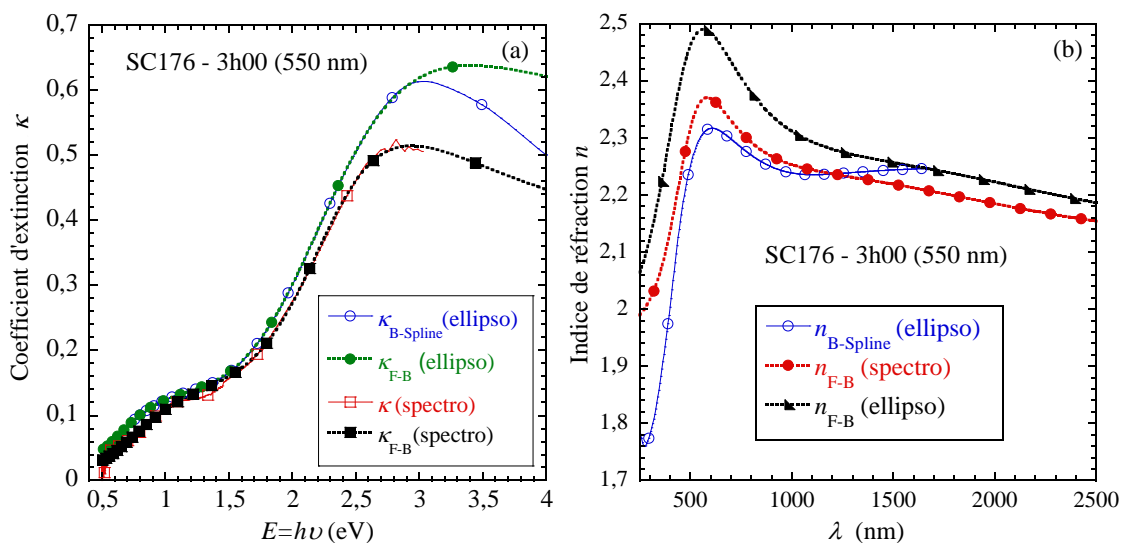


figure 3-49. (a) Coefficients d'extinction obtenus pour l'échantillon SC176 en ellipsométrie  $\kappa_{B-Spline}(ellipso)$  et en spectrophotométrie  $\kappa(spectro)$  comparés aux coefficients d'extinction ajustés sur un modèle d'oscillateur de Forouhi-Bloomer,  $\kappa_{F-B}(ellipso)$ ,  $\kappa_{F-B}(spectro)$ ; (b) Indices optiques correspondants :  $n_{B-Spline}$  est l'indice renvoyé par le logiciel CompleteEASE™,  $n_{F-B}(ellipso)$  et  $n_{F-B}(spectro)$  sont les indices de réfraction calculés suivant le modèle d'oscillateur de Forouhi-Bloomer appliqué respectivement à  $\kappa_{B-Spline}(ellipso)$  et à  $\kappa(spectro)$ .

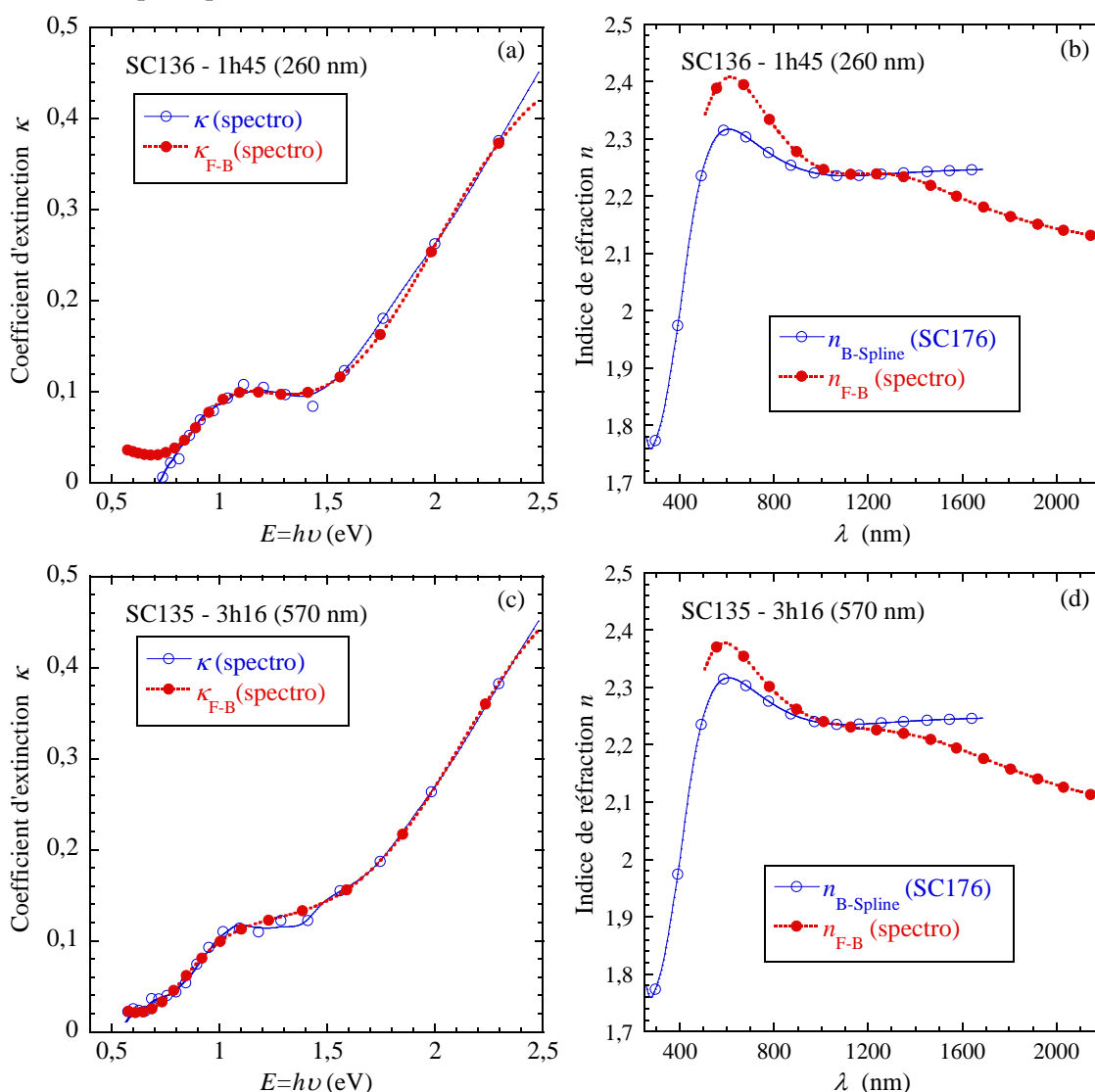
Nous avons appliqué la même méthode aux échantillons SC135, SC136, SC137 d'épaisseurs différentes caractérisés par spectrophotométrie (*cf.* figure 3-50). Les graphes a, c et e correspondent aux régressions sur les coefficients d'extinction et les graphes b, d et f aux indices de réfraction calculés avec le modèle d'oscillateur de Forouhi-Bloomer. Nous nous servons de l'indice de réfraction de l'échantillon SC176 comme référence, car il est vérifié par régression en ellipsométrie et attesté en spectrophotométrie.

Pour l'échantillon SC136 (*cf.* figure 3-50.a et b), la courbe ajustée ne suit pas correctement la courbe mesurée du coefficient d'extinction. En effet,  $\kappa$  (spectro) s'annule à  $h\nu \approx 0,7$  eV alors que  $\kappa_{F-B}$  (spectro) ne s'annule pas. C'est aussi pourquoi nous voyons se creuser l'écart entre les indices de réfraction  $n_{F-B}$  (spectro) et  $n_{B-Spline}$  (SC176) aux longueurs d'onde élevées ( $\Delta n \geq 0,1$ ,  $\lambda \geq 1600$  nm).

Pour l'échantillon SC135 (*cf.* figure 3-50.c et d), la régression avec le modèle d'oscillateur de Forouhi-Bloomer est meilleure, mais le coefficient d'extinction ne s'annule pas non plus aux faibles énergies. Comme pour l'échantillon SC136, la tendance de l'indice de réfraction est de décroître aux longueurs d'onde élevées ( $n \leq 2,15$ ,  $\lambda \geq 2000$  nm).

C'est pour la couche la plus épaisse, SC137 (*cf.* figure 3-50.e et f), que le modèle d'oscillateur de Forouhi-Bloomer s'applique le mieux au coefficient d'extinction. Cela se perçoit surtout sur l'indice de réfraction qui correspond très bien à l'indice de réfraction de référence obtenu pour l'échantillon SC176.

Pour conclure, le modèle d'oscillateur de Forouhi-Bloomer s'ajuste mieux dans l'UV-NIR pour les films d'*a*-YBCO les plus épais.



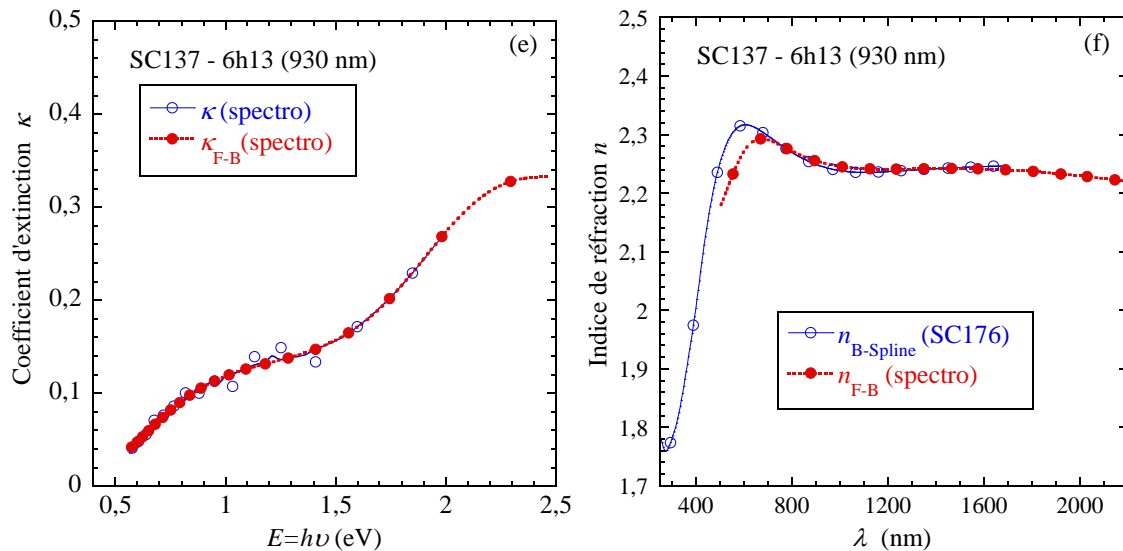


figure 3-50. (a, c, e) Coefficients d'extinction mesurés par spectrophotométrie  $\kappa(\text{spectro})$  comparés avec leurs régressions respectives sur un oscillateur de Forouhi-Bloomer (F-B)  $\kappa_{F-B}(\text{spectro})$  ; (b, d, f) Indices de réfraction correspondants  $n_{F-B}(\text{spectro})$  comparés à l'indice de réfraction  $n_{B-Spline}(SC176)$  dans l'UV-NIR.

### b) Validation des régressions sur les transmittances

L'algorithme d'optimisation des paramètres de l'oscillateur de Forouhi-Bloomer (*cf.* figure 3-16) implique de tester de manière itérative l'erreur entre les valeurs de transmittance calculée et de transmittance mesurée. Nous montrons ici les transmittances obtenues à partir de la formule de Swanepoel (§3.2.1.5.c) et des constantes optiques déterminées dans la partie précédente.

Sur la figure 3-51, nous reprenons les transmittances mesurées pour les échantillons SC135, SC136, SC137, SC176, identifiés par  $T_{\text{mes}}(\text{spectro})$ . Les mentions (spectro) et (ellipso) permettent d'identifier l'origine des données initiales (spectrophotométrie ou ellipsométrie). À ces transmittances s'ajoutent les transmittances calculées à partir des constantes optiques obtenues par la méthode de l'oscillateur de Forouhi-Bloomer (*cf.* figure 3-49 et figure 3-50) notée  $T_{\text{calc},F-B}$ . En complément, nous avons spécifiquement réutilisé les constantes optiques de l'échantillon SC176 pour calculer une transmittance en fonction de l'épaisseur de l'échantillon ; elle est notée  $T_{\text{calc},SC176}(\text{ellipso})$ .

De manière générale, les transmittances calculées qui se rapprochent le plus des transmittances mesurées ont été obtenues pour des épaisseurs supérieures aux épaisseurs nominales : 280 nm au lieu de 260 nm pour l'échantillon SC136, 550 nm au lieu de 450 nm pour l'échantillon SC176, 570 nm au lieu de 490 nm pour l'échantillon SC135 et 960 nm au lieu de 930 nm pour l'échantillon SC137. Pour les échantillons SC135, SC136 et SC176, les transmittances  $T_{\text{calc},F-B}(\text{spectro})$  respectent la position des extrema relatifs aux interférences, mais surestiment ou sous-estiment la transmittance mesurée telle que l'erreur reste inférieure à  $\Delta T \approx 0,03$ . Pour l'échantillon SC137, les interférences sont très atténuées, mais il semble que  $T_{\text{calc},F-B}(\text{spectro})$  corresponde bien à  $T_{\text{mes}}(\text{spectro})$ .

D'autre part, les transmittances calculées  $T_{\text{calc},SC176}(\text{ellipso})$  se superposent très bien avec les transmittances mesurées de chaque échantillon. Nous montrons donc qu'un unique indice optique est à même de reconstruire la transmittance de différentes couches minces d'*a*-YBCO en n'ajustant que l'épaisseur dans la formule de Swanepoel.

En conclusion, l'indice optique d'*a*-YBCO déterminé par le logiciel CompleteEase™ renvoie de meilleurs résultats que l'indice optique déterminé par la méthode de Forouhi-Bloomer.

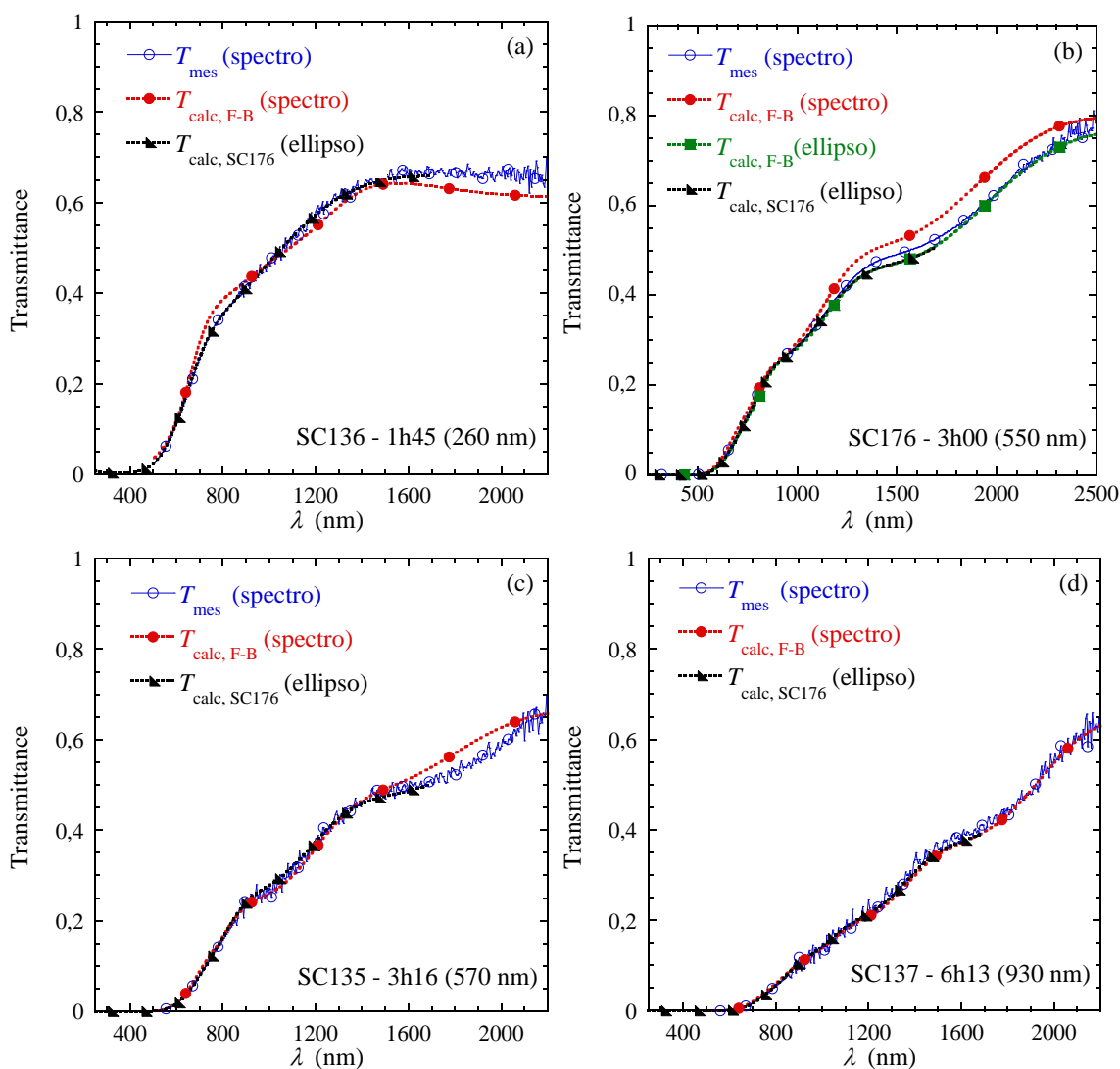


figure 3-51. Transmittances mesurées par spectrophotométrie  $T_{mes}$ (spectro) et calculées  $T_{calc}$  après modélisation des constantes optiques ( $n$  &  $\kappa$ ) par la méthode de l'oscillateur de Forouhi-Bloomer sur les mesures de spectrophotométrie  $T_{calc, F-B}$ (spectro) ou d'ellipsométrie  $T_{calc, F-B}$ (ellipso) dans l'UV-NIR comparées à la transmittance  $T_{calc, SC176}$ (ellipso) calculée avec les constantes optiques de l'échantillon SC176 et l'épaisseur de l'échantillon considéré : (a) SC136, (b) SC176, (c) SC135, (d) SC137.

### c) Extension au MIR

L'ellipsométrie ne fournit des résultats que dans l'UV-NIR. L'intérêt de la méthode de Forouhi-Bloomer est qu'elle peut être étendue au MIR. Pour déterminer l'indice de réfraction d'*a*-YBCO en MIR, nous devons choisir des échantillons pour lesquels les courbes de transmittance montrent des interférences en MIR, c'est-à-dire des échantillons épais (SC137 et SC157). La figure 3-52 montre les indices optiques complexes d'*a*-YBCO tracés entre  $\lambda = 0,5 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 10 \mu\text{m}$  ainsi que les transmittances obtenues par la méthode de l'oscillateur de Forouhi-Bloomer comparées aux transmittances mesurées avec le spectromètre FTIR.

Pour les échantillons SC137 et SC157, les indices de réfraction diminuent dans le MIR ;  $n \approx 2,25$  à  $\lambda \approx 2 \mu\text{m}$  et  $n \approx 2,1$  à  $\lambda \approx 10 \mu\text{m}$ . Les coefficients d'extinction sont minimaux à  $\lambda \approx 3 \mu\text{m}$  ( $\kappa \approx 0,01$ ) avant de réaugmenter vers  $\lambda \approx 10 \mu\text{m}$  ( $\kappa \approx 0,03$ ).

Pour l'échantillon SC137, les indices optiques obtenus par le modèle de Forouhi-bloomer permettent d'expliquer la transmittance jusqu'à environ  $\lambda = 4 \mu\text{m}$  (cf. figure 3-52.a et b). Au-delà, l'indice de réfraction du substrat de MgO n'est plus applicable, car MgO est absorbant. Pour l'échantillon SC157, nous notons une différence importante entre les transmittances ( $\Delta T > 0,2$ ) entre  $\lambda = 2 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 4 \mu\text{m}$  (cf. figure 3-52.c et d). Les interférences constructives (maxima) apparaissent cependant aux mêmes longueurs d'onde à  $\lambda = 2,5 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 4,5 \mu\text{m}$ . Il est difficile de se prononcer sur l'origine de cette différence. En effet, comme nous l'avons vu dans le NIR, le modèle de Forouhi-Bloomer n'est pas le plus adapté. Cependant, les mesures MIR effectuées avec le spectromètre FTIR sur les échantillons SC137 et SC157 peuvent être aussi remises en cause (absorption atmosphérique mal compensée, défaut d'adhérence de la couche mince d'*a*-YBCO pour l'échantillon SC157).

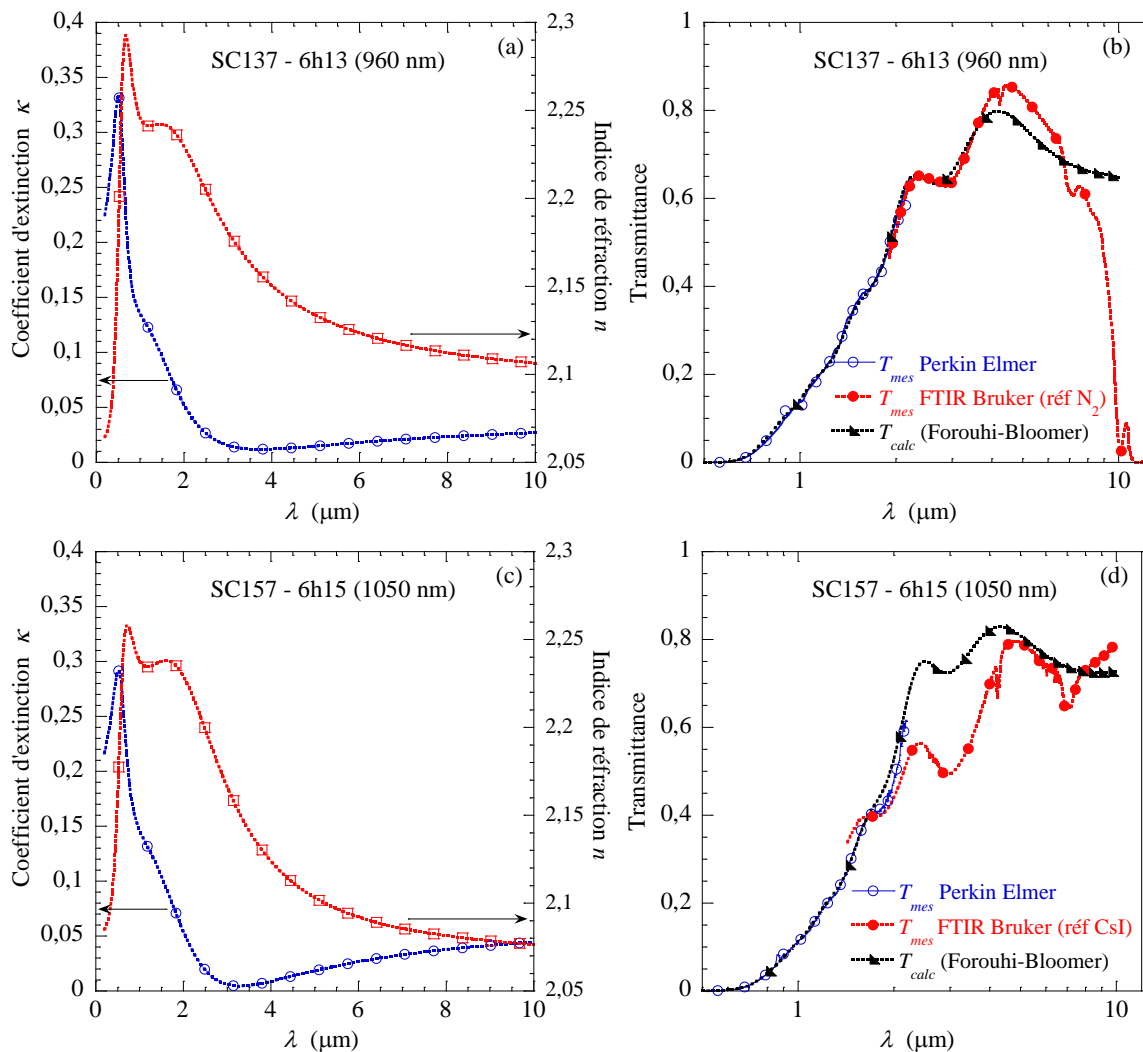


figure 3-52. (a, c) Indices optiques  $n$  et  $\kappa$  de film d'*a*-YBCO obtenus par la méthode de Forouhi-Bloomer appliquée aux mesures en MIR. (b, d) Transmittances mesurées par spectrophotométrie comparées aux transmittances recalculées par la formule de Swanepoel dans le MIR.

d) Résumé des paramètres de régression

- Formulation du coefficient d'extinction de Forouhi-Bloomer pour  $a$ -YBCO :

$$\kappa_{a\text{-YBCO}}(E) = \frac{A_0 * (E - E_{g0})^2}{E^2 - B_0 * E + C_0} + \frac{A_1 * (E - E_{g1})^2}{E^2 - B_1 * E + C_1}, \quad (3-35)$$

où  $E$  est la longueur d'onde donnée en eV.

tableau 3-7. Paramètres de régression de Forouhi-Bloomer pour le coefficient d'extinction  $\kappa$ , éq. (3-35).

Échantillons	Substrat	Épaisseur (nm)	$E_{g0}$ (eV)	$A_0$	$B_0$	$C_0$	$E_{g1}$ (eV)	$A_1$	$B_1$	$C_1$
SC136	MgO	280	0,58	0,04171	1,835	0,9229	1,19	0,256	3,824	4,513
SC176 (ellipso)	MgO	550	0,31	0,1322	0,9681	0,4841	1,14	0,2733	4,321	5,961
SC176 (spectro)	MgO	550	0,29	0,1386	1,097	0,7491	1,19	0,1399	4,517	5,838
SC135	MgO	570	0,58	0,1043	1,504	0,6964	1,18	0,2035	4,216	5,378
SC137	MgO	960	0,31	0,1237	0,9812	0,4799	1,08	0,06533	3,968	4,352
SC157	CsI	1050	0,37	0,1451	0,8777	0,3322	0,9	0,04633	3,792	4,078

- Formulation de l'indice de réfraction de Forouhi-Bloomer pour  $a$ -YBCO :

$$n_{a\text{-YBCO}}(E) = n_{\infty} + \frac{B_{\alpha 0} * E + C_{\alpha 0}}{E^2 - B_0 * E + C_0} + \frac{B_{\alpha 1} * E + C_{\alpha 1}}{E^2 - B_1 * E + C_1}. \quad (3-36)$$

Les indices de réfraction à l'infini  $n_{\infty}$  (cf. tableau 3-8) peuvent paraître grands, car ils sont nettement supérieurs à 1. Cependant, Forouhi et Bloomer [8] ont déterminé un indice de réfraction de  $n_{\infty} = 1,95$  pour  $a$ -Si.

tableau 3-8. Paramètres de régression de Forouhi-Bloomer pour l'indice de réfraction  $n$ , éq. (3-36).

Échantillons	Substrat	Épaisseur (nm)	$n_{\infty}$	$B_{\alpha 0}$	$C_{\alpha 0}$	$B_{\alpha 1}$	$C_{\alpha 1}$
SC136	MgO	280	2,00	-0,0048	0,0124	0,0929	0,1647
SC176 (ellipso)	MgO	550	1,96	0,0581	-0,0051	0,0605	0,5036
SC176 (spectro)	MgO	550	1,96	0,079	0,0047	-0,0659	0,4056
SC135	MgO	570	1,96	0,0292	-0,0090	0,0154	0,3326
SC137	MgO	960	2,06	0,0523	-0,0038	-0,0407	0,1569
SC157	CsI	1050	2,08	0,0524	-0,0155	-0,0339	0,1285



### 3.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement optique de couches minces amorphe d'YBCO semi-conducteur. À cette fin, nous avons spécialement développé des techniques de caractérisation et des méthodes de traitement.

La caractérisation optique d'*a*-YBCO relève du défi :

*a*-YBCO absorbe énormément le rayonnement sur la plage UV-NIR. En conséquence, les signaux transmis à travers les couches minces ou réfléchis à leur surface sont faibles et les interférences sont peu marquées.

Le problème de l'adhérence d'*a*-YBCO avec le substrat est aussi critique ; aucun des nouveaux substrats envisagés (Kapton<sup>®</sup>, AgBr, CsI) n'a pleinement rempli ses fonctions (transparence en MIR et bonne adhérence d'*a*-YBCO). La présence de liaisons oxygène dans les substrats (MgO, SiO<sub>x</sub>/Si, verre) semble être un gage d'adhérence et de stabilité.

Il est aussi difficile de déterminer avec précision l'épaisseur des couches minces à partir des caractérisations par spectrophotométrie. La forte rugosité des couches d'*a*-YBCO peut en être la cause. Cela explique pourquoi la formule de l'étalon de Fabry-Pérot peut fournir des résultats aléatoires.

Fort heureusement, nous avons montré grâce à l'ellipsométrie que l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption d'*a*-YBCO ne dépendaient pas de l'épaisseur. Les mesures d'ellipsométrie et de spectrophotométrie ont permis de poursuivre l'étude des *gaps* optiques et nous ont menés à considérer deux *gaps* optiques  $E_{g0} \approx 1,15$  eV et  $E_{g1} \approx 0,35$  eV. Ces *gaps* ont été corrélés avec la microstructure des couches d'*a*-YBCO ; les images AFM ont montré des grains larges associés au *gap*  $E_{g0}$  et une matrice amorphe associée au *gap*  $E_{g1}$ . À partir de ces *gaps* optiques, nous avons appliqué un modèle d'oscillateur de Forouhi-Bloomer à deux termes. L'indice optique d'*a*-YBCO a été précisément déterminé par ellipsométrie et confirmé par spectrophotométrie par comparaison avec les transmittances mesurées. L'indice de réfraction d'*a*-YBCO est compris entre  $n \approx 2,2$  et  $n \approx 2,3$  de l'UV au NIR. Bien que moins adaptée que l'ellipsométrie dans l'UV-NIR, la méthode de l'oscillateur de Forouhi-Bloomer a permis de prédire l'allure des constantes optiques en MIR.

Du fait de difficultés rédhibitoires de mise en œuvre, nous n'avons pas pu évaluer les caractéristiques THz (FIR) des couches minces d'*a*-YBCO. Il serait particulièrement pertinent d'accéder à l'absorption propre d'*a*-YBCO, lequel constitue le matériau sensible de nos capteurs thermiques dont la finalité est la détection des ondes THz. Il s'agit notamment d'appuyer la nécessité d'un couplage du pixel d'*a*-YBCO avec des antennes.

### 3.5. Références

- [1] M. Longhin, “Semiconducting bolometric detectors : material optimization and device design for future room temperature THz imaging arrays,” Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [2] V. Jagtap, “Development of instrumentation for thermal imaging arrays based on superconducting and semiconducting YBaCuO compound bolometers,” Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [3] R. Rajalingam, “Films minces d’YBaCuO semi-conducteurs pour l’imagerie thermique: caractérisation optique et électrique,” Stage de Master 1<sup>ère</sup> année, Université Pierre et Marie Curie, 2010.
- [4] A. Roger, “Films minces d’Y-Ba-Cu-O semi-conducteur : propriétés optiques dans l’infrarouge proche, moyen et lointain (terahertz),” Stage d’élève ingénieur 2<sup>ième</sup> année, Supélec, 2011.
- [5] S. Beuve, “Modélisation des propriétés optiques de films minces d’YBCO semiconducteur,” Stage de Licence 3<sup>ième</sup> année, Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- [6] K. Khandelwal, “Semiconducting materials preparation and characterization : structural, electrical and optical properties,” Stage de BSc 2<sup>nd</sup> year, Indian Institute of Technology, IIT-Bombay, 2014.
- [7] J.-D. Eymann, “Films minces d’a-YBCO semiconducteur : caractérisations FTIR et modélisation des propriétés optiques,” Stage de Master 1<sup>ère</sup> année, Université Paris Sud 11, 2014.
- [8] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, 1991.
- [9] O. Stenzel, *The physics of thin film optical spectra an introduction*. Berlin; New York: Springer, 2005.
- [10] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [11] J. Tauc, “Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si,” *Mater. Res. Bull.*, vol. 3, no. 1, pp. 37–46, Jan. 1968.
- [12] J. Singh, *Optical properties of condensed matter and applications*. Chichester, England; Hoboken, NJ: John Wiley, 2006.
- [13] K. Morigaki and C. Ogihara, “Amorphous Semiconductors: Structure, Optical, and Electrical Properties,” in *Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials*, S. Kasap and P. Capper, Eds. Springer US, 2006, pp. 565–580.
- [14] K. Morigaki, *Physics of Amorphous Semiconductors*. WORLD SCIENTIFIC, 1999.
- [15] V. S. Jagtap, A. F. Dégardin, and A. J. Kreisler, “Low temperature amorphous growth of semiconducting Y–Ba–Cu–O oxide thin films in view of infrared bolometric detection,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 14, pp. 4754–4757, May 2012.
- [16] D. P. Arndt *et al.*, “Multiple determination of the optical constants of thin-film coating materials,” *Appl. Opt.*, vol. 23, no. 20, pp. 3571–3596, Oct. 1984.
- [17] V. Saptari, *Fourier transform spectroscopy instrumentation engineering*. Bellingham, WA: SPIE Optical Engineering Press, 2004.
- [18] V. Kumar, P. K. Goyal, S. Mahendia, R. Gupta, T. Sharma, and S. Kumar, “Tuning of the refractive index and optical band gap of CR-39 polymers by heating,” *Radiat. Eff. Defects Solids*, vol. 166, no. 2, pp. 109–113, Feb. 2011.
- [19] D. Poelman and P. F. Smet, “Methods for the determination of the optical constants of thin films from single transmission measurements: a critical review,” *J. Phys. Appl. Phys.*, vol. 36, no. 15, p. 1850, Aug. 2003.
- [20] R. Swanepoel, “Determination of surface roughness and optical constants of inhomogeneous amorphous silicon films,” *J. Phys. [E]*, vol. 17, no. 10, p. 896, Oct. 1984.
- [21] I. Chambouleyron, S. D. Ventura, E. G. Birgin, and J. M. Martínez, “Optical constants and thickness determination of very thin amorphous semiconductor films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 6, pp. 3093–3102, Sep. 2002.
- [22] J. C. Manificier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, “A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film,” *J. Phys. [E]*, vol. 9, no. 11, p. 1002, Nov. 1976.
- [23] R. Swanepoel, “Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon,” *J. Phys. [E]*, vol. 16, no. 12, p. 1214, Dec. 1983.
- [24] V. Lucarini, *Kramers-Kronig relations in optical materials research*. Berlin; New York: Springer, 2005.

- [25] A. R. Forouhi and I. Bloomer, "Optical dispersion relations for amorphous semiconductors and amorphous dielectrics," *Phys. Rev. B*, vol. 34, no. 10, pp. 7018–7026, Nov. 1986.
- [26] G. E. Jellison and F. A. Modine, "Parameterization of the optical functions of amorphous materials in the interband region," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 69, no. 3, p. 371, 1996.
- [27] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. Chichester, England; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007.
- [28] J.A Woollam Co., Inc, "CompleteEASE™ Data Analysis Manual Version 4.05." 2009.
- [29] M. Bass *et al.*, *Handbook of Optics, Third Edition Volume IV: Optical Properties of Materials, Nonlinear Optics, Quantum Optics (set)*. McGraw Hill Professional, 2009.
- [30] A. M. Hofmeister, E. Keppel, and A. K. Speck, "Absorption and reflection infrared spectra of MgO and other diatomic compounds," *Mon. Not. R. Astron. Soc.*, vol. 345, no. 1, pp. 16–38, Oct. 2003.
- [31] P. J. Linstrom and W. G. Mallard, "NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69," *National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899*, [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry/>. [Accessed: 22-May-2016].
- [32] A. Yaradanakul, D. P. Butler, and Z. Celik-Butler, "Uncooled infrared microbolometers on a flexible substrate," *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 49, no. 5, pp. 930–933, May 2002.
- [33] R. H. French *et al.*, "Optical properties of materials for concentrator photovoltaic systems," in *2009 34th IEEE Photovoltaic Specialists Conference (PVSC)*, 2009, pp. 000394–000399.
- [34] P. T. Tsilingiris, "Comparative evaluation of the infrared transmission of polymer films," *Energy Convers. Manag.*, vol. 44, no. 18, pp. 2839–2856, Nov. 2003.
- [35] T. Benmessabih, B. Amrani, F. El Haj Hassan, F. Hamdache, and M. Zoeter, "Computational study of AgCl and AgBr semiconductors," *Phys. B Condens. Matter*, vol. 392, no. 1–2, pp. 309–317, Apr. 2007.
- [36] H. H. Li, "Refractive index of alkali halides and its wavelength and temperature derivatives," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 5, no. 2, pp. 329–528, Apr. 1976.
- [37] A. F. Dégardin, X. Galiano, A. Gensbittel, O. Dubrunfaut, V. S. Jagtap, and A. J. Kreisler, "Amorphous Y–Ba–Cu–O oxide thin films: Structural, electrical and dielectric properties correlated with uncooled infrared pyroelectric detection performances," *Thin Solid Films*, vol. 553, pp. 104–108, Feb. 2014.
- [38] V. D. Okunev, Z. A. Samoilenko, and A. Tybulewicz, "Scattering of X-rays and optical absorption in amorphous Y-Ba-Cu-O films," *Sov. Phys. Solid State*, vol. 33, no. 10, pp. 1588–1591, 1991.
- [39] V. D. Okunev, S. J. Lewandowski, T. A. D'yachenko, A. Abal'oshev, P. Gierłowski, and V. A. Isaev, "Disordering of the electronic structure of YBaCuO amorphous films upon incorporation of crystalline clusters formed in laser-induced plasma into their composition," *Phys. Solid State*, vol. 53, no. 1, pp. 13–22, Jan. 2011.
- [40] W. Markowitsch, W. Lang, N. S. Sariciftci, and G. Leising, "Plasma reflection of polycrystalline YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub>," *Solid State Commun.*, vol. 69, no. 4, pp. 363–365, Jan. 1989.
- [41] H. Kezuka, T. Masaki, N. Hosokawa, K. Hirata, and K. Ishibashi, "Refractive index of high-T<sub>c</sub> YBCO superconductors," *Phys. C Supercond.*, vol. 185–189, Part 2, pp. 999–1000, Dec. 1991.

## Chapitre 4.

# Techniques expérimentales des pixels-détecteurs

Ce chapitre introduit le matériel et les méthodes associées à la conception, à la fabrication et à la caractérisation des pixels-détecteurs en préambule du chapitre 5. Une partie conséquente du travail de thèse a été consacrée à la compréhension du fonctionnement des appareils de mesure et au développement de programmes LabVIEW™ pour automatiser leur utilisation. Ce chapitre s'adresse aussi aux utilisateurs de ces appareils.

Tout d'abord (§4.1), nous expliquons comment les pixels-détecteurs sont conçus à partir des couches minces d'*a*-YBCO, comment leur forme est définie et suivant quels critères. Nous détaillons aussi leur fabrication à la salle blanche de la Centrale Technologique Universitaire (CTU) Minerve d'Orsay.

Ensuite (§4.2), nous présentons les bancs de test ainsi que les appareils de mesure employés pour la caractérisation des pixels-détecteurs au GeePs. Nous expliquons leur principe de fonctionnement et présentons les caractéristiques les plus pertinentes ainsi que les améliorations apportées au cours de cette thèse.

Enfin (§4.3), nous présentons le protocole d'utilisation des appareils, les programmes associés et les tests entrepris : caractéristiques courant-tension, réponses fréquentielles électriques, réponses fréquentielles optiques, mesures de bruit.

## Table des matières

<b>Chapitre 4. Techniques expérimentales des pixels-détecteurs.....</b>	<b>139</b>
<b>4.1. Conception et fabrication des pixels-détecteurs .....</b>	<b>141</b>
4.1.1. Architecture des pixels-détecteurs .....	141
4.1.2. Masques optique et électronique .....	142
4.1.3. Conception d'un masque optique pour la réalisation de matrices.....	143
4.1.4. Procédés de fabrication en salle blanche.....	144
<b>4.2. Instrumentations de caractérisation.....</b>	<b>147</b>
4.2.1. Banc de mesure électrique et optique.....	147
4.2.1.1. Présentation.....	147
4.2.1.2. Descriptif des appareils de mesure .....	149
4.2.2. Évolutions du banc de mesure optique.....	154
4.2.3. Banc de descente en température .....	155
<b>4.3. Méthodes et programmes de caractérisation.....</b>	<b>157</b>
4.3.1. Caractérisations électriques .....	157
4.3.1.1. Mesure des caractéristiques courant-tension .....	157
4.3.1.2. Réponse fréquentielle électrique.....	157
4.3.2. Caractérisation fréquentielle optique.....	158
4.3.3. Caractérisation du bruit .....	160
4.3.3.1. Mesures de bruit avec un détecteur synchrone .....	160
4.3.3.2. Mesures de bruit avec un analyseur de spectre.....	162
4.3.3.3. Comparaison des méthodes de mesure du bruit.....	164
<b>4.4. Conclusion .....</b>	<b>165</b>
<b>4.5. Références .....</b>	<b>166</b>

## 4.1. Conception et fabrication des pixels-détecteurs

Nos pixels-détecteurs sont composés de couches minces d' $a$ -YBCO et de contacts métalliques pour assurer les connexions électriques. Leur fabrication fait appel à des techniques largement répandues dans le domaine de la microélectronique.

### 4.1.1. Architecture des pixels-détecteurs

Pour réaliser des pixels-détecteurs, nous avons à disposition deux architectures : la structure planaire (pixels-détecteurs de première génération [1]) et la structure tricouche (pixels-détecteurs de deuxième génération [2]). Avec la structure planaire, les contacts électriques sont situés au même niveau et sont séparés par la couche mince d' $a$ -YBCO ; avec la structure tricouche, la couche mince d' $a$ -YBCO est prise en sandwich entre les contacts électriques (cf. figure 4-1). Ces deux types de pixels-détecteurs en  $a$ -YBCO sont réalisés sur des substrats diélectriques afin d'isoler les contacts métalliques entre eux.

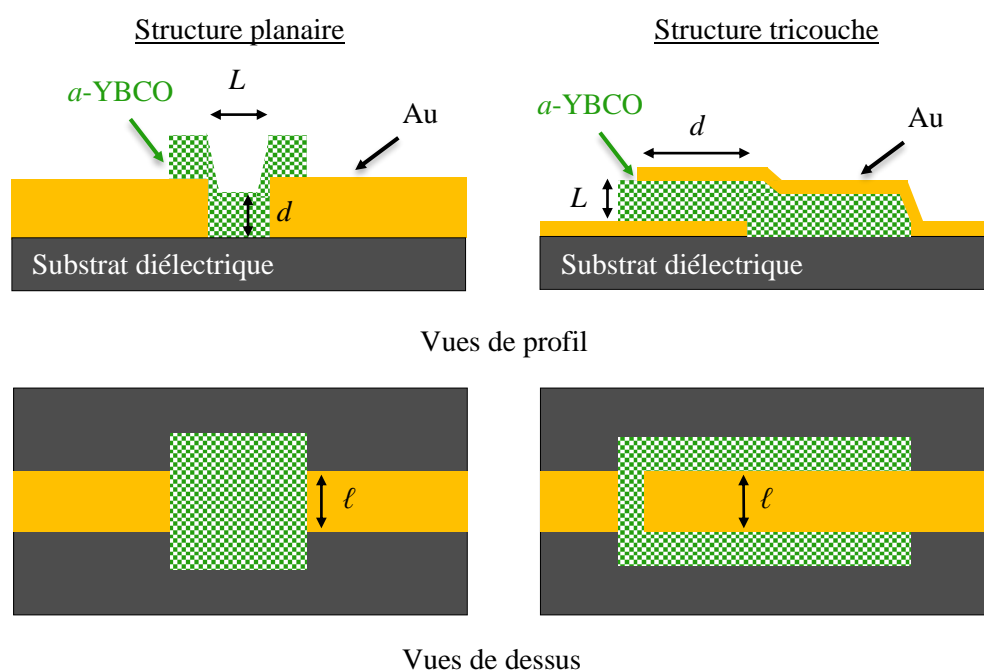


figure 4-1. Schémas illustrant les structures planaire et tricouche, les épaisseurs des couches sont exagérées afin d'améliorer la visualisation.

L'avantage de la structure planaire comparée à la structure tricouche est sa simplicité de réalisation [2]. Cependant, la structure tricouche a l'avantage de diminuer la résistance électrique des pixels-détecteurs. En effet, la résistance  $R$  est liée à la résistivité  $\rho$  par la relation  $R = \rho L / S$ , où  $L$  est la longueur du matériau traversée par le courant, orthogonalement à la surface de contact  $S = \ell d$ . La résistivité  $\rho$  est une propriété propre du matériau et dans le cas d'un film d' $a$ -YBCO, elle est élevée (200 à 450  $\Omega$ -cm). Ainsi pour diminuer la résistance  $R$ , il faut jouer sur les paramètres géométriques  $L$  et  $S$  en diminuant  $L$  et en augmentant  $S$ . Dans le cas de la structure planaire, la surface  $S$  correspond à la section transversale de la couche mince (épaisseur  $d \times$  largeur du pixel  $\ell$ ) et la longueur  $L$  correspond à la distance entre les contacts (longueur du pixel). Diminuer  $L$  revient alors à rapprocher les plots de contact l'un de l'autre ; la distance minimale est donnée par la résolution accessible par le procédé de lithographie (soit dans le meilleur des cas 1  $\mu$ m par lithographie optique, avec le risque que les contacts métalliques ne se rejoignent et causent un court-circuit). L'intérêt de la structure tricouche est clair, la dimension  $L$  représente l'épaisseur de la couche mince d' $a$ -YBCO (bien inférieure à 1  $\mu$ m). De plus, le chevauchement des contacts électriques augmente la surface de contact  $S$  (longueur du chevauchement  $d \times$  largeur du pixel  $\ell$ ). La contrainte sur la résistance est grande, car pour maximiser le

couplage du pixel-détecteur au rayonnement incident avec des antennes, il faut que la résistance du pixel-détecteur soit aussi voisine que possible de la résistance d'entrée de l'antenne associée.

#### 4.1.2. Masques optique et électronique

L'étape de masquage est cruciale lors de la fabrication, car elle permet de mettre en forme les pixels-détecteurs. Pour ce faire, nous utilisons deux types de lithographie :

- La lithographie optique est employée dans la réalisation des motifs les plus gros, des pistes électriques et des plots de contact pour la microsoudure. Un masque de lithographie optique se présente sous la forme d'une dalle carrée en verre sodocalcique de dimensions 4×4 pouces (101,6×101,6 mm) et recouvert d'une épaisseur de chrome de 0,06 pouce (1524 μm) aux emplacements des pixels. Nous concevons tout d'abord le masque optique avec les logiciels de CAO *AutoCAD*® et *Klayout* puis nous sous-traitons sa fabrication à une société spécialisée (*Compugraphics*® Jena). Le masque optique que nous avons utilisé comporte 19 pixels-détecteurs identifiés par une lettre ou un nombre (cf. figure 4-2).
- La lithographie électronique est envisagée soit par substitution à la lithographie optique soit pour la réalisation de motifs plus fins (< 2 μm). Ces masques restent à l'état de fichiers de conception (.gds) et sont directement chargés dans l'appareil de lithographie électronique (*Raith*® 150).

Plusieurs pixels-détecteurs, qui diffèrent par leurs dimensions respectives, sont présents sur un même masque afin d'observer quelles configurations améliorent leurs réponses. À partir d'un même masque, des gammes de pixels-détecteurs de différentes épaisseurs d'*a*-YBCO peuvent être réalisées, ce qui ajoute un degré de liberté sur l'optimisation de leur géométrie. De même, l'espacement entre pixels-détecteurs voisins diffère afin de pouvoir étudier le *crosstalk* (diaphonie), c'est-à-dire la réponse d'un pixels-détecteur à l'illumination d'un autre. Le *crosstalk* est une caractéristique importante pour un système imageur ; il met en évidence l'ensemble des effets thermiques ou électromagnétiques créés par la proximité des pixels-détecteurs entre eux et conditionne la résolution minimale. Ces effets sont à l'origine des différences de comportements électriques observés par rapport à un pixels-détecteur seul. De ce fait, la connaissance du *crosstalk* est capitale pour la conception de matrices de pixels-détecteurs.

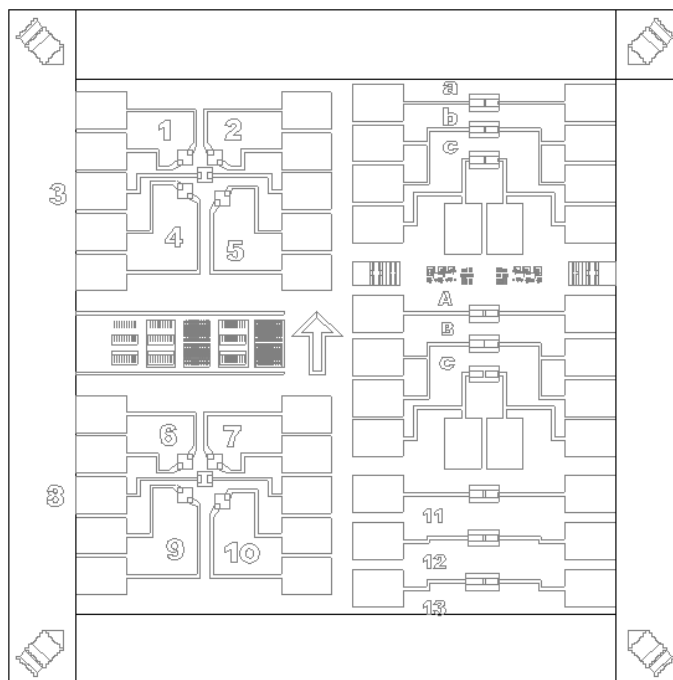


figure 4-2. Schéma du masque de lithographie optique conçu par M. K. Kulsreshath [1].

### 4.1.3. Conception d'un masque optique pour la réalisation de matrices

Nous avons conçu et fait fabriquer un masque de lithographie optique en tant que premier essai pour évaluer le couplage des pixels-détecteurs avec des antennes THz. Pour cela, nous avons repris les dimensions et les formes d'antennes large bande (0,9-7 THz) qui ont fait l'objet de précédentes simulations électromagnétiques [3], [4]. L'idée a été de réaliser des matrices de ces antennes afin d'en mesurer la transmittance et la réflectance en FIR à l'aide du spectromètre FTIR. Il ne s'agit pas encore de matrices de pixels-détecteurs THz (pas de pistes de connexion) mais de matrices destinées à tester différentes charges (*a*-YBCO, YBCO supraconducteur, métal, etc.) pour le couplage avec l'antenne.

Nous avons eu pour objectif de réaliser des matrices carrées denses (32×32), de dimensions compatibles ( $\sim 6 \times 6 \text{ mm}^2$ ) avec le diamètre de faisceau du spectromètre FTIR et qui soient réalisables à la fois par lithographie optique pour la facilité et la rapidité de la mise en œuvre et par lithographie électronique pour la résolution (cf. figure 4-3). Ainsi, l'espacement vertical et horizontal entre deux antennes voisines est de  $3\lambda_{\text{max}}/2 = 173,4 \text{ }\mu\text{m}$ , où  $\lambda_{\text{max}}/2 = 58,1 \text{ }\mu\text{m}$  est la dimension maximale d'un bras d'antenne. Toutes les antennes ont la même orientation afin de pouvoir tester l'effet de la polarisation. La réalisation de ces matrices comporte au moins deux étapes de lithographie réalisables dans n'importe quel ordre : une pour les antennes et une pour les *patches* de charge entre les bras des antennes. Des repères d'alignements optiques figurent aux extrémités des matrices pour pouvoir alterner les lithographies optique et électronique. Il y a au total 16 combinaisons possibles d'antennes et de *patches*. Les *patches* ont tous une longueur de  $60 \text{ }\mu\text{m}$  (supérieure à l'écartement des bras de l'antenne) et des largeurs variables pour pouvoir modifier leur résistance d'accès ( $3 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $6 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $9 \text{ }\mu\text{m}$ ,  $12 \text{ }\mu\text{m}$ ). Sur les quatre types d'antenne figurant sur ce masque (cf. figure 4-4), l'antenne *bowtie* log-périodique (a) et l'antenne *bowtie quarter pie* (b) correspondent exactement aux dimensions mentionnées dans [3]. Les deux autres architectures d'antenne sont basées sur l'antenne *bowtie quarter pie* (b) : en séparant les bras de l'antenne de  $5 \text{ }\mu\text{m}$  (c) ou en tronquant la partie interne des bras de l'antenne (d).

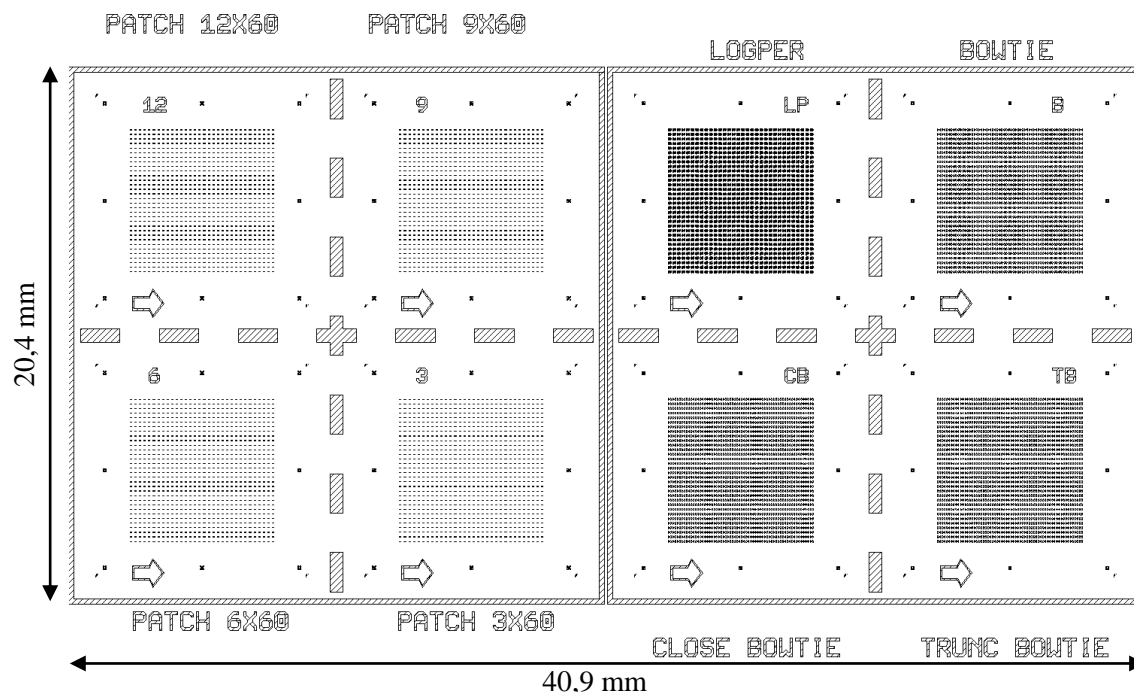


figure 4-3. Impression d'écran du fichier de conception du masque de lithographie optique pour la réalisation de matrices de 32×32 antennes. Les *patches* pour réaliser la charge entre les antennes sont à gauche. Les antennes sont à droite : matrice d'antennes log-périodiques (LOGPER), matrice d'antenne *bowtie* (BOWTIE), matrice d'antenne *bowtie* avec les bras rapprochés (CLOSE BOWTIE) et matrice d'antennes *bowtie* tronquée (TRUNC BOWTIE).



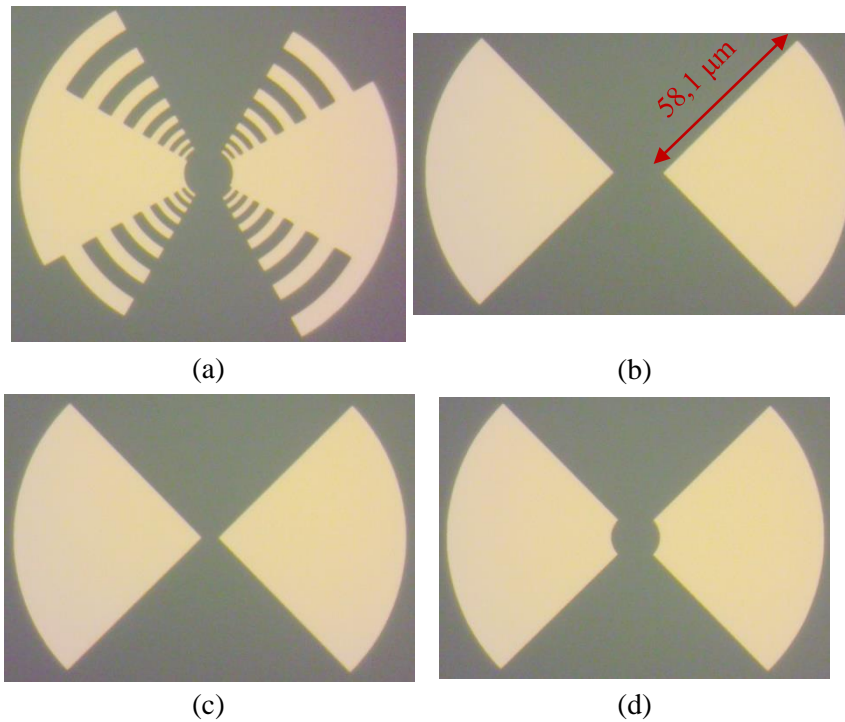


figure 4-4. Photographies au microscope optique (50 $\times$ ) des antennes large bande présentes sur le masque de lithographie optique : (a) antenne *bowtie* log-périodique (LOGPER), (b) antenne *bowtie* (BOWTIE), (c) antenne *bowtie* avec les bras rapprochés (CLOSE BOWTIE), (d) antenne *bowtie* tronquée (TRUNC BOWTIE).

#### 4.1.4. Procédés de fabrication en salle blanche

Les premiers pixels-détecteurs en *a*-YBCO ont été historiquement fabriqués sur des substrats de MgO. Nous les fabriquons désormais sur des substrats de SiO<sub>2</sub>/Si pour être compatibles avec les procédés de fabrication CMOS. L'intérêt est de pouvoir réaliser sur un même substrat les pixels-détecteurs et l'électronique de traitement du signal.

La fabrication des pixels-détecteurs compte plusieurs étapes (*cf.* figure 4-5 et figure 4-6) [2] :

(1) et (6) : Pour la lithographie optique, une résine photosensible positive (*Shipley S1813*) est déposée de manière homogène par *spin-coating* sur toute la surface du substrat. L'épaisseur obtenue dépend du temps, de la vitesse de rotation de la tournette et de la viscosité de la résine. L'épaisseur des résines est standardisée pour une vitesse de 4000 rpm (tours par minute) pendant 30 s. L'accélération de la tournette est réglée à 2000 rpm/s (tours par minute par seconde). Avec ces paramètres, la résine *Shipley S1813* a une épaisseur d'environ 1,3  $\mu\text{m}$ . Elle nécessite ensuite un recuit à 115  $^{\circ}\text{C}$  pendant 90 s.

Une autre résine positive est employée pour la lithographie électronique, la résine UVIII. Après l'étape de *spin-coating*, elle nécessite de chauffer l'échantillon à 135  $^{\circ}\text{C}$  pendant 2 min. Suivant le substrat (par exemple MgO), il peut être nécessaire d'appliquer une seconde résine conductrice (*Espacer*) en surface pour améliorer l'évacuation des charges puis de réaliser un recuit à 90  $^{\circ}\text{C}$  pendant 30 s.

(2) et (7) : Pour la lithographie optique, nous utilisons un aligneur *Karl Suss MJB4*. Un masque de lithographie optique est plaqué contre le substrat enrésiné pour être ensuite insolé par une source UV ( $\lambda = 365 \text{ nm}$ ). Le dosage définit la résolution de la lithographie (au mieux 2  $\mu\text{m}$ ), la dose est de 46 mJ / cm<sup>2</sup> pour la résine S1813. Les motifs présents sur le masque sont ainsi copiés sur le substrat. Les parties insolées de la résine sont ensuite éliminées par le révélateur (*developer*) *Microposit 351* dilué dans de l'eau désionisée (EDI) à 25% pendant 22 s.

Pour les motifs de très petites dimensions ( $\sim 300 \text{ nm}$ ), cette étape est faite par lithographie électronique (*Raith*<sup>®</sup> 150). L'insolation est alors réalisée par un faisceau d'électrons dont la trajectoire programmée

par ordinateur est définie à l'avance de manière à reproduire les motifs du masque. Pour la résine UVIII, la dose nominale est  $15 \mu\text{C} / \text{cm}^2$ . Il est ensuite nécessaire d'effectuer un recuit à  $145 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant 3 min. Si l'*Espaceur* a été utilisé, il doit être préalablement éliminé dans une solution d'EDI pendant 30 s. L'échantillon est développé dans une solution de MF-CD-26 pendant 34 s et rincé pendant 40 s à l'EDI (Voir thèse R. Ladret [5]).

(3) : Dans un bâti d'évaporation e-Beam (*Plassys*), un dépôt d'or ( $100 \sim 400 \text{ nm}$ ) est réalisé sur l'ensemble de l'échantillon afin de réaliser les contacts métalliques. Pour améliorer l'adhérence du film d'or sur le substrat ou éviter une diffusion de l'or dans la couche d'*a*-YBCO, une couche tampon (Ti ou Cr :  $5 \sim 10 \text{ nm}$ ) est préalablement déposée.

(4) et (9) : La résine est dissoute dans un bain approprié (acétone). Pour un *lift-off* (4), les couches métalliques superflues sont évacuées avec la résine.

(5) : Le dépôt d'une couche mince d'*a*-YBCO est réalisé au GeePs par pulvérisation cathodique DC sur l'ensemble de l'échantillon (chapitre 1).

(8) : La couche d'*a*-YBCO excédentaire est éliminée par gravure dans une solution acide diluée pendant 4 s. Les zones masquées par la résine sont protégées. La résine au-dessus d'*a*-YBCO est ensuite éliminée dans un bain d'acétone.

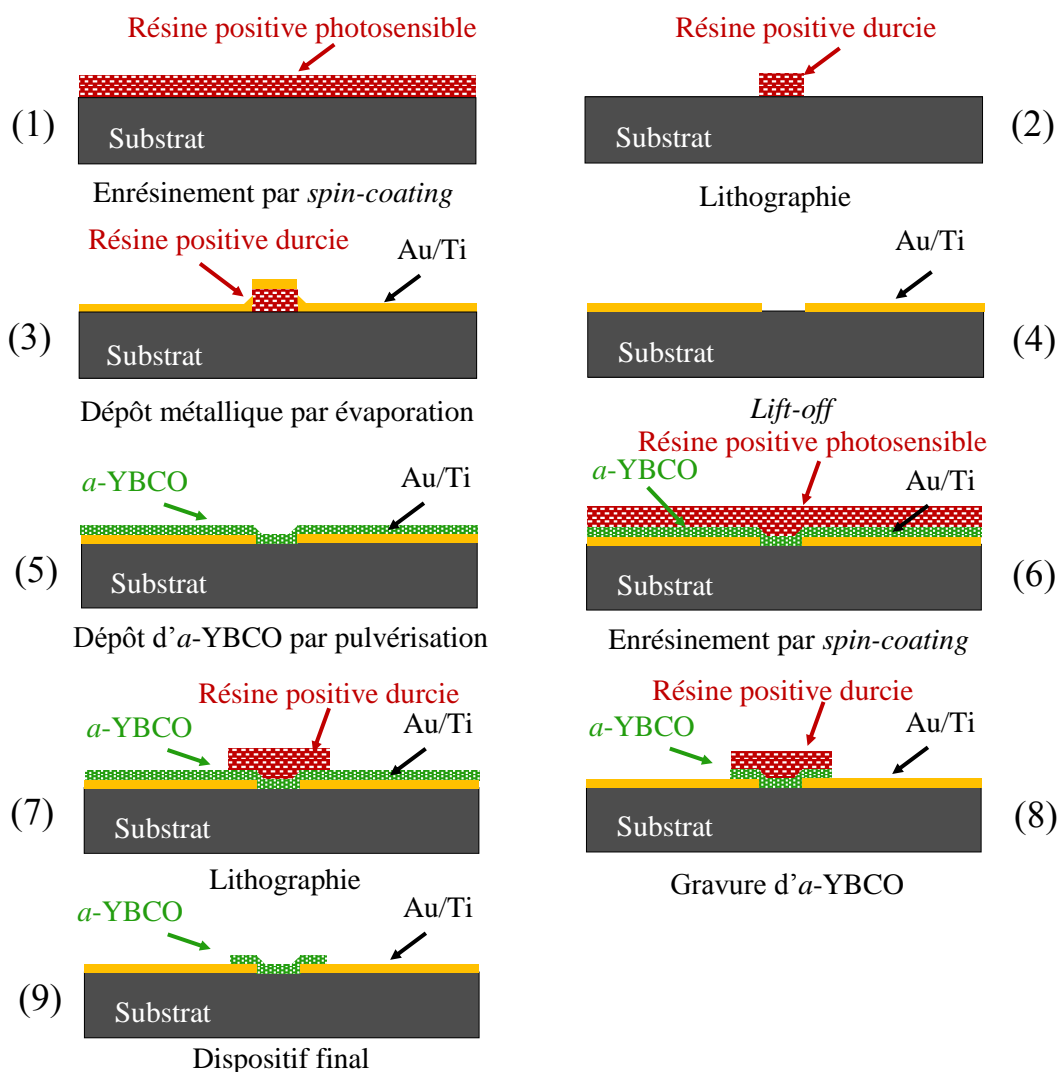


figure 4-5. Étapes de fabrication d'un pixel-détecteur planaire.

La réalisation des pixels-détecteurs tricouches comporte des étapes supplémentaires de fabrication (cf. figure 4-6, 10-13), mais reprend les mêmes méthodes que pour la réalisation des pixels-détecteurs planaires.

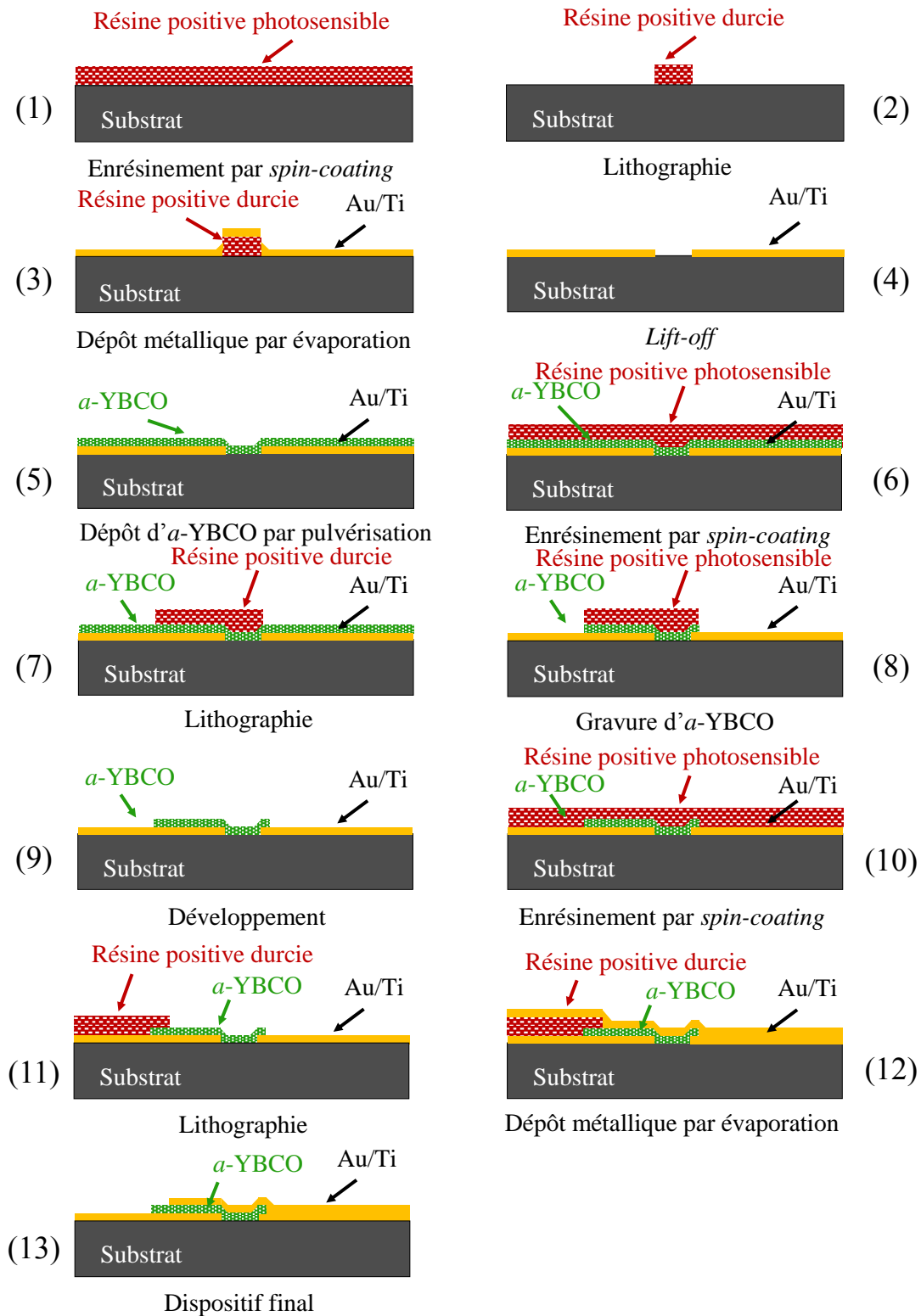


figure 4-6. Étapes de fabrication d'un pixel-détecteur tricouche.

## 4.2. Instrumentations de caractérisation

Pour provoquer l'échauffement des pixels-détecteurs et relever leur réponse thermique, nous employons une source lumineuse infrarouge. Il serait aussi envisageable d'étudier la réponse par conduction thermique, en chauffant une résistance à proximité du pixel-détecteur [6] ou le substrat [7]. Les inconvénients de tels montages sont une complexité accrue des mécanismes de diffusion de la chaleur et un temps d'établissement de la température plus long qui masque les performances aux hautes fréquences des pixels-détecteurs.

### 4.2.1. Banc de mesure électrique et optique

Les caractérisations optiques des couches minces (chapitre 3) ont montré que l'absorption d'*a*-YBCO est très importante dans le domaine visible et décroît vers le NIR-MIR et dans le FIR [8]. Ainsi, pour des raisons pratiques (maximisation du signal, disponibilité de la source, simplicité de l'architecture des pixels-détecteurs), la réponse thermique est actuellement testée sous illumination NIR. Cela permet de séparer les problématiques liées à la réponse thermique et des problématiques relatives au couplage électromagnétique avec des antennes (détection FIR). En effet, nous nous attendons à observer un comportement optique absorbant dépendant de la longueur d'onde et un comportement thermique indépendant de la longueur d'onde. Autrement dit, l'absorption de la couche mince d'*a*-YBCO va définir le niveau de la sensibilité relevée, mais l'allure de cette caractéristique ne devrait pas dépendre de la longueur d'onde à condition que la réponse des dispositifs soit exclusivement thermique. C'est en ce sens que l'on dit que la réponse des pixels-détecteurs est indépendante de la longueur d'onde.

#### 4.2.1.1. *Présentation*

Pour le test des pixels-détecteurs, la commodité de la source et la simplicité de la mise en œuvre de l'expérience sont les caractères recherchés [6]. De ce fait, le banc (*cf.* figure 4-7 et figure 4-8) comporte une source infrarouge constituée d'une diode VECSEL (*Vertical-External-Cavity Surface Emitting Laser*, modèle Honeywell HFE4080-322/XBA) émettant à  $\lambda = 850$  nm une puissance maximale de 4 mW et fonctionnant à température ambiante. Un générateur de fonctions (*Hewlett-Packard* 33120A) réalise une modulation quasi-sinusoïdale de l'émission lumineuse de la diode laser autour de son point de fonctionnement (tension de polarisation DC). Cette solution a été préférée au hachage mécanique du signal lumineux par un obturateur rotatif (*chopper*) parce qu'elle est plus fiable et parce qu'elle permet d'atteindre des fréquences plus élevées (quelques MHz au lieu de la dizaine de kHz).

Le banc optique est constitué d'une lentille de collimation et d'une lentille focalisation traitées en surface pour l'infrarouge. Leur fonction est d'adapter le rayon divergent de la diode laser pour le focaliser sur un des pixels-détecteurs présent sur un dispositif. La puissance lumineuse disponible ( $\sim 400$   $\mu$ W) et le diamètre du spot ( $\sim 200$   $\mu$ m) ont été précédemment mesurés [8]. Le dispositif est installé sur un porte-échantillon à l'intérieur d'un cryostat métallique hermétique maintenu sous vide et muni d'une fenêtre en *Suprasil*<sup>®</sup> pour le passage du faisceau (*cf.* figure 4-9). Le cryostat est lui-même fixé à une platine (*PI/Micos SMC Corvus eco*) permettant des déplacements verticaux et horizontaux afin de centrer le pixel-détecteur et de maximiser le signal mesuré. Un système cryogénérateur permet de réaliser des mesures à basse température (jusqu'à 70 K). Un contrôleur (*Lakeshore* 331) permet alors de réguler la température au moyen de résistances chauffantes. Le cryostat sert aussi de blindage en limitant l'impact des perturbations électromagnétiques extérieures ce qui est capital lors des mesures de bruit.

Le courant provenant du pixel-détecteur est converti en tension par un préamplificateur à trans-résistance (*Stanford* SR570, *Femto* DLPCA-200 / HCA-4M-500K). La tension en sortie du préamplificateur est comparée au signal d'origine par un détecteur synchrone (ou amplificateur *lock-in*, *Stanford* SR830 / SR844). Enfin, les données sont transmises à un ordinateur *via* un bus GPIB (*General*

*Purpose Interface Bus*) IEEE 488. Le contrôle des appareils, l’affichage et l’enregistrement des courbes de mesures sont exécutés par des programmes *NI LabVIEW™* (§4.2.3).

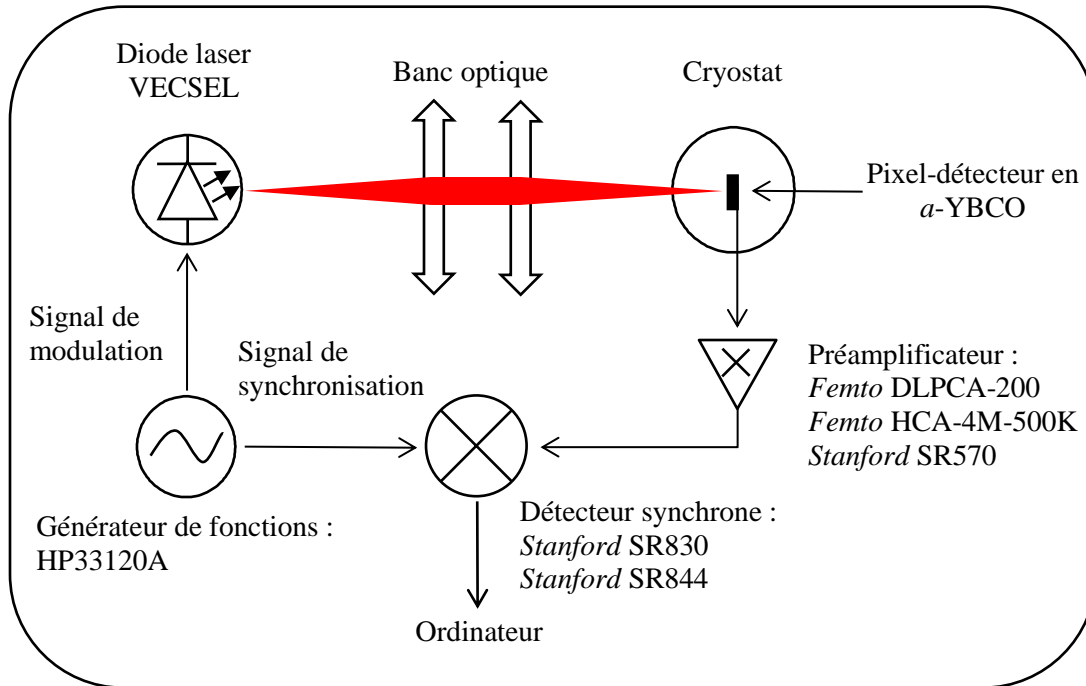


figure 4-7. Schéma fonctionnel du banc de caractérisation optique.

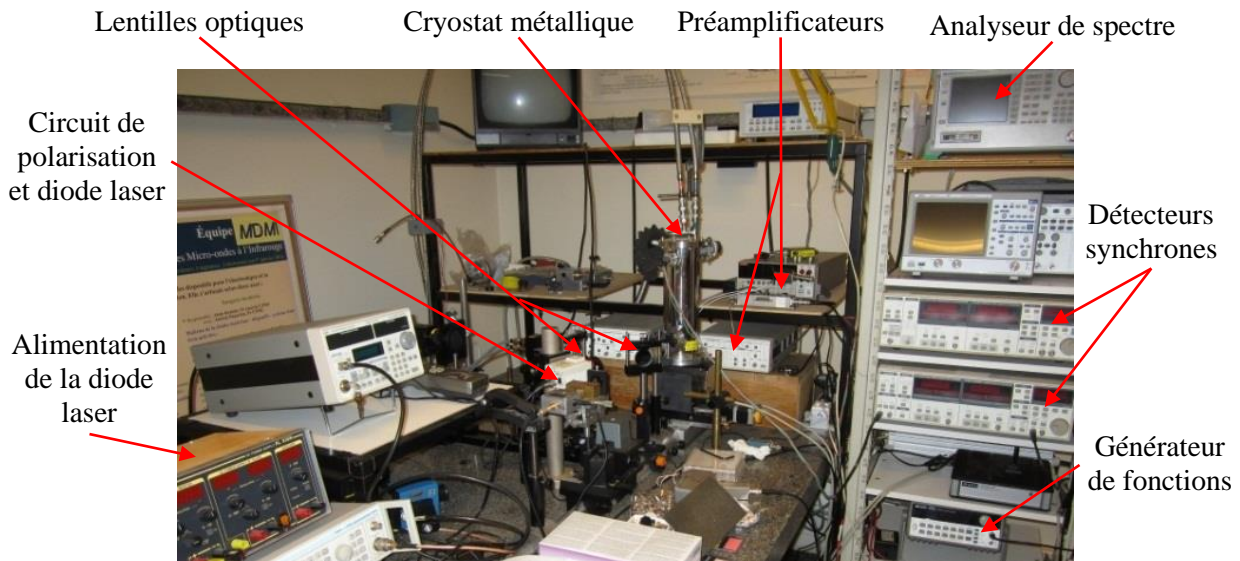


figure 4-8. Photographie du banc de caractérisation optique.

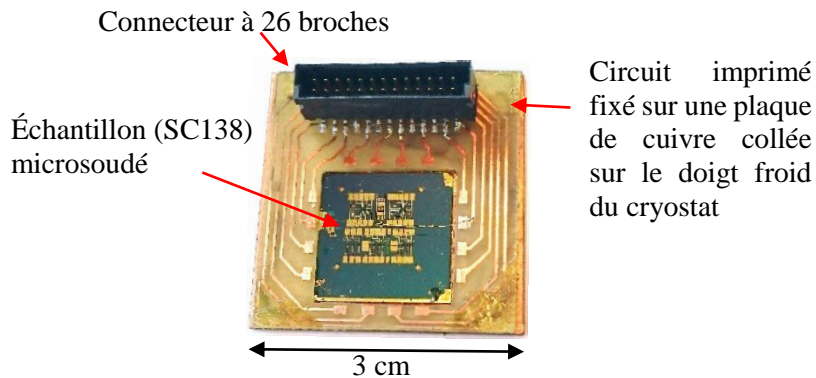


figure 4-9. Photographie d'un échantillon (SC138, cf. figure 4-2) installé sur son porte-échantillon.

### 4.2.1.2. Descriptif des appareils de mesure

Dans la suite, nous présentons les principaux appareils de mesure traitant les signaux de sortie des pixels-détecteurs et leurs performances. La compréhension du fonctionnement des appareils a joué un rôle majeur dans l'amélioration des bancs de mesure.

#### a) Préamplificateurs à trans-résistance

- *Principe*

Un amplificateur à trans-résistance est un détecteur multipliant un courant d'entrée par un coefficient homogène à une résistance (volts par ampère) pour le convertir en une tension de sortie. La figure 4-10 illustre le principe de fonctionnement d'un amplificateur à trans-résistance. Le courant  $I$  issu du détecteur voit un potentiel nul à l'entrée négative de l'amplificateur opérationnel (AOP). L'impédance d'entrée de l'AOP étant très grande, le même courant  $I$  circule dans la résistance  $R$  et crée une différence de potentiel  $V_s$  telle que  $V_s = R I$ . Le courant  $I$  est amplifié d'un facteur d'amplification  $R$  et est converti en une tension  $V_s$ .

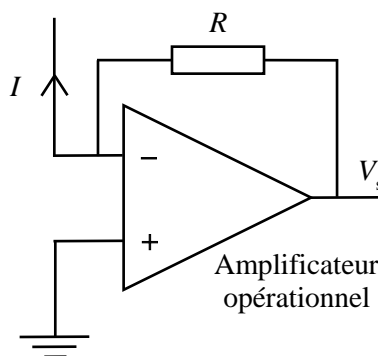


figure 4-10. Schéma de principe d'un montage amplificateur à trans-résistance.

Les préamplificateurs à trans-résistance bas-bruit sont optimisés pour l'amplification de courants très faibles (sous faible impédance d'entrée). Leurs caractéristiques principales sont un facteur d'amplification  $R$  important et un bruit intrinsèque très faible.

Dans la représentation d'une chaîne de mesure où les étages d'amplification sont connectés en cascade, les préamplificateurs sont placés au plus près (physiquement et électriquement) des signaux à mesurer afin de minimiser l'amplification du bruit propre à la chaîne de mesure et des perturbations extérieures. Le choix du préamplificateur est principalement déterminé sur la base de son bruit propre qui doit être inférieur au signal à mesurer. Ce bruit s'exprime le plus souvent en densités spectrales équivalentes de bruit en courant ( $A/\sqrt{\text{Hz}}$ ) et en tension ( $V/\sqrt{\text{Hz}}$ ). Les bruits en tension et en courant sont mesurés en sortie et ramenés en entrée en prenant en compte la fonction de transfert du préamplificateur. Dans le cas de préamplificateurs à trans-résistance, nous nous intéressons essentiellement au bruit en courant.

Un amplificateur est limité par son produit gain×bande c'est pourquoi il n'est pas possible d'obtenir un fort gain et une grande bande passante en même temps. Les préamplificateurs à gain variable que nous utilisons disposent de modes de fonctionnement relatifs à cet effet : le mode HB (*High Bandwidth*) et le mode LN (*Low Noise*). Selon l'utilisation envisagée (mesure de la réponse du détecteur ou mesure de son bruit), il peut être nécessaire d'élargir la bande passante au détriment du bruit afin de ne pas être pénalisé par la fréquence de coupure du préamplificateur.

- *Préamplificateurs employés*

Le préamplificateur *Stanford SR570* (cf. figure 4-11) a été le premier préamplificateur employé lors de l'installation du banc de mesure. Il est muni d'une batterie au plomb assurant une autonomie constatée de 8 h. L'alimentation par batterie permet d'éviter que des perturbations provenant du secteur ne

remontent au préamplificateur par son alimentation et ne parasitent ainsi les mesures. Cependant, cette dépendance à la charge est un désavantage, car les mesures de bruit par détection synchrone peuvent être très longues. En outre, il faut intervenir manuellement sur le préamplificateur *Stanford SR570* pour changer la valeur de son facteur d'amplification

Dans le cadre de cette thèse, nous avons remplacé le préamplificateur *Stanford SR570* par des préamplificateurs bas-bruit de conception plus récente (cf. figure 4-11) : le *Femto DLPCA-200* et le *Femto HCA-4M-500K*. Ces nouveaux préamplificateurs, bien que fonctionnant directement sur le secteur, ont de meilleures performances et permettent de réaliser des mesures de bruit de plus longue durée.

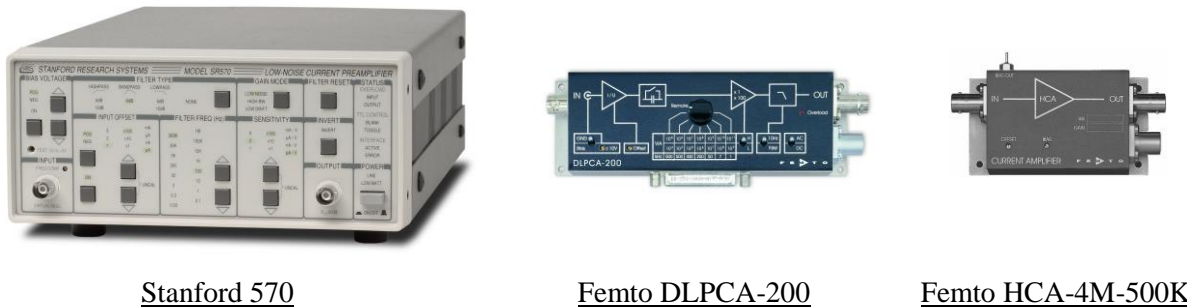


figure 4-11. Photographies des préamplificateurs à trans-résistance.

Le préamplificateur *Femto DLPCA-200* a un facteur d'amplification variable allant de  $10^3$  V/A à  $10^9$  V/A qui peut être ajusté manuellement ou commandé informatiquement grâce au module de communication *Femto LUCI-10*. Ce préamplificateur est immunisé contre le bruit provenant de la communication USB avec l'ordinateur par l'emploi de coupleurs optiques. La partie communication et l'étage d'amplification sont ainsi électriquement isolés. De plus, le préamplificateur *Femto DLPCA-200* est moins bruyant que le préamplificateur *Stanford SR570* (cf. tableau 4-1). En effet, pour un facteur  $R$  identique, la densité spectrale de courant ( $A/\sqrt{Hz}$ ) du préamplificateur *Femto DLPCA-200* est 7 à 14 fois plus faible que celle du préamplificateur *Stanford SR570*.

Comme le montre le tableau 4-1, le préamplificateur *Femto DLPCA-200* ne permet pas de mesurer des courants alternatifs à des fréquences supérieures à 500 kHz ; c'est pourquoi nous avons acquis un autre préamplificateur, le *Femto HCA-4M-500K* ( $Z_{in} = 50 \Omega // 5 \text{ pF}$ ). Il dispose d'un facteur d'amplification fixe de  $5 \times 10^5$  V/A pour une bande passante de 4 MHz et d'une densité spectrale de bruit en courant de  $490 \text{ fA}/\sqrt{Hz}$  (à 100 kHz). Sa densité spectrale de bruit en tension ( $6 \text{ nV}/\sqrt{Hz}$  à 100 kHz) est à peine plus élevée que pour le préamplificateur *Femto DLPCA-200* ( $4 \text{ nV}/\sqrt{Hz}$  à 1 kHz). La documentation du préamplificateur *Stanford SR570* [9] ne spécifie pas clairement la densité spectrale de bruit en tension ramenée en entrée. Toutes les sources de bruit sont ramenées à des sources de bruit en courant, c'est pourquoi nous ne disposons que des densités spectrales de bruit en courant.

Pour tous ces préamplificateurs, une fonction de polarisation en tension est disponible. Cette fonction peut être utilisée pour identifier des tensions de seuil ou pour mettre en évidence le comportement bolométrique des pixels-détecteurs. En effet, il est nécessaire de polariser les pixels-détecteurs pour suivre la variation de leur résistance en fonction de la variation de la puissance lumineuse incidente (voir chapitre 5). Pour les mesures d'un courant pyroélectrique (d'origine capacitive), les préamplificateurs sont tous utilisés dans le mode de couplage AC éliminant les composantes continues (et par conséquent, en principe, toute réponse bolométrique).

Bien que toutes les impédances de sortie soient de  $50 \Omega$ , les facteurs d'amplification affichés pour les préamplificateurs *Stanford SR570* et *Femto DLPCA-200* sont valables pour des impédances d'entrée de l'étage suivant (détecteur synchrone) supérieures à  $1 \text{ M}\Omega$ , alors que pour le préamplificateur *Femto*

HCA-4M-500K, le facteur d'amplification est donné pour une impédance de charge de  $50 \Omega$  (cf. tableau 4-1).

tableau 4-1. Comparatif des performances du *Stanford SR570* et du *Femto DLPCA-200* en mode *Low Noise*.

$R$ (V/A)	Bande passante (-3dB)		Bruit ( $\sqrt{\text{Hz}}$ )		Impédance d'entrée	
	SR570	DLPCA-200	SR570	DLPCA-200	SR570	DLPCA-200 (// 5 pF)
$10^3$	1 MHz	500 kHz	150 pA	20 pA @ 10 KHz	1 $\Omega$	50 $\Omega$
$10^4$	500 kHz	500 kHz	100 pA	2,3 pA @ 10 KHz	1 $\Omega$	50 $\Omega$
$10^5$	200 kHz	400 kHz	60 pA	450 fA @ 10 KHz	100 $\Omega$	50 $\Omega$
$10^6$	20 kHz	200 kHz	2 pA	130 fA @ 1 KHz	100 $\Omega$	60 $\Omega$
$10^7$	2 kHz	50 kHz	600 fA	43 fA @ 1 KHz	10 k $\Omega$	150 $\Omega$
$10^8$	200 Hz	7 kHz	100 fA	13 fA @ 100 Hz	10 k $\Omega$	1 k $\Omega$
$10^9$	15 Hz	1,1 kHz	60 fA	4,3 fA @ 100 Hz	1 M $\Omega$	10 k $\Omega$
$10^{10}$	10 Hz	-	10 fA	-	1 M $\Omega$	-
$10^{11}$	10 Hz	-	10 fA	-	1 M $\Omega$	-
$10^{12}$	10 Hz	-	5 fA	-	1 M $\Omega$	-

## b) Amplificateurs à détection synchrone

- *Principe*

La détection synchrone est une technique d'instrumentation électronique réduisant le bruit de mesure. Elle consiste à moduler le signal d'excitation en amont du transducteur réalisant la mesure avant qu'une source de bruit ne vienne se superposer à la grandeur physique mesurée. Le signal utile est ainsi véhiculé par une porteuse de fréquence connue alors que le bruit ne l'est pas. Par démodulation et filtrage, le bruit est rejeté et le signal utile est récupéré. Un amplificateur synchrone est un récepteur homodyne réalisant la démodulation du signal, il fournit son amplitude et son déphasage par rapport à la fréquence de modulation.

Sans détection synchrone, le signal mesuré  $S_m$  se compose d'un signal utile  $S_u$  et d'un bruit  $S_b$  tels que  $S_m = S_u + S_b$ . Lorsque la détection synchrone est employée, le signal utile est modulé à la fréquence  $\omega$  avant d'être bruité, on a :  $S_m = S_u \cos(\omega t) + S_b$ . En multipliant par un signal de référence à la fréquence  $\omega_1$  ayant une amplitude unitaire (par souci de simplification), on a :

$$S_m \cos(\omega_1 t) = \frac{1}{2} S_u [\cos(\omega_0 t - \omega_1 t) + \cos(\omega_0 t + \omega_1 t)] + S_b \cos(\omega_1 t). \quad (4-1)$$

Lorsque les fréquences du signal de modulation et du signal de références sont identiques  $\omega_1 = \omega_0$ , on obtient :

$$S_m \cos(\omega_0 t) = \frac{1}{2} S_u [1 + \cos(2\omega_0 t)] + S_b \cos(\omega_0 t). \quad (4-2)$$

En réalisant un filtrage passe-bas à une fréquence inférieure à  $\omega_0$ , il ne reste que le signal  $S_m^*$ , c'est-à-dire le signal utile  $S_u$  divisé par deux sans composante de bruit :

$$S_m^* = \frac{1}{2} S_u. \quad (4-3)$$

Autrement dit, seuls les signaux à la fréquence de modulation  $\omega_0$  sont détectés, et ce, dans la bande passante  $\Delta\omega$  du filtre passe-bas (qui peut être très étroite). Cependant, s'il se crée un déphasage  $\Delta\varphi$  quelconque entre le signal modulant et le signal de référence du détecteur synchrone, on a :



$$S_m^* = \frac{1}{2} S_u \cos(\Delta\varphi). \quad (4-4)$$

Le signal mesuré est atténué d'un facteur  $\cos(\Delta\varphi)$  qui est susceptible d'évoluer dans le temps. Pour compenser ce déphasage, un détecteur synchrone utilise une boucle à verrouillage de phase (PLL, *Phase Lock Loop*). Le détecteur synchrone dispose d'une référence interne de fréquence, la PLL verrouille cet oscillateur sur la fréquence de modulation initiale et mesure ensuite les changements survenus sur cette fréquence pour compenser le facteur  $\cos(\Delta\varphi)$ .

- *Présentation des amplificateurs synchrones*

Pour relever les caractéristiques de nos pixels-détecteurs, nous utilisons deux modèles de détecteurs synchrones (cf. figure 4-12) : l'amplificateur *lock-in Stanford SR830* pour les fréquences inférieures à 100 kHz et l'amplificateur *lock-in Stanford SR844* pour les fréquences supérieures.



Stanford SR830



Stanford SR844

figure 4-12. Photographies des détecteurs synchrones *Stanford SR830* et *Stanford SR844*.

Le tableau 4-2 recense les caractéristiques principales des détecteurs synchrones et les principaux paramètres à modifier en fonction de la fréquence de modulation. Un paramètre important des détecteurs synchrones est la réserve dynamique qui est le rapport du signal maximal de bruit tolérable sur le signal maximal à mesurer. Concrètement, une réserve dynamique de 100 dB signifie qu'il est possible de détecter un signal d'amplitude 100  $\mu$ V (par exemple) dans un signal quelconque d'amplitude maximale de 1 V « autour » (selon la raideur de la pente du filtre passe-bas) de la fréquence de modulation et ce, sans surcharge (*overload*) ni dégradation de la précision du détecteur synchrone. Le réglage de la réserve dynamique agit sur la répartition de l'amplification du signal entre les étages du détecteur synchrone suivant trois modes : *low-noise*, *normal* ou *high reserve*. Le choix du mode répond à un compromis : si l'amplification initiale est trop importante, les étages d'amplification suivants risquent de saturer en cas de signaux parasites importants ; si l'amplification est trop faible avant la numérisation du signal, la plage de conversion du convertisseur analogique-numérique n'est pas pleinement utilisée et la résolution est moins bonne. De manière générale, il vaut mieux se placer initialement en mode *low-noise* et n'augmenter la réserve dynamique qu'en cas d'*overload*.

Pour le détecteur *lock-in Stanford SR830*, une fonctionnalité de mesure de courant est disponible en le reliant directement au pixel-détecteur, mais cela nécessite que le courant soit suffisamment élevé.

Aux fréquences inférieures à 200 Hz, les harmoniques sont très proches de la fréquence de modulation. Une fonctionnalité supplémentaire (*sync*) permet de les soustraire sans avoir recours à des constantes de temps trop longues, c'est pourquoi la constante de temps employée lors de nos caractérisations a été optimisée et fixée à 300 ms (*cf.* tableau 4-3). Une autre fonctionnalité utile est la possibilité d'activer un filtre coupe-bande (*notch*) à 50 Hz et / ou 100 Hz pour supprimer les effets indésirables du secteur. Chaque détecteur synchrone dispose de deux canaux de sortie ( $R$ ,  $\Theta$ ) affectés à l'affichage de l'amplitude et de la phase (comprise entre  $-180^\circ$  et  $180^\circ$ ) en configuration réponse fréquentielle, ou affectés à l'affichage des densités spectrales de bruit (*X-Noise*, *Y-Noise*) en configuration mesures de bruit.

tableau 4-2. Comparatif des caractéristiques principales des détecteurs synchrones *Stanford SR830* [10] et *Stanford SR844* [11].

Détecteurs synchrones	<i>Stanford SR830</i>	<i>Stanford SR844</i>
Bande passante	1 mHz à 102 kHz	25 kHz à 200 MHz
Type d'entrée	En tension : asymétrique ( <i>Single-ended</i> ) ou différentielle En courant : $R$ $10^6$ - $10^8$ V/A	En tension : Asymétrique ( <i>Single-ended</i> )
Impédances d'entrée	En tension : $10\text{ M}\Omega + 25\text{ pF}$ En courant : $1\text{ k}\Omega$	En tension : $50\ \Omega$ ou $1\text{ M}\Omega \parallel 30\text{ pF}$
Constantes de temps	$10\ \mu\text{s}$ à $30\text{ ks}$ , pentes : 20, 40, 60, 80 dB/décade	$100\ \mu\text{s}$ to $30\text{ ks}$ , pentes : 20, 40, 60, 80 dB/décade
Sensibilité	$2\text{ nV (fA)}$ à $1\text{ V}(\mu\text{A})$	$100\text{ nV}$ à $1\text{ V rms}$
Précision de $R$	$\pm 1\%$	$\pm 0,25\text{ dB}$ ( $\pm 6\%$ )
Résolution sur la phase	0,01	0,02
Réserve dynamique	$> 100\text{ dB}$	$> 60\text{ dB}$
Bruit à l'entrée	$6\text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ at 1 kHz (typique)	$< 8\text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$ (max)

### c) Analyseur de spectre

Puisque les mesures de bruit par détection synchrone sont de longue durée (fréquence après fréquence), nous avons envisagé une mesure alternative du bruit avec un analyseur de spectre. L'avantage *a priori* d'un analyseur de spectre est qu'il réalise un tracé « continu » de la puissance relevée aux bornes du pixel-détecteur.

- *Principe*

Un analyseur de spectre à balayage est un récepteur hétérodyne qui permet de mesurer quantitativement le contenu fréquentiel d'un signal. Le principe de fonctionnement d'un analyseur de spectre est de découper successivement le spectre fréquentiel d'un signal, de relever précisément le niveau du signal dans une certaine plage de fréquence avant de passer à la plage de fréquences suivante (*cf.* figure 4-13). Mises bout à bout, les plages de fréquence reconstruisent l'ensemble du spectre en échelle de niveau.

En pratique, le signal d'entrée est multiplié par un signal oscillant à la fréquence que l'on souhaite observer de manière à déplacer le spectre du signal dans la bande passante du filtre de résolution *RBW* (*Resolution Bandwidth*). L'amplitude du signal est ensuite détectée dans cette fenêtre, puis moyennée dans le filtre vidéo de fréquence caractéristique *VBW* (*Video Bandwidth*). Un générateur de rampe modifie la fréquence de l'oscillateur contrôlé en tension, une autre fréquence est alors mélangée au signal d'entrée et ainsi de suite. De cette manière, l'analyseur de spectre reconstitue le signal en renvoyant son niveau à chaque fréquence le composant.

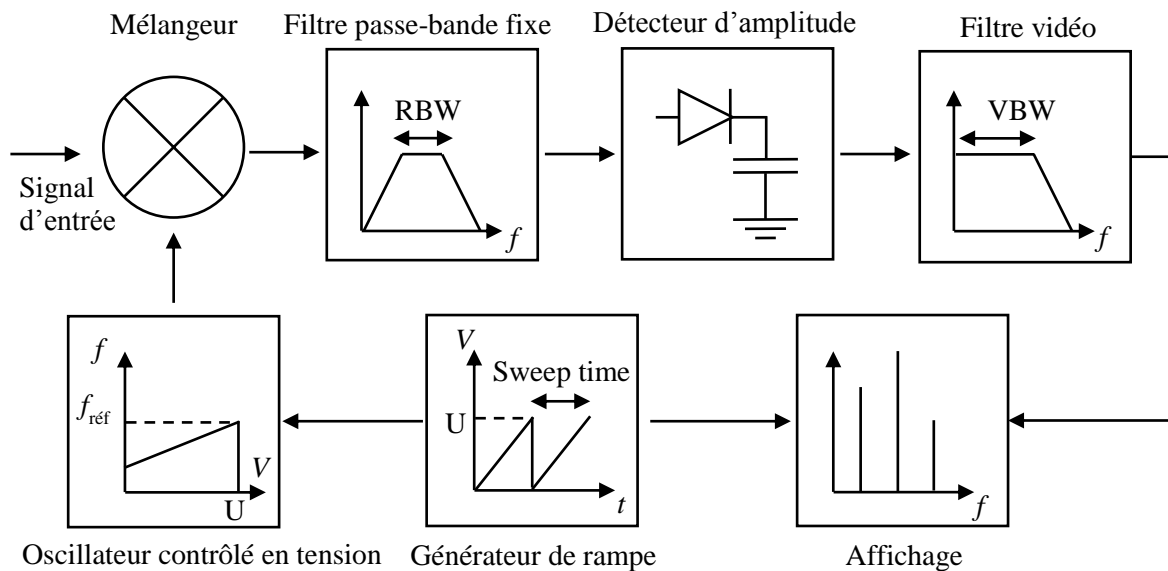


figure 4-13. Schéma du principe de fonctionnement d'un analyseur de spectre.

- *Présentation de l'analyseur de spectre*

L'analyseur de spectre *Anritsu MS2665C* (cf. figure 4-14) fonctionne de 9 kHz à 21,2 GHz. Nous l'utilisons avec une capacité en entrée pour couper les composantes continues et éviter le dépassement de la puissance maximale supportable (30 dBm). La fréquence de résolution (*RBW*) est sélectionnable entre 30 Hz et 3 MHz, la fréquence vidéo (*VBW*) est sélectionnable entre 1 Hz et 3 MHz. Il fournit des courbes d'amplitude en unités, dBm, dBV et W. Le niveau moyen de sa puissance de bruit est inférieur à -115 dBm.



*Anritsu MS2665C*

figure 4-14. Photographie de l'analyseur de spectre *Anritsu MS2665C*.

### 4.2.2. Évolutions du banc de mesure optique

Afin d'évaluer l'indépendance de la réponse thermique vis-à-vis de la longueur d'onde d'excitation, nous avons développé une extension du banc optique à d'autres longueurs d'onde [12], [13]. Comme un *gap* optique est identifié à  $E_{g0} = 1,15$  eV (chapitre 3) et que le banc actuel émet des photons d'énergie supérieure ( $\lambda = 850$  nm,  $E_p = 1,45$  eV), il faut chercher des sources émettant des photons à des énergies inférieures à  $E_{g0}$  pour mettre en évidence un effet photoconducteur éventuel. Ainsi, nous avons sélectionné deux nouvelles diodes laser émettant aux longueurs d'onde télécom à 1310 nm (0,94 eV) et 1550 nm (0,8 eV). Le support des diodes est standardisé de manière à ce qu'elles soient facilement interchangeables. Un contrôleur *Stanford LDC500* gère la polarisation et la modulation des diodes. Il permet de réaliser un asservissement de leur température à l'aide d'une cellule Peltier.

Pour modifier au minimum le banc optique existant, le nouveau matériel a été installé à la perpendiculaire du banc optique existant. Un miroir amovible en or incliné à  $45^\circ$  permet de rediriger le faisceau vers le cryostat (cf. figure 4-15). L'alignement optique existant pour la source à  $\lambda = 850$  nm n'est donc pas modifié. Cette extension du banc optique n'est pas encore fonctionnelle, car avant de pouvoir faire des caractérisations optiques, le profil des faisceaux infrarouge à 1310 nm et 1550 nm doit être caractérisé. Pour cela, nous disposons d'une caméra infrarouge *DataRay Inc. WinCamD-CCD* UCD23 et d'un puissance-mètre *Gentec-eo SOLO PE* pour étalonner la puissance lumineuse au niveau du pixel-détecteur.

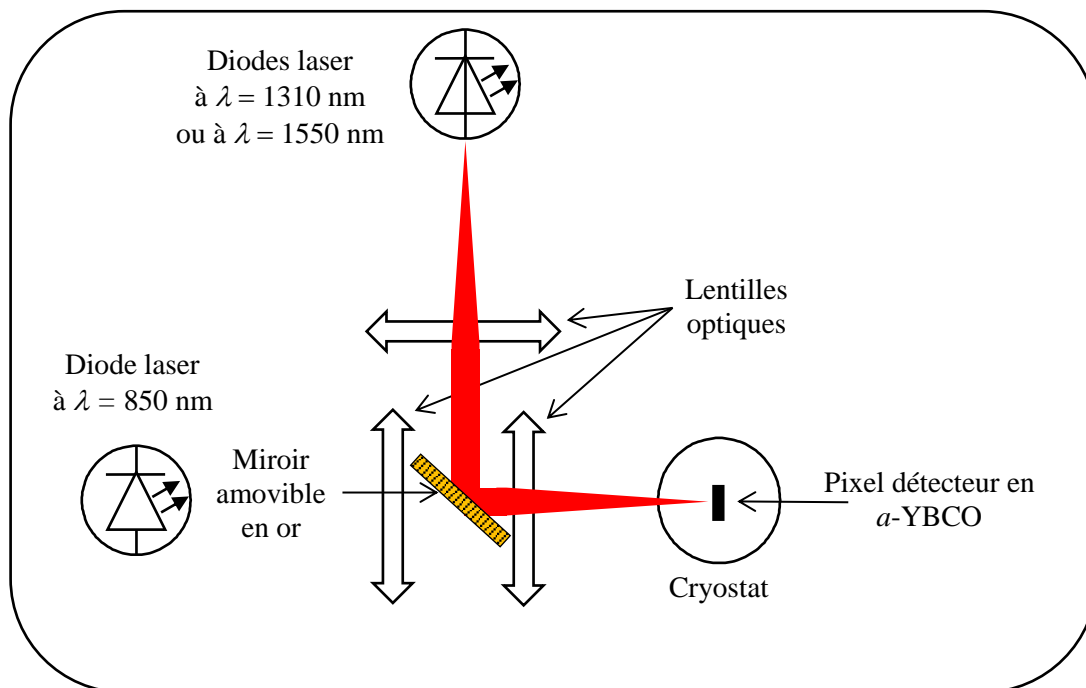


figure 4-15. Schéma du banc optique comprenant les rajouts nécessaires (sources et lentilles) pour tester les pixels-détecteurs aux longueurs d'onde télécom (1310 nm et 1550 nm).

#### 4.2.3. Banc de descente en température

Des mesures de résistance à température variable sont possibles sur le banc optique (§4.2.1.1) ; elles sont précises mais assez longues à mettre en œuvre (installation du dispositif, pompage). Afin de réaliser les relevés du *TCR* des pixels-détecteurs (chapitre 1), un banc de descente en température plus léger a été précédemment réalisé [2]. Le dispositif, ainsi qu'une sonde de température (Pt100), sont fixés à une plaque en cuivre ayant une fonction d'isotherme. L'ensemble est placé dans un tube de verre qui est maintenu sous vide et est ensuite plongé à la verticale, dans un bain d'azote liquide (cf. figure 4-16). L'évolution de la température est suivie sur un moniteur de température *Lakeshore 211* connecté à la sonde de température. Un sourcemètre *Keithley 2400* relève simultanément la résistance du pixel-détecteur. Le sourcemètre est prévu pour mesurer des résistances comprises entre  $20 \Omega$  et  $200 \text{ M}\Omega$ . L'avantage d'un sourcemètre par rapport à un multimètre est la possibilité de choisir la valeur de la tension de polarisation et la valeur maximale du courant à ne pas dépasser. La caractéristique  $R(T)$  peut aussi être relevée lorsque le pixel-détecteur est sorti du bain d'azote et remonte à la température ambiante.

Un pixel-détecteur planaire en *a*-YBCO présente une résistance très élevée à température ambiante (e.g.  $10 \text{ M}\Omega$ ). Cette résistance augmente lorsque la température diminue. Lorsque le pixel-détecteur est polarisé en tension, le courant diminue avec la décroissance de la température. S'il était polarisé en courant, la tension augmenterait avec le risque de dépasser une valeur limite qui pourrait provoquer le claquage du pixel-détecteur.

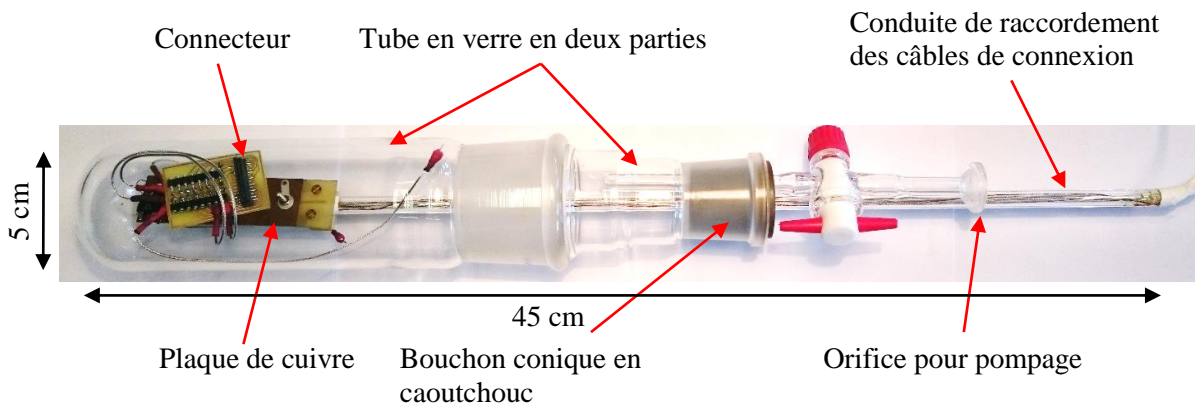


figure 4-16. Photographie du dispositif employé pour les descentes en température.

Nous avons constaté un décalage d’au maximum 10 K entre les courbes de résistance mesurées lors de la descente (rapide) et lors de la remontée (plus lente) en température. Á un instant donné, les températures de la sonde de platine et du pixel-détecteur ne sont donc pas égales. C’est un effet qui peut être minimisé en ralentissant la descente ou la montée en température. Nous estimons donc que la résolution de nos mesures en température est de 10 K. De plus, il n’a pas été possible d’atteindre la température d’ébullition de l’azote (77 K), la température minimale atteinte est de 86,2 K. Nous pensons que cela est dû à un défaut d’étanchéité du tube en verre.

La figure 4-17 est un exemple d’utilisation du programme LabVIEW™ pour réaliser une mesure de résistance pendant une descente en température non régulée.

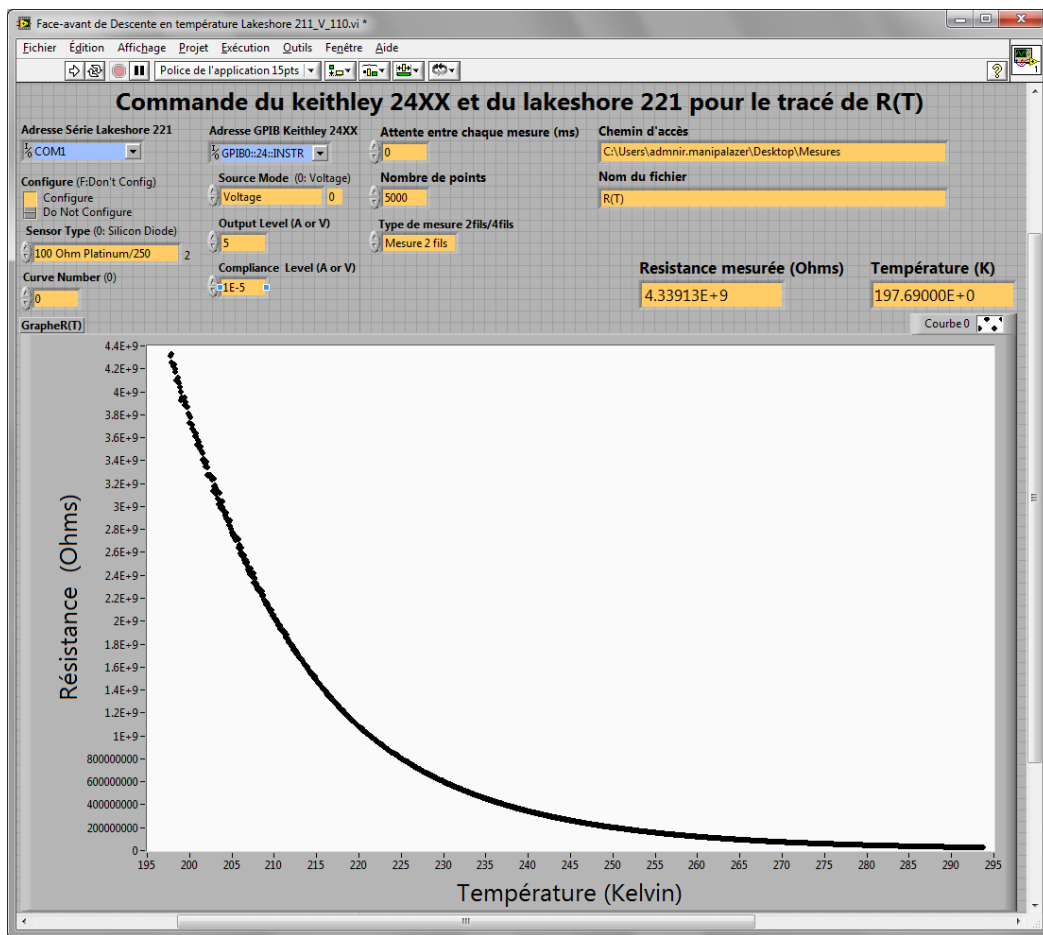


figure 4-17. Impression d’écran du programme LabVIEW™ de mesure de la résistance en fonction de la température.

## 4.3. Méthodes et programmes de caractérisation

Nous présentons dans cette partie les méthodes de caractérisation et les programmes développés sous LabVIEW™ 8.5 pour l'automatisation des prises de mesure. Un mode d'emploi détaillé de ces programmes a été réalisé.

### 4.3.1. Caractérisations électriques

#### 4.3.1.1. Mesure des caractéristiques courant-tension

Avant d'installer un dispositif dans le cryostat, la résistance d'un pixel-détecteur est testée afin de vérifier qu'il n'y a pas eu de court-circuit lors de la fabrication. Nous avons écrit un programme LabVIEW™ (cf. figure 4-18) réalisant une caractéristique  $I(V)$  en quelques secondes dans lequel il est possible de polariser le détecteur en tension comme en courant. Il permet d'effectuer des mesures en configuration deux pointes ou quatre pointes. Outre la résistance, l'allure de la courbe  $I(V)$  nous renseigne aussi sur la nature du contact (redresseur ou ohmique) d'*a*-YBCO avec le métal de connexion.

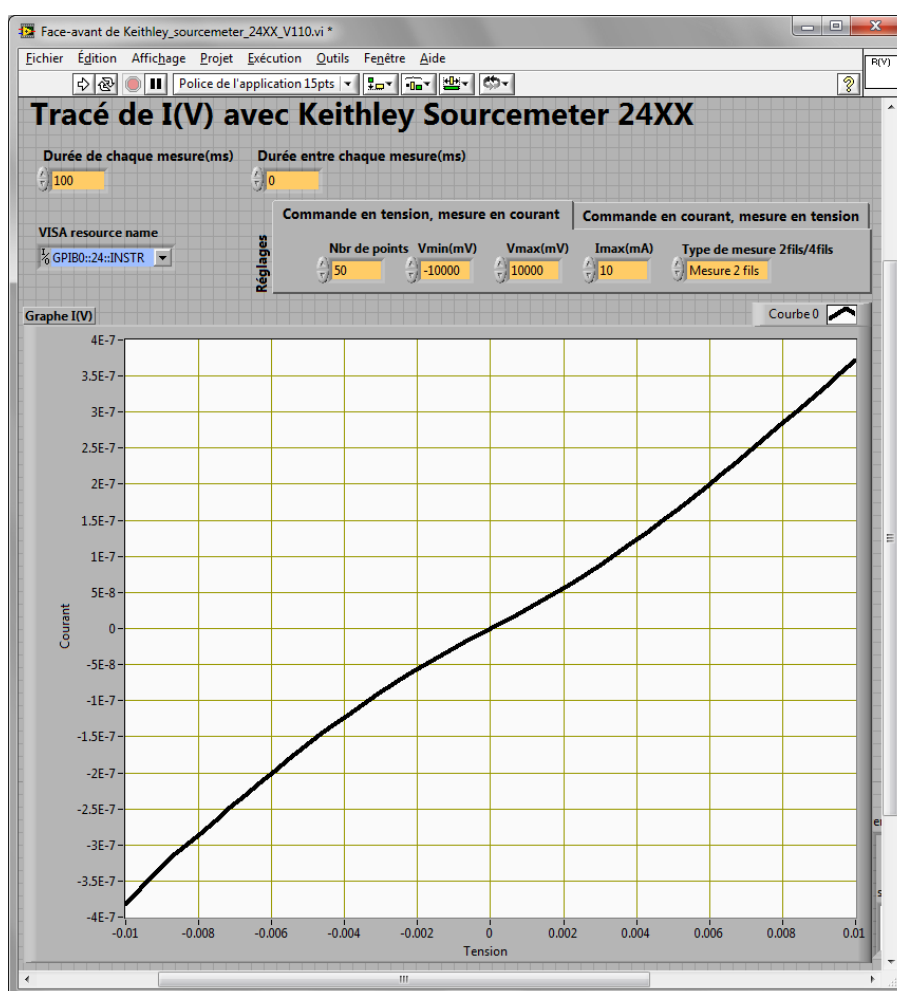


figure 4-18. Impression d'écran du programme LabVIEW™ permettant de tracer une caractéristique courant-tension.

#### 4.3.1.2. Réponse fréquentielle électrique

Le montage de la réponse fréquentielle électrique a pour but de relever la réponse en courant d'un pixel-détecteur non illuminé soumis à une excitation en tension. Pour cela, le générateur de tension crée un

signal AC aux bornes du pixel-détecteur, le circuit se reboulant sur l'impédance d'entrée du préamplificateur (cf. figure 4-19).

À cet effet, nous avons fabriqué un connecteur blindé (cf. figure 4-20). Le but de ce montage est de pouvoir déterminer un schéma électrique équivalent au pixel-détecteur. Le même programme LabVIEW™ employé pour la réponse fréquentielle optique est utilisé (cf. figure 4-21). Il est aussi possible de régler le générateur de tension afin d'imposer un *offset* de polarisation.

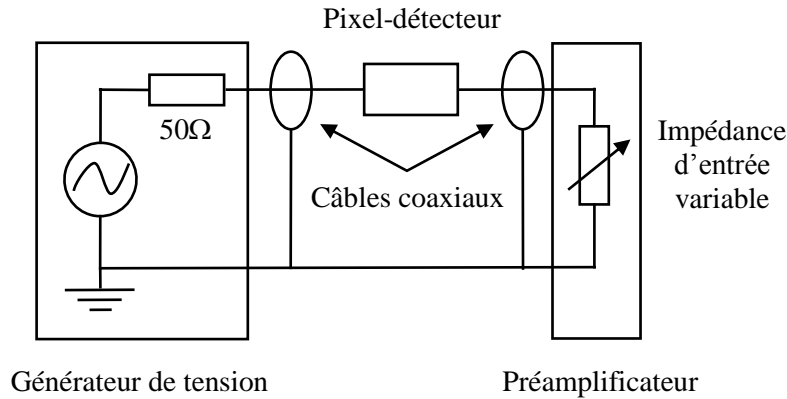


figure 4-19. Schéma de branchement permettant de relever la réponse fréquentielle électrique.

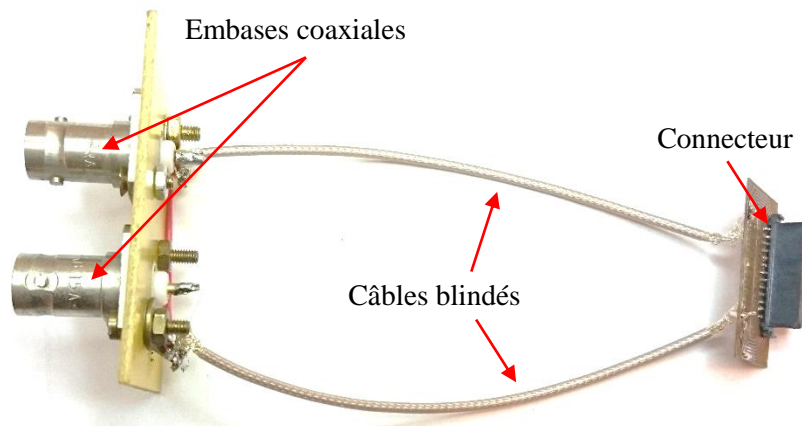


figure 4-20. Photographie du connecteur reliant les câbles coaxiaux au dispositif.

### 4.3.2. Caractérisation fréquentielle optique

La réponse fréquentielle optique des pixels-détecteurs correspond à la donnée de l'amplitude du courant et du déphasage par rapport à la référence de modulation (diagramme de Bode) entre 1 Hz et quelques mégahertz. Il n'est pas possible de réaliser une acquisition sur toute cette plage de fréquences d'une seule traite, car il est nécessaire de modifier les réglages des préamplificateurs et des détecteurs synchrones afin d'éviter leur saturation et la transmission de données erronées à l'ordinateur (cf. tableau 4-3). À cet effet, nous avons écrit un programme LabVIEW™ de contrôle des appareils de mesures (cf. figure 4-21). Les données recueillies sont rangées dans un tableur Excel qui recense toutes les conditions de l'expérience (sensibilité, répartition des gains, température, etc.) afin d'améliorer sa traçabilité. Dans notre cas, l'émission de la diode laser est modulée par une porteuse sinusoïdale.

Lors des mesures de la réponse fréquentielle optique au-delà de  $\sim 1$  MHz, nous avons remarqué que l'excitation fréquentielle optique n'est plus majoritairement transmise au pixel-détecteur par modulation du flux lumineux. Pour nous en rendre compte, nous avons obturé le passage du rayon laser sans observer de changement significatif sur les courbes de réponse (amplitude et phase). Il semble que le signal de modulation se retrouve directement en sortie du détecteur. Nous n'avons pas pu identifier avec

précision l'origine de ce phénomène parasite. Une mesure différentielle est néanmoins possible. En renforçant le blindage des câbles et en augmentant le nombre de liaisons à la masse, le signal parasite peut être partiellement réduit, et la compensation différentielle peut s'effectuer jusqu'à environ 3-4 MHz.

tableau 4-3. Valeurs typiques des réglages à appliquer aux amplificateurs pour l'obtention de réponses fréquentielles optiques pour une puissance lumineuse incidente d'environ 0,4 mW à  $\lambda = 850$  nm.

Fréquence de modulation	1 Hz - 15 Hz	15 Hz - 100 Hz	100 Hz - 1 kHz	1 kHz - 25 kHz	25 kHz - 100 kHz	100 kHz - >1 MHz
R (DLPCA-200)	LN: $10^9$	LN: $10^8$	LN: $10^8$	LN: $10^7$	LN: $10^6$	LN: $10^4$
Sensibilité SR830 connecté au DLPCA-200	50 mV	200 mV	100 mV	200 mV	50 mV	-
Dynamic Reserve : High Reserve						
Sensibilité SR830 connecté au HCA-4M-500K	/	1 mV	1 mV	20 mV	20 mV	-
Sensibilité SR844 connecté au DLPCA-200	/	/	/	/	/	300 mVrms
Sensibilité SR844 connecté au HCA-4M-500K	/	/	/	/	100 mVrms	100 mVrms
Constante de temps	300 ms	300 ms	300 ms	300 ms	300 ms	300 ms

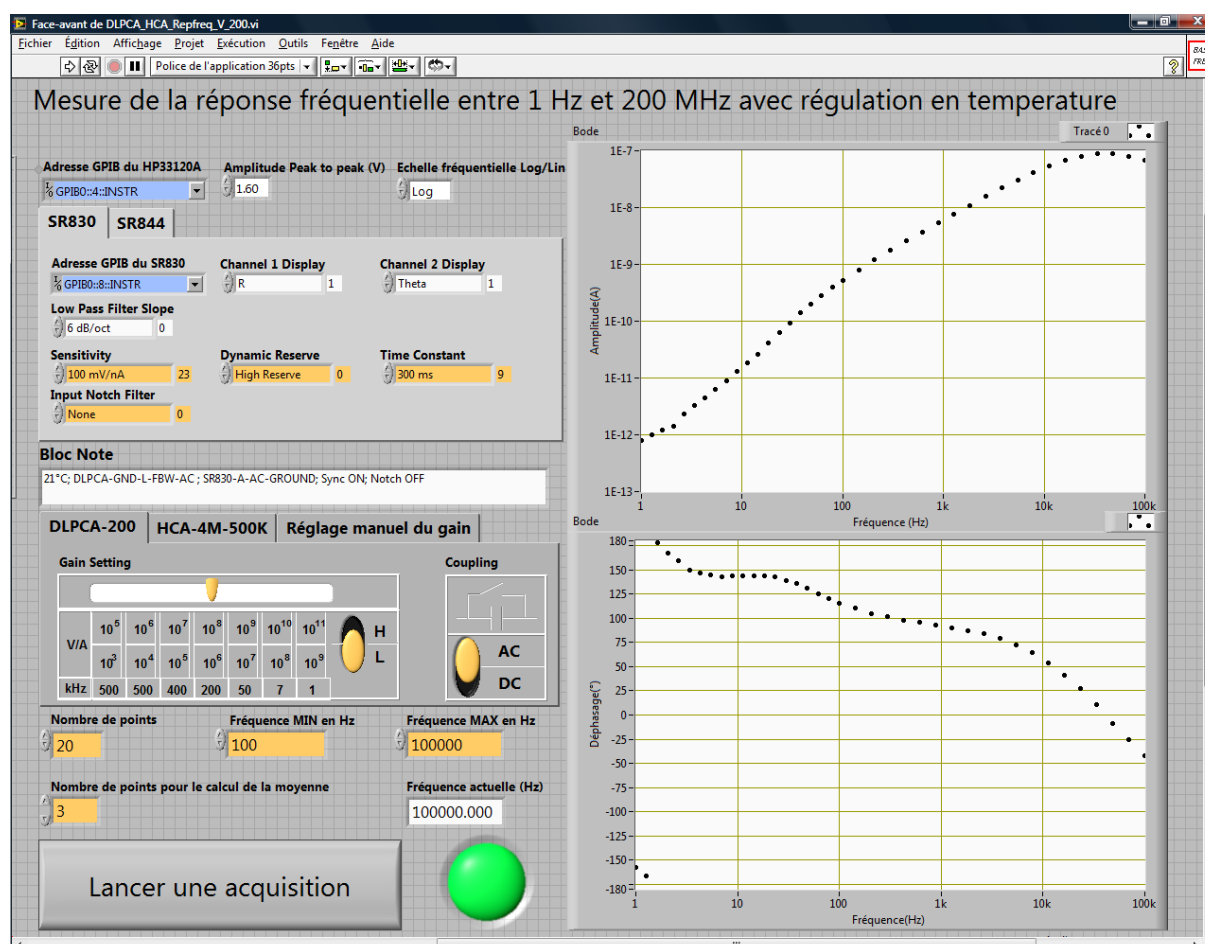


figure 4-21. Impression d'écran du programme LabVIEW™ permettant d'obtenir la réponse fréquentielle optique.



### 4.3.3. Caractérisation du bruit

#### 4.3.3.1. Mesures de bruit avec un détecteur synchrone

Les mesures de bruit s'effectuent dans l'obscurité avec la fenêtre du cryostat obstruée, la diode laser est éteinte. Le détecteur synchrone est paramétré en mode acquisition de bruit et son oscillateur interne produit sa fréquence de référence. Dans ce mode, deux canaux de sortie décorrélés sont disponibles, *X-noise* et *Y-noise*. Le détecteur synchrone délivre la densité spectrale ( $V/\sqrt{Hz}$ ) de bruit à la fréquence de référence ou plus exactement dans une bande de fréquence dépendant du réglage de la pente du filtre passe-bas et de la constante de temps utilisée (cf. figure 4-22). Sur chaque canal, le détecteur synchrone renvoie une estimation de la valeur efficace du bruit déterminée par la méthode MAD, *Mean Average Deviation*. Pour cela, une moyenne glissante du signal est continuellement mise à jour. La différence instantanée entre le signal mesuré et la moyenne glissante définit un écart-type. La moyenne glissante de cet écart-type est la valeur renvoyée par le détecteur synchrone [10].

La mesure du bruit des dispositifs se fait en deux temps ; dans un premier temps, le pixel-détecteur est connecté au préamplificateur et le bruit de l'ensemble (pixel-détecteur et instruments de mesure) est enregistré à plusieurs fréquences (~3000 points et ~20 min par fréquence), dans un second temps, l'opération est réitérée pour ces mêmes fréquences, mais le pixel-détecteur est alors déconnecté du préamplificateur (en circuit ouvert) de manière à ne garder que le bruit engendré par les instruments de mesure. Si les bruits sont non corrélés, leur différence quadratique détermine le bruit du pixel-détecteur seul :

$$\text{Bruit}_{\text{dispo}}(f) = \sqrt{\text{Bruit}_{\text{dispo+instr}}(f)^2 - \text{Bruit}_{\text{instr}}(f)^2}. \quad (4-5)$$

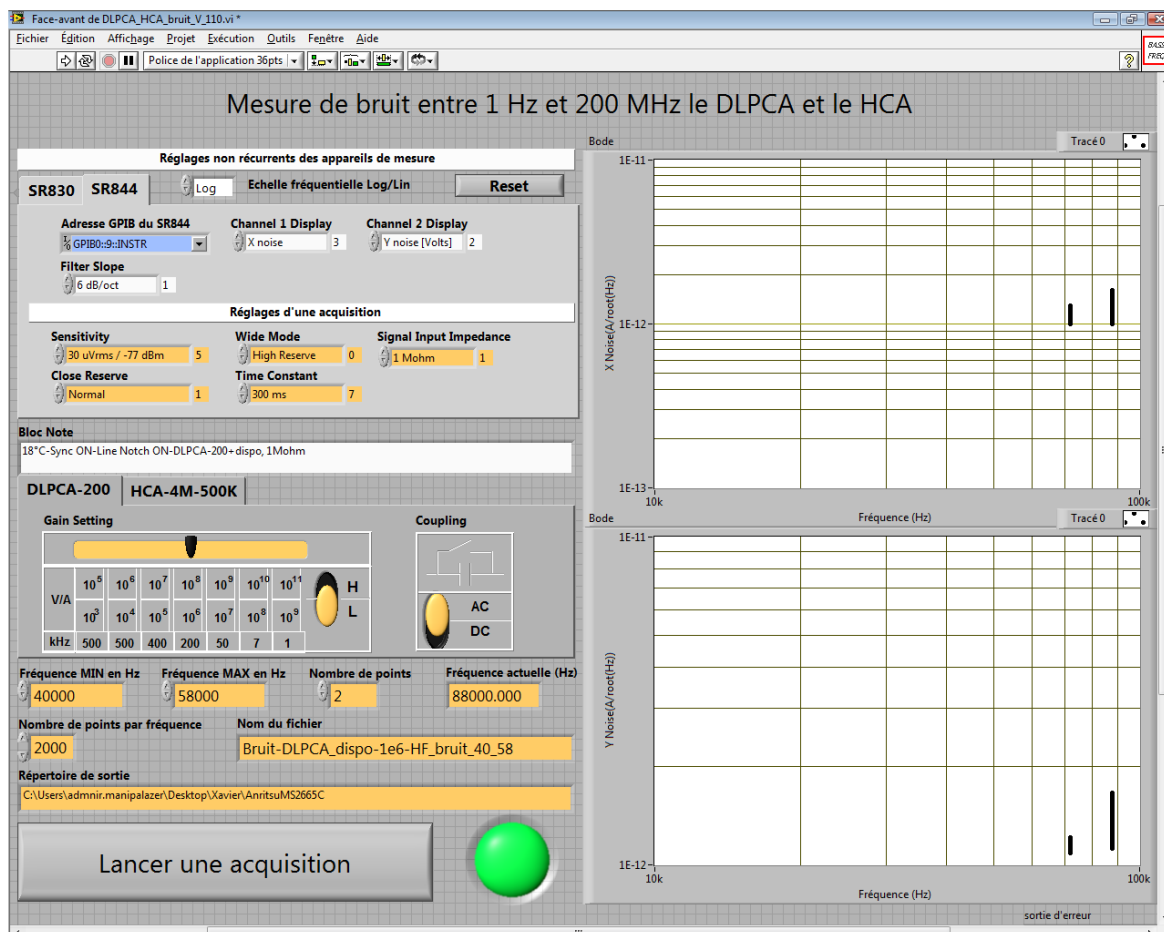


figure 4-22. Impression d'écran du programme LabVIEW™ permettant de relevé le bruit.

Nous avons réalisé des mesures de bruit (*cf.* figure 4-23 et figure 4-24) sur les préamplificateurs *Femto* DLPCA-200 / HCA-4M-500K et *Stanford* SR570 afin de vérifier que les performances annoncées correspondent bien à la mesure faite par la méthode de détection synchrone. Cela permet de valider les réglages des détecteurs synchrones (bande passante-coupure du filtre et modes de répartition des gains) et de manière générale la façon de les utiliser. Dans les documentations du préamplificateur *Femto* DLPCA-200 (**DLPCA**) et HCA-4M-500K (**HCA**) les spécifications (barres « spec. ») sont fournies pour un facteur d'amplification donné (V/A) et une fréquence donnée, d'où leur position sur les graphes. Pour le préamplificateur *Stanford* SR570 (**SR570**), les spécifications du bruit sont données à plusieurs fréquences pour un nombre limité de facteurs d'amplification. Nous constatons que les bruits propres des préamplificateurs sont conformes à leurs spécifications et se maintiennent même au-delà des fréquences annoncées.

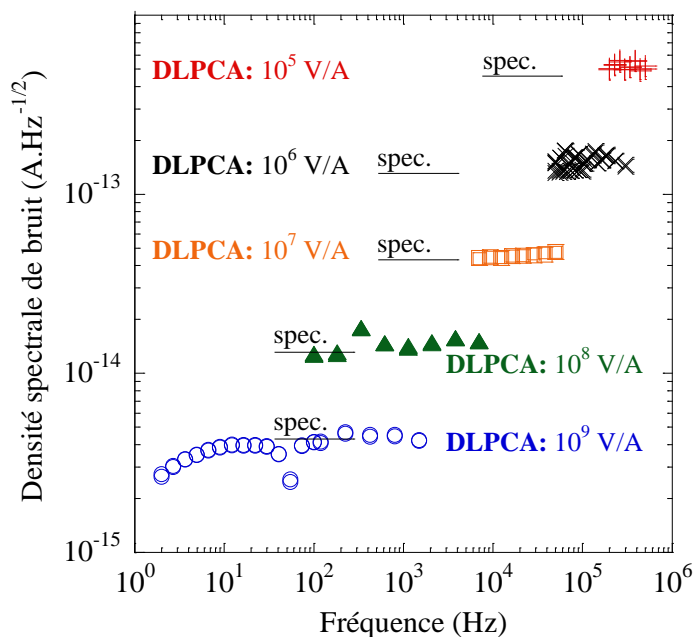


figure 4-23. Graphe représentant les mesures du bruit du préamplificateur *Femto* DLPCA-200 comparée aux spécifications (spec.) [14] pour différents  $R$  (V/A) : (○)  $10^9$ , (▲)  $10^8$ , (□)  $10^7$ , (×)  $10^6$ , (+)  $10^5$ .

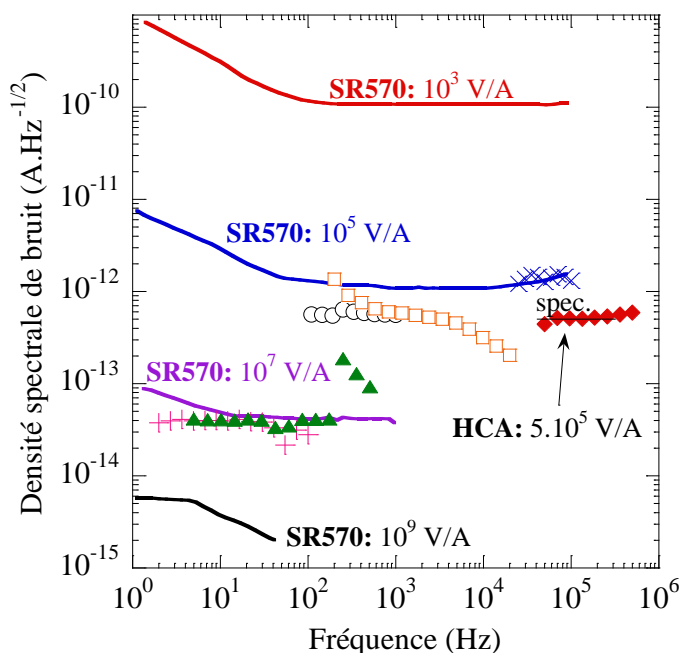


figure 4-24. Graphe représentant les mesures du bruit du préamplificateur SR570 [9] pour différents  $R$  (V/A) : (+)  $2 \cdot 10^8$ , (▲)  $10^7$ , (○)  $5 \cdot 10^6$ , (□)  $2 \cdot 10^6$ , (×)  $10^5$  et du préamplificateur *Femto* HCA-4M-500K [15] : (◆)  $5 \cdot 10^5$ .

### 4.3.3.2. Mesures de bruit avec un analyseur de spectre

Pour mesurer le bruit, l'analyseur de spectre est branché en sortie du préamplificateur connecté lui-même à un pixel-détecteur non illuminé. Nous avons commencé par tester l'analyseur de spectre en mesure de puissance en le connectant directement au générateur de fonctions d'impédance de sortie  $50 \Omega$ . Avec une tension sinusoïdale à 285 kHz et d'amplitude 100 mVpp (*peak-to-peak*) pour une résolution  $RBW = 3$  kHz, nous mesurons une puissance  $P_{mes} = -15,83$  dBm soit  $2,6 \times 10^{-5}$  W à 285 kHz. Nous retrouvons cette valeur par le calcul  $P_{calc} = (50 \text{ mVpp} / \sqrt{2})^2 / 50 \Omega = 2,5 \times 10^{-5}$  W. L'analyseur de spectre mesure bien la valeur efficace de la puissance dissipée dans son impédance d'entrée de  $50 \Omega$ .

Il y a deux façons d'obtenir la puissance équivalente de bruit (dBm/Hz) avec l'analyseur de spectre Anritsu MS2665C : soit à l'aide d'une fonction de l'appareil qui permet de lire ponctuellement le bruit (dBm/Hz) sur l'affichage à l'aide d'un curseur, soit de manière continue à partir du spectre de puissance (dBm). Pour se ramener à des dBm/Hz, il faut ensuite diviser le spectre de puissance (dBm) par la bande passante de l'analyseur le spectre ( $RBW$ ) afin de comptabiliser l'ensemble du bruit contenu dans le filtre de résolution. Comme les filtres ne sont pas idéaux, la raideur de la pente du filtre de résolution doit être prise en compte.

La bande équivalente de bruit ( $ENBW$ , *Equivalent Noise Bandwidth*) est la fréquence à laquelle tout le bruit d'un filtre non idéal de fréquence de coupure  $f_c$  est contenu dans un filtre idéal de pente verticale. La bande passante à considérer est étendue afin de comptabiliser le bruit capté au-delà de la fréquence de coupure. Sur la figure 4-25, l'intégrale du gain (en dBm) sur la zone hachurée est égale à l'intégrale du gain sur la zone délimitée par des pointillés. Le tableau 4-4 détaille les facteurs rectificatifs à appliquer selon l'ordre du filtre.

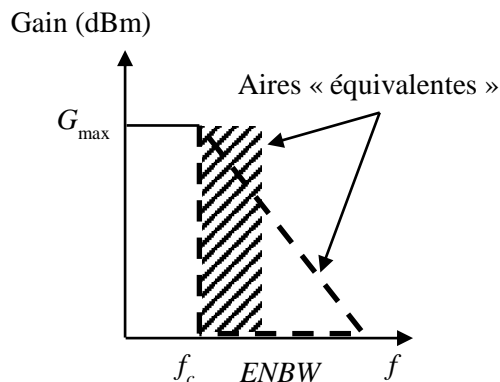


figure 4-25. Schéma illustrant la notion de bande équivalente de bruit.

tableau 4-4. Valeur de la bande équivalente de bruit en fonction de la pente du filtre [16].

Nombre de pôles du filtre	Pente (dB/dec)	Pente (dBm/dec)	$ENBW$ (Hz)
1	-20	-50	$1,57 f_{-3dB}$
2	-40	-70	$1,22 f_{-3dB}$
3	-60	-90	$1,15 f_{-3dB}$
4	-80	-110	$1,13 f_{-3dB}$
5	-100	-130	$1,11 f_{-3dB}$

La figure 4-26 représente des mesures de puissance réalisées avec l’analyseur de spectre *Anritsu MS2665C* sur un pixel-détecteur (SC155-1) suivant trois réglages de *RBW* (1 kHz, 3 kHz, 10 kHz). À basse fréquence et en circuit ouvert, l’analyseur de spectre mesure uniquement la caractéristique de son propre filtre de résolution. Nous pouvons constater que les pentes sont proches de  $-90 \text{ dBm / décade}$ . D’après le tableau 4-4, nous en déduisons  $ENBW = 1,15 \times RBW$ .

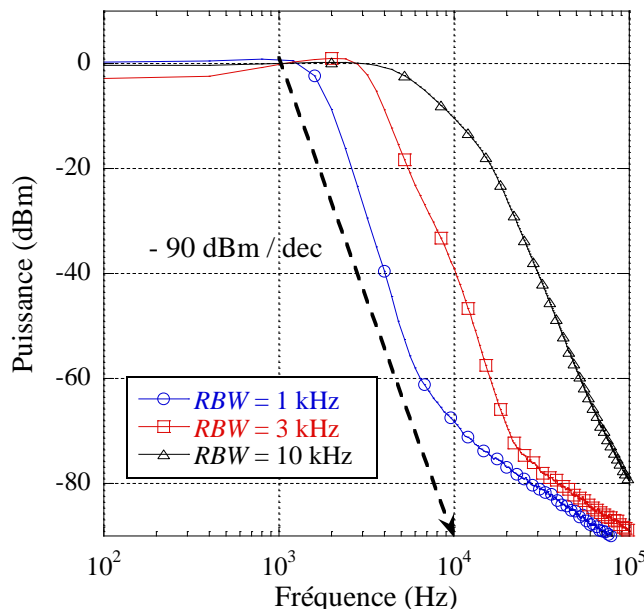


figure 4-26. Graphe des puissances mesurées par l’analyseur de spectre *Anritsu MS2665C* pour différentes bandes passantes  $RBW = 1 \text{ kHz}$ ,  $3 \text{ kHz}$ ,  $10 \text{ kHz}$  et respectivement  $VBW = 1 \text{ kHz}$ ,  $3 \text{ kHz}$ ,  $10 \text{ kHz}$  pour le dispositif SC155-1.

Pour comparer avec les valeurs données par la mesure par détection synchrone, il faut réaliser la conversion de la valeur efficace de la puissance (dBm) ou de la puissance équivalente de bruit (dBm/Hz) en une densité spectrale de courant ( $A/\sqrt{\text{Hz}}$ ) :

$$I_{A/\sqrt{\text{Hz}}} = \frac{1}{R} \sqrt{R_{AS} \times 10^{(P_{dBm/Hz} - 30)/10}}, \tag{4-6}$$

$$I_{A/\sqrt{\text{Hz}}} = \frac{1}{R} \sqrt{\frac{R_{AS} \times 10^{(P_{dBm} - 30)/10}}{1,15 \times RBW}}, \tag{4-7}$$

où  $R_{AS} = 50 \Omega$  est l’impédance d’entrée de l’analyseur de spectre et  $R$  est le facteur d’amplification du préamplificateur à trans-résistance. Les mesures de puissance avec l’analyseur de spectre ne sont pas exploitables pour des fréquences inférieures à  $\sim 40 \text{ kHz}$  (cf. figure 4-26).

Nous avons réalisé des tests en circuit ouvert sur les préamplificateurs pour une résolution  $RBW = 3 \text{ kHz}$  (cf. tableau 4-5) à des fréquences supérieures à  $100 \text{ kHz}$ . Pour le préamplificateur *Femto HCA-4M-500K* nous disposons de la valeur nominale (cf. figure 4-23) du bruit en courant à  $100 \text{ kHz}$  qui correspond bien au bruit calculé avec les relations (4-6) et (4-7). Pour le préamplificateur *Femto DLPCA-200*, le bruit calculé à partir de la puissance exprimée en dBm correspond à peu près au bruit calculé avec la puissance exprimée en dBm/Hz mais est supérieure à la valeur nominale.

Nous avons écrit un programme LabVIEW™ pour commander l’analyseur de spectre et récupérer les spectres (cf. figure 4-27). Ce même programme peut servir à relever la réponse fréquentielle optique des

pixels-détecteurs. Il est alors possible d’observer non seulement le pic à la fréquence de modulation de la diode laser, mais aussi la dispersion fréquentielle de ce pic (non réalisé par la détection synchrone). En revanche, l’analyseur de spectre ne permet pas d’obtenir des informations sur la phase du signal.

tableau 4-5. Bruits des préamplificateurs mesurés avec l’analyseur de spectre comparés à leurs spécifications.

Préamplificateur <i>Femto</i>	Facteur d’amplification	Fréquence (kHz)	Bruit en courant nominal (fA/√Hz)	Puissance de bruit mesurée (dBm/Hz)	Bruit calculé éq (4-6) (fA/√Hz)	Puissance mesurée (dBm)	Bruit calculé éq (4-7) (fA/√Hz)
HCA-4M-500K	5 10 <sup>5</sup>	100	<b>490</b>	-118,9	<b>508</b>	-84,2	<b>470</b>
DLPCA-200	LN : 10 <sup>6</sup>	200	<b>130</b> (à 1 kHz)	-122,86	<b>160</b>	-87,6	<b>158</b>
DLPCA-200	LN : 10 <sup>5</sup>	400	<b>450</b> (à 10 kHz)	-126,72	<b>516</b>	-89,4	<b>645</b>

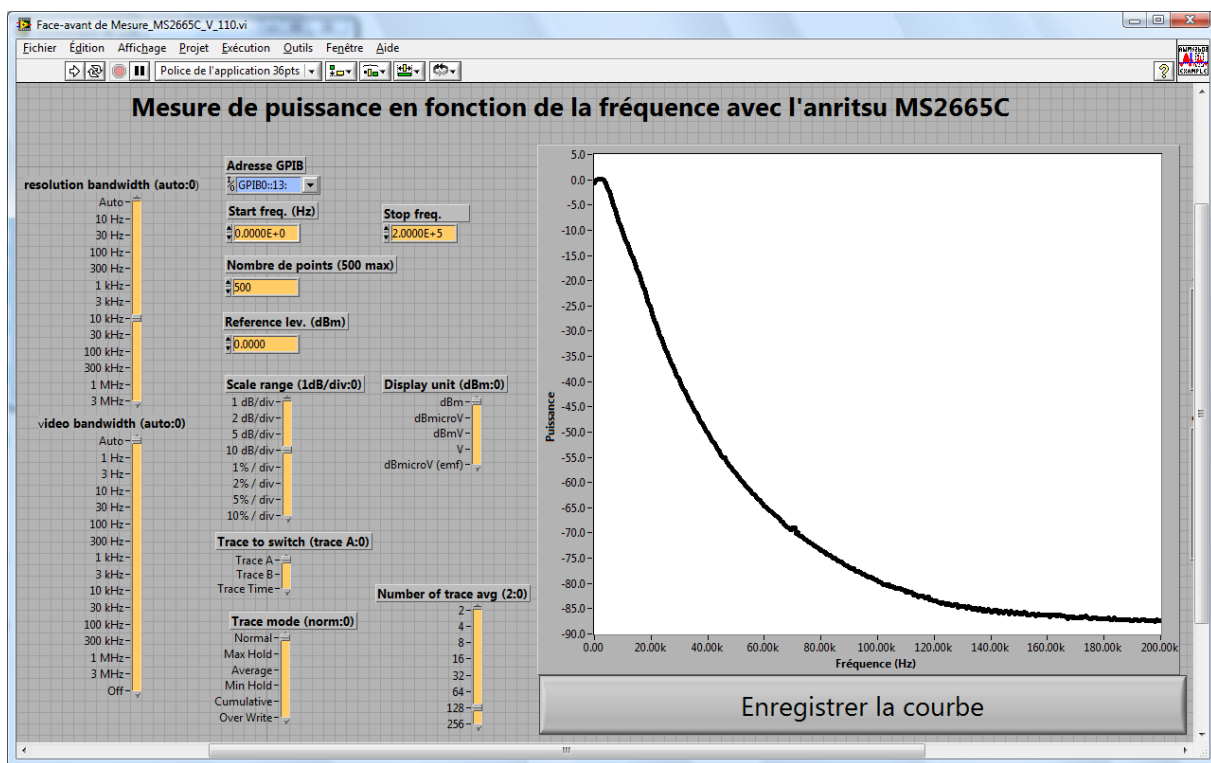


figure 4-27. Impression d’écran du programme LabVIEW™ permettant de relever la puissance de bruit en fonction de la fréquence.

### 4.3.3.3. Comparaison des méthodes de mesure du bruit

La figure 4-28 représente les densités spectrales de bruit du pixel-détecteur SC155-1 (chapitre 5) relevées avec un détecteur synchrone et un analyseur de spectre entre 40 kHz (limite inférieure d’exploitation de l’analyseur de spectre) et 200 kHz. Selon que les préamplificateurs *Femto* DLPCA-200 (**DLPCA**) ou *Femto* HCA-4M-500K (**HCA**) sont connectés à l’analyseur de spectre (*Anritsu* MS2665C) ou au détecteur synchrone (*Stanford* SR844), nous réalisons quatre mesures. Une cinquième mesure est obtenue par lecture du bruit sur l’écran de l’analyseur de spectre à l’aide d’un curseur.

Sur la figure 4-27, nous pouvons nous rendre compte d'un aspect intéressant de l'analyseur de spectre comparé au détecteur synchrone comme dispositif de mesure de bruit : de nombreux pics n'apparaissent pas sur les courbes relevées par détection synchrone. En effet, un analyseur de spectre renvoie un spectre de bruit possédant une meilleure résolution fréquentielle qu'un détecteur synchrone. De manière générale, les différentes densités spectrales de bruit sont groupées autour des mêmes valeurs (0,5-1 pA/ $\sqrt{\text{Hz}}$ ) à partir de 100 kHz sauf pour le bruit mesuré avec la configuration détecteur synchrone (HCA) qui est 4 à 5 fois plus élevé en moyenne. Ainsi la mesure du bruit d'un dispositif par un analyseur de spectre a fourni des résultats cohérents avec les mesures effectuées avec un détecteur synchrone ce qui permet de valider l'emploi des deux appareils et des relations (4-5), (4-6) et (4-7).

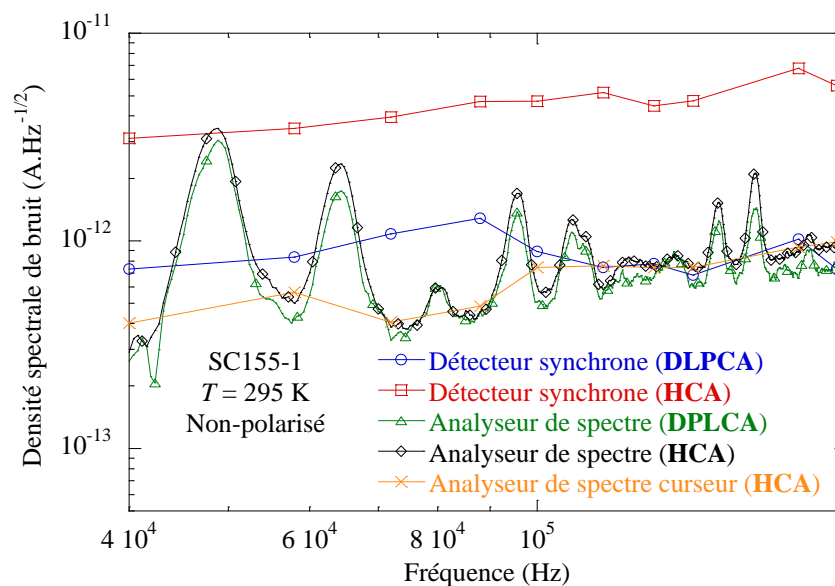


figure 4-28. Graphe de comparaison entre les densités spectrales de bruit du pixel-détecteur SC155-1 acquises avec un détecteur synchrone ou avec un analyseur de spectre.

## 4.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons présenté la conception et la fabrication des pixels-détecteurs en  $\alpha$ -YBCO. Pour cela, nous avons présenté les architectures (planaire et tricouche), les masques de lithographie (pour les pixels-détecteurs et pour les matrices d'antennes) et nous avons décrit la succession des étapes de leur fabrication en salle blanche. Nous avons présenté ensuite les bancs de caractérisation (réponse optique et dépendance en température) et leurs limites (résolution en température) ainsi que les améliorations à venir (nouvelles longueurs d'onde). Puis, nous nous sommes intéressé à la manière d'utiliser les appareils de mesure (préamplificateurs, détecteurs synchrones, analyseur de spectre) à travers la compréhension de leur fonctionnement, l'optimisation des réglages, la programmation en LabVIEW™ pour automatiser les acquisitions ainsi que les relations pour mettre en forme les résultats. Nous avons réalisé des tests à vide pour vérifier les spécifications des préamplificateurs et confronter les mesures de bruit acquises sur un même pixel-détecteur. Toutes ces précautions sont nécessaires, car elles permettent de discuter avec une bonne confiance le comportement des pixels-détecteurs (chapitre 5).

## 4.5. Références

- [1] M. K. Kulsreshath, “Semiconductor technologies for RT THz Imaging,” Gent University, Rapport final Nanotime LT3, 2009.
- [2] M. Longhin, “Semiconducting bolometric detectors : material optimization and device design for future room temperature THz imaging arrays,” Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [3] I. Türier, A. F. Dégardin, and A. J. Kreisler, “UWB Antennas for CW Terahertz Imaging: Geometry Choice Criteria,” in *Ultra-Wideband, Short-Pulse Electromagnetics 10*, F. Sabath and E. L. Mokole, Eds. Springer New York, 2014, pp. 463–472.
- [4] A. J. Kreisler, I. Türier, X. Gaztelu, and A. F. Dégardin, “UWB Antennas for CW Terahertz Imaging: Cross Talk Issues,” in *Ultra-Wideband, Short-Pulse Electromagnetics 10*, F. Sabath and E. L. Mokole, Eds. Springer New York, 2014, pp. 473–482.
- [5] R. G. Ladret, “Nano-mélangeurs bolométriques supraconducteurs à électrons chauds en Y-Ba-Cu-O pour récepteur térahertz en mode passif,” Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- [6] D. Mihailović and A. J. Heeger, “Pyroelectric and piezoelectric effects in single crystals of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,” *Solid State Commun.*, vol. 75, no. 4, pp. 319–323, Jul. 1990.
- [7] D. P. Butler, Z. Çelik-Butler, A. Jahanzeb, J. E. Gray, and C. M. Travers, “Micromachined YBaCuO capacitor structures as uncooled pyroelectric infrared detectors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 3, pp. 1680–1687, Aug. 1998.
- [8] V. Jagtap, “Development of instrumentation for thermal imaging arrays based on superconducting and semiconducting YBaCuO compound bolometers,” Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [9] “Documentation du Stanford SR570.” Stanford Research Systems, 2005.
- [10] “Manuel d’utilisation du Stanford SR830.” Stanford Research Systems, 2011.
- [11] “Manuel d’utilisation du Stanford SR844.” Stanford Research Systems, 2007.
- [12] N. Younes and N. Ferron, “Réponse optique de réseaux de bolomètres semiconducteurs : conception et réalisation d’un banc de tests en IR proche,” Projet de recherche de 3<sup>ième</sup> année Supélec, Option Micro et Nano Électronique, 2013.
- [13] M. Husson and A. Flamarion, “Détecteurs semiconducteurs en infrarouge proche et moyen,” Projet de recherche de 3<sup>ième</sup> année Supélec, Option Micro et Nano Électronique, 2014.
- [14] “Documentation du Femto DLPCA-200.” Femto, 2009.
- [15] “Documentation du Femto HCA-4M-500K.” Femto, 2005.
- [16] A. Daniels, *Field guide to infrared systems, detectors, and FPAs*, 2nd ed. Bellingham , Wash: SPIE Press, 2010.

## Chapitre 5.

# Études électriques et optiques des pixels-détecteurs

Nous avons introduit dans le chapitre 4 les techniques de caractérisations électroniques et optiques des pixels-détecteurs. Dans le chapitre 5, nous exploitons les résultats de ces caractérisations afin d'étudier le rôle de la couche mince d'*a*-YBCO dans le fonctionnement des pixels-détecteurs.

Nous commençons (§5.1) par introduire les pixels-détecteurs en *a*-YBCO discutés tout au long de ce chapitre. Dans la partie §5.2, nous étudions les dispositifs du point de vue de leur comportement électrique, avec une étude du contact métal / *a*-YBCO à partir des caractéristiques courant-tensions des pixels et une étude des mécanismes de conduction électrique dans *a*-YBCO à partir de la variation de la résistance en fonction de la température. Dans la partie 5.3, nous étudions les dispositifs du point de vue de leur comportement pyroélectrique. En particulier, les arguments avancés en faveur de l'effet pyroélectrique dans *a*-YBCO sont expliqués par rapport aux autres effets physiques plausibles. Nous rappelons ensuite les différentes expériences qui permettent d'extraire les paramètres influençant la réponse pyroélectrique (coefficient pyroélectrique, conductance thermique, capacité thermique) afin d'introduire la modélisation thermique standard des détecteurs pyroélectriques. Nous comparons ensuite les réponses fréquentielles optiques acquises sur les pixels-détecteurs en *a*-YBCO vis-à-vis de cette modélisation et nous proposons une modélisation plus avancée. Enfin, dans la partie §5.4, nous abordons la question du bruit électronique dans les pixels-détecteurs. Les mesures de bruit permettent de remonter à la puissance équivalente de bruit et à la détectivité spécifique qui sont les principaux paramètres permettant de comparer des détecteurs pyroélectriques entre eux (§5.5).



## Table des matières

<b>Chapitre 5. Études électriques et optiques des pixels-détecteurs .....</b>	<b>167</b>
<b>5.1. Présentation des pixels-détecteurs .....</b>	<b>169</b>
<b>5.2. Études sur le comportement électrique.....</b>	<b>170</b>
5.2.1. Étude du contact métal / a-YBCO .....	170
5.2.1.1. Rappels sur les contacts métal / semi-conducteur.....	170
5.2.1.2. Contact Schottky : hauteur de barrière et densité de courant.....	172
5.2.1.3. Mesures en transport électrique DC.....	173
5.2.1.4. Capacité Schottky .....	175
5.2.1.5. Réponse fréquentielle électrique.....	175
5.2.2. Étude du transport de charge .....	176
5.2.2.1. Rappels sur la conduction dans les semi-conducteurs amorphes.....	176
5.2.2.2. Mécanismes de conduction dans a-YBCO .....	177
<b>5.3. Étude du comportement pyroélectrique .....</b>	<b>181</b>
5.3.1. Effet pyroélectrique .....	182
5.3.1.1. Origines microscopiques .....	182
5.3.1.2. Matériaux pyroélectriques .....	182
5.3.1.3. Manifestation macroscopique du courant pyroélectrique .....	183
5.3.2. Discussion de l'effet pyroélectrique dans YBCO .....	184
5.3.2.1. Mises en évidence de l'effet pyroélectrique .....	184
5.3.2.2. Réfutation d'autres effets physiques possibles .....	184
5.3.3. Méthodes de détermination des paramètres thermiques .....	185
5.3.3.1. Estimation du coefficient pyroélectrique .....	185
5.3.3.2. Estimation de la conductance thermique .....	187
5.3.3.3. Estimation de la capacité thermique .....	187
5.3.3.4. Récapitulatif.....	188
5.3.4. Modélisation standard de détecteur pyroélectrique.....	190
5.3.4.1. Réponses fréquentielles optiques.....	190
5.3.4.2. Modèle pyroélectrique standard.....	190
5.3.4.3. Origines du courant capacitif.....	193
5.3.4.4. Considérations géométriques qualitatives .....	193
5.3.4.5. Limites du modèle pyroélectrique standard.....	194
5.3.5. Modélisation avancée du détecteur pyroélectrique en a-YBCO .....	194
5.3.5.1. Dépendance fréquentielle .....	194
5.3.5.2. Application à un pixel-détecteur planaire.....	195
<b>5.4. Étude du bruit.....</b>	<b>197</b>
5.4.1. Sources de bruits .....	197
5.4.1.1. Rappels .....	197
5.4.1.2. Origines des bruits électroniques .....	197
5.4.1.3. Bruit de Johnson .....	198
5.4.1.4. Bruit de grenaille .....	198
5.4.1.5. Bruit de génération-recombinaison.....	198
5.4.1.6. Bruit en 1/f.....	199
5.4.2. Mesures du bruit des pixels-détecteurs .....	199
<b>5.5. Résumé des performances .....</b>	<b>201</b>
<b>5.6. Conclusion .....</b>	<b>202</b>
<b>5.7. Références .....</b>	<b>203</b>

## 5.1. Présentation des pixels-détecteurs

Une sélection des pixels-détecteurs les plus représentatifs (SC138-7, SC155-1, SC143-c, SC144-12) est schématisée sur la figure 5-1. Ces dispositifs ont tous été fabriqués à partir de films d'*a*-YBCO déposés sur substrats de SiO<sub>x</sub>/Si (500 nm de SiO<sub>x</sub> élaboré sur un substrat de Si dopé P d'épaisseur 380 μm).

Les pixels SC155-1 et SC138-7 sont des détecteurs planaires. Les pixels SC143-c et SC144-12 sont des dispositifs tricouches dans lesquels le film d'*a*-YBCO est sandwiché entre des contacts métalliques inférieurs et supérieurs. Pour ces pixels tricouches, l'épaisseur d'*a*-YBCO est la même (360 nm), mais la largeur de recouvrement des pistes du pixel SC144-12 est le double de celle du pixel SC143-c (cf. tableau 5-1).

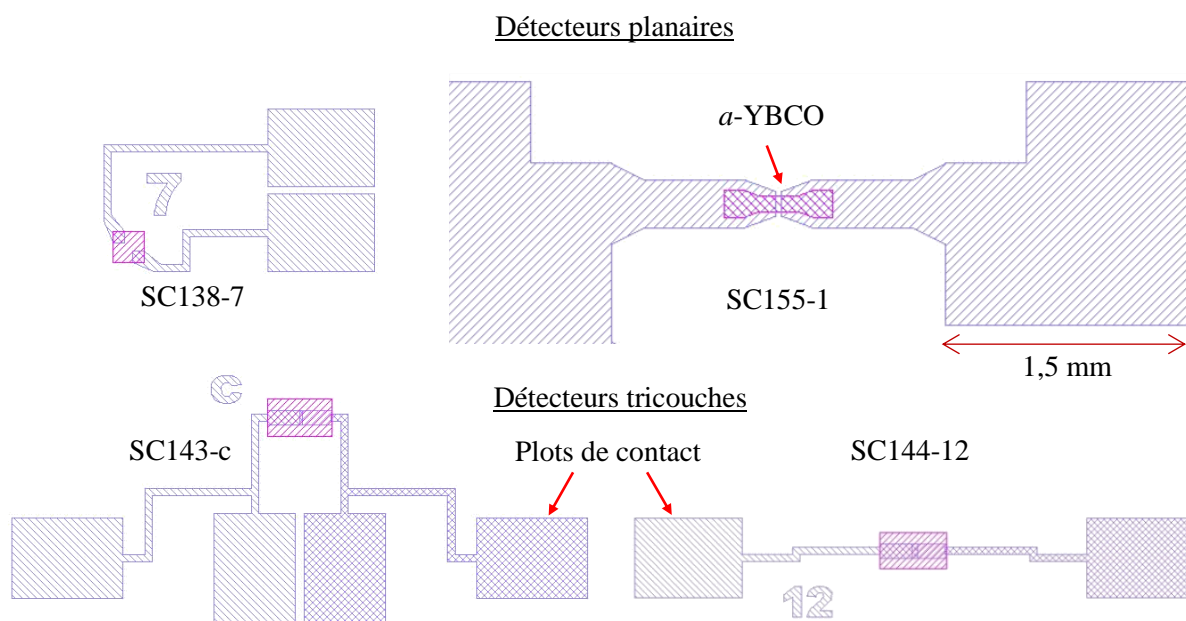


figure 5-1. Schémas à la même échelle des pixels-détecteurs testés.

tableau 5-1. Récapitulatif des paramètres géométriques des pixels-détecteurs testés.

Pixel-détecteur	SC138-7	SC155-1	SC143-c	SC144-12
Type de structure	planaire	planaire	tricouche	tricouche
Épaisseur d' <i>a</i> -YBCO	260 nm	450 nm	360 nm	360 nm
Surface d' <i>a</i> -YBCO	220 × 220 μm <sup>2</sup>	100 × 30 μm <sup>2</sup>	440 × 250 μm <sup>2</sup>	460 × 250 μm <sup>2</sup>
Dimensions d'un contact	-	-	220 / 100 μm	260 / 100 μm
Recouvrement des plots de contacts	-	-	20 μm	40 μm

## 5.2. Études sur le comportement électrique

### 5.2.1. Étude du contact métal / *a*-YBCO

#### 5.2.1.1. Rappels sur les contacts métal / semi-conducteur

La théorie de Schottky-Mott porte sur l'existence et l'explication de la barrière de potentiel susceptible de se créer à l'interface métal-semi-conducteur du fait de la différence entre les travaux de sortie du métal et du semi-conducteur. Elle permet d'interpréter les caractéristiques courant-tension  $I(V)$  des pixels-détecteurs. Le travail de sortie d'un métal  $W_M$  est l'énergie minimale à fournir à un électron situé au niveau de Fermi  $E_F^M$  pour l'amener à un état hors du métal (niveau du vide). Il s'écrit  $W_M = q \cdot \phi_M$  où  $q$  est la charge d'un électron et  $\phi_M$  est le potentiel. Le travail de sortie est fonction de la distribution des électrons en surface (modifiée par l'adsorption des gaz atmosphériques par exemple) et de l'orientation cristallographique [1]. Par exemple, dans le cas de l'or, le travail de sortie est égal à 5,47 eV pour la maille (100), 5,37 eV pour la maille (110) ou 5,31 eV pour la maille (111) [2]. Les couches métalliques que nous déposons en salle blanche sont *a priori* polycristallines. Les travaux de sortie associés sont donnés dans le tableau 5-2.

tableau 5-2. Travaux de sortie de quelques métaux usuels sous forme polycristalline [3].

Métal	Ag	Al	Nb	Ti	Sn	Cr	W	Cu	Au	Ni	Pt
Travail de sortie $W_M$ (eV)	4,26	4,28	4,3	4,33	4,42	4,5	4,55	4,65	5,1	5,15	5,65

Comme pour un métal, le travail de sortie  $W_{SC} = q \cdot \phi_{SC}$  (eV) d'un semi-conducteur est défini comme la différence entre le niveau du vide et le niveau de Fermi ( $E_F^{SC}$ ). Une grandeur supplémentaire est introduite : l'affinité électronique  $E_{ae} = q \cdot \chi_{SC}$  où  $\chi_{SC}$  est le potentiel associé. L'affinité électronique correspond à la différence de potentiel entre le niveau du vide et le bas de la bande de conduction.

Lorsqu'un métal et un semi-conducteur sont mis en contact, leurs niveaux de Fermi respectifs s'alignent pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Pour ce faire, les électrons provenant du métal ou du semi-conducteur traversent la jonction dans le sens diminuant leur énergie.

Shan *et al.* [4] ont réalisé des mesures d'effet Hall sur des couches minces cristallines et amorphes d'YBCO appauvri en oxygène. Ils ont déterminé un coefficient de Hall positif à partir duquel ils en ont déduit que YBCO semi-conducteur est de type *p*. Nous nous plaçons donc dans le cas où les porteurs de charges sont des trous.

Lors d'un contact entre un semi-conducteur de type *p* et un métal (caractérisé par un grand nombre de porteurs libres), deux situations peuvent se produire (*cf.* figure 5-2) :

- Si le travail de sortie du métal est supérieur au travail de sortie du semi-conducteur, alors  $\phi_M > \phi_{SC}$  et par conséquent l'énergie de Fermi du métal est située sous le niveau de Fermi du semi-conducteur ( $E_F^M < E_F^{SC}$ ). Les « trous » du métal vont dans la bande de valence du semi-conducteur. Le métal perd une faible partie de ces porteurs au profit du semi-conducteur qui voit arriver davantage de trous. Il n'y a pas de zone de déplétion à l'interface. En polarisant, le nombre de charges traversant la jonction métal / semi-conducteur est proportionnel à la tension appliquée à ses bornes : le contact est dit alors ohmique.

- Si le travail de sortie du métal est inférieur au travail de sortie du semi-conducteur, alors  $\phi_M < \phi_{SC}$  et par conséquent l'énergie de Fermi du métal est située au-dessus du niveau de Fermi du semi-conducteur ( $E_F^M > E_F^{SC}$ ). Une part négligeable des électrons du métal est transférée au semi-conducteur. Ces électrons se recombinent avec les trous du semi-conducteur dopé  $p$  et laissent apparaître les charges négatives fixes des atomes accepteurs. Il se crée une zone de charges d'espace (ZCE). La barrière de potentiel  $\phi_B = \phi_M - \chi_{SC}$  vue par les « trous » du métal est plus importante que la barrière de potentiel  $\phi_B^* = \phi_{SC} - \phi_M$  vue par les trous du semi-conducteur. Puisque les trous doivent franchir un potentiel avant de participer à la conduction, le contact est dit redresseur (ou Schottky).

Pour un semi-conducteur de type  $n$  en contact avec un métal, la situation est inversée, le contact est redresseur si  $\phi_M < \phi_{SC}$  et ohmique si  $\phi_M > \phi_{SC}$ .

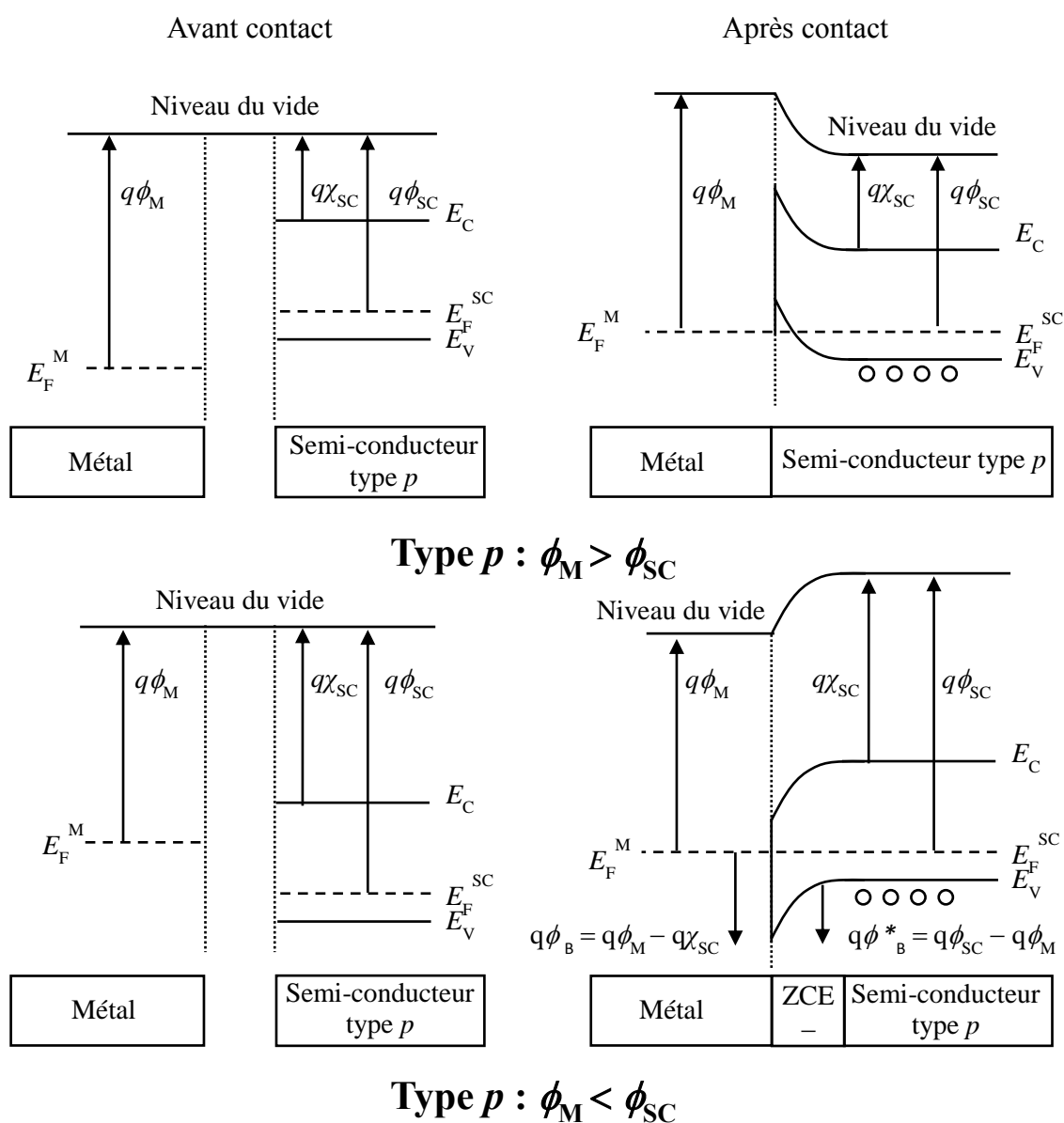


figure 5-2. Diagrammes de bande d'une jonction métal / semi-conducteur de type  $p$  dans deux cas : (haut)  $\phi_M > \phi_{SC}$  et (bas)  $\phi_M < \phi_{SC}$ .

### 5.2.1.2. Contact Schottky : hauteur de barrière et densité de courant

En 1901, Owen Willans Richardson travaille sur la théorie de l'émission thermoïonique et développe l'équation dite de Richardson-Dushman (pour laquelle il reçut le prix Nobel en 1928) expliquant le phénomène d'émission d'électrons depuis la surface d'un métal chauffé. En effet, les électrons qui acquièrent une énergie thermique excédant le travail de sortie du métal sont expulsés. Un principe identique est applicable au contact métal / semi-conducteur, une différence entre les travaux de sortie de deux milieux régule un échange d'électrons.

D'après la théorie de l'émission thermoïonique appliquée à un contact Schottky, la densité de courant  $J$  traversant la jonction métal  $\rightarrow$  semi-conducteur s'écrit [1], [5] :

$$J = A^* T^2 \exp(-q\phi_B/k_B T) [\exp(qV/k_B T) - 1], \quad (5-1)$$

où  $A^*$  est la constante de Richardson dont l'ordre de grandeur est de  $1,2 \times 10^6 \text{ A m}^{-2} \cdot \text{K}^{-2}$  [1],  $q$  est la charge d'un électron,  $T$  est la température et  $V$  est la tension. En polarisation inverse ( $V < 0$ ), on suppose que le terme exponentiel entre crochets dans la relation (5-1) peut être négligé telle que  $[\exp(qV/k_B T) - 1] \approx -1$ . On pose la tension de polarisation inverse  $V_R \equiv -V$  et la densité de courant en polarisation inverse  $J_R \equiv -J$ , on a donc :

$$J_R \approx A^* T^2 \exp(-q\phi_B/k_B T). \quad (5-2)$$

Lorsqu'un électron approche du métal, une charge miroir positive localisée dans le métal se crée, attirant davantage l'électron vers la surface. Cette force d'attraction diminue donc l'énergie requise par l'électron pour franchir la barrière de potentiel (cf. figure 5-3). On désigne par  $\Delta\phi_B$  l'abaissement de la barrière Schottky dû à l'effet de la force image (*force image lowering*).

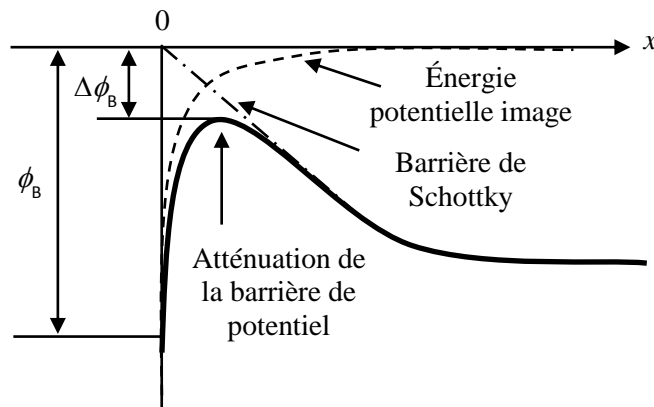


figure 5-3. Schéma illustrant le principe de diminution de la barrière Schottky par la force image [1].

Cette diminution de potentiel est fonction de la tension appliquée et amène à définir un potentiel effectif  $\phi_{\text{eff}} = \beta V_R$  tel que [1] :

$$\beta = \frac{\partial \phi_B}{\partial V_R} = \alpha_{\text{SC}} \left( V_R + \phi_B' - \frac{k_B T}{q} \right)^{-3/4}, \quad (5-3)$$

où  $\alpha_{SC}$  est un coefficient qui est fonction des paramètres du semi-conducteur ;  $\phi'_B$  est la barrière de Schottky modifiée [1]. En choisissant la polarisation  $V_R$  suffisamment grande telle que  $V_R \gg \phi'_B - (k_B T/q)$ ,  $V_R > 1$  V (typiquement), la densité de courant inverse  $J_R$  s'écrit :

$$J_R = J_0 \exp\left(\frac{q\beta}{k_B T} V_R\right) \approx J_0 \exp\left(\frac{\alpha_{SC} q}{k_B T} V_R^{1/4}\right), \quad (5-4)$$

où le terme  $J_0$  dépend de la température  $T$ . Une illustration de l'effet de la force image sur la caractéristique courant-tension est donnée en figure 5-4.

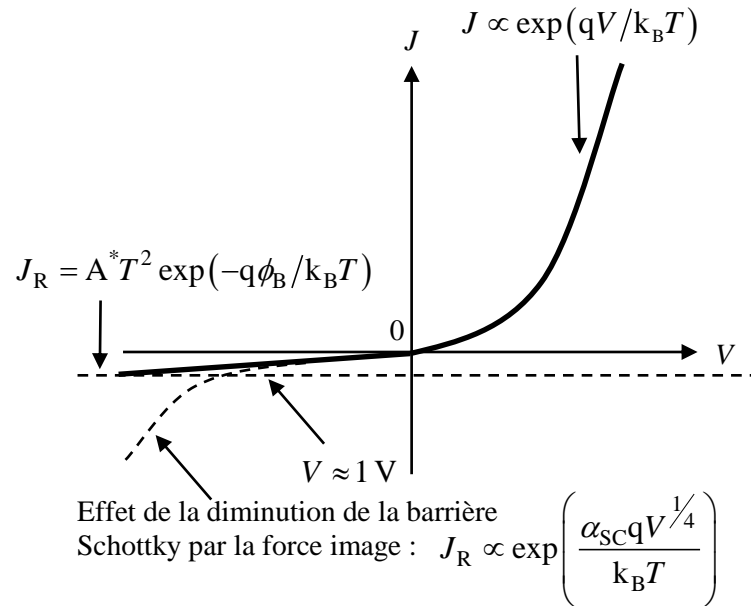


figure 5-4. Schéma illustrant l'effet de la diminution de la force image en polarisation inverse sur la caractéristique de la densité de courant en fonction de la tension de polarisation pour un contact Schottky.

### 5.2.1.3. Mesures en transport électrique DC

Pour les pixels-détecteurs en  $a$ -YBCO, les caractéristiques courant-tension mesurées ont montré des comportements de contacts soit ohmiques, soit Schottky (cf. figure 5-5).

En effet, la caractéristique  $I(V)$  du pixel planaire SC138-7 est linéaire et permet d'extraire une résistance de  $R_{DC} = 35,2$  M $\Omega$  (cf. figure 5-5.a). Le contact or /  $a$ -YBCO est donc ohmique et on peut en conclure que le travail de sortie d' $a$ -YBCO est inférieur à celui de l'or ( $W_M = 5,1$  eV) [5].

La caractéristique  $I(V)$  du pixel tricouche SC144-12 est fortement non linéaire avec une tension de seuil bas vers  $-3$  V et une tension de seuil haut vers  $+2$  V (cf. figure 5-5.b). Cette asymétrie des tensions de seuil est probablement due à la succession différente des étapes de fabrication selon le contact (chapitre 4). En effet, le dépôt d' $a$ -YBCO sur un film métallique n'est pas équivalent au dépôt d'un métal sur un film d' $a$ -YBCO au niveau des interfaces. Comme  $a$ -YBCO est en contact avec du titane pour le pixel SC144-12, on peut en conclure que le travail de sortie d' $a$ -YBCO est supérieur au travail de sortie du titane ( $W_M = 4,33$  eV). De telles caractéristiques  $I(V)$  non linéaires ont également été observées pour des contacts  $a$ -YBCO / chrome ( $W_M = 4,5$  eV) et  $a$ -YBCO / aluminium ( $W_M = 4,28$  eV) [6]. Ainsi, en raisonnant sur la nature des contacts que nous observons, le travail de sortie d' $a$ -YBCO devrait être compris entre le travail de sortie du chrome et celui de l'or, d'où  $4,5$  eV  $< W_{a\text{-YBCO}} < 5,1$  eV. Cette estimation est en très bon accord avec la valeur du travail de sortie d' $a$ -YBCO ( $W_{a\text{-YBCO}} = 4,65$  eV) précédemment déterminée par spectroscopie de photoélectrons UV

(chapitre 2). L'ensemble de ces résultats est cohérent avec la nature semi-conductrice de type  $p$  d' $a$ -YBCO.

La nature Schottky des contacts du pixel SC144-12 se voit confirmée en ajustant la relation (5-4) à la caractéristique  $I(V)$ . Celle-ci est valable aussi bien pour des tensions positives que pour des tensions négatives entre 1,5 V et 3 V en valeur absolue (cf. figure 5-6.a). Pour des tensions inférieures à 1,5 V, l'hypothèse simplificatrice  $V_R \gg \phi'_B - (k_B T/q)$  n'est cependant plus valable. Cette même loi est suivie par de nombreux dispositifs dont un dispositif tricouche SC143-c identique au pixel SC144-12 pour des tensions comprises entre 1 V et 3,8 V (cf. figure 5-6.b) [5].

Comme la dépendance en  $\exp(V^{1/4})$  est observée dans nos dispositifs pour des tensions aussi bien négatives que positives, et qu'elle n'est attendue qu'en polarisation inverse pour un contact Schottky (cf. figure 5-4), nous en déduisons que nos dispositifs dont la caractéristique  $I(V)$  est non-linéaire se comportent comme deux diodes Schottky en série dos-à-dos. Chacune des jonctions Schottky provient d'une interface  $a$ -YBCO / métal mais seule la jonction en situation de polarisation inverse est dominante. La présence d'une deuxième jonction en polarisation directe explique également le défaut d'ajustement pour des tensions typiquement inférieures au volt (cf. figure 5-6).

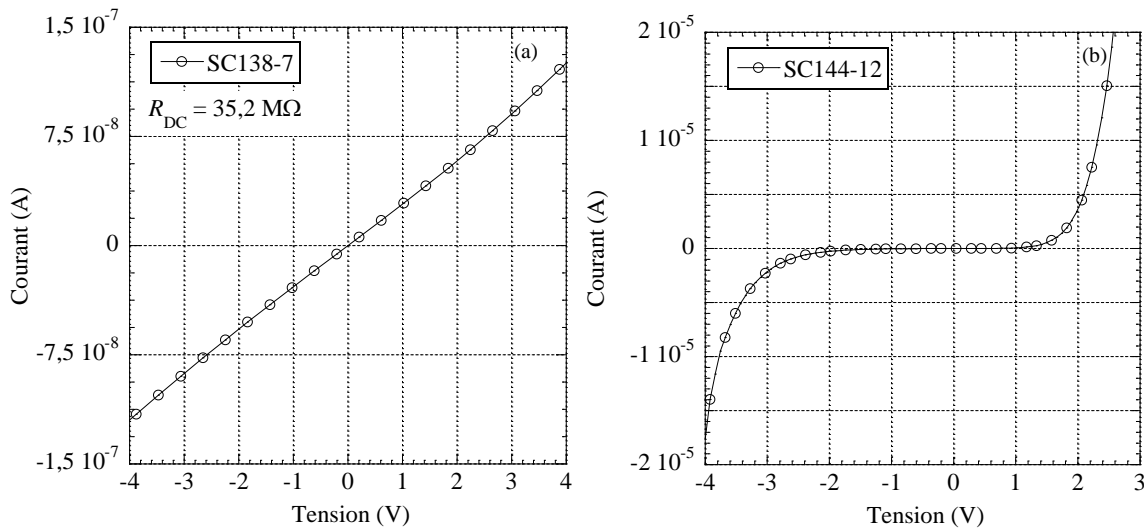


figure 5-5. Graphes des caractéristiques  $I(V)$  des pixels : (a) SC138-7 et (b) SC144-12.

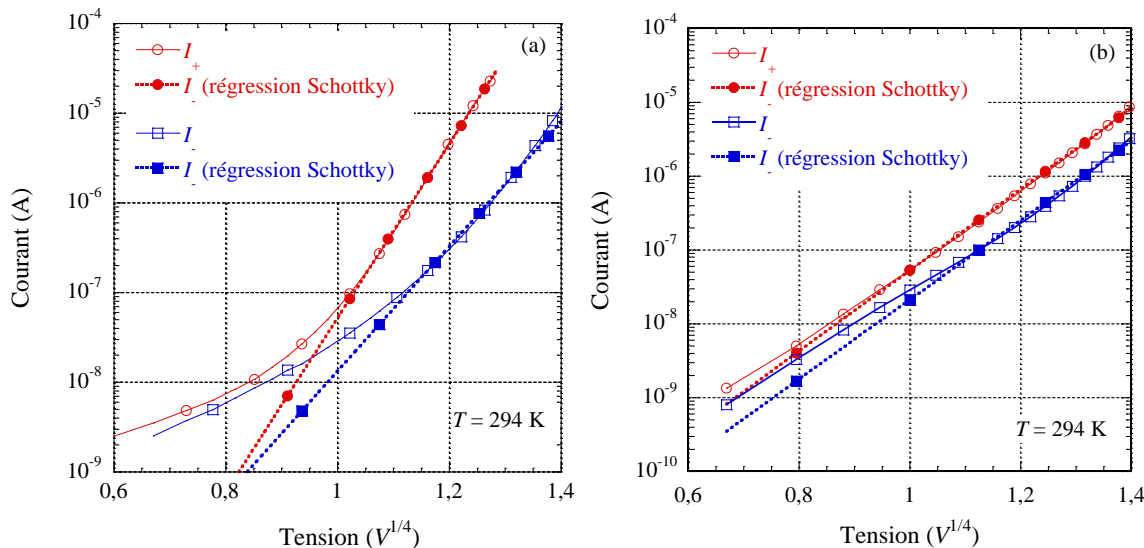


figure 5-6. Graphes du courant en fonction de  $V^{1/4}$  pour les pixels : (a) SC144-12, (b) SC143-c [5].

### 5.2.1.4. Capacité Schottky

La zone de déplétion d'une barrière Schottky peut être vue comme une capacité plane. La capacité différentielle linéique  $C_s = dQ / dV$  d'une telle jonction s'écrit [1], [7] :

$$C_s = \sqrt{\frac{qN_A \epsilon_s}{2V_R^*}}, \quad (5-5)$$

où  $N_A$  est la concentration des atomes accepteurs,  $\epsilon_s$  est la permittivité du semi-conducteur,  $V_R^*$  est la tension de polarisation inverse modifiée. En réalisant une excitation AC de la tension aux bornes de la jonction pour plusieurs valeurs de tension de polarisation  $V_R^*$ , il est possible de remonter à la capacité linéique  $C_s$ . Sur la caractéristique de  $C_s^{-2}$  en fonction de  $V_R^*$ , cela revient à mesurer la pente de la courbe qui indique la quantité  $(2/qN_A \epsilon_s)$ . Si la concentration  $N_A$  est connue, la permittivité  $\epsilon_s$  peut être déterminée et la largeur de la zone de déplétion  $w$  aussi telle que  $w = C_s / \epsilon_s$ .

### 5.2.1.5. Réponse fréquentielle électrique

Le montage de la réponse fréquentielle électrique décrit au chapitre 4 avait pour but de mesurer cette capacité. Nous avons commencé par tester ce montage sur le dispositif planaire SC138-7. La figure 5-7 montre la réponse fréquentielle électrique du pixel SC138-7 non polarisé pour une tension d'excitation sinusoïdale d'amplitude  $V = 100$  mV et de fréquence comprise entre 10 Hz et 10 kHz. Le courant mesuré en circuit ouvert (dispositif déconnecté) permet de se rendre compte du seuil de bruit (entre  $10^{-12}$  A et  $10^{-11}$  A). Les pics de courant dus à la tension secteur à 50 Hz et à sa troisième harmonique (150 Hz) se dégagent nettement.

L'impédance  $R_{AC}$  du pixel SC138-7 aux basses fréquences correspond bien à la résistance  $R_{DC}$  déduite de la caractéristiques  $I(V)$  (cf. figure 5-5) jusqu'à environ  $f_c = 260$  Hz. Au-delà, le courant montre une croissance typique d'un comportement capacitif. Le circuit équivalent du dispositif est donc une résistance  $R$  en parallèle avec une capacité  $C$  dont l'admittance s'écrit [8] :

$$Y(\omega) = \frac{1 + j\omega RC}{R}. \quad (5-6)$$

À partir de la fréquence de coupure  $f_c$ , nous déduisons la capacité  $C_d = (2\pi R_{AC} f_c)^{-1} = 17,0$  pF lorsque le dispositif SC138-7 est connecté. En circuit ouvert, la capacité mesurée pour des fréquences supérieures à 1 kHz est égale à  $C_0 = I / (2\pi f V_{amp}) \approx 10$  pF, elle provient probablement des câbles coaxiaux.

Nous n'avons pas interprété cette valeur de  $C_d$  comme étant la manifestation d'une capacité de type Schottky mais plutôt comme étant la capacité créée par l'effet de contre-électrode du substrat conducteur (Si dopé  $p$ ) séparé des plots de contacts métalliques par la couche isolante de  $\text{SiO}_x$  (cf. figure 5-8). En effet, si on considère un condensateur plan (par souci de simplification), sa capacité s'écrit  $C_d = \epsilon_0 \epsilon_r S / t_f$ . Pour une capacité  $C_d = 17,0$  pF et une épaisseur  $t_f = 500$  nm de  $\text{SiO}_x$  de permittivité relative  $\epsilon_r = 3,9$ , nous obtenons une surface de  $S = 0,25$  mm<sup>2</sup> environ. La surface effective d'un plot de contact du pixel SC138-7 est  $550 \times 750 \mu\text{m}^2 = 0,41$  mm<sup>2</sup> (cf. figure 5-1). Nous en déduisons une capacité plot/substrat  $C = 28,5$  pF qui est proche du double de la capacité  $C_d$ . La capacité  $C_d$  serait donc équivalente à la mise en série des deux capacités  $C = 28,5$  pF, chacune associée à un plot de contact (cf. figure 5-1).



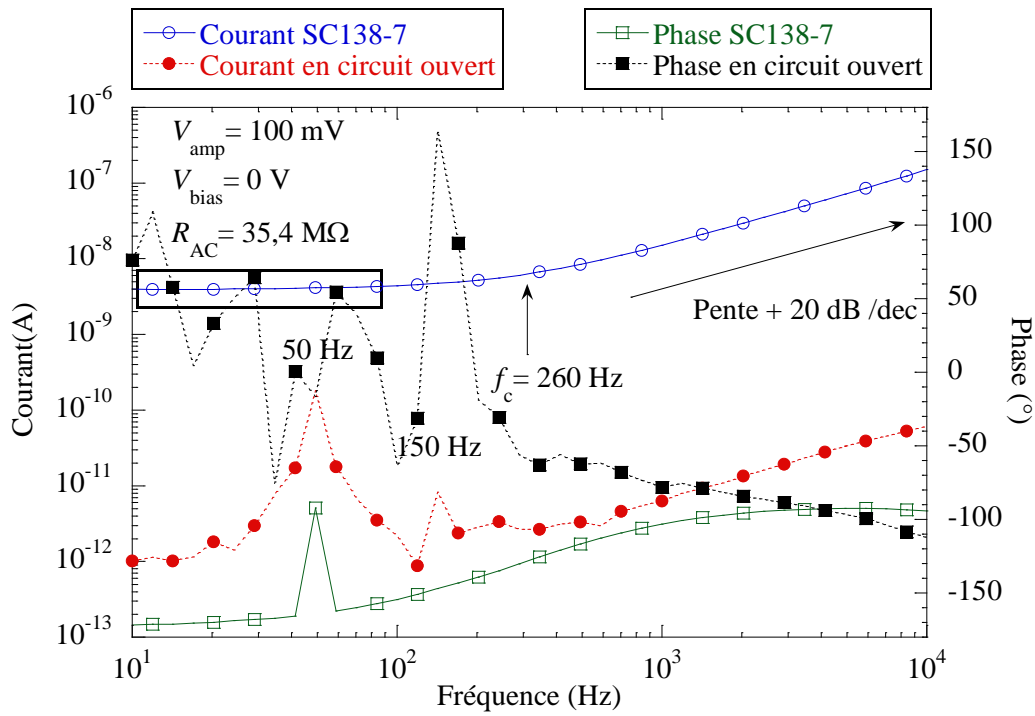


figure 5-7. Graphe du courant du dispositif SC138-7 mesuré en fonction de la fréquence.

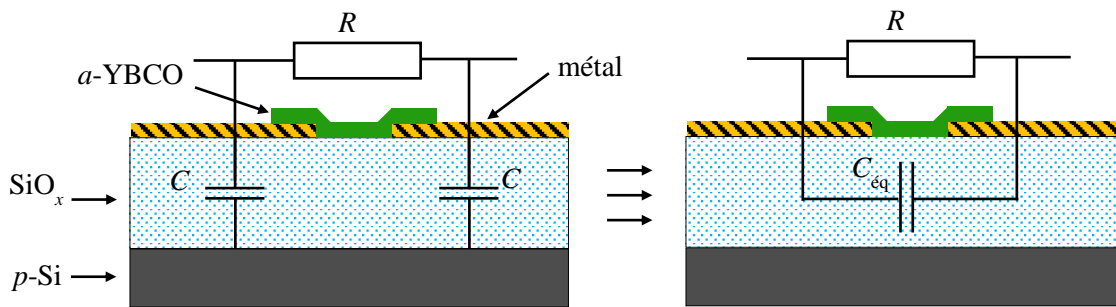


figure 5-8. Schémas d'interprétation du comportement fréquentiel électrique observé dans un pixel planaire.

## 5.2.2. Étude du transport de charge

### 5.2.2.1. Rappels sur la conduction dans les semi-conducteurs amorphes

*a*-YBCO est considéré comme un verre de Fermi [9], *i.e.* il possède des états localisés au sens d'Anderson au niveau de Fermi. D'après Mott et Davis [10], il y a deux mécanismes de conduction possibles dans un verre de Fermi (*cf.* figure 5-9).

- Si les électrons sont excités thermiquement jusqu'au niveau du bord de mobilité  $E_C$  séparant les états localisés des états étendus (*cf.* figure 5-9.a), alors la résistivité suit une loi d'Arrhénius :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{E_A}{k_B T}\right), \quad (5-7)$$

où  $E_A$  est une énergie d'activation comprise entre le niveau de Fermi et le bord de mobilité le plus proche telle que  $E_A = |E_F - E_C|$  [11], [12].  $\rho_0$  est la résistivité minimale au niveau du bord de mobilité  $E_C$ . Les

transitions de  $E_F$  à  $E_C$  sont favorisées par l'élévation de la température  $T$ . Les électrons qui acquièrent une énergie  $E_A$  se répartissent suivant une loi exponentielle parmi les états situés dans la bande de conduction. On peut déduire de la relation (5-7) le coefficient de sensibilité thermique  $TCR$  en fonction de  $E_A$  :

$$TCR = -\frac{E_A}{k_B T^2}, \tag{5-8}$$

- Si les électrons « sautent » entre états situés autour du niveau de Fermi  $E_F$  (cf. figure 5-9.b), alors la probabilité de réalisation de ces sauts dépend de la disponibilité des états et de leur proximité spatiale [10] et la résistivité suit alors une loi de Mott [13] :

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\left(\frac{T_0}{T}\right)^4\right), \text{ avec } T_0 = \frac{\beta}{k_B N(E_F) a_L^3}, \tag{5-9}$$

où  $N(E_F)$  est la densité d'états au niveau de Fermi par unité de volume et par unité d'énergie,  $a_L$  est la longueur de localisation des états proches du niveau de Fermi et  $\beta$  est un coefficient sans dimension valant 16 d'après [14]. De même, on peut déduire de (5-9) une expression du  $TCR$  en fonction de  $T_0$  :

$$TCR = -\frac{1}{4} \left(\frac{T_0}{T}\right)^4, \tag{5-10}$$

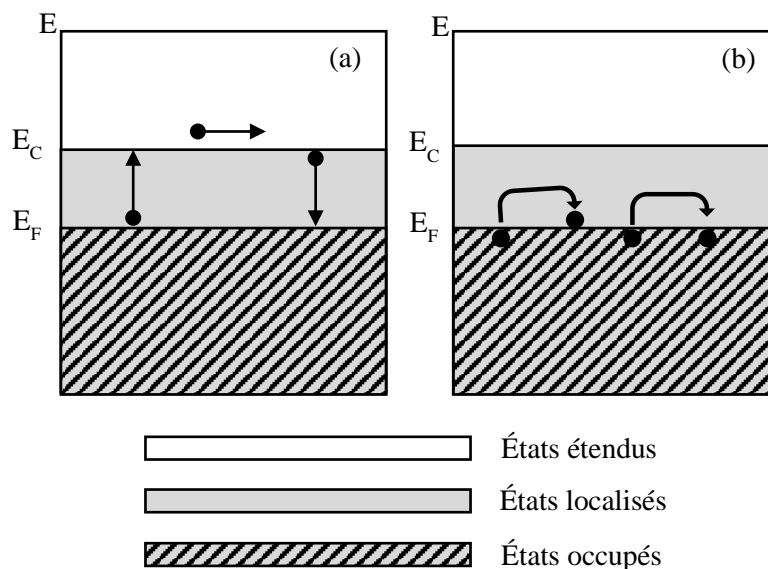


figure 5-9. Schéma des mécanismes de conduction dans un verre de Fermi : (a) activation thermique des porteurs de charge de  $E_F$  à  $E_C$ , (b) sauts à distance variable entre états électroniques autour du niveau de Fermi  $E_F$  [11].

### 5.2.2.2. Mécanismes de conduction dans $a$ -YBCO

#### a) Premières expériences

Pour étudier la nature de la conduction dans  $a$ -YBCO, nous avons réalisé une descente en température (chapitre 4) sur le dispositif SC138-7 (cf. figure 5-10.a). La diminution de la résistance avec

l'augmentation de la température est conforme au comportement attendu pour un semi-conducteur. Entre 180 K et 300 K, la résistance du dispositif SC138-7 croît de  $\sim 30 \text{ M}\Omega$  à  $\sim 10 \text{ G}\Omega$ .

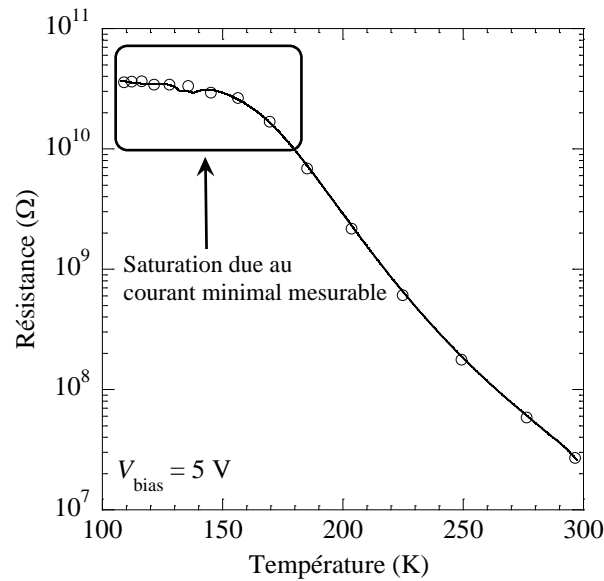


figure 5-10. Graphe de l'évolution de la résistance du pixel planaire SC138-7 en fonction de la température.

#### b) Loi d'Arrhénius ou loi de Mott ?

Selon Yu et Heeger [11], la conduction thermiquement activée ( $E_A$ ) est dominante aux températures élevées ( $> 100 \text{ K}$ ) dans des monocristaux d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$ . Aux températures inférieures, la conduction est dominée par les sauts à distance variable des porteurs de charge. Shan *et al.* [15] ont constaté que la résistivité de couches minces amorphes d'YBCO suit aussi une loi d'Arrhénius pour des températures dans la gamme (260 ~ 320 K) avec des énergies d'activation comprises entre 0,189 ~ 0,248 eV. Ils ont cependant remarqué une bonne régression avec une loi de Mott pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,3}$  quadratique entre 208 K et 300 K. Une variation de la résistance suivant la loi de Mott a été aussi observée par Okunev *et al.* [16] pour YBCO amorphe à basse température et par Sobolewski *et al.* [17] pour YBCO semi-conducteur désoxygéné entre 100 K et 220 K.

Sur les graphes de la figure 5-11, nous pouvons constater que la détermination du mécanisme de conduction dans *a*-YBCO est un sujet à discussion. En effet, la résistance du dispositif SC138-7 semble suivre une loi d'Arrhénius avec une énergie d'activation  $E_A = 0,22 \text{ eV}$  et une valeur de  $\text{TCR} = -3,2 \% \cdot \text{K}^{-1}$  à 294 K (*cf.* figure 5-11.a) ; mais une loi de Mott semble aussi convenir (*cf.* figure 5-11.b).

Par définition, le coefficient de sensibilité thermique s'écrit  $\text{TCR} = (1/R)(dR/dT)$ . Le rapport  $E_R = \delta R/R$  peut être interprété comme une erreur relative sur l'estimation de la résistance par régression. Ainsi, connaissant l'évolution du TCR en fonction de la température (*cf.* expressions (5-8) pour Arrhénius et (5-10) pour Mott), et pour une erreur relative donnée, la précision  $\delta T$  sur la mesure de température doit être inférieure à  $E_R / |\text{TCR}|$ .

Pour donner un ordre de grandeur, la figure 5-12 montre l'évolution en température de la précision  $\delta T$  minimale qui est requise pour atteindre une erreur relative inférieure à 5%. La précision  $\delta T$  est tracée pour une loi de Mott et pour une loi d'Arrhénius en fonction des paramètres  $T_0$  et  $E_A$  obtenus pour le pixel SC138-7 (*cf.* figure 5-11).

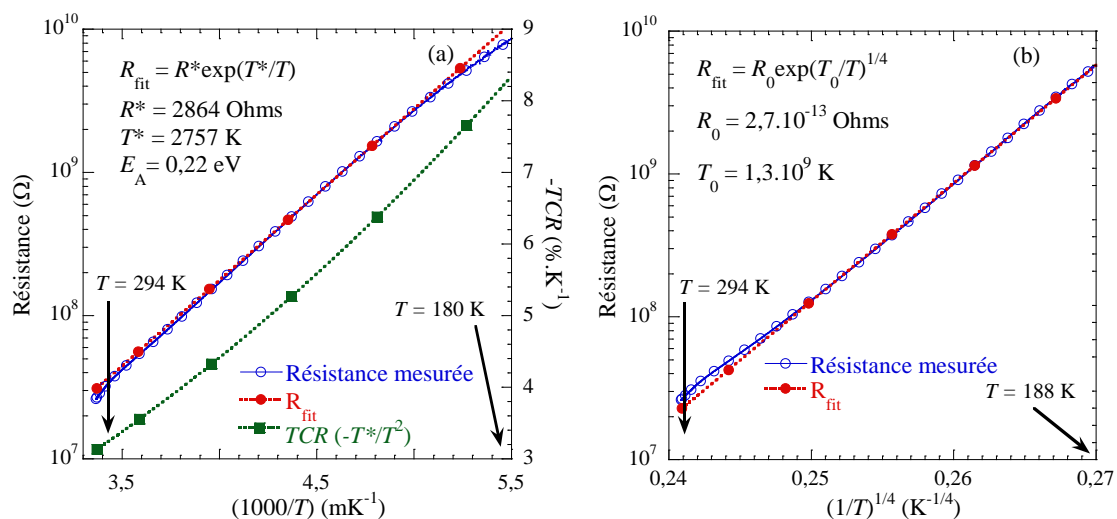


figure 5-11. (a) Graphe de la régression sur la résistance du pixel SC138-7 et du coefficient de sensibilité thermique associé suivant une loi d'Arrhénius  $E_A = k_B T^*$ . (b) Graphe de la régression sur la résistance du pixel SC138-7 suivant une loi de Mott.

D'une part, nous remarquons que la précision en température doit être inférieure à  $\delta T = 0,6\text{--}0,7$  K pour que l'erreur relative suivant une régression par une loi de Mott ou d'Arrhénius soit inférieure à 5% entre 180 K et 300 K. Pour une erreur relative inférieure à 1%, la précision requise est divisée par cinq soit  $\delta T = 0,1\text{--}0,2$  K. D'autre part, nous remarquons qu'il existe une température particulière  $T_p \approx 200$  K pour laquelle la précision minimale  $\delta T$  est commune à la loi de Mott et à la loi d'Arrhénius :

$$T_p = \left( \frac{k_B T_0^{1/4}}{4E_A} \right)^{-3/4} \tag{5-11}$$

Aux températures inférieures à  $T_p$ , la valeur de la précision  $\delta T$  requise pour identifier une loi de Mott est plus grande que la valeur  $\delta T$  requise pour identifier une loi d'Arrhénius et inversement pour les températures supérieures à  $T_p$ . Autrement dit, à basse température et pour une erreur relative donnée, une loi de Mott requiert une moins bonne précision qu'une loi d'Arrhénius sur la mesure de température.

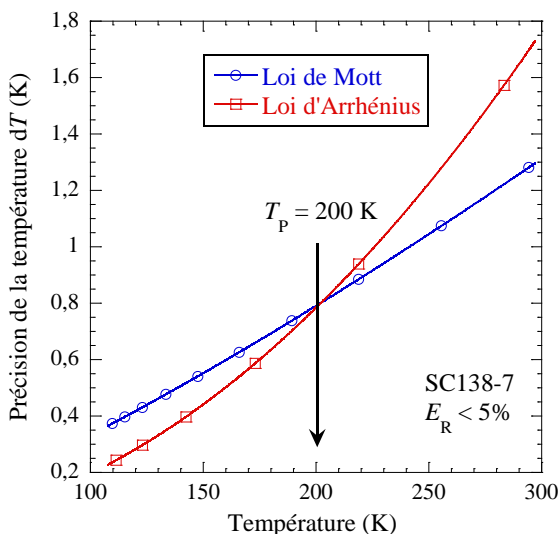


figure 5-12. Graphe comparant la précision requise sur la mesure de température  $\delta T$  pour obtenir une erreur relative sur une régression suivant une loi de Mott ou d'Arrhénius inférieure à 5%.

Pour le pixel SC138-7, la précision actuelle des mesures de température avec le banc de descente en température est estimée à  $\delta T \approx 10$  K (chapitre 4, [6]). Il est donc difficile de se prononcer sur l'applicabilité d'une loi d'Arrhénius ou d'une loi de Mott et donc en faveur d'une conduction par sauts

thermiquement activés ou par sauts à distance variable c'est pourquoi, pour la suite, nous reprenons les interprétations sur la conduction dans *a*-YBCO relatives à chacune de ces deux lois.

### c) Influence de la température de dépôt

Une autre étude a porté sur l'influence de la température de dépôt sur la conduction électrique DC des films d'YBCO [18]. Cette étude a été effectuée avec une précision améliorée sur la température de mesure ( $\delta T \ll 1$  K entre 180 K et 330 K) et a porté sur des échantillons déposés sur différents substrats (MgO, SiO<sub>x</sub>/Si), pour différentes températures de dépôt  $T_{\text{sub}}$  et pour différentes épaisseurs  $t$  (cf. tableau 5-3). Nous avons montré que deux situations se présentaient selon le degré de cristallisation des couches minces [18] :

**Situation 1.** Lorsque  $T_{\text{sub}} > 550$  °C, les couches minces d'*a*-YBCO sont partiellement cristallisées (échantillons A et F). Il a été observé qu'au-delà d'une certaine température de mesure  $T_{\text{min}}$  comprise entre 230 K et 280 K, la conduction dans les couches minces est thermiquement activée (loi d'Arrhénius) avec  $E_A = 20\text{--}40$  meV. En dessous de  $T_{\text{min}}$ , la conduction s'effectue par sauts à distance variable (loi de Mott) avec  $T_0 = 10^4\text{--}10^5$  K.

En effet, plus la température de dépôt est élevée, plus la phase cristallisée d'YBCO voit sa croissance favorisée par rapport à la phase amorphe. Ainsi, à haute température ( $T \geq T_{\text{min}}$ ), une majorité de trous sont présents dans les états étendus et la conduction majoritaire est dictée par une loi d'Arrhénius. Par ailleurs, en accroissant la température de dépôt et donc la cristallisation d'YBCO, le nombre de défauts diminue. L'énergie ( $E_A$ ) que ces trous doivent acquérir pour atteindre le bord de mobilité depuis le niveau de Fermi diminue. À basse température de mesure ( $T \leq T_{\text{min}}$ ), il y a moins de trous dans les états étendus et la majorité des trous proviennent des états localisés, d'où une conduction par sauts à distance variable autour du niveau de Fermi.

**Situation 2.** Lorsque  $T_{\text{sub}} < 500$  °C (échantillons G, K, P2, P3, P4), les couches minces d'YBCO sont amorphes. Une meilleure régression est obtenue avec la loi de Mott entre 180 K et 330 K avec des  $T_0$  nettement plus grands que pour les films partiellement cristallisés ( $T_0 > 10^7$  K).

En effet, les couches minces sont amorphes, le nombre de défauts est alors élevé et la conduction entre les états localisés par sauts à distance variable est favorisée.

D'après (5-9) et les valeurs de  $T_0$  des films amorphes (cf. tableau 5-3), en considérant une longueur de localisation de  $a_L = 1$  nm correspondant environ à la dimension des nanocristaux dans la matrice amorphe (chapitre 3), la densité d'état est estimée à  $N(E_F) \approx 4 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$ . Cette valeur est comparable avec la densité des états étendus au niveau de Fermi dans des films d'YBCO supraconducteurs ( $10^{22} \text{ cm}^{-3} \cdot \text{eV}^{-1}$  [19]).

tableau 5-3. Propriétés électriques DC de films désoxygénés d'YBCO suivant le degré de cristallisation ; *a + q* désigne les couches amorphes dont les courbes XRD présentent des pics liés à YBCO quadratique, *a* désigne les couches entièrement amorphes d'après les courbes XRD [18].

Échantillon // substrat	$T_{\text{sub}}$ (°C)	Épaisseur $t$ (nm)	Degré de cristallisation	$E_A$ éq. (5-7) / $T_{\text{min}}$ (meV/K)	$T_0$ (K), éq. (5-9)
A //MgO	610	185	<i>a + q</i>	26 / 231	$1,3 \times 10^4$
F //MgO	550	280	<i>a + q</i>	41 / 282	$4,0 \times 10^5$
G //MgO	500	270	<i>a</i>	-	$6,5 \times 10^7$
K //MgO	150	210	<i>a</i>	-	$2,7 \times 10^7$
P2 //SiO <sub>x</sub> /Si	150	240	<i>a</i>	-	$3,6 \times 10^7$
P3 //SiO <sub>x</sub> /Si	150	450	<i>a</i>	-	$3,3 \times 10^7$
P4 //SiO <sub>x</sub> /Si	150	880	<i>a</i>	-	$3,9 \times 10^7$

#### d) Énergie d'activation vs concentration relative en oxygène

Celik-Butler *et al.* [9] ont relié l'énergie d'activation  $E_A$  à la concentration en oxygène dans YBCO cristallisé et dans YBCO amorphe (*cf.* figure 5-13). Au chapitre 2, nous avons déterminé le contenu en oxygène de nos couches minces d'*a*-YBCO par spectroscopie XPS. En normalisant la concentration en oxygène par rapport à la concentration en yttrium, nous avons rajouté sur la figure nos mesures d'énergie d'activation (SC138-7 et [20]). Conformément au modèle de Yu et Heeger (chapitre 1), l'énergie d'activation diminue lorsque la concentration en oxygène d'YBCO augmente, car le bord de mobilité se rapproche du niveau de Fermi. Sur la figure 5-13, deux zones se distinguent : une zone dans laquelle les énergies d'activation sont supérieures à  $\sim 0,18$  eV pour une concentration en oxygène (relative à Y) inférieure à  $\sim 5$  (couches minces amorphes d'YBCO) et une zone dans laquelle les énergies d'activation sont inférieures à  $\sim 0,18$  eV pour une concentration en oxygène (relative à Y) supérieure à  $\sim 6$  (couches minces cristallisées d'YBCO). En conséquence, le *TCR* est moins important pour les couches minces d'YBCO les plus oxygénées ( $E_A$  faible).

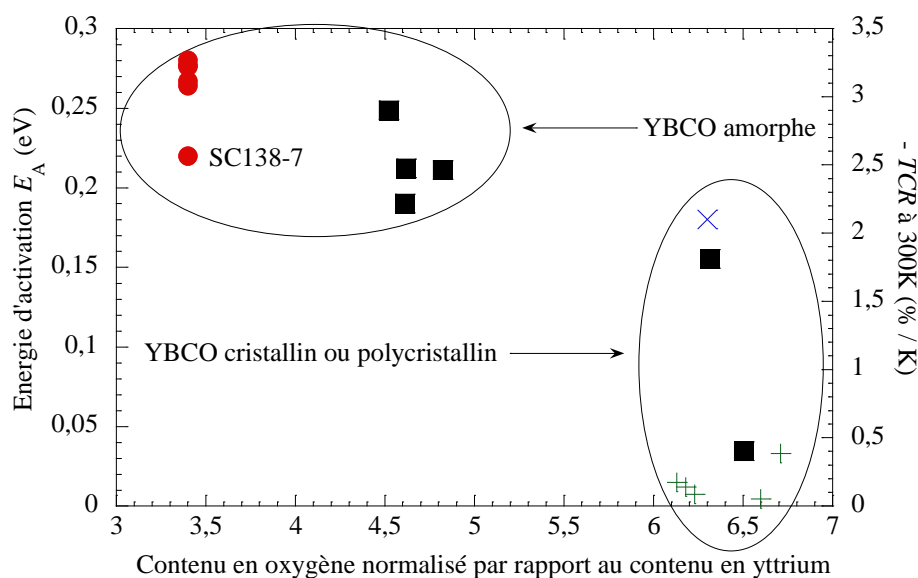


figure 5-13. Énergies d'activation et *TCR* de couches minces d'YBCO en fonction du contenu en oxygène relatif à l'yttrium (●) : Dégardin *et al.* [20], (×) : Yu et Heeger [11], (■) : Shan *et al.* [15], (+) : Khan *et al.* [21].

### 5.3. Étude du comportement pyroélectrique

L'effet bolométrique dans les pixels-détecteurs en *a*-YBCO a été observé pour des dispositifs en forme de méandres et l'étude de leur réponse fréquentielle a donné lieu à une modélisation thermique [22]. L'effet pyroélectrique a aussi été observé à haute fréquence de modulation sur des structures planaires en *a*-YBCO [5]. Ces deux effets thermiques sont compatibles et peuvent être exploités simultanément, car à basse fréquence de modulation (jusqu'à quelques dizaines de Hz, typiquement) le courant d'origine bolométrique (courant résistif) peut dominer le faible courant d'origine pyroélectrique (courant capacitif) et inversement à haute fréquence (à partir de quelques kHz, typiquement). L'inconvénient d'un détecteur à la fois bolométrique et pyroélectrique est que la polarisation DC du dispositif (nécessaire pour observer le courant résistif) est une source supplémentaire de bruit qui nuit à sa détectivité spécifique. C'est pourquoi nous nous sommes uniquement intéressés à développer le caractère pyroélectrique des pixels-détecteurs au cours de cette thèse.

### 5.3.1. Effet pyroélectrique

#### 5.3.1.1. Origines microscopiques

L'effet pyroélectrique correspond à la création d'un déplacement de charge à la suite d'un changement de température et provient de l'existence dans le matériau d'une polarisation spontanée (moment dipolaire permanent par unité de volume) dépendant de la température. Il se rencontre dans les structures cristallines dont la maille est non centrosymétrique (*cf.* figure 5-14).

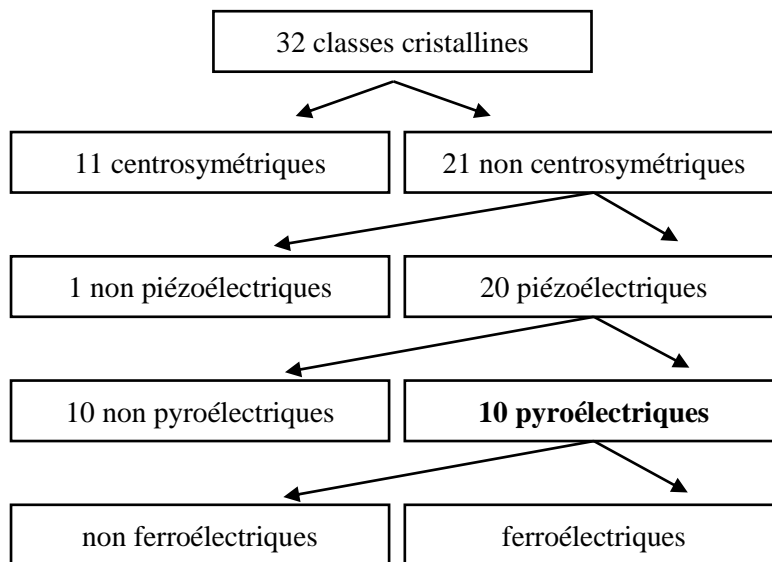


figure 5-14. Classification cristalline des matériaux diélectriques [23].

La polarisation spontanée existe en l'absence d'application d'un champ électrique externe. Elle s'explique par le fait que les barycentres des charges positives et des charges négatives ne coïncident pas et résulte de l'accumulation de polarisations d'origines physiques diverses [24] :

- la polarisation électronique due à la déformation du cortège électronique des atomes ;
- la polarisation dipolaire provenant du changement d'orientation des molécules possédant un moment dipolaire ;
- la polarisation ionique due au déplacement d'ions ou d'atomes autour de leur position d'équilibre ;
- la polarisation macroscopique ou interfaciale provenant de l'existence d'interfaces délimitant des domaines dans le matériau où les porteurs de charges sont confinés.

Les matériaux pyroélectriques étant piézoélectriques, la déformation (dilatation) du matériau sous l'effet de la chaleur peut aussi entraîner une variation de la polarisation spontanée (effet pyroélectrique secondaire) [25]. Il existe aussi un effet pyroélectrique tertiaire attribué à la répartition non uniforme de la température dans le matériau [26].

#### 5.3.1.2. Matériaux pyroélectriques

La classe des matériaux pyroélectriques (*cf.* tableau 5-4) se subdivise en une classe ferroélectrique (par exemple : BaTiO<sub>3</sub>) et une classe non ferroélectrique (par exemple : Tourmaline). Ces matériaux sont

caractérisés par un coefficient pyroélectrique  $p$  correspondant à la variation de la polarisation  $P$  en fonction de la température :

$$p = \frac{\partial P}{\partial T} \quad (5-12)$$

Un matériau ferroélectrique est caractérisé par le cycle d'hystérésis de sa courbe de polarisation en fonction du champ électrique appliqué (cf. figure 5-15.a). À la température de Curie  $T_{\text{Curie}}$ , le matériau subit une transition de la phase ferroélectrique vers la phase paraélectrique, ce qui entraîne la disparition du cycle d'hystérésis au-dessus de  $T_{\text{Curie}}$  (cf. figure 5-15.b). Pour les matériaux non ferroélectriques, l'application d'un champ électrique ne modifie pas le moment dipolaire. En comparaison avec un matériau pyroélectrique, la polarisation d'un matériau purement diélectrique varie linéairement avec le champ électrique appliqué car il n'y a pas de moment dipolaire interne (cf. figure 5-15.c).

tableau 5-4. Caractéristiques de quelques matériaux pyroélectriques usuels [27], [28].

Matériau	Famille	Température de Curie $T_{\text{curie}}$	Coefficient pyroélectrique $p$ ( $10^{-5} \text{ C} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ )
BaTiO <sub>3</sub>	Pérovskites	130	20
KNbO <sub>3</sub>	Pérovskites	435	5
LiNbO <sub>3</sub>	Octaèdres et plans d'oxygène	1210	4
LiTaO <sub>3</sub>	Octaèdres et plans d'oxygène	655	23
TGS	Hydrogénés, hydrosolubles	49	30 ~ 36
PZT, Pb(ZrTi)O <sub>3</sub>	Pérovskites	150 à 490	70
Tourmaline	Cyclosilicates	–	0,04

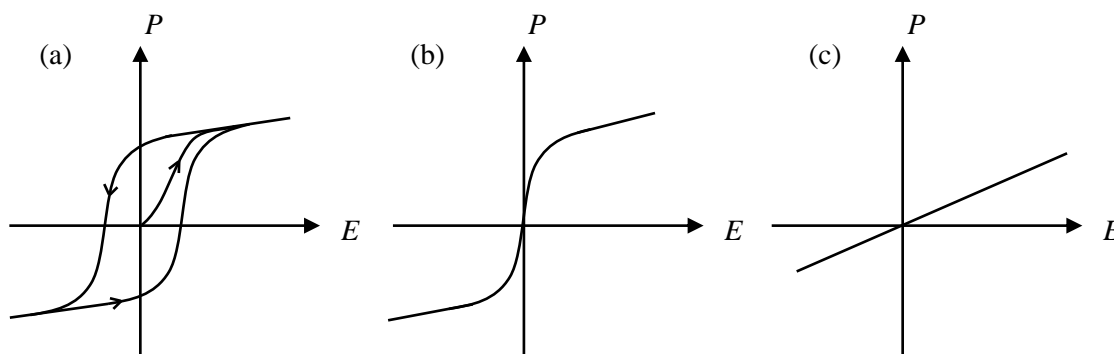


figure 5-15. Graphes de la polarisation  $P$  en fonction du champ électrique  $E$  appliqué : (a) matériau ferroélectrique ( $T < T_c$ ), (b) matériau ferroélectrique en phase paraélectrique ( $T > T_c$ ), (c) matériau diélectrique.

### 5.3.1.3. Manifestation macroscopique du courant pyroélectrique

Une conséquence de la polarisation spontanée contenue dans le volume du matériau pyroélectrique est la présence de charges en surface [29], [30]. À température constante, le détecteur composé des contacts métalliques et du matériau pyroélectrique est dans une configuration électriquement neutre, car les électrons libres du métal sont agencés de manière à compenser ces charges surfaciques. Lorsque la température du matériau change brusquement, la polarisation spontanée se modifie, les charges surfaciques se déplacent ainsi que les électrons des contacts métalliques. Le mouvement de ces électrons peut alors être suivi par la mesure du courant circulant dans un circuit de bouclage externe (préamplificateur à trans-résistance à impédance d'entrée « nulle »).



### 5.3.2. Discussion de l'effet pyroélectrique dans YBCO

#### 5.3.2.1. Mises en évidence de l'effet pyroélectrique

Mihailovic et Heeger [31] ont été parmi les premiers à annoncer l'existence de l'effet pyroélectrique et piézoélectrique dans des monocristaux d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,9}$  bien que leur structure soit considérée comme étant centrosymétrique. L'origine de la pyroélectricité dans YBCO est controversée. Elle semble associée à une rupture de symétrie due à l'anharmonicité du sommet du site oxygène apical O(4) (chapitre 1). Le déplacement non symétrique de O(4) entraîne la création d'un dipôle à l'échelle de la maille d'YBCO et des domaines de dipôles à l'échelle macroscopique.

Mihailovic *et al.* [32] ont étudié l'influence de la concentration en oxygène sur l'effet pyroélectrique pour des échantillons cristallisés d'YBCO et ont constaté une augmentation du coefficient pyroélectrique avec la concentration en oxygène (*cf.* figure 5-16.a). Pour  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,2}$ , le diagramme de la tension pyroélectrique en fonction du champ électrique ne montre pas un cycle d'hystérésis marqué, ce qui va dans le sens d'un matériau non ferroélectrique (*cf.* figure 5-16.b). De plus, Mihailovic *et al.* [32] ont constaté une relation empirique entre le coefficient pyroélectrique  $p$  et la résistance électrique  $R$  telle que le produit  $p \times R$  est constant quelle que soit la concentration en oxygène.

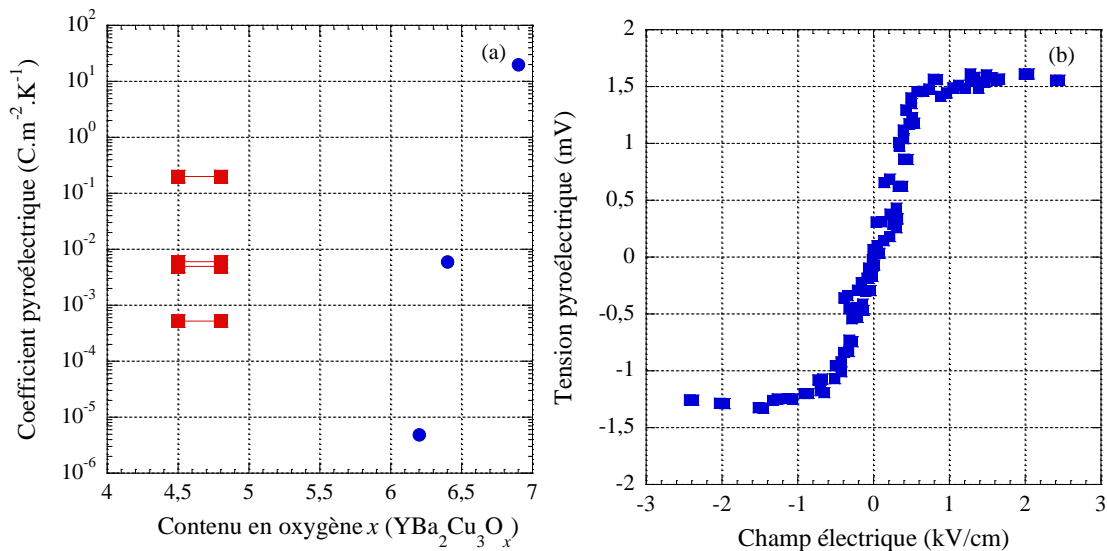


figure 5-16. (a) Graphe du coefficient pyroélectrique en fonction du contenu en oxygène : (●) : Mihailovic *et al.* [32], (■) : Butler *et al.* [33], (b) Graphe de la tension pyroélectrique d'un échantillon en  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,2}$  à 300 K en fonction du champ électrique externe appliqué [32].

#### 5.3.2.2. Réfutation d'autres effets physiques possibles

D'autres effets électriques concurrents de l'effet pyroélectrique ont été discutés par Mihailovic et Heeger [31].

- Ce n'est pas un effet photovoltaïque ou photoconducteur, car une réponse identique est obtenue en excitant le matériau avec un laser émettant à  $\lambda = 514,5 \text{ nm}$  ou avec un filament résistif chauffé. Une autre expérience mettant en jeu un faisceau laser a consisté à éclairer des échantillons d'YBCO préalablement recouverts d'une couche absorbante noire (les photons sont piégés par cette couche) [34]. Aucune différence n'a été observée avec les échantillons d'YBCO qui n'étaient pas peints.

- Pour vérifier que l'effet de libération de charges piégées qui se retrouve dans la phase paraélectrique de BaTiO<sub>3</sub> n'a pas lieu pour YBCO, un spot laser a été déplacé sur la surface de la couche mince sans entrainer de variation de la polarisation. Même en augmentant la température de l'échantillon d'YBCO jusqu'à 300 °C, Mihailovic *et al.* [32] n'ont pas observé la libération de charges piégées.
- Enfin, un effet thermoélectrique a aussi été recherché en comparant la variation de la tension  $\partial V/\partial t$  avec la variation de température  $\partial T/\partial t$ , telle que  $\partial V/\partial t = S' \partial T/\partial t$ , où  $S' = \partial V/\partial T$  est le coefficient de Seebeck. Le spot laser a été déplacé sur la longueur de l'échantillon sans changement dans le signal mesuré, ce qui signifie que la tension mesurée ne change pas en fonction du gradient de température (effet thermoélectrique), mais uniquement en fonction de la variation temporelle de la température.

### 5.3.3. Méthodes de détermination des paramètres thermiques

Dans cette partie, nous passons en revue les techniques permettant de déterminer les paramètres (coefficient pyroélectrique, conductance thermique et capacité thermique) qui interviennent dans la modélisation thermique standard de nos détecteurs.

#### 5.3.3.1. Estimation du coefficient pyroélectrique

##### a) Technique à température constante

Il existe une méthode de mesure indirecte du coefficient pyroélectrique  $p$ . Elle se limite aux matériaux pyroélectriques ferroélectriques et consiste à relever la polarisation  $P$  à différentes températures puis à en déduire  $p \approx \partial P / \partial T$ . Pour obtenir la polarisation, il faut réaliser un dispositif capacitif, où le matériau ferroélectrique est pris en sandwich entre deux électrodes. Le pont de Sawyer-Tower [35] est un montage permettant de mesurer la polarisation d'un tel dispositif en fonction du champ électrique appliqué (*cf.* figure 5-17).

$V_{AC}$  est une tension alternative permettant de parcourir la boucle d'hystérésis de la polarisation  $P$ .  $V_X$  et  $V_Y$  sont les tensions à visualiser à l'oscilloscope, respectivement en abscisse et en ordonnée.  $C_d$  est la capacité du dispositif.  $C$  est un condensateur dont la capacité est beaucoup plus grande que  $C_d$  telle que la tension aux bornes du dispositif soit proportionnelle à la tension appliquée  $V_X - V_Y = V_X \times C / (C_d + C) \approx V_X = V_{AC}$ . Les charges provenant du dispositif s'accumulent sur les armatures du condensateur  $C$  d'où  $P \times S = C \times V_Y$ , où  $P$  est la polarisation et  $S$  est la surface du dispositif. Ainsi, la tension  $V_Y = f(V_X)$  est une image de la polarisation en fonction de la tension appliquée, proportionnelle au champ électrique dans le dispositif.

Cette méthode se restreint aux matériaux ferroélectriques pour lesquels la conductance électrique est telle qu'aucun courant ne s'établit dans le milieu ferroélectrique lors du parcours de la boucle d'hystérésis (hystérésis idéalement rectangulaire).

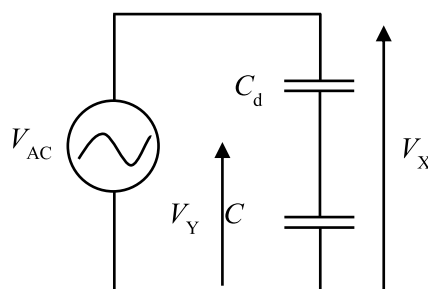


figure 5-17. Schéma de principe du pont de Sawyer-Tower [25].

### b) Technique à rampes de température

Pour les matériaux non ferroélectriques, seul un changement de température peut fournir le coefficient pyroélectrique par la lecture du courant. Ainsi, une autre manière d'atteindre la valeur du coefficient pyroélectrique est de changer la température du dispositif par paliers successifs de température (cf. figure 5-18). L'augmentation de la température peut être réalisée dans un four, sur une plaque chauffante ou à l'aide d'un fil résistif plaqué contre le dispositif [25]. La vitesse d'échauffement doit être constante et telle que le temps caractéristique de stabilisation de la température soit inférieur au temps de diffusion thermique afin que la répartition de la température soit homogène. Le courant pyroélectrique  $I_p$  est alors lié à la variation de température par la relation  $I_p \approx p S dT/dt$ , cf. éq. (5-18) où  $S$  est la surface du dispositif [36]. La mesure de la tension peut aussi être envisagée, ce qui requiert de connaître la variation de l'impédance avec la température.

Cette méthode présente quelques inconvénients : les systèmes de chauffage mettent en jeu de forts courants qui peuvent être la source de bruits qui nuisent à la mesure du courant pyroélectrique plus faible. De plus, la connexion nécessaire du dispositif avec les appareils de mesure peut créer un courant thermoélectrique dû à une différence de température qui entre en concurrence avec l'effet pyroélectrique. Enfin, la libération de charges piégées n'est pas à exclure, avec pour conséquence la création d'un courant supplémentaire qui n'est pas discernable du courant d'origine pyroélectrique.

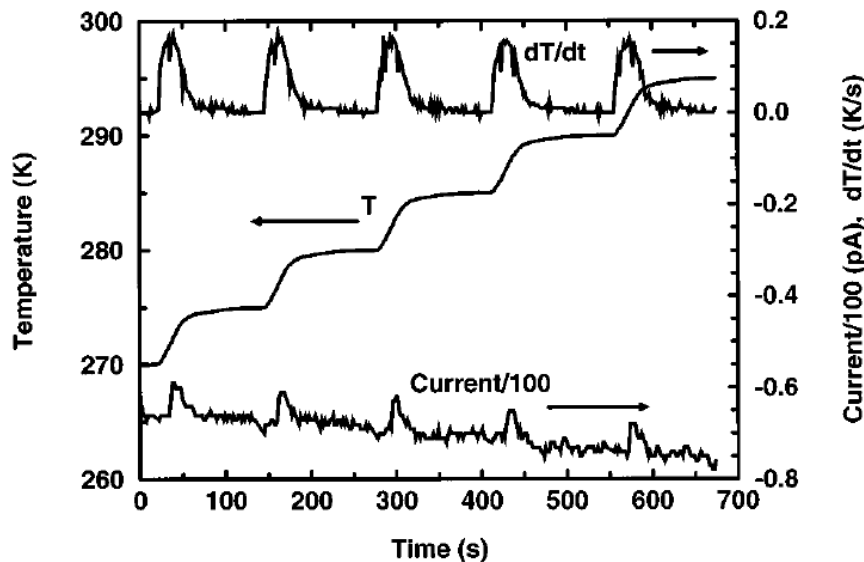


figure 5-18. Graphe du courant pyroélectrique en fonction des rampes de température entre 270 K et 295 K pour un dispositif en YBCO semi-conducteur [36].

### c) Techniques avec variation périodique de la température

Chynoweth [37] a été un des premiers à proposer d'utiliser un rayonnement lumineux pulsé pour provoquer l'échauffement des matériaux pyroélectriques. Comparée à l'augmentation de température par rampes successives, cette méthode a pour avantage de fournir des courants pyroélectriques plus importants. En effet, la vitesse de variation de la température  $\Delta T/\Delta t$  peut être supérieure sans augmenter l'amplitude  $\Delta T$ , mais en diminuant le temps  $\Delta t$ .

En conséquence, les échanges de chaleur (capacité thermique  $C_{th}$  et conductance thermique  $G_{th}$ ) doivent être considérés. L'allure du courant est relevée à l'allumage du laser (chauffage du dispositif d'où  $I_p$  positif) et à son extinction (refroidissement du dispositif d'où  $I_p$  négatif). Les caractéristiques  $I_p(t)$  sont alors inversées, mais sont identiques en valeur absolue et s'écrivent :

$$|I_p(t)| = pSF_0 / C_{th} \exp[-t/(C_{th}/G_{th})], \quad (5-13)$$

où  $p$  ( $\text{C}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ) est le coefficient pyroélectrique,  $S$  ( $\text{m}^2$ ) est la surface éclairée,  $F_0$  (W) est le flux lumineux et  $t$  (s) est le temps. La valeur du coefficient pyroélectrique est obtenue par régression sur la formule (5-13), mais requiert de connaître  $C_{\text{th}}$ ,  $G_{\text{th}}$  et  $F_0$ .

### 5.3.3.2. Estimation de la conductance thermique

La conductance thermique est liée à la propriété d'un matériau à transmettre la chaleur. La conductance thermique du détecteur est fonction de la conductance thermique propre de la couche mince, et de celle du lien mécanique entre la couche mince et le substrat qui fait office de thermostat.

Afin d'accéder à la conductance thermique des détecteurs en  $a$ -YBCO, Almasri *et al.* [38] ont employé la méthode de l'échauffement par effet joule qui consiste à mesurer la variation de résistance en fonction de la polarisation en courant :

$$R_{I_B}(T) = R_{I_{\min}} + \frac{1}{G_{\text{th}}} \frac{\partial R}{\partial T} I_B^2 R_{I_B}(T), \quad (5-14)$$

où  $R_{I_{\min}}$  est la résistance du détecteur lorsque la polarisation en courant est telle que l'on peut considérer que les températures du substrat et du détecteur sont voisines (en pratique le courant minimal  $I_{\min}$ ).  $R_{I_B}(T)$  est la résistance pour un courant de polarisation  $I_B > I_{\min}$ . La relation (5-14) stipule que le changement de résistance entre deux polarisations en courant a pour origine la variation d'un facteur  $G_{\text{th}}^{-1} \times \partial R / \partial T$  de la puissance  $R_{I_B}(T) I_B^2$  dissipée dans le substrat. Sachant que la dérivée  $\partial R / \partial T$  est approximée à partir des mesures de résistance en fonction de la température, il est possible de déterminer la conductance thermique  $G_{\text{th}}$  à partir de la relation (5-14).

### 5.3.3.3. Estimation de la capacité thermique

La capacité thermique est liée à la propriété d'un matériau à emmagasiner la chaleur. Dans le cas d'un détecteur pyroélectrique, avoir une faible capacité thermique est un avantage, car elle joue sur le temps de réponse. Pour diminuer la capacité thermique, il faut typiquement diminuer la quantité de matériau employé.

Pour obtenir la capacité thermique massique d' $a$ -YBCO, Okunev *et al.* [39] ont réalisé des dispositifs constitués d'empilements d'une couche d' $a$ -YBCO sur une couche de cuivre de 100 nm d'épaisseur déposée sur un substrat de verre. L'ensemble est ensuite chauffé de face par un faisceau laser pulsé (*cf.* figure 5-19). La température est acquise sous la couche mince d' $a$ -YBCO par la mesure de résistance de la couche de cuivre. Le procédé est réitéré pour plusieurs épaisseurs d' $a$ -YBCO, ce qui permet de relever le profil de décroissance de la température avec la profondeur de la couche mince. Okunev *et al.* [39] ont constaté que le temps caractéristique de transfert de la chaleur vers le substrat de verre était bien supérieur à la durée de l'impulsion laser (faible conductance thermique du verre) ce qui permet de négliger les pertes calorifiques.

Pendant la durée d'une impulsion laser, l'énergie  $J_{\text{LASER}}$  stockée dans le dispositif est répartie entre la couche mince d' $a$ -YBCO ( $\Delta Q_{a\text{-YBCO}}$ ) et la couche de cuivre ( $\Delta Q_{\text{Cu}}$ ) telle que  $J_{\text{LASER}} = \Delta Q_{\text{Cu}} + \Delta Q_{a\text{-YBCO}}$ . Le relevé de la variation de température du dispositif en fonction de l'énergie par unité de surface montre une caractéristique linéaire conformément à la relation (5-15) :

$$\Delta Q_{a\text{-YBCO}} = c_{a\text{-YBCO}} m \Delta T_{a\text{-YBCO}}, \quad (5-15)$$

où  $c_{a\text{-YBCO}}$  ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) est la capacité thermique massique et  $m$ (g) est la masse de l'échantillon.

La variation moyenne de la température  $\Delta T_{a\text{-YBCO}}$  (K) dans la couche mince d'*a*-YBCO d'épaisseur  $t_f$  (cm) s'écrit :

$$\Delta T_{a\text{-YBCO}} = \frac{1}{t_f} f(R_{a\text{-YBCO}}) T_0 \int_0^{t_f} \exp(-\alpha_{a\text{-YBCO}}^{(T)} x) dx, \quad (5-16)$$

où  $T_0$  (K) est la température du substrat de verre et  $\alpha_{a\text{-YBCO}}^{(T)}$  (cm<sup>-1</sup>) est le coefficient d'absorption optique extrait du profil de température (chapitre 3). Les relations (5-15) et (5-16) sont appliquées pour le film d'*a*-YBCO, mais des relations similaires s'écrivent pour le film de cuivre. La fonction  $f(R_{a\text{-YBCO}})$  est liée au fait qu'une partie de flux lumineux arrivant sur la couche mince d'*a*-YBCO est réfléchiée ; elle dépend du coefficient de réflexion  $R_{a\text{-YBCO}}$  telle que  $f(R_{a\text{-YBCO}}) = 1 - R_{a\text{-YBCO}}$  en première approximation. Connaissant la capacité thermique du cuivre, Okunev *et al.* [39] en ont déduit la capacité thermique massique d'*a*-YBCO :  $c_{a\text{-YBCO}} = 1,15 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ .

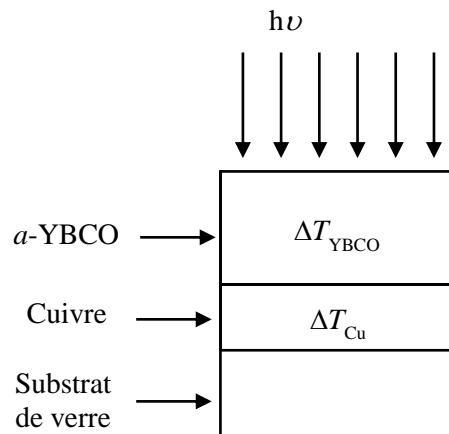


figure 5-19. Schéma du dispositif expérimental de mesure de la capacité thermique d'*a*-YBCO [39].

#### 5.3.3.4. Récapitulatif

Le tableau 5-5 récapitule les valeurs des coefficients pyroélectriques, conductances thermiques et capacités thermiques publiées à propos de détecteurs à base d'*a*-YBCO.

L'ordre de grandeur des coefficients pyroélectriques d'*a*-YBCO correspond bien à une estimation faite ( $p = 70 \text{ nC} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{K}^{-1}$ ) sur nos détecteurs pyroélectriques par ajustement sur la relation (5-20) [5]. Butler *et al.* [33] ont montré que le coefficient pyroélectrique peut être augmenté d'un facteur 50 par *poling* sous un champ de 5 kV/cm pendant 1 h à 320 K.

Les conductances thermiques dépendent beaucoup de la structure et des dimensions des dispositifs ainsi que de la nature du substrat et sont comprises entre  $10^{-7}$  et  $10^{-5} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$ . De manière générale, les conductances thermiques obtenues avec des structures suspendues sont plus faibles que lorsque le dispositif est en contact avec le substrat, mais la diminution de la conductance thermique n'est pas très importante (un ordre de grandeur).

Les capacités thermiques d'*a*-YBCO sont comprises entre  $10^{-10}$  et  $10^{-7} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$ . Les plus petites capacités thermiques sont logiquement atteintes pour les plus petits volumes d'*a*-YBCO. La valeur de capacité thermique volumique ( $c_{\text{th}} = 2,65 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ ) annoncée par Almasri *et al.* [38] est en bon accord avec celle ( $c_{\text{th}} = 2,01 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{K}^{-1}$ ) déterminée par Jagtap *et al.* [40].

En complément, le tableau 5-6 résume les valeurs des capacités thermiques, conductances thermiques et des permittivités relatives des principaux matériaux employés en tant que substrats ou pour réaliser des connexions électriques.

tableau 5-5. Récapitulatif des coefficients pyroélectriques, de la capacité thermique et de la conductance thermique de dispositifs en *a*-YBCO ou YBCO semi-conducteur à température ambiante.

Références	Détecteur/ structure	Volume d'YBCO $V$ (cm <sup>-3</sup> )	Coefficient pyroélectrique $p$ (nC·cm <sup>-2</sup> ·K <sup>-1</sup> )	Conductance thermique $G_{th}$ (W·K <sup>-1</sup> )	Capacité thermique $C_{th}$ (J·K <sup>-1</sup> )
Butler <i>et al.</i> [33]	Détecteur pyro en <i>a</i> -YBCO / structure tricouche (capacité) suspendue sur pont en SiO <sub>2</sub>	1,5×10 <sup>-8</sup>	52	10 <sup>-5</sup>	35×10 <sup>-8</sup>
	Détecteur pyro en <i>a</i> -YBCO / structure planaire suspendue sur pont en SiO <sub>2</sub>	3,8×10 <sup>-10</sup>	600	6×10 <sup>-6</sup>	0,6×10 <sup>-8</sup>
	Détecteur pyro en <i>a</i> -YBCO / structure planaire sur substrat SiO <sub>2</sub> /Si	5,1×10 <sup>-10</sup>	500	6×10 <sup>-6</sup>	0,2×10 <sup>-8</sup>
Dayeh <i>et al.</i> [41]	Microbolomètre en <i>a</i> -YBCO / structure planaire sur polyimide	6,4×10 <sup>-10</sup>	-	4×10 <sup>-7</sup>	2,4×10 <sup>-9</sup>
Yildiz <i>et al.</i> [42]	Microbolomètres en <i>a</i> -YBCO / structure planaire sur polyimide	1,3×10 <sup>-9</sup>	-	5,13×10 <sup>-5</sup>	3,26×10 <sup>-8</sup>
		7,2×10 <sup>-10</sup>	-	3,44×10 <sup>-5</sup>	1,23×10 <sup>-7</sup>
		1,9×10 <sup>-9</sup>	-	3,56×10 <sup>-5</sup>	2,84×10 <sup>-8</sup>
Almasri <i>et al.</i> [38]	Microbolomètre en <i>a</i> -YBCO / structure suspendue sur pont autosupporté	1,1×10 <sup>-9</sup>	-	6,48×10 <sup>-5</sup>	6,45×10 <sup>-8</sup>
		6,4×10 <sup>-10</sup>	-	1,9×10 <sup>-6</sup>	3,53×10 <sup>-10</sup>
		6,4×10 <sup>-10</sup>	-	2,2×10 <sup>-6</sup>	(~2,65 J·cm <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> ) 4,2×10 <sup>-10</sup>
Jagtap <i>et al.</i> [40]	Microbolomètre en <i>a</i> -YBCO / structure planaire (méandres) sur substrat MgO	4,95×10 <sup>-7</sup>	-	2,3×10 <sup>-5</sup> (3,7×10 <sup>-3</sup> W·cm <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	9,9×10 <sup>-7</sup> (~2,01 J·cm <sup>-3</sup> ·K <sup>-1</sup> )

tableau 5-6. Récapitulatif de la conductivité thermique, de la capacité thermique et de la constante diélectrique de quelques matériaux pertinents [2].

Matériaux	Kapton	SiO <sub>2</sub>	Si	MgO	Or	Cuivre
Conductivité thermique (W·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	0,12 @ 296 K	1,4 @ 273 K	148 @ 300 K	42 @ 273 K	317 @ 300 K	401 @ 300 K
Capacité thermique massique (J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	1,09	0,35	0,712	0,877	0,129	0,385
Constante diélectrique $\epsilon_r$	3,4-3,5 @ 1 kHz	3,8	11,7 (Si haute résistivité)	9,65 @ 1 MHz	-	-

### 5.3.4. Modélisation standard de détecteur pyroélectrique

#### 5.3.4.1. Réponses fréquentielles optiques

De manière générale, les réponses fréquentielles optiques des pixels-détecteurs SC143-c (tricouche), SC144-12 (tricouche) et SC155-1 (planaire) présentent un comportement passe-bande caractéristique des détecteurs pyroélectriques (cf. figure 5-20). En effet, nous assistons à une augmentation du courant dès 1 Hz avec une pente proche de +20 dB/décade ( $f^{+1}$ ) et ce jusqu'à la fréquence de coupure thermique  $f_{\text{therm}}$  (hypothèse provisoire), suivi d'un plateau et d'une décroissance due à la coupure électrique  $f_{\text{elec}}$  (hypothèse provisoire).

À très basse fréquence, autour de 1 Hz, nous remarquons une forte pente comprise entre  $f^{+2}$  et  $f^{+3}$  qui se retrouve sur les réponses de tous les pixels-détecteurs ainsi qu'un déphasage supérieur à  $180^\circ$ . Nous pensons qu'il s'agit de la réponse passe-haut du deuxième ordre associée au circuit de modulation de la diode VECSEL de fréquence de coupure 1,35 Hz.

En examinant dans le détail, le courant pyroélectrique du dispositif SC143-c croît en  $f^{+1}$  entre 2 Hz et 100 Hz, puis la pente subit une inflexion ( $f^{+0,6}$ ) entre 100 Hz et 1 kHz avant de repartir en  $f^{+1}$  au-delà de 1 kHz. Ce changement de pente par rapport à  $f^{+1}$  est aussi observé (mais une décade en dessous) sur la réponse en amplitude du dispositif SC155-1, pour lequel la pente est de  $f^{+2}$  entre 10 Hz et 100 Hz. Cependant pour le dispositif SC144-12, le changement de pente est moins affirmé : la pente subit une légère augmentation de  $f^{+1}$  à  $f^{+1,1}$  aux alentours de 100 Hz. Ce dispositif SC144-12 est le pixel-détecteur possédant la réponse en courant la plus proche de celle d'un filtre passe-bande. Cela se voit surtout sur le déphasage, car les déphasages des dispositifs SC143-c et SC155-1 décroissent de  $180^\circ$  entre  $\sim 10$  Hz et  $\sim 10$  kHz alors que le déphasage du dispositif SC144-12 se maintient autour de  $90^\circ$ . Le déphasage de  $180^\circ$  pour les dispositifs SC155-1 et SC143-c est plus difficilement compréhensible *a priori*.

#### 5.3.4.2. Modèle pyroélectrique standard

Pour nos pixels-détecteurs à base de films minces d'*a*-YBCO, les réponses fréquentielles optiques révèlent un comportement de type passe-bande que nous associons à l'effet pyroélectrique. Ce même comportement a été relevé par Mihailovic *et al.* [32] et Butler *et al.* [33] (mais à des fréquences de modulation bien plus basses, le plateau étant atteint dès 1 kHz, par exemple) et a été expliqué par un modèle pyroélectrique standard [43], que nous décrivons ci-après.

Pour trouver l'expression de la sensibilité d'un détecteur pyroélectrique, nous partons du bilan thermique d'un détecteur sensible en contact avec un thermostat :

$$\eta F_0(\omega) = j\omega C_{\text{th}} T(\omega) + G_{\text{th}} T(\omega), \quad (5-17)$$

où  $F_0(W)$  est le flux lumineux incident,  $\omega$  est la pulsation de modulation du flux et  $\eta$  est un coefficient sans dimension qui reflète la fraction de  $F_0$  effectivement absorbée par l'élément sensible.  $C_{\text{th}}$  est la capacité calorifique du dispositif et  $G_{\text{th}}$  est sa conductance thermique. La constante de temps thermique  $\tau_{\text{th}}$  est définie telle que  $\tau_{\text{th}} = C_{\text{th}} / G_{\text{th}}$ . La réponse fréquentielle de la température de l'élément sensible en fonction de la puissance lumineuse est donc celle d'un filtre passe-bas d'ordre 1.

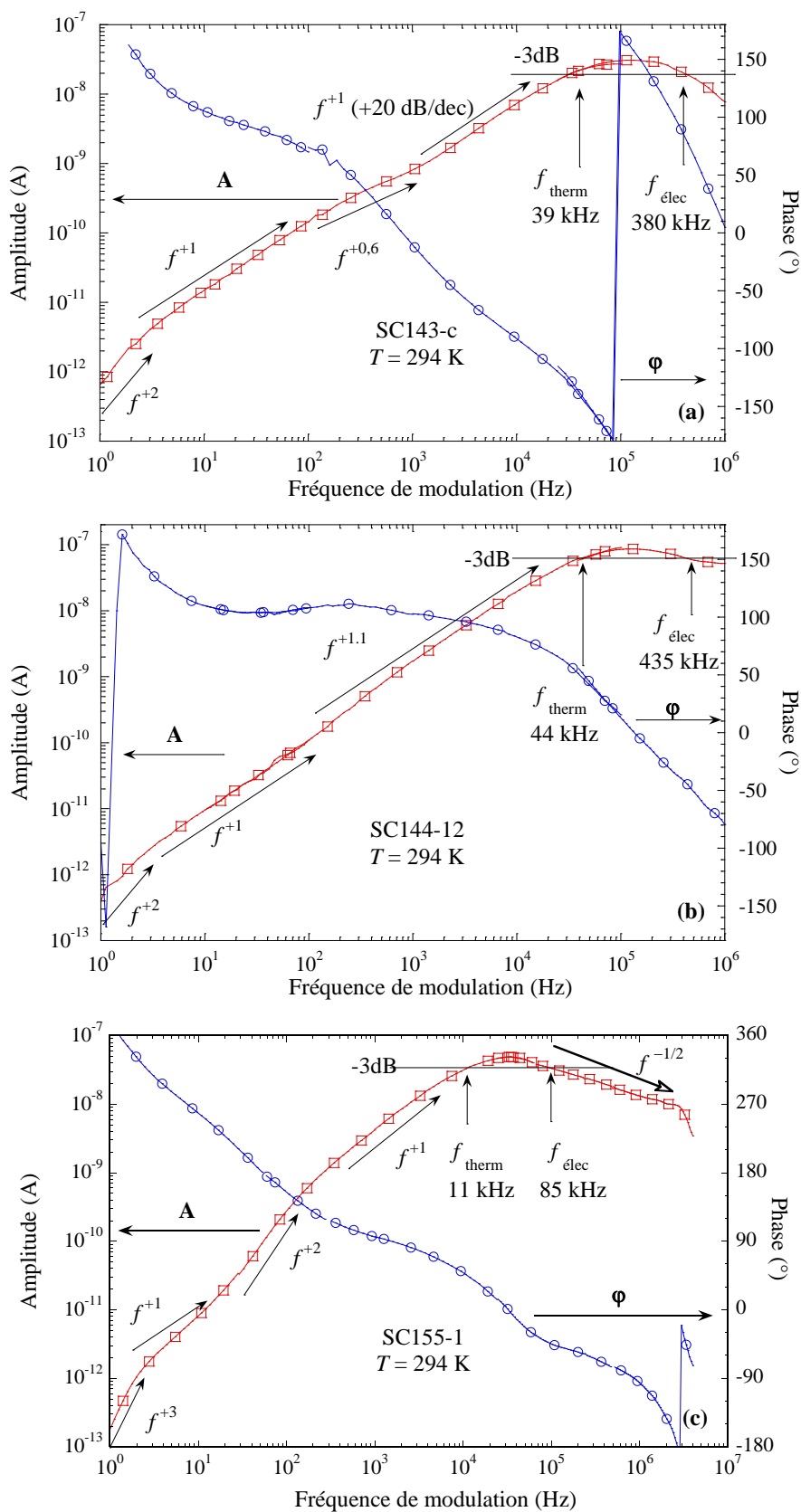


figure 5-20. Graphe des réponses en courant (amplitude et phase) des pixels (a) SC143-c (tricoche), (b) SC144-12 (tricoche) et (c) SC155-1 (planaire) en fonction de la fréquence de modulation pour une illumination à  $\lambda = 850$  nm.



Un détecteur pyroélectrique exploite la variation de polarisation électrique d'un matériau avec la variation du flux thermique qui le traverse, induisant un courant pyroélectrique  $I_p$  lié à la température  $T(\omega)$  par la relation :

$$I_p(\omega) = j\omega pST(\omega), \tag{5-18}$$

où  $p$  est le coefficient pyroélectrique, et  $S$  est la surface utile du détecteur pyroélectrique.

De plus, le lien électrique entre le détecteur et le préamplificateur doit être aussi pris en compte. Ainsi comme le montre la figure 5-21,  $R_d$  est la résistance du détecteur et  $C_d$  est sa capacité électrique.  $R_A$  est la résistance d'entrée du préamplificateur et  $C_A$  est sa capacité électrique. La capacité du circuit équivalent vaut  $C_e = C_d + C_A$  et sa résistance équivalente vaut  $R_e = R_d R_A / (R_d + R_A)$ . La relation électrique entre le courant d'entrée  $I_p$  et la tension de sortie  $U$  s'écrit :

$$U(\omega) = I_p(\omega) \frac{R_e}{1 + j\omega\tau_e}, \tag{5-19}$$

où  $\tau_e$  est la constante de temps de coupure électrique telle que  $\tau_e = R_e C_e$ .

D'après les relations (5-17), (5-18), (5-19), la sensibilité en tension  $R_V$  (V/W) d'un détecteur pyroélectrique s'écrit [44] :

$$R_V(\omega) = \frac{\eta}{C_{th}} \frac{pS}{C_e} \frac{\omega\tau_e}{\sqrt{1 + \omega^2\tau_e^2}} \frac{\tau_{th}}{\sqrt{1 + \omega^2\tau_{th}^2}}. \tag{5-20}$$

La réponse fréquentielle d'un détecteur pyroélectrique est celle d'un filtre passe-bande possédant une fréquence de coupure basse associée à la coupure thermique (que nous avons appelé  $f_{therm}$  sur la figure 5-20) et une fréquence de coupure haute associée à la coupure électrique (que nous avons appelé  $f_{elec}$  sur la figure 5-20).

En pratique, la grandeur que nous mesurons est la réponse en courant  $I$  en fonction de la fréquence. La réponse en courant est convertie en tension en multipliant par le facteur d'amplification  $R$  (V/A) du préamplificateur, puis divisée par la puissance incidente  $F_0$ (W) pour se ramener à la sensibilité  $R_V$ (V/W) soit :

$$R_V(\omega) = \frac{RI(\omega)}{F_0}. \tag{5-21}$$

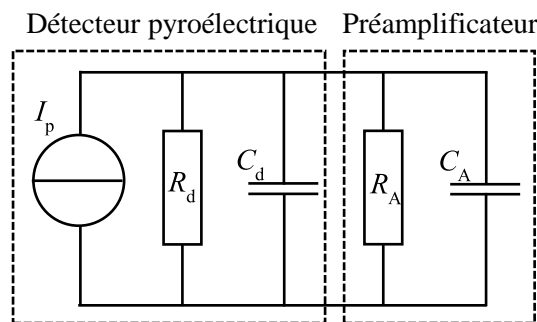


figure 5-21. Circuit électrique équivalent d'un détecteur pyroélectrique connecté à un préamplificateur [44].

### 5.3.4.3. Origines du courant capacitif

Revenons aux réponses de la figure 5-20. Le courant capacitif ( $i_{cap}$ ) d'origine pyroélectrique responsable de la pente  $f^{-1}$  (comportement passe-haut) peut avoir deux origines suivant la structure du pixel-détecteur (cf. figure 5-22). Pour le pixel-détecteur planaire SC155-1, le courant capacitif est observé, car il existe un effet de contre-électrode du substrat de Si dopé  $p$  comme expliqué auparavant (§5.2.1.5). L'explication de l'effet de contre-électrode est renforcée par le fait que ce courant capacitif n'est pas observé pour des dispositifs planaires réalisés sur un substrat diélectrique tel que MgO [45]. Pour les pixels-détecteurs tricouches SC143-c et SC144-12, la capacité formée par les contacts métalliques sandwichant la couche mince d' $a$ -YBCO vient s'ajouter à la capacité associée à l'effet de contre-électrode.

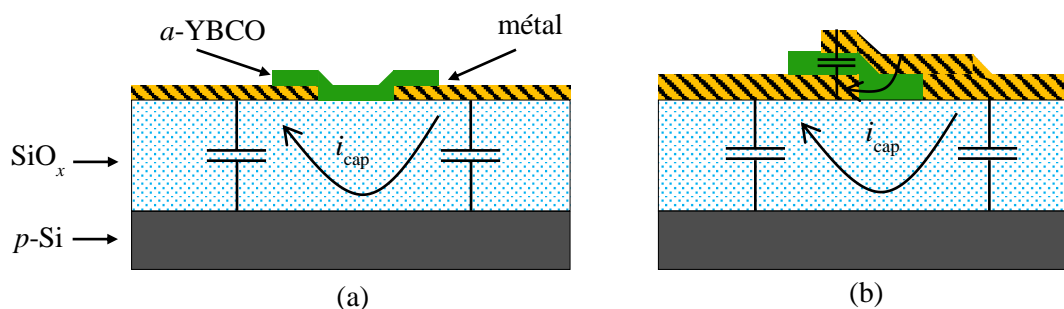


figure 5-22. Schémas représentant l'origine du courant pyroélectrique observé : (a) dans un pixel-détecteur planaire et (b) dans un pixel-détecteur tricouche.

### 5.3.4.4. Considérations géométriques qualitatives

Il est possible de faire quelques remarques qualitatives sur le lien entre la géométrie des pixels-détecteurs et les réponses en courant observées en se basant sur le modèle pyroélectrique standard.

Du point de vue de leur architecture, les pixels-détecteurs tricouches SC143-c et SC144-12 sont semblables : ils ont la même épaisseur d' $a$ -YBCO et ne se différencient que par le chevauchement des contacts (20  $\mu\text{m}$  et 40  $\mu\text{m}$  respectivement). Nous remarquons que les fréquences de coupure thermique sont très proches  $f_{\text{therm SC143-c}} \approx f_{\text{therm SC144-12}} \approx 40$  kHz. Si on considère que la capacité thermique est proportionnelle au volume utile de matériau telle que  $C_{\text{th}} \propto V$  et que la conductance thermique est proportionnelle à la surface utile de matériau telle que  $G_{\text{th}} \propto S$  alors la constante de temps thermique est proportionnelle à l'épaisseur  $t_f$  telle que  $\tau_{\text{th}} = C_{\text{th}} / G_{\text{th}} \propto t_f$ . Pour les pixels SC143-c et SC144-12, les surfaces et volumes utiles correspondent à la partie d' $a$ -YBCO sandwichée entre les contacts métalliques, d'où  $S_{\text{SC144-12}} = 2 \times S_{\text{SC143-c}}$  et donc  $V_{\text{SC144-12}} = 2 \times V_{\text{SC143-c}}$ . Les fréquences de coupure thermique sont donc très proches car les couches d' $a$ -YBCO des pixels SC143-c et SC144-12 sont de même épaisseur.

La fréquence de coupure thermique du pixel planaire SC155-1 est plus faible ( $f_{\text{therm SC155-1}} \approx 11$  kHz) que les fréquences de coupure des pixels tricouches SC143-c et SC144-12. En reprenant le raisonnement précédent, le volume de la couche d' $a$ -YBCO du pixel SC155-1 ( $30 \times 100 \times 0,45 \mu\text{m}^3$ ) est proche de celui du pixel SC144-12 ( $40 \times 100 \times 0,36 \mu\text{m}^3$ ), d'où des capacités thermiques proches. De plus, pour ces deux pixels SC155-1 et SC144-12, les surfaces de contact entre le substrat et la couche mince sont proches aussi. Néanmoins, le film d' $a$ -YBCO du pixel SC155-1 est en prise directe avec le substrat alors que la couche d' $a$ -YBCO du pixel SC144-12 est séparée de la couche de  $\text{SiO}_x$  par une piste métallique qui est un bon conducteur thermique. Ainsi, la conductance thermique du pixel SC144-12 est *a priori* plus grande que la conductance thermique du pixel SC155-1. La constante de temps  $\tau_{\text{th}}$  du pixel SC155-1 est donc supérieure à la constante de temps thermique du pixel SC144-12 d'où  $f_{\text{therm SC155-1}} < f_{\text{therm SC144-12}}$ .

Les fréquences de coupure électrique (hypothèse présente) diffèrent beaucoup d'un pixel-détecteur à l'autre ( $f_{\text{elecSC155-1}} \approx 85$  kHz,  $f_{\text{elecSC143-c}} \approx 380$  kHz,  $f_{\text{elecSC144-12}} \approx 435$  kHz). La constante de temps électrique s'écrit  $\tau_e = R_e \times C_e$ . Comme la résistance d'entrée  $R_A$  du préamplificateur est bien inférieure à la résistance des pixels-détecteurs ( $\sim M\Omega$ ), la constante de temps électrique se réécrit  $\tau_e \approx R_A \times C_e$ . L'explication de la différence entre les fréquences de coupure électrique proviendrait donc de la capacité électrique  $C_e$ .

Vis-à-vis du modèle du détecteur pyroélectrique (cf. figure 5-21), la capacité équivalente à considérer s'écrit  $C_e = C_A + C_d$ , où la capacité d'entrée du préamplificateur vaut  $C_A \approx 5$  pF (chapitre 4). Pour le dispositif SC138-7 (§5.2.1.5), nous avons mis en évidence une capacité électrique ( $C_e \approx 20$  pF) associée à l'effet de contre-électrode du substrat sur les plots de contact. La capacité du détecteur se réécrit  $C_d = C_{a\text{-YBCO}} + C_c$  où  $C_{a\text{-YBCO}}$  est la capacité électrique de la couche d'*a*-YBCO sandwichée entre les contacts métalliques (pour les pixels SC143-c et SC144-12). Comme  $S_{\text{SC144-12}} = 2 \times S_{\text{SC143-c}}$ , la capacité  $C_{a\text{-YBCO}}$  du pixel SC144-12 doit être doublée par rapport à celle du pixel SC143-c. Ainsi, on devrait avoir  $\tau_{e(\text{SC144-12})} = R_A \times (C_A + C_c + 2C_{a\text{-YBCO}}) > \tau_{e(\text{SC143-c})} = R_A \times (C_A + C_c + C_{a\text{-YBCO}})$  ce qui n'est pas vérifié au vue des fréquences de coupure électrique observées ( $f_{\text{elecSC144-12}} > f_{\text{elecSC143-c}}$ ). Ainsi, la capacité  $C_{a\text{-YBCO}}$  est probablement négligeable vis-à-vis de la capacité  $C_A + C_c$ . Comme  $C_A$  est indépendant du pixel, nous sommes amenés à considérer que la capacité de contre-électrode  $C_c$  diffère d'un pixel à l'autre. Si on suppose que la capacité  $C_c$  est proportionnelle à la surface recouverte par les plots de contact, nous pouvons procéder à un classement qualitatif des capacités  $C_c$  vu les dimensions des plots de contact (cf. figure 5-1) :  $C_{c(\text{SC155-1})} > C_{c(\text{SC143-c})} > C_{c(\text{SC144-12})}$ , d'où  $\tau_{e(\text{SC155-1})} > \tau_{e(\text{SC143-c})} > \tau_{e(\text{SC144-12})}$ . Nous retrouvons un classement des fréquences de coupure électrique conforme aux mesures :  $f_{\text{elecSC144-12}} > f_{\text{elecSC143-c}} > f_{\text{elecSC155-1}}$ .

#### 5.3.4.5. Limites du modèle pyroélectrique standard

En surestimant la capacité équivalente  $C_e \approx 30$  pF et pour une résistance du préamplificateur d'un maximum  $R_A = 1$  k $\Omega$  (chapitre 4), la fréquence de coupure électrique minimale est supérieure à 5 MHz. Cet ordre de grandeur n'est pas cohérent avec les fréquences de coupure hautes  $f_{\text{elec}}$  relevées.

De plus, pour un même pixel-détecteur en *a*-YBCO polarisé en tension, nous avons constaté que la fréquence de coupure thermique bolométrique est plus basse que la fréquence de coupure thermique pyroélectrique [5]. Or, la constante de temps thermique s'écrit théoriquement  $\tau_{\text{th}} = C_{\text{th}} / G_{\text{th}}$  pour un bolomètre et pour un détecteur pyroélectrique. La fréquence de coupure basse observée sur les réponses de nos pixels-détecteurs pyroélectriques n'est donc pas associée à la coupure thermique habituellement attendue dans le modèle standard des détecteurs pyroélectriques.

Enfin, le modèle pyroélectrique standard n'explique pas les diverses variations de pente de la réponse en amplitude, ni la chute importante de la phase lorsque la fréquence augmente. Ces incohérences nous ont amenés à apporter des modifications de fond à la modélisation pyroélectrique standard [46].

### 5.3.5. Modélisation avancée du détecteur pyroélectrique en *a*-YBCO

#### 5.3.5.1. Dépendance fréquentielle

##### a) Du coefficient pyroélectrique

Les variations de pente dans la montée pyroélectrique tendent à montrer que le coefficient pyroélectrique  $p$  supposé constant dans la modélisation pyroélectrique standard pourrait dépendre en fait de la fréquence. Nous avons relié cette dépendance fréquentielle aux caractérisations diélectriques des couches minces d'*a*-YBCO qui montrent qu'il existe une fréquence de relaxation basse  $f'_{\text{dip}} = 200$  Hz

(à 300 K) et une fréquence de relaxation haute  $f_{\text{dip}} = 20$  KHz (à 300 K) selon le modèle de Debye [47]. Ainsi, le terme pyroélectrique devient proportionnel à :

$$j\omega p \propto \frac{j(f/f_{\text{dip}})}{1+j(f/f_{\text{dip}})} \times \frac{j(f/f'_{\text{dip}})}{1+j(f/f'_{\text{dip}})}. \quad (5-22)$$

Aux fréquences inférieures à  $f'_{\text{dip}}$ , nous nous attendons donc à observer une pente en  $f^{+2}$  puis une pente en  $f^{+1}$  entre  $f'_{\text{dip}}$  et  $f_{\text{dip}}$ , avec une asymptote horizontale au-delà. Dans le même temps, la phase décroît de  $+180^\circ$  à  $+90^\circ$  puis tend vers zéro.

### b) De la conductance thermique

De même, il est nécessaire de considérer une dépendance fréquentielle du terme relatif à la coupure thermique. En effet, à l'interface avec le substrat, le flux thermique ne peut plus être décrit par un processus de diffusion de la chaleur à travers une conductance thermique constante mais par un processus de diffusion qui dépend de la fréquence.

Pour ce faire, l'idée est de remplacer la surface utile  $S$  d'*a*-YBCO en contact avec le substrat par une surface hémisphérique d'aire équivalente et de rayon  $a = (S/2\pi)^{1/2}$ . Ainsi, tant que  $a$  est bien inférieure à l'épaisseur du substrat, l'équation de diffusion de la chaleur peut être résolue dans un repère sphérique et ne dépend donc que du rayon  $r$  de l'isotherme considéré depuis le centre de la demi-sphère [48]. La conductance thermique complexe du substrat est obtenue en intégrant le flux de chaleur à travers l'hémisphère  $r = a$ , d'où :

$$G_{\text{th}} = G_0 \left[ 1 + a/L_S + j(a/L_S) \right], \quad (5-23)$$

où  $G_0 = 2\pi a K_S$  et  $K_S$  est la conductivité thermique du substrat.  $L_S = (D_S/\pi f)^{1/2}$  est la longueur de diffusion thermique et  $D_S$  est la diffusivité thermique du substrat [48]. La fréquence de coupure associée s'écrit  $f_{\text{dif}} = D_S/\pi a^2$ , d'où :

$$G_{\text{th}} = G_0 \left[ 1 + (f/f_{\text{dif}})^{1/2} + j(f/f_{\text{dif}})^{1/2} \right]. \quad (5-24)$$

Par suite, la composante thermique est remplacée dans l'expression de la sensibilité (5-20) par :

$$\frac{\tau_{\text{th}}}{C_{\text{th}} \sqrt{1 + \omega^2 \tau_{\text{th}}^2}} \rightarrow \frac{1}{G_0 \left[ 1 + (f/f_{\text{dif}})^{1/2} + j(f/f_{\text{dif}})^{1/2} + j(f/f_{\text{th}}) \right]}, \quad (5-25)$$

où  $f_{\text{th}} = (G_0/2\pi C_{\text{th}})$  est la fréquence de coupure thermique relative à la masse thermique  $C_{\text{th}}$ .

### 5.3.5.2. Application à un pixel-détecteur planaire

La surface sensible du pixel-détecteur SC155-1 vaut  $S = 30 \times 100 \mu\text{m}^2$ ; nous en déduisons un rayon  $a = 21,85 \mu\text{m}$  qui est significativement plus faible que l'épaisseur du substrat de Si de  $380 \mu\text{m}$  et beaucoup plus élevé que l'épaisseur de la couche de  $\text{SiO}_x$  ( $500 \text{ nm}$ ). Pour un substrat de silicium ( $K_S = 1,45 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ,  $D_S = 0,86 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  [40]), la conductance vaut  $G_0 = 1,99 \times 10^{-2} \text{ W} \cdot \text{K}^{-1}$  et la

fréquence de coupure est  $f_{\text{dif}} = 57,33$  kHz. De plus, d'après le volume utile du pixel SC155-1 et la capacité thermique volumique d' $\alpha$ -YBCO ( $2,01 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{K}^{-1}$  [40]), nous obtenons une capacité thermique de  $C_{\text{th}} = 2,71 \times 10^{-9} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$  d'où une fréquence de coupure thermique  $f_{\text{th}} = 1,168$  MHz.

À ces fréquences de coupure se rajoutent celles relatives aux appareils de mesure : la fréquence de coupure du circuit de modulation de la diode VECSEL,  $f_{\text{mod}} = 1,35$  Hz que nous avons déjà mentionnée, la fréquence de coupure basse du préamplificateur Femto DLPCA-200 supposé du premier ordre à 1 Hz, et la fréquence de coupure haute  $f_{\text{PA}} = 4$  MHz du préamplificateur Femto HCA-4M-500K.

En reprenant les données issues de la géométrie du pixel SC155-1, et sans plus d'ajustements, nous obtenons l'amplitude et la phase de la figure 5-23 en bon accord avec la figure 5-20.c, si ce n'est aux basses fréquences (1 Hz-100 Hz), où la forte pente comprise entre  $f^{+2}$  et  $f^{+3}$  n'est pas correctement modélisée. La connaissance incomplète du filtrage réalisé par les préamplificateurs en est probablement la cause.

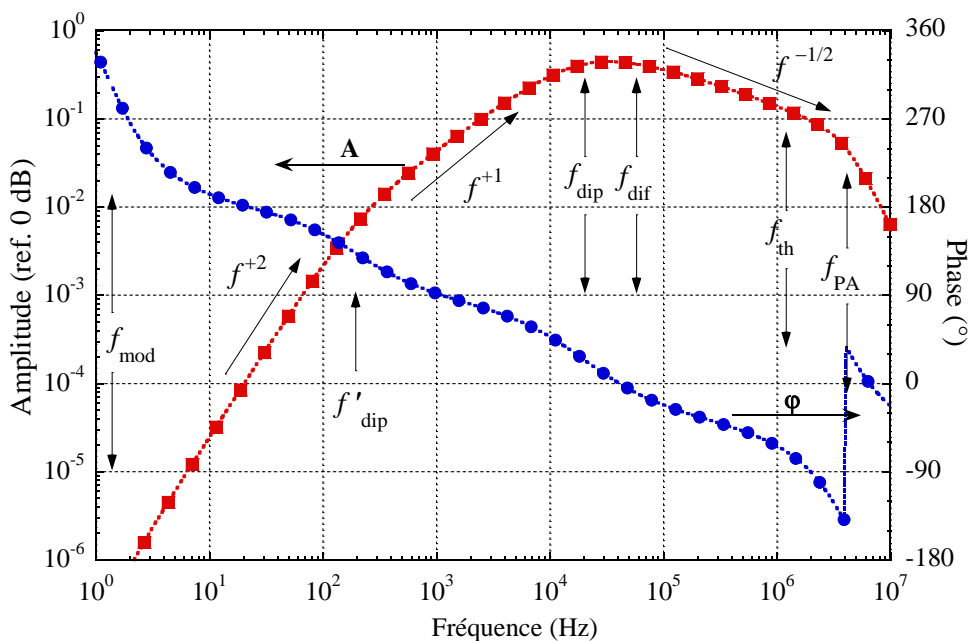


figure 5-23. Graphe en amplitude et en phase de la modélisation avancée compte tenu des caractéristiques géométriques du pixel SC155-1.

En partant du modèle pyroélectrique standard, nous avons considéré la dépendance fréquentielle du terme pyroélectrique et de la conductance thermique pour formuler une modélisation avancée. Nous l'avons appliquée avec succès à un détecteur planaire et constaté qu'il explique mieux la réponse fréquentielle mesurée. Ainsi, aux basses fréquences, les coupures diélectriques jouent sur la croissance du courant capacitif ; aux hautes fréquences, nous retrouvons les coupures thermique puis électrique du modèle pyroélectrique standard. Ces coupures se situent cependant à des fréquences supérieures de plusieurs ordres de grandeur à celles des détecteurs pyroélectriques commerciaux ; c'est la raison pour laquelle il nous est possible d'observer les effets de relaxation diélectrique.

La complexité de la structure tricouche ne permet pas de faire d'hypothèses simplificatrices sur les paramètres géométriques comme pour la structure planaire. Il conviendrait d'envisager une approche 3D de la structure tricouche (simulation par la méthode des éléments finis, par exemple) pour déterminer les dimensions effectives à considérer afin de conserver la simplicité d'utilisation d'un modèle analytique.

## 5.4. Étude du bruit

### 5.4.1. Sources de bruits

#### 5.4.1.1. Rappels

On désigne par bruits électroniques toutes les fluctuations non déterministes présentes lors de la mesure d'un signal électrique (courant ou tension). Les signaux de bruit sont créés par des processus aléatoires, c'est-à-dire qu'une valeur du signal relevée à un instant donné ne suffit pas à prédire son comportement ultérieur. La valeur moyenne  $\mu_s$  et la valeur efficace  $\sigma_s$  d'un signal quelconque  $s(t)$  sont données par :

$$\mu_s = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T s(t) dt, \quad \sigma_s = \sqrt{\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^T s^2(t) dt}. \quad (5-26)$$

Il est difficile d'accéder à la moyenne et à la valeur efficace d'un signal de bruit à l'aide de ces relations. Si le bruit est considéré comme issu d'un processus stationnaire et ergodique, il est possible de substituer la moyenne temporelle et la variance temporelle par la moyenne statistique et la variance statistique. Le signal de bruit est représenté mathématiquement par une variable aléatoire centrée c'est-à-dire ayant une moyenne nulle  $\mu_s = 0$  et une variance non nulle  $\sigma_s \neq 0$ . La densité de probabilité  $P(x)$  pour qu'un bruit prenne une valeur donnée  $x$  suit le plus souvent une loi gaussienne dont l'écart-type  $\sigma$  correspond à la valeur efficace du bruit :

$$P(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{1}{2}\left(\frac{x}{\sigma}\right)^2}. \quad (5-27)$$

En outre, la répartition fréquentielle d'un bruit est donnée par la densité spectrale de bruit (en  $A \cdot Hz^{-1/2}$  ou en  $V \cdot Hz^{-1/2}$ ) qui est une mesure de l'écart-type dans une bande passante de 1 Hz autour d'une fréquence donnée. De même, la densité spectrale de puissance exprimée en  $W \cdot Hz^{-1}$ , en  $A^2 \cdot Hz^{-1}$  ou en  $V^2 \cdot Hz^{-1}$  est une mesure de la variance à une fréquence donnée dans une bande de 1 Hz. L'intégrale de la densité spectrale de bruit dans une bande passante donnée est la valeur efficace du bruit ( $W_{RMS}$ ,  $A_{RMS}$ ,  $V_{RMS}$ ). Une estimation de la valeur efficace peut être faite en mesurant les valeurs extrêmes prises par le signal bruité tel que  $X_{pic-à-pic} = 6 X_{RMS}$  ou  $X$  désigne la tension ou le courant.

#### 5.4.1.2. Origines des bruits électroniques

Dans un barreau semi-conducteur de type  $n$  relié à deux électrodes,  $N$  désigne la population totale des électrons libres.  $I_1$  est le courant traversant la première électrode et  $I_2$  est le courant traversant la seconde électrode.  $g_n$  et  $r_n$  sont respectivement les taux de génération et de recombinaison des porteurs de charge dans le barreau. La variation du nombre d'électrons dans le barreau au cours du temps s'écrit [49] :

$$\frac{\partial N}{\partial t} = \left( \frac{I_2 - I_1}{q} \right)_c + \left( \frac{I_2 - I_1}{q} \right)_d + g_n - r_n, \quad (5-28)$$

où les indices « c » et « d » désignent les termes de conduction et de diffusion des électrons et  $q = 1,602 \times 10^{-19}$  C est la charge élémentaire. Les termes de conduction, de diffusion et de génération-recombinaison sont susceptibles de varier au cours du temps autour d'une valeur moyenne et constituent des sources de bruit. Le premier terme du second membre  $[(I_2 - I_1) / q]_c$  correspond aux fluctuations de conduction dues à la structure granulaire du déplacement électronique et constitue le bruit de grenaille (*shot noise*). Le second terme  $[(I_2 - I_1) / q]_d$  correspond aux variations dans la diffusion des électrons créées par l'agitation thermique *via* les collisions entre les électrons ou entre les électrons et les atomes du réseau modifiant ainsi leur vitesse et leur direction ; c'est le bruit de Johnson ou bruit thermique. Le dernier terme  $(g_n - r_n)$  englobe les processus de génération et de recombinaison et constitue le bruit du même nom.

### 5.4.1.3. Bruit de Johnson

Le bruit de Johnson ou bruit thermique, mis en évidence par John Bertrand Johnson en 1927, provient du mouvement brownien des porteurs de charges provoqué par l'agitation thermique. C'est un bruit « blanc », indépendant de la fréquence, il représente la limite fondamentale du signal mesurable pour tout matériau résistif à une température non nulle. La densité spectrale de bruit en courant  $B_j(f)$  en A/ $\sqrt{\text{Hz}}$  s'écrit [49] :

$$B_j(f) = \sqrt{\frac{4k_B T}{R}}, \quad (5-29)$$

où  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  désigne la température et  $R$  la résistance électrique du dispositif. À température ambiante (300 K) pour une résistance typique de  $R = 10 \text{ M}\Omega$  mesurée en DC, la densité spectrale de bruit thermique est  $B_j = 40 \text{ fA}/\sqrt{\text{Hz}}$ .

### 5.4.1.4. Bruit de grenaille

Le bruit de grenaille ou bruit de Schottky (1918) est un bruit blanc provoqué par la quantification du courant due à la nature corpusculaire des porteurs de charges. C'est un bruit indépendant de la température, qui est proportionnel au courant appliqué. Le bruit de grenaille se retrouve dans les dispositifs présentant des barrières de potentiel (par exemple les diodes et les transistors).

D'après Hooge *et al.* [50], le bruit de grenaille provient de la différence entre le temps moyen pris par les porteurs de charge pour traverser une charge d'espace (temps de transit) et le temps moyen entre deux collisions (temps de relaxation). La formule de Schottky donne la densité spectrale de bruit en courant (en A/ $\sqrt{\text{Hz}}$ ) créée par courant  $I$  [49] :

$$B_S(f) = \sqrt{2qI}, \quad (5-30)$$

où  $I$  est le courant appliqué.

### 5.4.1.5. Bruit de génération-recombinaison

Le bruit de génération-recombinaison ou bruit RTS (*Random Telegraph Signal*) est un bruit en excès. Il se superpose aux bruits fondamentaux (bruit thermique et bruit de grenaille). Il est mis en évidence sur un signal temporel, car il prend des valeurs binaires (niveau haut / niveau bas). Les porteurs de charge

(trous ou électrons) sont susceptibles d'être piégés pendant un temps de capture  $\tau_C$  (recombinaison) pendant lequel ils ne participent pas à la conduction. Une fois libérés, le temps moyen avant que le piège ne capture à nouveau un porteur définit le temps d'émission  $\tau_E$  (génération). La densité spectrale de bruit de courant (A/ $\sqrt{\text{Hz}}$ ) associée est [49] :

$$B_{G-R}(f) = \sqrt{4\Delta I^2 \xi \frac{\tau}{1 + (2\pi f \tau)^2}}, \quad (5-31)$$

où  $\tau = \frac{\tau_C \tau_E}{\tau_C + \tau_E}$ ,  $\xi = \frac{\tau}{\tau_C + \tau_E}$  et  $\Delta I$  est la variation du courant entre le niveau haut et le niveau bas.

#### 5.4.1.6. Bruit en $1/f$

Le bruit en  $1/f$ , ou bruit de scintillation (*flicker noise*) a été observé par J.B. Johnson en 1925. C'est un bruit ayant pour origine les fluctuations dans la conductance électrique des semi-conducteurs et des métaux [50]. C'est un bruit rencontré expérimentalement à basse fréquence ( $10^{-2}$  Hz à  $10^5$  Hz) où il prédomine sur les autres sources de bruit. De nombreuses explications sont avancées pour expliquer la pente en  $f^{-1(\pm 0,1)}$  notamment les points de contact entre grains de matière, la variation du nombre de porteurs de charge, de leur mobilité ou de leur diffusion. D'après Hooge *et al.* [51], la densité spectrale du bruit en  $1/f$  (A/ $\sqrt{\text{Hz}}$ ) s'écrit :

$$B_f(f) = \sqrt{\frac{\alpha_H I_B^2}{N f^\gamma}}, \quad (5-32)$$

où  $I_B$  est le courant de polarisation,  $\alpha_H$  est le paramètre de Hooge dépendant du matériau et de la température,  $N$  est le nombre total de porteurs libres dans l'échantillon avec  $\gamma \approx 1 \pm 0,1$ .

#### 5.4.2. Mesures du bruit des pixels-détecteurs

La figure 5-24 présente les bruits en courant des dispositifs SC143-c (a) et SC155-1 (b) mesurés à température ambiante sans polarisation. Les densités spectrales de bruit de ces détecteurs ont la même allure. Le comportement observé est une augmentation des basses fréquences vers les hautes fréquences (bruit « bleu »). En effet, la pente de la courbe est de  $f^{0,3 \sim 0,32}$  en dessous de  $\sim 10$  kHz. Cette pente est de  $f^{0,7 \sim 0,72}$  entre  $\sim 10$  kHz et  $\sim 100$  kHz avant de revenir, à une valeur proche de sa valeur initiale en  $f^{0,3 \sim 0,38}$  au-delà de  $\sim 100$  kHz.

Le bruit en  $1/f$  n'est pas observé dans la plage de mesure, il en est de même pour le bruit de grenaille et le bruit de génération-recombinaison. La principale composante du bruit est donc par nature un bruit d'origine thermique.

Nous avons interprété l'allure des courbes de bruit comme la superposition de deux composantes distinctes. La première composante suit une augmentation constante de 10 Hz à 1 MHz avec une pente d'environ  $f^{0,3 \sim 0,38}$ , elle est attribuée à la nature Schottky du contact métal / *a*-YBCO [52]. Entre 10 kHz et 100 kHz, une seconde composante vient s'ajouter avec une valeur de pente comparable, ce qui provoque une augmentation du bruit total et une pente qui atteint un maximum à  $f^{0,7}$ . Ce doublement de pente est probablement lié à l'augmentation de la conductivité électrique  $\sigma_{AC}$ . D'après le théorème



de fluctuation-dissipation, nous pouvons nous attendre à ce que la densité spectrale de bruit en puissance soit proportionnelle à la conductivité électrique ( $\langle B_I^2 \rangle \propto \sigma_{AC}$ ) [52]. Cette augmentation du bruit est donc mise en relation avec les caractérisations diélectriques d'*a*-YBCO qui montrent une relaxation diélectrique entre 10 kHz et 100 kHz et une augmentation de la conductivité électrique avec la même pente (cf. courbe  $\sigma_{AC}$  en insert de la figure 5-24.a) [47].

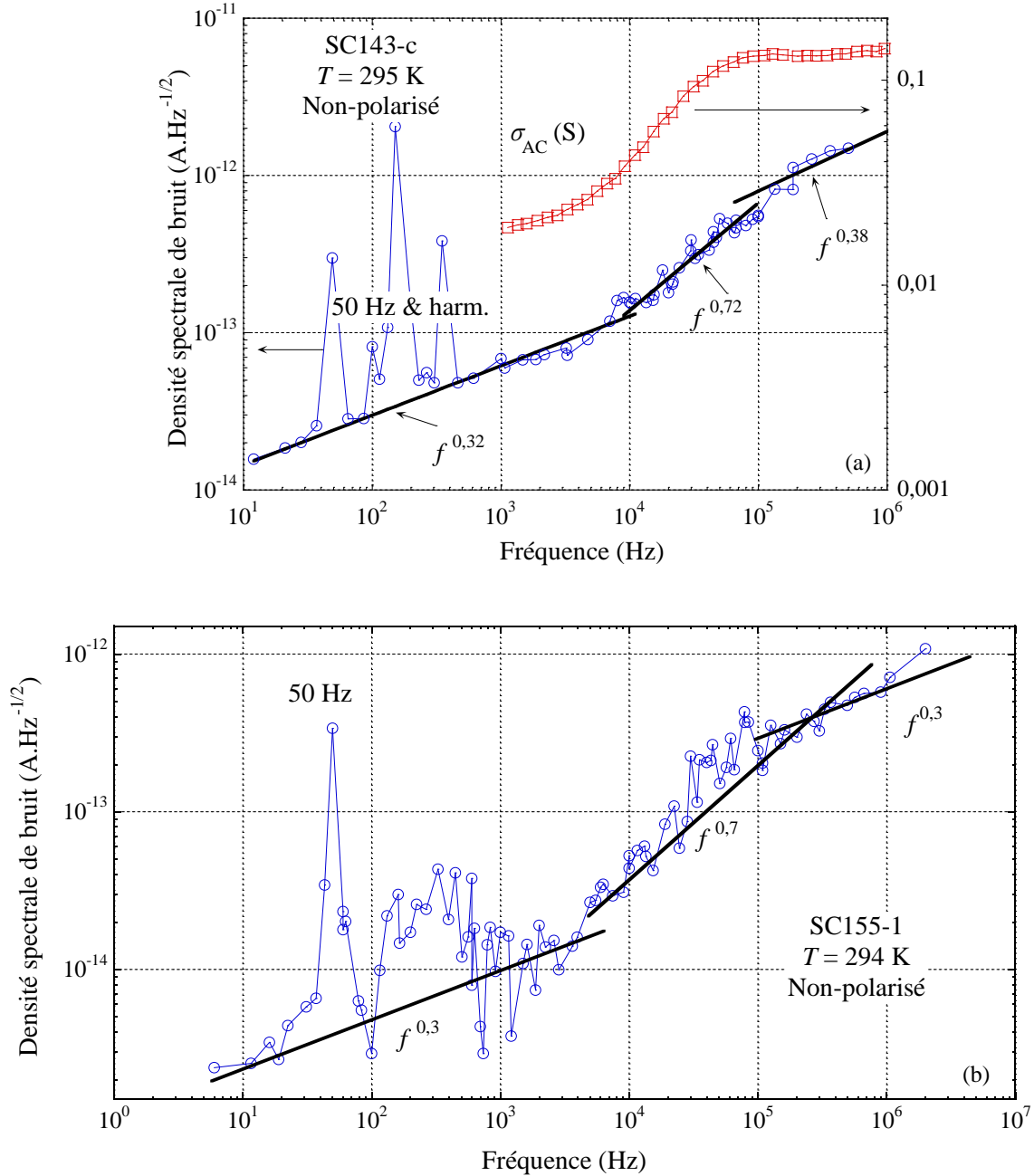


figure 5-24. (a) Graphe du bruit en courant du dispositif SC143-c et avec en insert l'augmentation de conductivité  $\sigma_{AC}$  (en S, axe vertical droit) aux mêmes fréquences [47]. (b) Graphe du bruit en courant du dispositif SC155-1.

Nous avons identifié deux réécritures de l'expression du bruit thermique (§5.4.1.3) qui s'affranchissent de la résistance du dispositif et peuvent expliquer l'augmentation du bruit avec la fréquence. Pour des bolomètres en LSMO, Guillet *et al.* [53] ont considéré le bruit de phonon lié au passage des phonons au substrat à travers la conductance thermique  $G_{th}$  [54], [55] :

$$B_J(f) = \sqrt{4k_B T_d^2 G_{th} R_I^2(f)}, \quad (5-33)$$

où  $T_d$  est la température du détecteur et  $R_I$  est la sensibilité en courant. Nous avons donc une dépendance fréquentielle de la densité spectrale  $B_J(f) \propto R_I(f)$  en considérant la conductance thermique indépendante de la fréquence d'où  $B_J(f) \propto f^{-1}$  dans notre cas aux basses fréquences ( $< 100$  kHz).

Par ailleurs, Leonov *et al.* [8] ont aussi observé l'augmentation du bruit en courant avec la fréquence pour des détecteurs pyroélectriques de structure capacitive en titanate de baryum qui a été attribuée au bruit en courant de pertes diélectriques dont l'expression est :

$$B_J(f) = \sqrt{8\pi k_B T_d f C_d \tan \delta}, \quad \text{où } \tan \delta = (2\pi f R_d C_d)^{-1}, \quad (5-34)$$

où  $f$  est la fréquence,  $T_d$ ,  $C_d$  et  $R_d$  sont respectivement la température de fonctionnement, la capacité électrique et la résistance électrique du détecteur, et  $\tan \delta$  est la tangente de l'angle pertes. Nous avons donc une dépendance fréquentielle de la densité spectrale  $B_J(f) \propto (f \tan \delta)^{0.5}$ . En considérant une variation de la tangente de pertes proportionnelle à  $\tan \delta \propto f^{0.7}$  à 300 K entre 10 kHz et 100 kHz [56], nous obtenons  $B_J(f) \propto f^{0.85}$ , qui est assez proche de la pente mesuré ( $f^{0.7}$ ).

## 5.5. Résumé des performances

Le tableau 5-7 récapitule les performances des détecteurs pyroélectriques en  $a$ -YBCO. Pour nos détecteurs, nous constatons que la sensibilité en tension est de l'ordre de  $10 \text{ kV}\cdot\text{W}^{-1}$ , le  $NEP$  est d'environ  $10^{-11} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$ , la détectivité spécifique est d'environ  $10^9 \text{ cm}\cdot\sqrt{\text{Hz}}\cdot\text{W}^{-1}$  et la constante de temps est d'environ  $2 \mu\text{s}$ . Le pixel-détecteur SC155-1 a le  $NEP$  le plus faible ( $2 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$ ) et une détectivité spécifique qui se situe juste en dessous (trois fois plus faible) de la détectivité spécifique théorique maximale de  $1,81 \times 10^{10} \text{ cm}\cdot\sqrt{\text{Hz}}\cdot\text{W}^{-1}$  (voir chapitre 1).

tableau 5-7. Comparatif des performances des détecteurs pyroélectriques en  $a$ -YBCO à température ambiante.

Matériau / structure N° du dispositif	$f$	$R_V$ ( $\text{V}\cdot\text{W}^{-1}$ )	$NEP$ ( $\text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$ )	$D^*$ ( $\text{cm}\cdot\sqrt{\text{Hz}}\cdot\text{W}^{-1}$ )	$\tau$ ( $\mu\text{s}$ )
$a$ -YBCO / tricouche SC143-c [57]	100 kHz	$4,3 \times 10^4$	$1,2 \times 10^{-11}$	$1,2 \times 10^9$	1,6
$a$ -YBCO / tricouche SC144-12	100 kHz	$1,2 \times 10^5$	Non mesuré	Non mesuré	1,1
$a$ -YBCO / planaire SC155-1 [46]	10 kHz	$4,7 \times 10^4$	$2,0 \times 10^{-12}$	$6,6 \times 10^9$	1,9
$a$ -YBCO / planaire Kreisler <i>et al.</i> [58]	80 kHz	$7,1 \times 10^4$	$2,8 \times 10^{-11}$	$3,51 \times 10^8$	2
$a$ -YBCO / tricouche Kreisler <i>et al.</i> [58]	60 kHz	$5,7 \times 10^4$	$9,6 \times 10^{-11}$	$1,54 \times 10^8$	2,7
$a$ -YBCO / tricouche Butler <i>et al.</i> [33]	1 kHz	$10^2 \sim 10^3$	$\sim 2,7 \times 10^{-10}$	$10^7 \sim 10^8$	10~100

## 5.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la conduction électrique dans les pixels-détecteurs à base de films minces d' $a$ -YBCO, ainsi que leur réponse fréquentielle optique et leur bruit électronique.

La nature du contact entre  $a$ -YBCO et les métaux a été abordée en se référant aux caractéristiques courant-tension et aux travaux de sortie. Il en ressort qu' $a$ -YBCO est sans aucun doute un semi-conducteur de type  $p$ .

Deux mécanismes de conduction électrique sont habituellement mentionnés pour  $a$ -YBCO : les sauts à distance variable et les sauts thermiquement activés. Dans notre cas, il semble que la conduction par sauts à distance variable explique mieux l'évolution de la résistance en fonction de la température et qu'il soit plus cohérent avec la nature amorphe d' $a$ -YBCO. Puis, nous avons montré qu'il existe une capacité entre les plots de contact et le substrat de Si lié à l'effet de contre-électrode.

Les réponses fréquentielles optiques des pixels-détecteurs (planaire et tricouche) ont montré un même comportement passe-bande attribué à l'effet pyroélectrique conformément à la littérature. Nous avons qualitativement expliqué ces réponses à partir du modèle pyroélectrique standard. Puis, nous avons mis en évidence quelques incohérences qui nous ont menés à considérer la dépendance fréquentielle de certains paramètres thermiques (coefficient pyroélectrique et conductance thermique), dont nous avons déduit une modélisation satisfaisante de la réponse (amplitude et phase) du courant détecté en fonction de la fréquence.

Nous avons ensuite évalué le bruit des détecteurs et nous avons donné une explication de la tendance observée (accroissement vers les hautes fréquences) en faisant intervenir les variations de la conductivité électrique dues aux relaxations diélectriques dans  $a$ -YBCO.

Nous avons finalement effectué une comparaison entre les performances de nos pixels-détecteurs en  $a$ -YBCO et ceux mentionnés dans la littérature.

## 5.7. Références

- [1] E. H. Rhoderick and R. H. Williams, *Metal-Semiconductor Contacts*, 2<sup>nd</sup> edition. Oxford England : New York: Oxford University Press, 1988.
- [2] Chemical Rubber Company and D. R. Lide, Eds., *CRC handbook of chemistry and physics: a ready-reference book of chemical and physical data*, 85. ed. Boca Raton: CRC Press, 2004.
- [3] H. B. Michaelson, “The work function of the elements and its periodicity,” *J. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 11, pp. 4729–4733, Nov. 1977.
- [4] J. E. Gray, Z. Çelik-Butler, D. P. Butler, and A. Jahanzeb, “Dielectric and pyroelectric response in Nb/semiconducting Y-Ba-Cu-O/Nb structures,” *Ferroelectrics*, vol. 209, no. 1, pp. 517–539, 1998.
- [5] A. J. Kreisler, V. S. Jagtap, and A. F. Dégardin, “Amorphous semiconducting Y-Ba-Cu-O: a silicon-compatible material for IR uncooled sensitive detection with microsecond response time,” in *Proceeding SPIE*, 2012, vol. 85440D/1-12, p. 85440D–85440D.
- [6] M. Longhin, “Semiconducting bolometric detectors : material optimization and device design for future room temperature THz imaging arrays,” Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.
- [7] S. M. Sze, *Physics of semiconductor devices*. Wiley-Interscience, 1969.
- [8] V. N. Leonov, D. P. Butler, Z. Çelik-Butler, K. R. Udayakumar, C. M. Hanson, and H. R. Beratan, “Dielectric loss and related noise of pyroelectric modified lead titanate arrays,” *Solid-State Electron.*, vol. 45, no. 5, pp. 735–741, May 2001.
- [9] Z. Çelik-Butler *et al.*, “Charge transport in amorphous and tetragonal semiconducting YBaCuO films,” *Solid-State Electron.*, vol. 41, no. 6, pp. 895–899, Jun. 1997.
- [10] N. F. Mott and E. A. Davis, *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford: Oxford University Press, 2012.
- [11] G. Yu and A. J. Heeger, “Photoinduced charge carriers in insulating cuprates: Fermi glass insulator, metal-insulator transition and superconductivity,” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 7, no. 22, pp. 3751–3815, Oct. 1993.
- [12] M. Moreno, R. Jimenez, A. Torres, and R. Ambrosio, “Microbolometers Based on Amorphous Silicon-Germanium Films With Embedded Nanocrystals,” *IEEE Trans. Electron Devices*, vol. 62, no. 7, pp. 2120–2127, Jul. 2015.
- [13] B. I. Shklovskii and A. L. Efros, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, vol. 45. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1984.
- [14] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, and J. S. Langer, “Hopping Conductivity in Disordered Systems,” *Phys. Rev. B*, vol. 4, no. 8, pp. 2612–2620, Oct. 1971.
- [15] P.-C. Shan, A. Jahanzeb, D. P. Butler, Z. Çelik-Butler, W. Kula, and R. Sobolewski, “Hall effect in semiconducting epitaxial and amorphous Y-Ba-Cu-O thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 81, no. 10, pp. 6866–6873, May 1997.
- [16] V. D. Okunev *et al.*, “Amorphous state and pulsed laser deposition of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> thin films,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 10, pp. 7282–7290, May 1999.
- [17] R. Sobolewski, W. Xiong, W. Kula, and J. R. Gavaler, “Laser patterning of Y-Ba-Cu-O thin-film devices and circuits,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 64, no. 5, pp. 643–645, Jan. 1994.
- [18] A. F. Dégardin, V. S. Jagtap, X. Galiano, and A. J. Kreisler, “Semiconducting Y–Ba–Cu–O thin films sputtered on MgO and SiO<sub>x</sub>/Si substrates: Morphological, electrical and optical properties for infrared sensing applications,” *Thin Solid Films*, vol. 601, pp. 93–98, Feb. 2016.
- [19] B. Batlogg, “A critical review of selected experiments in high-T<sub>c</sub> superconductivity,” *Phys. B Condens. Matter*, vol. 169, no. 1–4, pp. 7–16, Feb. 1991.
- [20] A. F. Dégardin, X. Galiano, A. Gensbittel, O. Dubrunfaut, V. S. Jagtap, and A. J. Kreisler, “Amorphous Y–Ba–Cu–O oxide thin films: Structural, electrical and dielectric properties correlated with uncooled infrared pyroelectric detection performances,” *Thin Solid Films*, vol. 553, pp. 104–108, Feb. 2014.
- [21] N. A. Khan, M. Zafar Iqbal, and N. Baber, “Electrical and infrared characterization of the semiconducting phases of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6+x</sub>,” *Solid State Commun.*, vol. 92, no. 7, pp. 607–611, Nov. 1994.
- [22] V. Jagtap, “Development of instrumentation for thermal imaging arrays based on superconducting and semiconducting YBaCuO compound bolometers,” Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2009.

- [23] M. Brissaud, *Matériaux piézoélectriques: caractérisation, modélisation et vibration*. PPUR presses polytechniques, 2007.
- [24] C. Kittel, *Introduction to solid state physics*. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [25] I. Lubomirsky and O. Stafsudd, “Invited Review Article: Practical guide for pyroelectric measurements,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 83, no. 5, pp. 51101–51101–18, May 2012.
- [26] A. S. Bhalla and R. E. Newnham, “Primary and secondary pyroelectricity,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 58, no. 1, pp. K19–K24, Mar. 1980.
- [27] G. Godefroy, “Ferroélectricité,” *Tech. Ing. Matér. Pour Lélectronique Dispos. Assoc.*, vol. TIB271DUO, no. e1870, 1996.
- [28] J. Caniou, *Passive Infrared Detection Theory and Applications*. Boston, MA: Springer US, 1999.
- [29] A. Hadni, Y. Henninger, R. Thomas, P. Vergnat, and B. Wyncke, “Sur les propriétés pyroélectriques de quelques matériaux et leur application à la détection de l’infrarouge,” *J. Phys.*, vol. 26, no. 6, pp. 345–360, 1965.
- [30] R. K. Willardson and A. C. Beer, Eds., *Semiconductors and Semimetals. Volume 5: Infrared Detectors*, First Edition edition. S.I.: Academic Press, 1970.
- [31] D. Mihailović and A. J. Heeger, “Pyroelectric and piezoelectric effects in single crystals of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,” *Solid State Commun.*, vol. 75, no. 4, pp. 319–323, Jul. 1990.
- [32] D. Mihailović, I. Poberaj, and A. Mertelj, “Characterization of the pyroelectric effect in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ,” *Phys. Rev. B*, vol. 48, no. 22, pp. 16634–16640, Dec. 1993.
- [33] D. P. Butler, Z. Çelik-Butler, A. Jahanzeb, J. E. Gray, and C. M. Travers, “Micromachined  $\text{YBaCuO}$  capacitor structures as uncooled pyroelectric infrared detectors,” *J. Appl. Phys.*, vol. 84, no. 3, pp. 1680–1687, Aug. 1998.
- [34] W. R. Blevin and J. Geist, “Influence of Black Coatings on Pyroelectric Detectors,” *Appl. Opt.*, vol. 13, no. 5, p. 1171, May 1974.
- [35] C. B. Sawyer and C. H. Tower, “Rochelle Salt as a Dielectric,” *Phys. Rev.*, vol. 35, no. 3, pp. 269–273, Feb. 1930.
- [36] A. Jahanzeb, C. M. Travers, D. P. Butler, Z. Çelik-Butler, and J. E. Gray, “Strong pyroelectric response in semiconducting Y-Ba-Cu-O and its application to uncooled infrared detection,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 70, no. 26, pp. 3495–3497, Jun. 1997.
- [37] A. G. Chynoweth, “Dynamic Method for Measuring the Pyroelectric Effect with Special Reference to Barium Titanate,” *J. Appl. Phys.*, vol. 27, no. 1, pp. 78–84, Jan. 1956.
- [38] M. Almasri, D. P. Butler, and Z. Celik-Butler, “Self-supporting uncooled infrared microbolometers with low-thermal mass,” *J. Microelectromechanical Syst.*, vol. 10, no. 3, pp. 469–476, Sep. 2001.
- [39] V. D. Okunev, V. A. Isaev, P. Gierlowski, A. Klimov, and S. Lewandowski, “Thermal effects in amorphous  $\text{YBaCuO}$  layers under high-power laser action,” *Tech. Phys. Lett.*, vol. 31, no. 7, pp. 591–594, Jul. 2005.
- [40] V. S. Jagtap, A. Scheuring, M. Longhin, A. J. Kreisler, and A. F. Dégardin, “From Superconducting to Semiconducting YBCO Thin Film Bolometers: Sensitivity and Crosstalk Investigations for Future THz Imagers,” *IEEE Trans. Appl. Supercond.*, vol. 19, no. 3, pp. 287–292, Jun. 2009.
- [41] S. A. Dayeh, D. P. Butler, and Z. Çelik-Butler, “Micromachined infrared bolometers on flexible polyimide substrates,” *Sens. Actuators Phys.*, vol. 118, no. 1, pp. 49–56, Jan. 2005.
- [42] A. Yildiz, Z. Celik-Butler, and D. P. Butler, “Microbolometers on a flexible substrate for infrared detection,” *IEEE Sens. J.*, vol. 4, no. 1, pp. 112–117, Feb. 2004.
- [43] P. Capper and C. T. Elliott, Eds., *Infrared Detectors and Emitters: Materials and Devices*. Boston, MA: Springer US, 2001.
- [44] D. P. Butler, Z. Çelik-Butler, R. Adam, and R. Sobolewski, “Pyroelectric effect in Y–Ba–Cu–O thin films under laser illumination,” *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 2, pp. 1075–1079, Jan. 1999.
- [45] V. S. Jagtap, M. Longhin, M. K. Kulsreshath, A. J. Kreisler, and A. F. Dégardin, “Migrating from superconducting to semiconducting YBCO thin film bolometers as future far-infrared imaging pixels,” 2010, vol. 7671, p. 76710X–76710X–9.
- [46] A. J. Kreisler, A. F. Dégardin, X. Galiano, and D. Alamarguy, “Low noise and fast response of infrared sensing structures based on amorphous Y–Ba–Cu–O semiconducting thin films sputtered on silicon,” *Thin Solid Films*.

- [47] A. Gensbittel, A. F. Dégardin, O. Dubrunfaut, M. K. Kulsreshath, V. S. Jagtap, and A. J. Kreisler, “Broadband dielectric and IR pyroelectric response of amorphous Y-Ba-Cu-O oxygen depleted thin films,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 41, no. 1, p. 12013, Dec. 2012.
- [48] T.-L. Hwang, S. E. Schwarz, and D. B. Rutledge, “Microbolometers for infrared detection,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 34, no. 11, pp. 773–776, Jun. 1979.
- [49] A. Hoffmann, M. Valenza, and F. Pascal, “Bruit de fond et mesures Aspects théoriques,” *Tech. Ing. Tech. Mes. Analog. Numér.*, vol. TIB416DUO, no. r310, 2006.
- [50] J. Sikula, M. E. Levinshtein, North Atlantic Treaty Organization, and Scientific Affairs Division, *Advanced experimental methods for noise research in nanoscale electronic devices*, NATO Advanced Research Workshop on Advanced Experimental Methods for Noise Research in Nanoscale Electronic Devices. Dordrecht; Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [51] F. N. Hooge, T. G. M. Kleinpenning, and L. K. J. Vandamme, “Experimental studies on 1/f noise,” *Rep. Prog. Phys.*, vol. 44, no. 5, pp. 479–532, May 1981.
- [52] X. Galiano, A. F. Dégardin, V. S. Jagtap, and A. J. Kreisler, “Fast pyroelectric response of semiconducting YBaCuO detectors with high IR sensitivity; development of THz imaging arrays,” in *2015 40th International Conference on Infrared, Millimeter, and Terahertz waves (IRMMW-THz)*, 2015, pp. 1–2.
- [53] B. Guillet, S. Liu, S. Wu, L. Mechin, C. Adamo, and D. G. Schlom, “How to get phonon noise limited uncooled bolometers?,” in *2015 International Conference on Noise and Fluctuations (ICNF)*, 2015, pp. 1–4.
- [54] J. C. Mather, “Bolometers: ultimate sensitivity, optimization, and amplifier coupling,” *Appl. Opt.*, vol. 23, no. 4, p. 584, Feb. 1984.
- [55] J. C. Mather, “Bolometer noise: nonequilibrium theory,” *Appl. Opt.*, vol. 21, no. 6, p. 1125, Mar. 1982.
- [56] A. Gensbittel, O. Dubrunfaut, V. S. Jagtap, A. J. Kreisler, and A. F. Dégardin, “Radiofrequency dielectric properties of amorphous semiconducting Y–Ba–Cu–O oxide thin films for bolometric detection,” *Thin Solid Films*, vol. 520, no. 14, pp. 4749–4753, May 2012.
- [57] X. Galiano, A. F. Dégardin, A. Gensbittel, O. Dubrunfaut, and A. J. Kreisler, “Détecteurs thermiques en Y-Ba-Cu-O semi-conducteur : réponse rapide et faible bruit en infrarouge - développement de futurs dispositifs THz,” presented at the 13<sup>èmes</sup> Journées de Caractérisation Micro-ondes et Matériaux, Nantes, 2014.
- [58] A. J. Kreisler, V. S. Jagtap, and A. F. Dégardin, “Infrared Response in the 95 to 300 K Temperature Range of Detectors Based on Oxygen-depleted Y-Ba-Cu-O Thin Films,” *Phys. Procedia*, vol. 36, pp. 223–228, 2012.



# Conclusion générale

L'introduction de ce mémoire (chapitre 1) a eu pour but de présenter le domaine infrarouge et les ondes THz ainsi que leurs spécificités (énergie, absorption atmosphérique, résolution optique, etc.). À travers des exemples applicatifs des ondes THz, nous avons montré que ces ondes sont un enjeu d'avenir dans de nombreux domaines (industrie, recherche, grand public). Contrairement aux détecteurs quantiques, les détecteurs thermiques ne dépendent pas de la longueur d'onde : ils peuvent potentiellement détecter des ondes THz. Il est cependant plus pratique d'étudier les détecteurs thermiques dans le domaine infrarouge. Différents types de détecteurs thermiques existent (cellules de Golay, thermocouples, bolomètres et détecteurs pyroélectriques) et se comparent en fonction de critères précis (*NEP*, détectivité spécifique, constante de temps). Nous avons réalisé un état de l'art des matériaux composant les bolomètres (technologie la plus répandue en détection thermique à température ambiante) et les détecteurs pyroélectriques parmi lesquels figurent les films minces amorphes du composé oxyde semi-conducteur  $Y_1Ba_2Cu_3O_{6+x}$  (*a*-YBCO, avec  $x < 0,5$ ). Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes principalement intéressés au fonctionnement pyroélectrique des détecteurs en *a*-YBCO. Nous avons donc présenté le matériau *a*-YBCO, son procédé de dépôt en couches minces et les diagrammes de bandes proposés dans la littérature.

Il faut rappeler que l'effet pyroélectrique avait déjà été identifié dans les pixels-détecteurs en *a*-YBCO développés au GeePs avant le début de cette thèse. Comme leurs performances étaient déjà compétitives, nous avons considéré le dépôt des couches minces d'*a*-YBCO et la fabrication des pixels-détecteurs comme acquis. L'objectif principal de la thèse a été de comprendre le fonctionnement des pixels-détecteurs en *a*-YBCO afin d'identifier les paramètres clés en prévision de leur optimisation. Pour mener à bien ce projet, nous avons eu deux approches : la première concerne l'étude du matériau *a*-YBCO (composition, comportement optique, partie 1) et la seconde concerne l'étude des pixels-détecteurs (comportement électrique et effet pyroélectrique, partie 2).

La première partie de ce mémoire a été consacrée à la détermination de la composition des couches minces d'*a*-YBCO (chapitre 2) et à leurs caractérisations optiques de l'UV au MIR (chapitre 3). Diverses méthodes (XRD, ICP-AES, XPS) sont mentionnées dans la littérature pour déterminer la composition d'*a*-YBCO. La spectroscopie XPS nous a semblé particulièrement intéressante, car YBCO bénéficie d'une documentation XPS fournie. Les mesures XPS ont attesté un excès d'yttrium par rapport à la composition de la cible en  $YBa_2Cu_3O_{6,9}$ . La composition d'*a*-YBCO obtenue est de 16% d'yttrium, 12,4% de baryum, 15,2% de cuivre, 54,5% d'oxygène avec la présence de carbone à l'état de trace (2%). Nous avons interprété cette composition comme un mélange entre la phase  $YBa_2Cu_3O_{6+x}$  ( $Y_{123}$ ) et la phase verte  $Y_2BaCuO_5$  ( $Y_{211}$ ) qui est la phase parasite généralement mentionnée dans la littérature. Le traitement XPS classique qui exploite la position des pics relatifs aux orbitales atomiques confirme la présence d' $Y_{123}$  ou d' $Y_{211}$ , mais ne permet pas d'en faire la distinction. En effet, les énergies de liaisons des orbitales atomiques des phases  $Y_{123}$  et  $Y_{211}$  sont très proches. Néanmoins, en se fondant sur une simple loi de mélange linéaire appliquée à la composition atomique, nos mesures se sont montrées cohérentes avec un mélange comportant 30,5% de phase  $Y_{123}$  et 69,5% de phase  $Y_{211}$ . La spectroscopie Raman a montré un pic large autour de  $560\text{ cm}^{-1}$  et une information supplémentaire sur la composition a été apportée lorsque la couche mince a partiellement été cristallisée par échauffement laser : la signature Raman d'un cuprate de baryum ( $BaCuO_2$ ) est apparue. Le mélange des phases est donc potentiellement plus complexe. L'exploration de la composition de la couche mince d'*a*-YBCO en AR-XPS (variation de l'angle de mesure) a montré que l'épaisseur de la couche superficielle de contamination est de l'ordre de 3 nm. Cette couche a probablement pour origine une altération de la surface d'*a*-YBCO par les gaz de l'atmosphère ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ). En outre, l'intensité de l'orbitale  $3d_{5/2}$  du baryum a été suivie en XPS par décapages ioniques successifs jusqu'au substrat. Nous avons constaté de faibles variations du contenu en baryum probablement liées à la structure granulaire d'*a*-YBCO.



Enfin, la bande de valence d'*a*-YBCO acquise par UPS a été comparée aux bandes de valence UPS et XPS publiées pour YBCO et le travail de sortie d'*a*-YBCO (4,6 eV) a pu être extrait des mesures UPS.

Les études matériau d'*a*-YBCO se sont poursuivies au chapitre 3 avec la caractérisation optique de couches minces de l'UV au MIR. En effet, les mécanismes d'absorption optique d'un semi-conducteur permettent d'étudier sa nature électronique à travers l'identification des *gaps* optiques. Les spectres de transmittance et de réflectance ont révélé des interférences qui ont prouvé que les couches minces d'*a*-YBCO étaient optiquement homogènes. À partir de ces interférences, nous avons listé les différentes techniques permettant d'obtenir l'indice optique complexe d'*a*-YBCO par spectrophotométrie et nous avons eu recours à l'ellipsométrie pour comparaison. Comme *a*-YBCO est amorphe (pas d'orientation cristalline privilégiée), nous disposons *a priori* d'un grand choix de substrats, qui devaient cependant être transparents dans la plage de longueurs d'onde recherchée. Pour les caractérisations en spectrophotométrie, nous en avons sélectionné quatre : MgO (UV-NIR), Kapton (Visible-NIR), AgBr (UV-MIR) et CsI (UV-MIR). Nous avons commencé par vérifier la bonne correspondance entre nos mesures et celles publiées dans la littérature pour les substrats, ce qui a permis de valider le protocole d'utilisation des spectromètres. L'adhérence d'*a*-YBCO sur le substrat a été un problème récurrent. Ni le Kapton, ni l'AgBr, ni le CsI n'ont montré une aussi bonne qualité d'adhérence que le MgO. Les transmittances et réflectances de films d'*a*-YBCO de différentes épaisseurs sont très faibles dans l'UV-NIR et moins faibles dans le MIR. La comparaison avec de précédentes mesures a mis en évidence un effet de vieillissement surfacique d'*a*-YBCO qui est visible par l'apparition d'interférences supplémentaires sur des couches minces caractérisées à 36 mois d'intervalle. Le coefficient d'absorption d'*a*-YBCO déterminé par spectrophotométrie et corroboré par ellipsométrie est élevé ( $\alpha = 1\sim 10 \mu\text{m}^{-1}$  dans l'UV-NIR). Nous avons estimé que le coefficient d'absorption ne dépendait pas de l'épaisseur d'*a*-YBCO malgré une incertitude probablement due à la rugosité des couches minces. Tracés à partir des coefficients d'absorption, les diagrammes de Tauc d'*a*-YBCO montrent deux *gaps* optiques distincts qui sont aussi mentionnés dans la littérature. Ces énergies de *gap* ont été extraites ( $E_{g0} = 1,15 \text{ eV}$ ,  $E_{g1} = 0,35 \text{ eV}$ ) et discutées vis-à-vis de la microstructure d'*a*-YBCO évaluée par microscopie à force atomique. Le *gap*  $E_{g0}$  a été associé aux grains les plus larges ( $>20 \text{ nm}$ ) et le *gap*  $E_{g1}$  a été associé à la matrice amorphe (ou sous-grains) dont la taille caractéristique est plus petite ( $\sim 2 \text{ nm}$ ). Nous avons croisé plusieurs méthodes pour déterminer l'indice optique d'*a*-YBCO. La méthode de l'étalon de Fabry-Pérot a permis d'en fournir une estimation. L'ellipsométrie s'est montrée beaucoup plus adaptée que la spectrophotométrie, car elle exploite la réflectance, dont les valeurs sont plus élevées que celles de la transmittance ; de plus, l'ellipsométrie permet de déterminer simultanément l'épaisseur et l'indice optique. L'indice de réfraction d'*a*-YBCO, déterminé à partir de mesures de couches de différentes épaisseurs et déposées sur différents substrats ( $\text{SiO}_x/\text{Si}$ , verre, MgO), est compris entre  $n = 2,2$  et  $n = 2,3$  entre  $\lambda = 600 \text{ nm}$  et  $\lambda = 1700 \text{ nm}$ . À partir de l'indice optique, les transmittances théoriques des couches minces ont été calculées en utilisant une simple relation analytique (formule de Swanepoel). Par comparaison avec les transmittances mesurées, l'indice optique obtenu par ellipsométrie dans l'UV-NIR a pu être validé. Pour aller plus loin et déterminer l'indice de réfraction d'*a*-YBCO jusqu'au MIR, nous avons eu recours à une méthode alternative employant un oscillateur de Forouhi-Bloomer. Cet oscillateur est particulièrement adapté aux semi-conducteurs amorphes car il fait intervenir les *gaps* ( $E_{g0}$ ,  $E_{g1}$ ). Les transmittances théoriques obtenues par cette méthode se superposent moins bien aux transmittances mesurées dans l'UV-NIR bien que les extrema des interférences soient bien reproduits de l'UV au MIR.

La deuxième partie de ce mémoire a été consacrée à l'étude des pixels-détecteurs en *a*-YBCO. Elle comporte un volet fortement expérimental et nous lui avons accordé un chapitre entier (chapitre 4). Nous y avons décrit les spécificités des deux architectures de pixels-détecteurs (planaire, tricouche) ainsi que leur fabrication sur substrats de silicium recouvert d'une couche mince de  $\text{SiO}_x$ , en salle blanche à partir d'un masque de lithographie optique. La compréhension du fonctionnement des appareils de mesure a

été primordiale pour l'acquisition de mesures fiables. Nous avons en particulier présenté les caractéristiques des bancs de mesure (banc optique à  $\lambda = 850$  nm, banc de descente en température) ainsi que les améliorations apportées. La réponse fréquentielle des pixels-détecteurs (amplitude et phase) est relevée par détection synchrone du flux lumineux après amplification du courant pyroélectrique au moyen d'un préamplificateur à trans-résistance. Nous avons sommairement expliqué le fonctionnement des appareils de mesures. De nombreux programmes LabVIEW ont été réalisés pour faciliter leur utilisation et automatiser les acquisitions. Les mesures de bruit sont particulièrement délicates à mettre en œuvre : c'est pourquoi nous avons vérifié les performances en bruit des préamplificateurs et testé deux méthodes complémentaires d'acquisition du bruit (avec un détecteur synchrone et avec un analyseur de spectre). En conséquence de quoi, les mesures obtenues sur les pixels-détecteurs ont pu être discutées sereinement connaissant les possibilités et les limites du matériel de mesure.

Les informations accessibles à partir des pixels-détecteurs concernent la nature de l'interface *a*-YBCO/métal au niveau des contacts métalliques, les mécanismes de conduction électronique dans *a*-YBCO et l'effet pyroélectrique dans les pixels-détecteurs (chapitre 5). Comme *a*-YBCO est un semi-conducteur de type *p*, deux situations se sont présentées selon le métal employé pour réaliser les contacts. Conformément à la théorie, des caractéristiques courant-tension linéaires ont été relevées pour les pixels-détecteurs dont les métaux de contact présentaient un travail de sortie supérieur au travail de sortie d'*a*-YBCO et des caractéristiques non linéaires typiques de contacts Schottky ont été relevées pour les métaux présentant un travail de sortie inférieur à celui d'*a*-YBCO. Une capacité ( $\sim 20$  pF) liée à l'effet de contre-électrode du substrat sur les plots de contact a été mise en évidence en observant la réponse fréquentielle électrique d'un pixel-détecteur. Deux mécanismes de conduction sont couramment mentionnés dans la littérature pour *a*-YBCO. Pour une conduction par sauts thermiquement activés, la variation en température de la résistance suit une loi d'Arrhénius. Pour une conduction par sauts à distances variables, la variation en température de la résistance suit une loi de Mott. Pour nos couches minces d'*a*-YBCO, il nous a semblé qu'une loi de Mott convenait mieux entre 180 K et 330 K en accord avec un mécanisme de conduction par sauts à distances variables entre états localisés autour du niveau de Fermi.

Il existe plusieurs origines microscopiques expliquant l'effet pyroélectrique dans un matériau, mais l'origine de l'effet pyroélectrique dans *a*-YBCO n'est pas clairement identifiée. De nombreuses preuves de l'effet pyroélectrique sont avancées dans la littérature. La réponse fréquentielle en courant de type passe-bande figure parmi ces preuves. Le comportement fréquentiel des pixels-détecteurs en *a*-YBCO est le plus souvent expliqué dans la littérature à partir de la modélisation standard du détecteur pyroélectrique. Nous avons recensé les méthodes permettant d'accéder aux paramètres thermiques intervenant dans cette modélisation (coefficient pyroélectrique, conductance thermique, capacité thermique). Le comportement passe-bande est aussi bien rencontré avec des pixels-détecteurs planaires qu'avec des pixels-détecteurs tricouches. La mise en évidence de l'effet pyroélectrique suppose la présence d'une capacité dans le pixel-détecteur pour que le courant pyroélectrique soit visible. Elle provient probablement, en majorité, de la capacité de contre-réaction du substrat de silicium dopé *p* séparé des plots de contacts par la couche mince de SiO<sub>x</sub>. La modélisation standard stipule qu'il existe une fréquence de coupure basse thermique et une fréquence de coupure haute électrique. Néanmoins, nous avons relevé des incohérences expérimentales : par exemple, les fréquences de coupure électrique hautes devraient être plus élevées que celles qui sont relevées. Une modélisation pyroélectrique avancée a donc été développée pour prendre en compte la dépendance fréquentielle du coefficient pyroélectrique (liée aux fréquences de relaxation dans *a*-YBCO) et de la conductance thermique (liée à la variation fréquentielle de la longueur effective de diffusion de la chaleur dans le substrat). Appliquée à un pixel-détecteur planaire, cette modélisation avancée a mieux expliqué la réponse fréquentielle optique (changements de pente du courant capacitif et fort déphasage). L'étude du bruit des pixels-détecteurs en *a*-YBCO est requise pour extraire le *NEP* et la détectivité spécifique qui sont les paramètres clés pour comparer les performances des détecteurs thermiques. Les mesures de bruit ont montré une

augmentation de la densité spectrale de bruit avec la fréquence, qui a pu être corrélée avec l'augmentation de la conductivité AC constatée entre 10 kHz et 100 kHz sur des couches minces d'*a*-YBCO. Au final, les performances des pixels-détecteurs en *a*-YBCO sont à l'état de l'art et annoncent des développements futurs encourageants : le *NEP* minimal est de  $2 \text{ pW}/\sqrt{\text{Hz}}$ , la détectivité maximale est de  $6,6 \times 10^9 \text{ cm} \cdot \sqrt{\text{Hz}} \cdot \text{W}^{-1}$  pour une constante de temps de  $1,9 \mu\text{s}$ .

## Perspectives

Comme perspectives, trois axes de recherche sont envisageables :

➤ Vérification de la loi de mélange et exploitation

Nous avons montré qu'il était possible que la composition d'*a*-YBCO puisse être interprétée comme un mélange entre les phases  $Y_{211}$  et  $Y_{123}$ . Au chapitre 1, nous avons recensé les composés en Y/Ba/Cu/O mentionnés dans la littérature en vue de préparer une étude plus complète sur l'unicité du mélange de phases proposé. Il serait aussi intéressant d'identifier le rôle de ces phases dans les comportements optique et électronique d'*a*-YBCO.

➤ Vérification du fonctionnement pyroélectrique des détecteurs en *a*-YBCO

Tout au long de ce manuscrit, nous avons rassemblé et discuté les arguments en faveur de l'explication pyroélectrique du fonctionnement des détecteurs en *a*-YBCO. Pour cela, nous nous sommes référés aux expériences menées sur des matériaux mentionnés dans la littérature (YBCO cristallisé semi-conducteur, *a*-YBCO). L'effet pyroélectrique dans *a*-YBCO a été implicitement vérifié *via* les réponses optiques des détecteurs obtenues. Nous nous sommes donc fondés sur le comportement des détecteurs en *a*-YBCO pour en déduire qu'*a*-YBCO était un matériau pyroélectrique. Pour apporter davantage d'arguments en ce sens, il serait intéressant de faire varier les conditions dans lesquelles ces détecteurs ont été testés :

- Par exemple, le test des pixels-détecteurs à des longueurs d'onde plus élevées et donc à des énergies plus faibles permettrait de vérifier l'indépendance de la réponse thermique vis-à-vis de la longueur d'onde.
- Nous pouvons aussi envisager de mesurer les réponses optiques à différentes températures afin de vérifier la dépendance des fréquences de coupure pyroélectrique avec la température. En effet, les fréquences de relaxation diélectrique qui apparaissent dans le modèle pyroélectrique avancé dépendent de la température.
- Il serait aussi intéressant de poursuivre les expériences préliminaires de cartographie des détecteurs en amplitude du courant (déplacement de ceux-ci dans le plan focal du laser) afin d'identifier spécifiquement l'origine de l'effet pyroélectrique.

➤ Transitions vers des détecteurs THz

Afin de tester le couplage électromagnétique des pixels-détecteurs en *a*-YBCO avec les ondes THz, un masque de lithographie optique de matrices d'antennes large bande (0,7 THz – 9 THz) a été conçu et fabriqué. Des mesures préliminaires de résistivité THz de films minces d'*a*-YBCO par spectroscopie THz impulsionnelle en transmission ont été réalisées par le laboratoire du Professeur Tonouchi à Osaka (Japon). Ainsi, la résistivité THz d'*a*-YBCO vaut  $\rho_{\text{THz}} = 0,5 \sim 1 \Omega \cdot \text{cm}$ . Elle est comparativement plus faible que la résistivité DC ( $\rho_{\text{DC}} = 300 \sim 400 \Omega \cdot \text{cm}$ ), ce qui simplifie la conception des antennes THz, tout du moins, au niveau de l'adaptation d'impédance avec *a*-YBCO.

# Communications scientifiques

## ARTICLES DANS DES REVUES INTERNATIONALES À RÉFÉRÉS

- [P-1] A. F. Dégardin, **X. Galiano**, A. Gensbittel, O. Dubrunfaut, V. S. Jagtap, and A. J. Kreisler, “Amorphous Y–Ba–Cu–O oxide thin films: Structural, electrical and dielectric properties correlated with uncooled infrared pyroelectric detection performances,” *Thin Solid Films*, vol. 553, pp. 104–108, Feb. 2014. DOI : 10.1016/j.tsf.2013.10.103
- [P-2] A. F. Dégardin, V. S. Jagtap, **X. Galiano**, and A. J. Kreisler, “Semiconducting Y–Ba–Cu–O thin films sputtered on MgO and SiO<sub>2</sub>/Si substrates: Morphological, electrical and optical properties for infrared sensing applications,” *Thin Solid Films*, vol. 601, pp. 93–98, Feb. 2016. DOI : 10.1016/j.tsf.2015.11.016
- [P-3] A. J. Kreisler, A. F. Dégardin, **X. Galiano**, and D. Alamarguy, “Low noise and fast response of infrared sensing structures based on amorphous Y–Ba–Cu–O semiconducting thin films sputtered on silicon,” *Thin Solid Films*, *in press* (2016), DOI : 10.1016/j.tsf.2016.03.066

## ARTICLES DANS DES PROCEEDINGS DE CONFÉRENCES INTERNATIONALES À RÉFÉRÉS

- [P-4] **X. Galiano**, A.J. Kreisler, V.S. Jagtap and A.F. Dégardin, “Semiconducting Y-Ba-Cu-O thermal detectors: Low noise and fast pyroelectric IR response; development for future THz imagers,” *International Conference on Infrared, Millimeter and THz Waves (IRMMW-THz 2013)*, Mainz, Allemagne (1-6 September 2013), **Invited oral presentation #WE4-1**, *IEEE Proc.* DOI : 10.1109/IRMMW-THz.2013.6665745
- [P-5] **X. Galiano**, A.F. Dégardin, V.S. Jagtap and A.J. Kreisler, “Fast pyroelectric response of semiconducting Y-Ba-Cu-O detectors with high IR sensitivity,” *International Conference on Infrared, Millimeter and THz Waves (IRMMW-THz 2015)*, Hong Kong (23-28 August 2015), Oral presentation # H1D-2, *IEEE Proc.* DOI: 10.1109/IRMMW-THz.2015.7327488

## PRÉSENTATIONS DANS DES CONFÉRENCES INTERNATIONALES À COMITÉ DE SÉLECTION

- [Ci-1] A. J. Kreisler, **X. Galiano**, V. S. Jagtap and A. F. Dégardin, “Amorphous Y-Ba-Cu-O oxide thin films grown on silicon substrates: optical properties and infrared sensor characterization for future THz imagers,” *Conference of the European Materials Science Society (E-MRS 2013)*, Strasbourg, France (27-31 May 2013), Oral presentation #O XIII 2
- [Ci-2] **X. Galiano**, A. F. Dégardin and A.J. Kreisler, “Pyroelectric sensing with Y-Ba-Cu-O amorphous semiconductor: infrared performance and THz potentials”, *European Materials Science Society – Fall Meeting 2014*, Varsovie, Pologne (15-19 September 2014), Oral presentation #Q-13
- [Ci-3] A. F. Dégardin, **X. Galiano**, V. S. Jagtap and A. J. Kreisler, “YBCO thin films: From the well-known superconducting to the less-known semiconducting properties,” *Yonezawa Conference Superconducting electronics Materials and Physics (YC-SEMP 2014)*, Yonezawa, Japan (13-17 October 2014). **Invited oral presentation**
- [Ci-4] A. J. Kreisler, R.G. Ladret, **X. Galiano** and A.F. Dégardin, “YBCO-based radiation thermal detectors: Cooled and uncooled IR and THz devices,” *Yonezawa Conference-Superconducting Electronics Materials and Physics (YC-SEMP 2014)*, Yonezawa, Japon (13-17 October 2014)
- [Ci-5] **X. Galiano**, D. Alamarguy, K. Khandelwal, V. S. Jagtap, A. J. Kreisler and A. F. Dégardin, “Semiconducting Y-Ba-Cu-O thin films deposited on various substrates: morphological, compositional, electrical and optical properties for infrared sensing applications,” *Conference*

of the European Materials Science Society (E-MRS 2015), Lille, France (11-15 May 2015), Poster presentation, Symposium N, #PII-29

**[Ci-6]** A. J. Kreisler, **X. Galiano**, V. S. Jagtap, D. Alamarguy and A. F. Dégardin, “Low noise and fast response of IR sensing structures based on amorphous Y-Ba-Cu-O semiconducting thin films sputtered on silicon,” Conference of the European Materials Science Society (E-MRS 2015), Lille, France (11-15 May 2015), Oral presentation, Symposium M, #M-VIII-5

**[Ci-7]** A.F. Dégardin, **X. Galiano**, V.S. Jagtap and A.J. Kreisler, “Fast and Sensitive Response of Semiconducting Y-Ba-Cu-O Detectors; Consideration for THz Imaging Arrays,” *Joint Symposium of the 3<sup>rd</sup> International Symposium on Microwave/THz Science and Applications (MTSA 2015) and the 6<sup>th</sup> International Symposium on Terahertz Nanoscience (TeraNano-6)*, Okinawa, Japan (30 June – 4 July 2015), © *TeraNano Proceedings*, Poster #P1-11

## **PRÉSENTATIONS DANS DES CONFÉRENCES NATIONALES**

**[Cn-1]** **X. Galiano**, A. Kreisler, V. Jagtap and A. Dégardin, “Détecteurs thermiques en Y-Ba-Cu-O semi-conducteur : réponse rapide et faible bruit en infrarouge – développement de futurs dispositifs THz,” *13<sup>èmes</sup> Journées de Caractérisation Micro-ondes et Matériaux (JCMM 2014)*, p. 2b-12, Nantes (24 – 26 mars 2014), présentation orale