

FABRICATION DE JONCTIONS JOSEPHSON
BI-ÉPITAXIALES À BASE DE
SUPRACONDUCTEUR À HAUTE
TEMPÉRATURE CRITIQUE DOPÉ AUX
ÉLECTRONS $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$

par

Sébastien Godin-Proulx

mémoire présenté au département de Physique
en vue de l'obtention du grade de maître ès sciences (M.Sc.)

FACULTÉ DES SCIENCES
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 24 mars 2010

Composition du jury

Le 21 février 2010, le jury a accepté le mémoire de M. Godin-Proulx dans sa version finale.

Prof. Serge Jandl
Département de physique
Président-rapporteur

Prof. Patrick Fournier
Département de physique
Directeur de recherche

Prof. André-Marie Tremblay
Département de physique

À Antoine

Celui qui trouve sans chercher est celui qui a longtemps cherché sans trouver.

- Gaston Bachelard -

*Dans les sciences, le chemin est plus important que le but.
Les sciences n'ont pas de fin.*

- Erwin Chargaff -

*Savoir que l'on sait ce que l'on sait,
et savoir que l'on ne sait pas ce que l'on ne sait pas :
voilà la véritable intelligence.*

- Confucius -

Sommaire

Le présent travail s'insère dans le cadre de la recherche avancée sur la matière condensée. Plus spécifiquement, elle explore en premier lieu les propriétés fondamentales d'une classe de supraconducteurs. La supraconductivité à haute température critique dans les cuprates est un domaine qui est encore très d'actualité et encore le sujet de beaucoup de controverse. Le matériau étudié, soit le $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ (PCCO), un oxyde dopé aux électrons (type n), est encore plus méconnu à cause des difficultés de croissance et de la nécessité de réduire le matériau pour faire apparaître la supraconductivité ($O_{4-\delta}$) [1].

D'autre part, l'apparition de phénomènes quantiques dans les systèmes et structures aux échelles micro ou nanoscopique s'avère très utile pour sonder les propriétés des matériaux utilisés pour leur fabrication. Dans cette optique, le projet consiste à procéder à la fabrication de jonctions Josephson (JJ), par la technique de bi-épitaxie qui a déjà fait ses preuves avec le $YBa_2Cu_3O_7$, un cuprate dopé aux trous. Bien qu'une grande variété de JJ existe, la technique choisie implique la réalisation de jonctions de grain grâce au dépôt d'une couche de germination. Suite à la gravure d'un motif dans cette première couche, on expose le substrat initial sur une partie de l'échantillon. On obtient ensuite, avec la croissance par ablation au laser pulsé, deux orientations cristallines différentes du même matériau [2].

Le projet se divise donc en trois étapes cruciales, dont la première est la réalisation de la croissance et l'optimisation de ses paramètres, cela pour les deux orientations (001) et (103) de la bi-épitaxie ciblée. Nous présentons une caractérisation complète des propriétés des couches obtenues pour ces deux orientations, par diffraction de rayon-X et par mesures de transport électrique en fonction de la température, du champ magnétique et de l'angle du champ par rapport aux plans de CuO_2 . La deuxième étape consiste en la réalisation des jonctions par méthodes de microfabrication en salles blanches. Encore

une fois, toutes les étapes de fabrication, incluant les dépôts, gravures, contacts, devront être optimisées pour obtenir les deux orientations de qualité simultanément sur le même substrat. Finalement, la dernière étape vise à la réalisation de différentes géométries et à la caractérisation des jonctions. Ceci dans le but de répondre aux questions initiales sur la nature et les propriétés fondamentales du PCCO.

Au cours de ce projet, nous avons éprouvé des difficultés provenant de l'instabilité de la couche de germination initiale et de la croissance du PCCO (001) par-dessus. Bien que très près du but, cette épitaxie n'a jamais été réalisée avec succès, ce qui a compromis le projet dans son ensemble. Par contre, plusieurs essais pour contourner le problème nous ont amenés vers une compréhension des processus nuisibles. D'un autre côté, la deuxième épitaxie de PCCO (103) a été réalisée avec succès, ce qui nous a permis de faire une étude de transports complète dans cette orientation de couche encore peu étudiée. Dans ce mémoire, une revue chronologique des essais effectués sera mise de l'avant, suivie des résultats pour la croissance réussie et d'une présentation de l'ensemble des préparatifs mis en place pour une future micro-fabrication de jonctions Josephson advenant que nous trouvions une solution aux problèmes de croissance par bi-épitaxie que nous avons rencontrés avec PCCO.

Remerciements

Je remercie tout d'abord mon directeur de recherche, Pr. Patrick Fournier, pour m'avoir fait confiance dès le début, mais aussi tout le long de ce projet. Sa grande curiosité, source insatiable de motivation, m'a toujours apporté l'optimisme dans les moments difficiles. Son côté humain fait de lui une personne que l'on respecte, à qui l'on se confie et que l'on aime côtoyer. Dans son groupe, notre groupe, j'aimerais remercier en premier lieu mes confrères "Josephsoniens", Sophie Charpentier et Guillaume Roberge, pour leur aide de tous les jours. Ce fût un plaisir de travailler avec vous.

Many thanks to my Italian hosts, Francesco Tafuri, Daniela Stornaiuolo, Paolo Papari and Luigi Longobardi. My collaboration with you as a scientist has been of huge learning in a greatly motivated and efficient group. And my life experience in Italy could not be more successful than what you made happen. I will remember. Grazie a tutti.

Mentionnons aussi le support indispensable du FQRNT et du RQMP qui ont rendu cette collaboration possible grâce à une bourse de stage international, ainsi qu'à l'ICRA, le FCI et le CRSNG.

Plusieurs personnes se sont avérées indispensables à la réussite de ce projet : Kim Doan Nguyen Thi pour les innombrables heures passées à nous fournir les matériaux de base et les intuitions propres aux chimistes, Stéphane Pelletier pour le support technique impeccable et le sourire constamment affiché, malgré l'électronique souvent seule à se comprendre, Michael Lacerte pour l'expertise et l'assistance fréquente en salle blanche, finalement, à Serge Charlebois pour l'aide à la conception des masques de photolithographie et tous les détails qui nous échappent, nous les apprentis.

Un merci particulier à celle qui m'a supporté durant ce temps, mais qui surtout par-

tage ma vie, Aurélie. À Antoine, qui même s'il n'accélère pas grand chose, a rempli ma vie depuis un an.

À mes parents, qui m'ont donné toutes les chances de réussir depuis toujours.

Merci à mes amis. À la promotion Jeezus pour tout le plaisir que fût le baccalauréat malgré la tâche. À tous ceux que je côtoie au département et ailleurs. Je ne vous citerai pas tous, mais oui, je parle de vous tous.

Finalement, merci aux membres du jury, M. Serge Jandl et M. André-Marie Tremblay pour avoir approuvé le résultat de mes efforts.

Et pourquoi pas, merci à moi même, Sébastien Godin-Proulx, pour tous ces efforts...

Table des matières

Sommaire	iv
Table des matières	viii
Liste des tableaux	xi
Liste des figures	xii
Introduction	1
La supraconductivité	1
La miniaturisation et les jonctions Josephson	2
$Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ et jonctions de grain	3
1 Théorie	5
1.1 Le $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$	6
1.1.1 Structure cristalline	6
1.1.2 Résistivité	6
1.1.3 Anisotropie du champ critique supérieur H_{c2}	8
1.2 Les Jonctions Josephson	10
1.2.1 Le condensat supraconducteur cohérent	11
1.2.2 Le couplage Josephson ($J(\phi)$)	13
1.2.3 L'effet Josephson : $CC, CA, I - V$	17
1.2.4 Effets de l'application d'un champ magnétique	19
1.2.5 Les dimensions critiques du couplage Josephson (ξ, λ)	22
1.3 Travaux antérieurs sur les jonctions Josephson par bi-épitaxie	22
1.4 Détails du projet	25
1.4.1 Bi-épitaxie et jonctions	25

1.4.2	Relations d'épitaxie	26
1.5	Motivations du projet	30
1.5.1	Nouvelle génération de couches minces de PCCO	30
1.5.2	Résultats visés	32
2	Méthode Expérimentale : dépôt, caractérisation et microfabrication	34
2.1	Croissance par ablation au laser pulsé	34
2.1.1	Le processus d'ablation et de dépôt	34
2.2	Procédés de microfabrication	36
2.2.1	Photolithographie des motifs	37
2.2.2	Gravure par faisceau d'ions	37
2.2.3	Contacts	40
2.3	Instruments de caractérisation	41
2.3.1	Diffraction des rayons-X	41
2.3.2	Mesures à basse température, PPMS	44
2.4	Montage et techniques du groupe de collaborateurs Italiens, Pr. F. Tafuri	45
2.4.1	Cryostat à ^3He	46
2.4.2	Améliorations du système à ^3He	48
2.4.3	Filtrage et écrantage du champ magnétique	49
2.4.4	Stratégie de prise de mesure	51
2.4.5	Résultats de la mesure	51
3	Résultats expérimentaux et discussion	53
3.1	Croissance de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ orienté (001)	54
3.1.1	Couche de germination initiale de CeO_2	54
3.1.2	$\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (001)	56
3.1.3	Utilisation de $\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (001) comme couche tampon	57
3.1.4	Utilisation de $\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (001)	61
3.1.5	Oxydation de l'interface durant la croissance	65
3.1.6	Oxydation du CeO_2	66
3.1.7	Autres solutions pour le PCCO (001)	66
3.2	Croissance $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ orienté (103)	68
3.2.1	Résultat de la croissance du $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ orienté (103)	68
3.2.2	Propriétés de transport en fonction de la température	70
3.2.3	Résistance en fonction de l'angle, sous champ magnétique	71

<i>Table des matières</i>	x
3.2.4 Utilisation de substrats vicinaux	74
3.3 Microfabrication des jonctions Josephson	77
3.3.1 Étapes chronologiques de fabrication et mesure	77
3.3.2 Résultats initiaux de la microfabrication	82
Conclusion	84
Bibliographie	90

Liste des tableaux

2.1	Angles de diffraction (2θ) pour chaque matériau.	43
3.1	Conditions de croissance des matériaux.	78

Liste des figures

1	Microscopie électronique à balayage des jonctions Josephson du groupe de F. Tafuri. [3]	3
1.1	Cellule unité du $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$	5
1.2	Température critique (T_C) en fonction des deux paramètres influents de la structure cristalline, soit la concentration d'oxygène et de cérium.	7
1.3	Courbe de résistance en fonction de la température du PCCO $x = 0.15$	8
1.4	Courbe de résistance du PCCO en fonction de la température et du champ magnétique.	9
1.5	Schéma de la résistance $R(t)$ du PCCO en fonction de l'angle de rotation du champ magnétique.	10
1.6	Différents types de barrières entre deux supraconducteurs, à la base de l'effet Josephson	13
1.7	Couplage des fonctions d'ondes dans l'effet Josephson	14
1.8	Résultats expérimentaux et théoriques pour une jonction Josephson	18
1.9	Effet du champ magnétique sur l'effet Josephson	19
1.10	Différentes possibilités pour des jonctions de grains.	23
1.11	Différentes possibilités pour des jonctions de grains.	24
1.12	Procédé simplifié d'une croissance de jonction Josephson par bi-épitaxie.	25
1.13	Jonctions Josephson bi-épitaxiales	26
1.14	Relations d'épitaxie entre STO (110), CeO (110) et YBaCuO (001)	27
1.15	Schéma des cellules unités du $SrTiO_3$ et du CeO_2	28
1.16	Schéma de la cellule unité du PCCO dans son orientation (103)	29
1.17	Schéma de l'orientation du plan (110) du STO dans un substrat vicinal.	30
1.18	Images de microscopie électronique à transmission de couches minces de PCCO.	31

1.19	Effets des orbitales d du PCCO sur les jonctions Josephson.	33
2.1	Montage expérimental pour la croissance par ablation laser pulsée	35
2.2	Différents masques nécessaires à la fabrication des jonctions.	38
2.3	Montage expérimentale pour la gravure par faisceau d'ions	39
2.4	Résultat expérimental de spectroscopie de masse ionique en temps réel, pour la gravure par faisceau d'ions	40
2.5	Dispositions des contacts d'indium pour la technique à 4 pointes	41
2.6	Schéma de la diffraction de rayons-X	43
2.7	Présentation des substrats de STO vicinaux pour la diffraction R-X	44
2.8	Système de mesure de propriétés physiques (Quantum Design).	45
2.9	Sonde permettant une mesure de résistance selon les trois axes de rotation.	46
2.10	Système cryogénique à ^3He	47
2.11	Sonde du système cryogénique à ^3He	50
2.12	Courbe I-V d'une jonction Josephson avec filtrage.	52
3.1	Schéma de la croissance du CeO_2 (110) sur le substrat de SrTiO_3 (110)	54
3.2	Résultats pour la diffraction rayon-X du CeO_2	55
3.3	Schéma de la croissance du $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ sur CeO_2 (110)	57
3.4	Échec de la croissance du $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ sur CeO_2 (110).	58
3.5	Température critique de $\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en fonction de la concen- tration (x) de praséodyme (Pr)	59
3.6	Croissance de $\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (001) sur CeO_2 (110).	59
3.7	Diffraction rayon-X de $\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (001) sur CeO_2 (110).	60
3.8	Croissance de $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (001) sur $\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (001).	61
3.9	Diffraction rayon-X de $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (001) sur la couche de germina- tion de $\text{Y}_{0.8}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (001).	62
3.10	Croissance de $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (001) sur $\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (001).	63
3.11	Diffraction rayon-X de $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (001) sur $\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (001).	64
3.12	Croissance de $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (001) sur un interface oxydée.	65
3.13	Diffraction rayon-X de $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (001) sur $\text{Y}_{0.2}\text{Pr}_{0.8}\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ (001), avec oxydation de l'interface.	67
3.14	Diffraction rayon-X de $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ (103) sur SrTiO_3 (110)	69
3.15	Résistance en fonction de la température pour le PCCO (103).	70

3.16	Épitaxies équivalentes du PCCO, soit (103) et (-103)	71
3.17	Épitaxie de PCCO (103) et (-103) obtenue lors de l'ensemble des crois- sances en fonction du choix de l'axe de clivage du substrat de STO (110)	72
3.18	Résultats pour la résistance en fonction de l'angle rotation du champ magnétique.	73
3.19	Résultats pour la résistance en fonction de l'angle rotation du champ magnétique.	74
3.20	Schéma du substrat vicinal de STO (110).	75
3.21	Résultats pour la résistance en fonction de l'angle rotation du champ magnétique, avec substrat vicinal.	76
3.22	Résultat expérimental de spectroscopie de masse ionique en temps réel, pour la gravure par faisceau d'ions. L'augmentation rapide et la stabilisa- tion de la détection d'ions du substrat (Sr) indique la fin de la gravure. Cette technique permet la même précision à chaque fois, même s'il y a des variations d'épaisseur pour les couches à graver.	79
3.23	Ensemble de masques conçus pour la fabrication des jonctions Josephson bi-épitaxiales.	80
3.24	Étapes de fabrication pour la bi-épitaxie des jonctions Josephson.	81
3.25	Images de microscopie optique de l'échantillon au cours des différentes étapes de fabrication des jonctions Josephson.	83

Introduction

La supraconductivité

En mars 1987, la *American Physical Society* (APS) débute une réunion où une cinquantaine d'orateurs livrent leurs résultats à une foule en délire composée de collègues scientifiques et de nombreux journalistes. La raison de cette effervescence est la découverte, un an auparavant, de matériaux montrant la supraconductivité à des températures records, mais surtout à l'annonce de la découverte d'un matériau avec une température de transition supérieure à la température de liquéfaction de l'azote, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$. Il s'agissait d'un énorme pas en avant pour la supraconductivité et l'industrie électronique, puisqu'il devenait possible de se baser sur l'azote relativement bon marché, plutôt que sur l'hélium, pour les systèmes de refroidissement. En outre, dans l'excitation de ces mois, de nombreux scientifiques ont commencé à rêver à la supraconductivité à température ambiante.

Vingt ans plus tard, il s'agit encore d'un rêve et de nombreux scientifiques soulignent que les promesses des supraconducteurs à haute température (SHT) et leurs applications électroniques sont loin de s'être matérialisées. Probablement que les attentes ont été simplement trop élevées. Bientôt, les scientifiques ont commencé à réaliser que la physique des SHT est à bien des égards différentes de celle des supraconducteurs classiques, parfois plus complexe et variée. En outre, les SHT sont plus difficiles à croître avec des structures contrôlables et à manipuler pour la fabrication de dispositifs électroniques. Ils sont sensibles aux conditions environnementales et doivent être convenablement protégés pendant les procédures de fabrication et pendant le temps de stockage, afin de ne pas endommager leurs propriétés de transport.

Au cours des années, les difficultés dans le traitement des SHT ont été dépassées par les découvertes d'effets uniques qui n'ont pas d'équivalent dans la supraconductivité

conventionnelle. Les exemples sont les effets de seconde harmonique [4] et la génération spontanée des flux dans les jonctions Josephson de type π , inclus dans le SQUID de coin [5]. Aujourd'hui, l'intérêt pour les dispositifs de SHT augmente à nouveau. D'importantes mesures sont déployées dans le but d'apporter une meilleure compréhension physique de cette classe de matériaux et de ses avantages réels pour les applications électroniques. En parallèle des progrès théoriques, les technologies utilisées pour les dispositifs de SHT ont été affinées dans le but d'obtenir des propriétés stables et prévisibles. Ces deux aspects sont, en effet, étroitement liées entre elles.

Une des propriétés les plus déterminantes des supraconducteurs à haute température critique est la symétrie "d" du paramètre d'ordre. Ceci a été établi grâce à de nombreuses expériences et n'a pas de comparaison avec la supraconductivité conventionnelle de symétrie "s". Cette propriété peut être exploitée de différentes façons, ce qui donne la possibilité de créer des dispositifs avec de nouvelles propriétés et fonctions.

La miniaturisation et les jonctions Josephson

La miniaturisation des dispositifs a mené à plusieurs découvertes et à la création de ces nouvelles fonctions résultant des caractéristiques microscopiques des matériaux. Dans les objets macroscopiques, la physique quantique "n'intervient" plus car les grandeurs sont moyennées statistiquement. Mais lorsque les dimensions d'un dispositif deviennent du même ordre de grandeur que les longueurs caractéristiques du matériau, de nouvelles propriétés apparaissent.

Notamment, dans le domaine de la supraconductivité, si l'on rapproche suffisamment deux matériaux supraconducteurs tout en gardant une mince barrière entre les deux, il est possible de faire traverser les électrons par effet tunnel. Ceci s'appelle une jonction Josephson (JJ). En réalité, les paires d'électrons dites paires de Cooper (le courant supraconducteur) gardent leur cohérence lorsqu'elles traversent l'espace entre les deux supraconducteurs et génèrent plusieurs effets particuliers aux JJ.

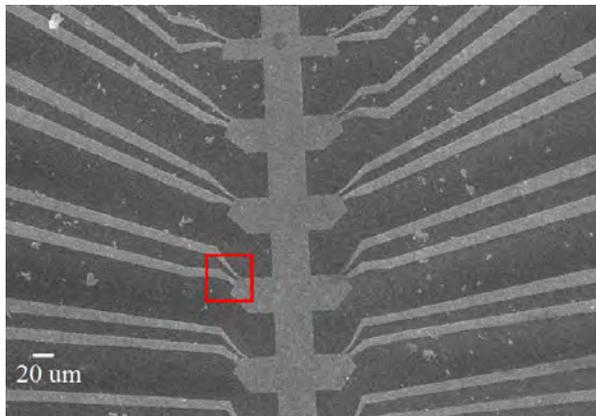
Les jonctions Josephson font partie de ces microstructures qui sondent tellement précisément les matériaux qu'elles permettent d'étudier les phénomènes microscopiques et les régimes quantiques. Il s'agit donc d'un excellent outil pour étudier la théorie de

la supraconductivité. Elles ont des propriétés très intéressantes et peuvent servir dans plusieurs domaines de microélectronique :

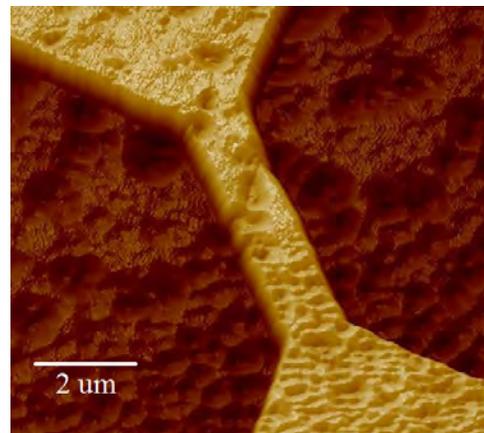
- C'est le principe du SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), le plus fin détecteur de champ magnétique (et donc de courant). Un SQUID est constitué de deux jonctions en parallèles dans une boucle [6].
- C'est aussi le constituant de base de la logique rapide dite RSFQ (Rapid Single Flux Quantum) où elles jouent le rôle du transistor et autoriseraient des cadences en centaines de GHz [7].
- C'est aussi un des détecteurs de photons les plus performants (STJ). Ces dispositifs combinent une sensibilité ultime atteignant la détection de photons uniques dans une large bande spectrale (des rayons X au proche infrarouge) avec une bonne résolution en énergie [8] [9].

$Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ et jonctions de grain

Parmi les supraconducteurs à haute température critique, on retrouve le $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$, dont la température critique pour $x = 0.15$ est de $T_C = 22.5K$. Ce supraconducteur de type II est dopé aux électrons. Cette classe de SHT est particulièrement difficile à obtenir



(a) Microscopie électronique à balayage d'un ensemble de jonctions Josephson. Les jonctions de grains d'YBaCuO sont définies pour différentes largeurs et différents angles.



(b) Zoom sur une jonction Josephson par jonctions de grains. On observe la différence de texture représentant les différentes orientations cristallines.

FIGURE 1 – Microscopie électronique à balayage des jonctions Josephson du groupe de F. Tafuri. [3]

avec qualité. Par contre, les résultats intéressants de notre groupe dans ce domaine [1] nous ont motivé à tenter de réussir ce qui s'était avoué être un échec dans le passé. Une collaboration avec un groupe extérieur a aussi orienté ce projet. Le groupe du professeur Francesco Tafuri a réussi à élaborer des jonctions Josephson par jonctions de grain sur le composé $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO), un cuprate à haute température critique dopé aux trous.

Leur technique implique la croissance par bi-épitaxie d'YBCO, sur une couche de germination d'oxyde de cérium (CeO_2) et un substrat de titanate de strontium ($SrTiO_3$). Les images par microscopie à balayage électronique de la figure 1 représente les jonction bi-épitaxiale de ce groupe [10]. Une collaboration a donc démarré grâce à ce projet de conception de jonctions Josephson (jonction de grains), avec le PCCO dopé aux électrons, une chose qui n'avait encore jamais été entreprise.

Ce mémoire propose donc un survol de la théorie de la supraconductivité et des jonctions Josephson. Une étude complète de la méthode de fabrication de ces microstructures est ensuite suivie des résultats obtenus dans ce projet.

Chapitre 1

Théorie

Ce chapitre a pour but de présenter les propriétés générales du $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$, matériau supraconducteur à haute température critique (HTS) étudié dans ce projet. Ceci est suivi d'un aperçu de la théorie des jonctions Josephson (JJ), d'un résumé des travaux antérieurs effectués par le groupe de F. Tafuri [11], ainsi que des motivations et intentions de ce projet.

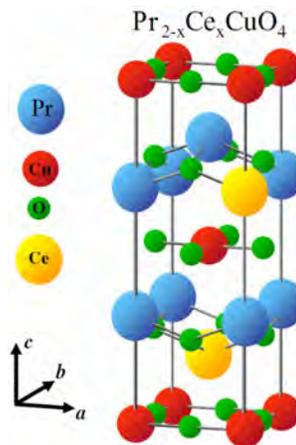


FIGURE 1.1 – Cellule unité du $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$

1.1 Le $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$

1.1.1 Structure cristalline

Le matériau de base qui sera étudié sous forme de couches minces dans ce mémoire est un composé de Praséodyme (Pr), de Cérium (Ce), de Cuivre (Cu) et d'oxygène (O). Dans sa forme non dopée, le Pr_2CuO_4 (PCO) est un isolant de Mott antiferromagnétique qui possède une structure tétragonale ($a = b = 3.95\text{\AA}$ et $c = 12.16\text{\AA}$). Selon la figure 1.1, les plans de praséodymes et d'oxygènes sont entrecoupés de plans de cuivres et d'oxygènes. Cette configuration implique que le PCO appartient à la classe des cuprates. Cette catégorie de matériau se distingue par ses plans de CuO_2 et ses intercalations d'oxydes de terres rares mais surtout parce qu'elle présente de la supraconductivité à haute température critique. Afin d'obtenir cette dernière propriété, il est nécessaire de doper le Pr_2CuO_4 en remplaçant le Pr (3+) par du Ce (4+), ce qui rajoute un électron pour chaque atome de cérium. Le composé final devient donc $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (PCCO), un cuprate dopé aux électrons. C'est dans les plans de CuO_2 de ce composé que les paires de Cooper, donc le courant supraconducteur, circule.

1.1.2 Résistivité

Lorsqu'on étudie le diagramme de phase du PCCO, on remarque que le domaine supraconducteur est restreint (figure 1.2b). La température critique maximale (T_c) où il y a apparition de supraconductivité ($\sim 23\text{K}$) est modulée par deux facteurs, soit les concentrations de cérium et d'oxygène [13] [12]. Le dopage en cérium pour nos couches minces est contrôlé de façon indirecte grâce à la stoechiométrie de la cible utilisée pour la croissance par ablation laser (section 2.1). La concentration optimale de cérium correspondant au T_c maximum pour le $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ est $x = 0.15$. On peut voir cette variation de T_c en fonction de x sur la figure 1.2b. On remarque dans la formule de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ que la concentration d'oxygène est un facteur contrôlant la température critique. Cette concentration, beaucoup plus difficile à quantifier et beaucoup plus à risque de se modifier au fil du temps ou des étapes de fabrication, est optimisée durant les étapes de réduction. La réduction est l'étape où l'on retire une partie de l'oxygène de la couche mince. Ceci est possible grâce à la grande mobilité de l'oxygène qui tend à sortir lorsque l'échantillon est à la fois à haute température et sous haut vide. Le résultat important de la figure 1.2a est que pour un dopage fixe, il faut réduire au maximum le PCCO, mais il y a tout de

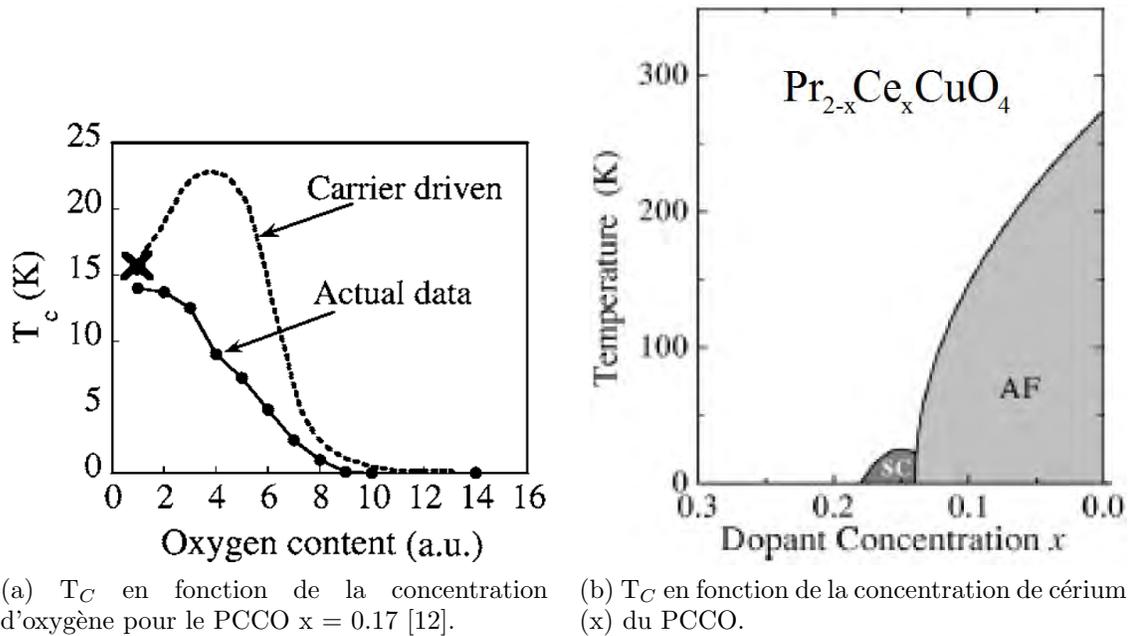


FIGURE 1.2 – Température critique (T_C) en fonction des deux paramètres influents de la structure cristalline, soit la concentration d'oxygène et de cérium.

même un facteur limitant puisqu'une réduction excessive peut mener à la décomposition du matériau. Effectivement, le PCCO est sensiblement réactif avec son environnement. Un contact prolongé avec un autre composé réactif, des ions énergétiques (gravure) ou encore une température élevée sont autant de facteurs qui peuvent modifier les propriétés des plans de CuO_2 , donc la supraconductivité. Par contre, le PCCO n'est pas sensible à l'humidité de l'air, contrairement à d'autres cuprates comme LaSrCuO et YBaCuO .

Le comportement attendu en transport électrique d'une couche de PCCO, avec une croissance optimale selon l'axe c (001) consiste en un comportement métallique à haute température, où la résistivité (ρ) est proportionnelle au carré de la température ($\rho \propto T^2$). Au dopage optimal et dans les meilleures conditions de croissance, on obtient une température critique de supraconductivité qui se situe autour de 22.5 K. La figure 1.3 montre respectivement ces trois propriétés dans une courbe de résistance en fonction de la température pour une couche optimale, soit $x = 0.15$.

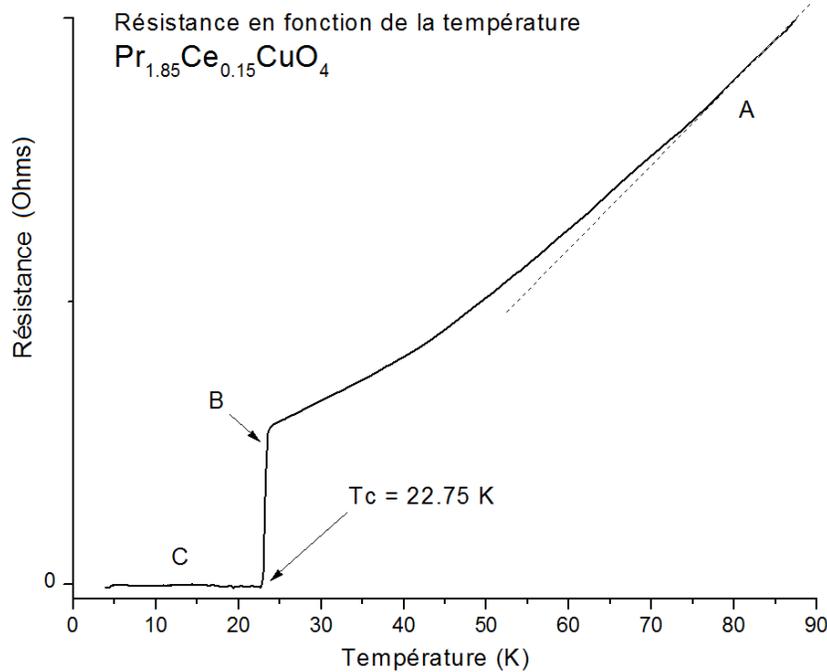


FIGURE 1.3 – Courbe de résistance en fonction de la température du PCCO $x = 0.15$ affichant le comportement métallique (A), la transition supraconductrice (B) et le régime supraconducteur (C).

1.1.3 Anisotropie du champ critique supérieur H_{c2}

Lorsque l'on mesure la résistance d'un échantillon en fonction de la température, on obtient la courbe présentée dans la section précédente avec une transition supraconductrice en dessous de la température critique ($T_c \approx 23\text{K}$). Un phénomène intéressant se produit lorsqu'on applique un champ magnétique au delà du champ critique H_{c2} du matériau [14]. Pour certaines orientations du champ magnétique par rapport aux axes du réseau cristallin, la supraconductivité peut être supprimée complètement, mais elle peut aussi l'être que partiellement dans certains autres cas. Le matériau présente alors des valeurs différentes de H_{c2} pour différentes orientations relatives [15] [16]. Dans le cas de PCCO avec un champ magnétique appliqué suivant l'axe c , c'est-à-dire perpendiculaire aux plans de CuO_2 , on peut retrouver la résistivité normale du matériau. Bien sûr le champ critique augmente en diminuant la température, ce qui implique la possibilité d'observer la transition vers l'état supraconducteur à plus basse température pour le champ donné (figure 1.4).

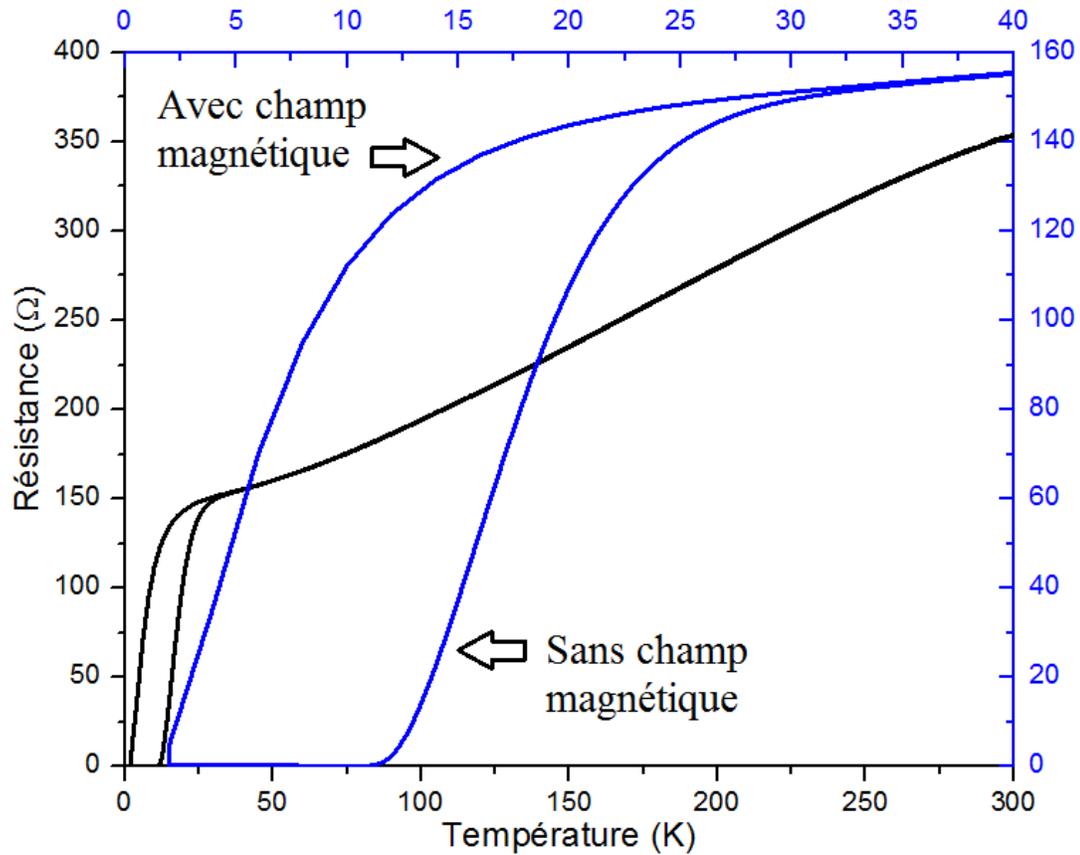


FIGURE 1.4 – Courbe de résistance d'une couche mince de PCCO (001) en fonction de la température. On remarque que la courbe est dédoublée en dessous de la température critique suite à l'application d'un champ magnétique (9 Tesla) perpendiculaire au plan ab (parallèle à l'axe c). L'application de ce champ magnétique supérieur au champ critique pour un domaine de température permet d'observer une variation de résistance.

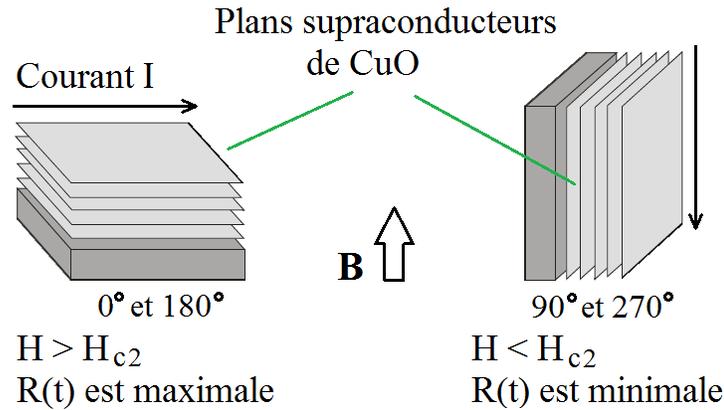


FIGURE 1.5 – Schéma de la résistance ($R(T)$) en fonction de la température d'une couche mince de PCCO (001) en fonction de l'angle de rotation (θ) du champ magnétique (B). Le courant (I) est indiqué sur le schéma par les flèches. Lorsque B est perpendiculaire (\perp) aux plans supraconducteurs, le champ est supérieur à H_{c2} tandis que s'il est parallèle ($//$), le champ est inférieur à H_{c2} , dû à l'anisotropie du champ critique. Les résistances mesurées sont donc respectivement maximale (\perp) et minimale ($//$). Les oscillations dans la mesure de $R(T)$ en fonction de θ permettent d'identifier l'orientation des plans ab supraconducteurs.

Cette signature de l'anisotropie des cuprates nous sera utile puisque nous exploiterons l'anisotropie de H_{c2} pour détecter l'orientation des plans de CuO_2 par rapport aux axes cristallins du substrat. Nous placerons l'échantillon sur un plateau de mesure de résistivité spécialement conçu pour changer graduellement l'orientation relative des axes cristallins et du champ magnétique. En se situant à une température où les résistances avec et sans champ magnétique diffèrent au maximum, et en mesurant la résistance en fonction de l'angle de rotation, il devient possible de localiser l'orientation des plans supraconducteurs, comme illustré sur la figure 1.5. En utilisant les trois axes de rotation et en combinant les résultats, il devient alors possible de modéliser la structure, même si plus d'une orientation est présente. Ces orientations différentes, souvent invisibles à l'aide de la diffraction rayon-X en mode $\theta - 2\theta$ (section 2.3.1), peuvent donc être étudiées.

1.2 Les Jonctions Josephson

Les jonctions Josephson (JJ) sont basées sur l'effet Josephson, qui dicte le comportement d'un courant de paires de Cooper (Supraconducteur) en présence d'une barrière mince et étroite entre deux électrodes supraconductrices. Ce phénomène très sensible à

son environnement (surtout la présence de champ magnétique) permet à la fois des applications technologiques mais aussi l'étude théorique de ces matériaux. Un survol des concepts de bases des JJ sera discuté ci-dessous et suivi de l'ensemble des propriétés particulières de ce projet.

1.2.1 Le condensat supraconducteur cohérent

La démonstration du couplage Josephson a comme point de départ l'équation de Schrödinger. Celle-ci permet de décrire de façon quantique, le déplacement des charges dans l'ensemble des matériaux. Dans l'approximation où les interactions et les effets de spin de ces porteurs sont négligeables, l'équation se résume ainsi, sachant que ψ est la fonction d'onde complexe de la particule porteuse du courant.

$$i\hbar\dot{\psi} = H\psi \quad (1.1)$$

$$\psi = |\psi(\vec{r}, t)| e^{i\varphi(\vec{r}, t)} \quad (1.2)$$

Où \hbar est la constante de Planck ($\approx 1,054 \times 10^{-34} J \cdot s$), H est l'hamiltonien du système et $\varphi(\vec{r}, t)$ est la phase de la fonction d'onde décrivant les paires. De plus, en présence d'un état quantique macroscopique, on obtient aussi $|\psi|^2$, soit la densité de porteurs.

Dans le cas d'une onde stationnaire, l'amplitude $|\psi|$ peut être approximée constante et l'hamiltonien remplacé par l'énergie de la particule. En appliquant ceci à (1.1)(1.2), on obtient une relation entre $\dot{\varphi}$ et E .

$$\hbar\dot{\varphi} = -E \quad (1.3)$$

On peut maintenant raisonner avec celle-ci, dans le cas d'un métal normal ou d'un supraconducteur. Dans un métal normal, les électrons répondent au principe d'exclusion de Pauli, ce qui empêche deux porteurs d'avoir la même énergie et ils occupent des énergies suivant la distribution de Fermi-Dirac. Selon (1.3), cette différence d'énergie est intimement liée à une différence de variation de la phase dans le temps. Si la phase varie à un taux différent pour tous, cela implique donc que la phase des porteurs devrait être statistiquement distribuée uniformément pour $[0, 2\pi]$. Ceci implique que dans le métal, les quantités ou propriétés macroscopiques, qui sont le résultat de la somme sur toutes les particules, ne peuvent pas être fonctions de φ ou de $\dot{\varphi}$. De plus, en appliquant la relation d'incertitude entre le nombre de particules (N) et la phase (φ) pour l'état normal où N est fixe, implique que la phase est incertaine.

Le cas est différent pour les supraconducteurs conventionnels. Les électrons forment des paires de Cooper, soit deux électrons de spins et de momentum opposés. Ces paires qui agissent maintenant comme des bosons (distribution de Bose-Einstein), sont condensées dans le même état, avec des énergies différentes en fonction des spins. Selon (1.3), ceci impose une contrainte sur le taux de variation de la phase pour chaque paire φ . Mais plus important, la théorie BCS définit l'état supraconducteur comme une superposition linéaire d'états à nombre de paires de Cooper différents (1.4). Ceci, selon la relation d'incertitude déjà mentionnée, implique que le nombre de particules (N) n'est plus déterminé et que la phase peut être fixée.

$$|BCS\rangle = \dots e^{i(N-1)\varphi} |N-1\rangle + e^{iN\varphi} |N\rangle + e^{i(N+1)\varphi} |N+1\rangle \dots \quad (1.4)$$

Où N est le nombre de paires de Cooper

Un autre point important concernant les paires de Cooper est que la dimension moyenne d'une paire ($\xi_0 \approx 10^{-8}m$ pour les supraconducteurs conventionnels et $\xi_0 \approx 2 \times 10^{-9}m$ pour les HTc), est plus grande que la distance moyenne entre deux paires qui est de l'ordre de la distance interatomique ($\approx 4 \times 10^{-10}m$). Le recouvrement des fonctions d'ondes est donc très important. Ces deux facteurs impliquent que toutes les paires en un point donné se retrouvent avec une certaine rigidité de phase et peuvent maintenant être exprimées avec une seule fonction d'onde ψ . On comprend ainsi que le courant supraconducteur est le résultat d'un "condensat" cohérent de paires possédant la même phase sur des distances importantes par rapport à la distance entre les charges libres et non de paires individuelles. On voit aussi que le comportement macroscopique résultant de la somme sur toutes les particules peut maintenant être dépendant de la phase φ et on peut s'attendre à ce que le système macroscopique se comporte de façon quantique en présence d'un champ électromagnétique qui modifie la valeur de E dans (1.3).

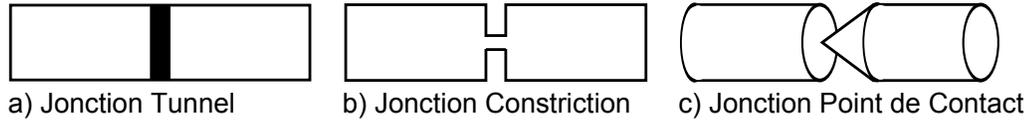


FIGURE 1.6 – Différents types de barrières entre deux supraconducteurs, à la base de l'effet Josephson

1.2.2 Le couplage Josephson ($J(\phi)$)

Le couplage Josephson¹ survient lorsque deux supraconducteurs sont reliés par une liaison faible, aussi nommée barrière. La figure 1.6 montre une partie de la grande variété possible de ces barrières. Dans ces configurations, le seul paramètre restrictif est l'épaisseur de la barrière, soit la distance minimale entre deux points supraconducteurs. Dans ce cas, on peut démontrer le comportement du courant I qui circule dans la jonction en mettant bien en évidence qu'il s'agit d'une conséquence directe du condensat cohérent. Tout d'abord, écrivons (1.3) pour deux points distincts situés dans chacun des supraconducteurs de chaque côté d'une barrière et formant une jonction, et soustrayons les résultats.

$$\hbar\dot{\varphi}_1 = -E_1 \quad (1.5)$$

$$\hbar\dot{\varphi}_2 = -E_2$$

$$\Rightarrow \hbar\dot{\phi} = E_2 - E_1 \quad (1.6)$$

$$\text{Où } \phi = \varphi_1 - \varphi_2 \quad (1.7)$$

La différence d'énergie entre les deux points ne peut être créée que par une différence de potentiel, soit l'application d'un voltage V . L'écart en énergie entre les paires de chaque côté s'insère dans (1.5), pour relier V , $\dot{\phi}$ et Φ_0 , le quantum de flux magnétique.

$$E_2 - E_1 = 2eV$$

$$\Rightarrow \dot{\phi} = \frac{2e}{\hbar}V = \frac{2\pi}{\Phi_0}V \quad (1.8)$$

$$\text{Où } \Phi_0 \approx 2 \times 10^{-15} T \cdot m^2$$

Essayons d'obtenir l'équation du courant I , de deux façons différentes. La première est plutôt intuitive tandis que la deuxième est beaucoup plus formelle. Premièrement, le

¹Démonstrations théoriques empruntées à *Barone & Paterno* [17], ainsi qu'à *Likharev* [18]

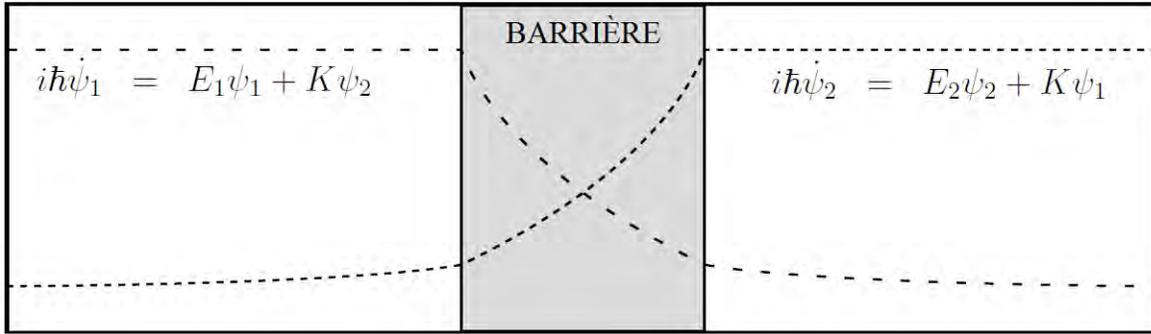


FIGURE 1.7 – Couplage des fonctions d’ondes dans l’effet Josephson

courant de paires de Cooper à travers une jonction Josephson doit être dépendant de la densité de charge $|\psi|^2$ de chaque côté de la barrière. Par contre, pour un faible courant, l’amplitude $|\psi|$ devrait demeurer approximativement constante, tandis que les phases φ_1 et φ_2 sont libres d’évoluer. Celles-ci étant définies à une constante près, on peut relier leur différence de phase ϕ (1.5) au courant ($I = I(\phi)$). Sachant que $\psi(\phi)$ est périodique, cela implique que $I(\phi)$ l’est aussi. De plus, en l’absence de courant, la différence de phase des deux supraconducteurs doit s’annuler.

$$\begin{aligned}
 I(\phi) &= I(\phi + 2\pi) \\
 I(0) &= I(2\pi n) = 0 \\
 \Rightarrow I(\phi) &= I_c \sin(\phi) + \sum_{m=2}^{\infty} I_m \sin(m\phi) \quad (1.9)
 \end{aligned}$$

$$\text{Où on peut montrer que : } \quad I(\phi) \cong I_c \sin(\phi) \quad (1.10)$$

Une théorie plus détaillée peut démontrer que tous les termes pour $m \geq 2$ peuvent être négligés dans la plupart des cas.

La deuxième façon plus rigoureuse de démontrer (1.10) consiste à créer un couplage entre les fonctions d’onde de chacun des condensats cohérents. Selon la figure [1.7], on voit que la fonction d’onde décroît dans la barrière et persiste mieux dans la seconde électrode. On peut donc réécrire l’équation de Schrödinger mais en ajoutant un couplage en se rappelant, qu’en présence d’états quantiques macroscopiques, on peut représenter chaque électrode par une seule fonction d’onde $\psi_{1,2}$, qui représente les paires de Cooper.

On obtient donc :

$$\text{Avant le couplage,} \quad \langle 1, 2 | \psi_{1,2}^* \psi_{1,2} | 1, 2 \rangle = |\psi|^2 = \rho_{1,2} \quad (1.11)$$

$$\text{Après le couplage,} \quad |\psi\rangle = \psi_1 |1\rangle + \psi_2 |2\rangle \quad (1.12)$$

$$\text{Où} \quad \psi_{1,2} = |\psi_{1,2}| e^{i\varphi_{1,2}} = \sqrt{\rho_{1,2}} e^{i\varphi_{1,2}} \quad (1.13)$$

Où $\rho_{1,2}$ est la densité de charge au point 1 ou 2
qui se trouve à être aussi la densité de paires de Cooper $|\psi_{1,2}|^2$

On remarque donc que le couplage implique que les paires de l'électrode 1 (2) possèdent une probabilité non-nulle de se retrouver dans l'électrode 2 (1), et ceci de façon cohérente avec des amplitudes respectives ψ_1 et ψ_2 . Si on applique l'équation de Schrödinger, en utilisant l'hamiltonien suivant :

$$\begin{aligned} H &= H_1 + H_2 + H_C \\ &= E_1 |1\rangle \langle 1| + E_2 |2\rangle \langle 2| + K (|1\rangle \langle 2| + |2\rangle \langle 1|) \end{aligned} \quad (1.14)$$

$$\text{Où} \quad i\hbar \dot{|\psi\rangle} = H |\psi\rangle \quad (1.15)$$

$$\begin{aligned} \text{Implique que,} \quad i\hbar \dot{\psi}_1 &= E_1 \psi_1 + K \psi_2 \\ i\hbar \dot{\psi}_2 &= E_2 \psi_2 + K \psi_1 \end{aligned} \quad (1.16)$$

Où K est une échelle d'énergie caractérisant le couplage Josephson entre les électrodes. De plus, on sait que $E_{1,2} = 2\mu_{1,2}$, car la fonction d'onde est associée aux deux électrons de la paire de Cooper. Si on applique un voltage continu et qu'on pose le zéro d'énergie

à mi-chemin entre $E_1(V)$ et $E_2(V)$, on peut maintenant relier l'énergie selon :

$$E_{1,2} = 2\mu_{1,2} \quad (1.17)$$

$$E_1 - E_2 = 2eV \quad (1.18)$$

$$i\hbar\dot{\psi}_1 = eV\psi_1 + K\psi_2 \quad (1.19)$$

$$i\hbar\dot{\psi}_2 = -eV\psi_2 + K\psi_1$$

En remplaçant $\psi_{1,2} = \sqrt{\rho_{1,2}}e^{i\varphi_{1,2}}$

$$\Rightarrow i\hbar\dot{\psi}_{1,2} = \left(\frac{\dot{\rho}_{1,2}}{2\sqrt{\rho_{1,2}}}\right)e^{i\varphi_{1,2}} + \sqrt{\rho_{1,2}}(i\dot{\varphi}_{1,2}e^{i\varphi_{1,2}}) \quad (1.20)$$

$$= \pm eV\sqrt{\rho_{1,2}}e^{i\varphi_{1,2}} + K\sqrt{\rho_{2,1}}e^{i\varphi_{2,1}}$$

Suite à la manipulation des équations de Schrödinger couplées, on peut extraire les équations des jonctions Josephson. En multipliant par $\sqrt{\rho_{1,2}}e^{-i\varphi_{1,2}}$ et en séparant les parties réelles et imaginaires, on obtient rapidement :

$$\dot{\rho}_{1,2} = \frac{\pm 2K}{\hbar}\sqrt{\rho_1\rho_2}\sin(\phi) \quad (1.21)$$

$$\dot{\varphi}_{1,2} = \frac{K}{\hbar}\sqrt{\frac{\rho_1}{\rho_2}}\cos(\phi) \pm \frac{eV}{\hbar} \quad (1.22)$$

$$\text{Où } \phi = \varphi_1 - \varphi_2 \quad (1.23)$$

Finalement, de ces équations, on peut soutirer plusieurs informations utiles. Sachant que la densité de courant de paires J est défini par $\dot{\rho}_1 = -\dot{\rho}_2$ et qu'on peut estimer que $\rho_1 = \rho_2 = \rho$, cela implique que :

$$J = \dot{\rho}_1 = J_c \sin(\phi) \quad (1.24)$$

$$\text{Où } J_c = \frac{2K\rho}{\hbar} \quad (1.25)$$

Il est important de mentionner que certaines hypothèses ont été posées dans ce raisonnement. Cette dernière dérivation se base sur l'électronneutralité pour chacun des deux supraconducteurs. C'est-à-dire qu'il n'y a aucune accumulation de charges d'un côté ou

de l'autre. Celles-ci sont immédiatement retirées grâce à des contacts extérieurs.

Donc en couplant les fonctions d'onde de chaque électrode supraconductrice, l'équation de la densité de courant de paires $J(\phi)$ (1.24) retombe bien sur (1.10). Par contre, cette démonstration moins intuitive nous permet d'aller plus loin, car elle permet de se faire une meilleure image du comportement intrinsèque de la jonction Josephson. On remarque qu'il s'agit d'un couplage entre les paires de Cooper situées de chaque côté de la barrière. Il devient donc évident que la nature de la barrière joue un rôle important sur les propriétés de la jonction. La nature de la barrière aura en fait un impact sur le couplage à travers le paramètre K présenté plus haut.

On doit aussi souligner le fait que l'équation (1.22) permet d'obtenir le taux de variation dans le temps de la différence de phase entre les deux bornes, $\dot{\phi} = \dot{\varphi}_1 - \dot{\varphi}_2$:

$$\dot{\phi} = \frac{2eV}{\hbar} \quad (1.26)$$

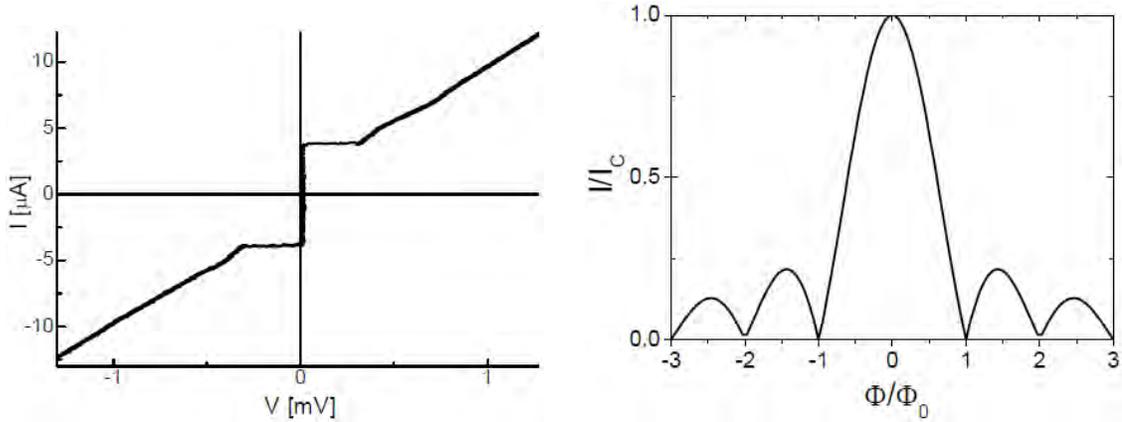
1.2.3 L'effet Josephson : $CC, CA, I - V$

La section précédente a mis à jour les équations découvertes par Josephson il y a quelques décennies. Maintenant, en regroupant les deux équations principales, il devient possible de prédire le comportement expérimental des jonctions, soit l'effet Josephson.

$$J = J_c \sin(\phi) \quad (1.27)$$

$$\dot{\phi} = \dot{\varphi}_1 - \dot{\varphi}_2 = \frac{2eV}{\hbar} \quad (1.28)$$

Tout d'abord, on observe le premier cas, soit en l'absence d'une différence de potentiel entre les deux électrodes ($V = 0$). Selon l'équation 1.28, on voit que la différence de phase dans le temps est constante, $\dot{\phi} = 0$. Par contre, elle n'est pas nécessairement nulle, $\phi \in [0, 2\pi]$. On remarque en reportant ces résultats dans (1.27), qu'il est possible d'obtenir un courant de paires $J(\phi) \neq 0$, même si aucun voltage n'est appliqué. C'est l'effet Josephson CC (figure 1.8a). Ce courant $I(\phi_{V=0})$, lui-même fonction de $J(\phi_{V=0})$, peut donc prendre une valeur entre $[-I_c, I_c]$, donc $[-J_c, J_c]$. Lorsqu'on s'attarde à ce courant supraconducteur CC, on peut facilement s'imaginer qu'il s'agit en quelque sorte d'une propagation du phénomène de supraconductivité à l'intérieur de la barrière, donc pour l'ensemble de la structure. Sachant que dans un supraconducteur, le courant est dicté par les gradients de la phase, la même idée s'applique dans les jonctions Josephson où le



(a) Courbe I-V typique d'une jonction Josephson affichant un courant critique I_c d'environ $4 \mu\text{A}$.

(b) Patron du courant critique I_c en fonction du champ magnétique appliqué dans le cas d'une jonction Josephson étroite idéale. On remarque facilement le patron de type Fraunhofer qui définit le courant maximale sans dissipation qui peut être atteint par la jonction.

FIGURE 1.8 – Résultats expérimentaux et théoriques pour une jonction Josephson

courant est dicté par la différence de phase entre les électrodes.

Le deuxième cas implique une différence de potentiel externe constante appliquée sur les électrodes. Lorsqu'on insère un voltage V non nul mais constant dans les équations (1.27)(1.28), on obtient l'équation de l'effet Josephson CA, soit un courant alternatif ($J(\phi)$).

$$\begin{aligned} \dot{\phi} &= \frac{2eV}{\hbar} \\ \Rightarrow \phi(t) &= \phi_0 + \frac{2eV}{\hbar}t \end{aligned} \quad (1.29)$$

$$\begin{aligned} J(\phi) &= J_c \sin\left(\phi_0 + \frac{2eV}{\hbar}t\right) \\ &= J_c \sin(\phi_0 + \omega_{act}t) \end{aligned} \quad (1.30)$$

$$\text{Où } \omega_{ac} = 2eV/\hbar \quad (1.31)$$

La démonstration expérimentale la plus fréquente de l'effet CA est appelée marches de Shapiro (Shapiro steps). En irradiant la jonction d'ondes électromagnétiques dans le domaine des micro-ondes, on observe une modification des caractéristiques CC des courbes I-V. L'interaction entre le courant Josephson CA et les micro-ondes provoque

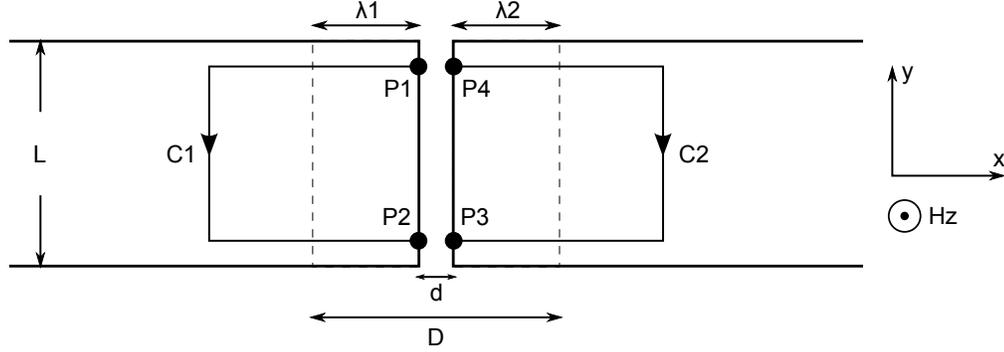


FIGURE 1.9 – Effet du champ magnétique sur l'effet Josephson

l'apparition de marches de courants pour des valeurs de voltages définis.

$$V_n = \frac{n\hbar}{2e}\nu_0 \quad (1.32)$$

De plus, lorsqu'on regarde le rapport fréquence sur voltage, on obtient une variation de la fréquence en fonction du voltage passablement élevée.

$$\begin{aligned} \omega_{ac} &= 2\pi\nu_{ac} = 2eV/\hbar \\ \Rightarrow \frac{\nu_{ac}}{V} &= \frac{e}{\pi\hbar} = 483.6 \text{ MHz}/\mu\text{V} \end{aligned} \quad (1.33)$$

1.2.4 Effets de l'application d'un champ magnétique

Comme pour la plupart des phénomènes impliquant les supraconducteurs, l'application d'un champ magnétique vient considérablement modifier les propriétés de la jonction Josephson. Pour prévoir ces effets, il est possible de partir de la formulation de départ de la fonction d'onde des paires de Cooper (1.2) et de la définition quantique de la densité de courant en présence d'un potentiel vecteur \vec{A} .

$$\begin{aligned} \psi &= \sqrt{\rho}e^{i\varphi} \\ \vec{J} &= \frac{e^*}{m^*} \left[\frac{i\hbar}{2} (\psi\nabla\psi^* - \psi^*\nabla\psi) - \frac{e^*}{c}\vec{A}|\psi|^2 \right] \end{aligned} \quad (1.34)$$

Tout d'abord, sachant que ces équations s'appliquent aux paires de Cooper, on peut poser que $e^* = 2e$ et $m^* = 2m$. De plus, on utilise les transformations de jauge habituelles pour traiter le champ magnétique $\vec{B} = \nabla \times \vec{A}$. En simplifiant (1.34 et 1.34), en remplaçant e^*

et m^* et en isolant le gradient de phase ($\nabla\phi$), on obtient :

$$\vec{J} = \frac{e\rho}{m} \left[\hbar\nabla\phi - \frac{2e}{c}\vec{A} \right] \quad (1.35)$$

$$\Rightarrow \nabla\phi = \frac{2e}{\hbar c} \left(\frac{mc}{2e^2\rho} \vec{J} + \vec{A} \right) \quad (1.36)$$

En appliquant ceci à la figure 1.9, on peut calculer la différence de phase entre deux points (y et $y + dy$), pour les deux électrodes, sachant que \vec{J} et $\phi(y)$ sont invariant sous changement de jauge.

$$\varphi_{P2}(y + dy) - \varphi_{P1}(y) = \frac{2e}{\hbar c} \int_{C1} \left(\vec{A} + \frac{mc}{2e^2\rho} \vec{J}_S \right) \cdot d\vec{l} \quad (1.37)$$

$$\varphi_{P4}(y + dy) - \varphi_{P3}(y) = \frac{-2e}{\hbar c} \int_{C2} \left(\vec{A} + \frac{mc}{2e^2\rho} \vec{J}_S \right) \cdot d\vec{l}$$

Avec différents arguments, il est possible de se débarrasser du deuxième terme de ces équations. Si l'épaisseur du film supraconducteur est beaucoup plus grande que la longueur de pénétration λ , cela permet d'étendre le contour $C_{1,2}$ à l'extérieur de la zone de pénétration du champ magnétique dans les électrodes, où le courant d'écrantage \vec{J}_S est nul. On choisit ensuite le parcours de $C_{1,2}$ à l'extérieur de la zone de pénétration comme étant perpendiculaire à \vec{J}_S . Tout ceci implique que le deuxième terme est nul pour l'ensemble des parcours, et on évite ainsi d'avoir à traiter les variations de densité de paires de Cooper $\rho(x)$ dans la barrière. On obtient donc :

$$\phi(y + dy) - \phi(y) = [\varphi_{P2}(y + dy) - \varphi_{P4}(y + dy)] - [\varphi_{P1}(y) - \varphi_{P3}(y)] \quad (1.38)$$

$$= \frac{2e}{\hbar c} \left(\int_{C1} \vec{A} \cdot d\vec{l} - \int_{C2} \vec{A} \cdot d\vec{l} \right) \quad (1.39)$$

$$\cong \frac{2e}{\hbar c} \oint \vec{A} \cdot d\vec{l} \quad (1.40)$$

Où 1.40 est obtenu en négligeant l'épaisseur de la barrière. Et la suite en substituant l'intégrale de contour par une intégrale de surface et la zone de pénétration par $D = 2\lambda + d$.

$$\oint \vec{A} \cdot d\vec{l} = H_z(\lambda_1 + d + \lambda_2)dy \quad (1.41)$$

$$\Rightarrow \frac{d\phi}{dy} = \frac{2eD}{\hbar c} H_z \quad (1.42)$$

$$\Rightarrow \phi(y) = \frac{2eDH_z}{\hbar c} y + \phi_0 \quad (1.43)$$

L'équation (1.43) met en évidence l'impact du champ magnétique. Le résultat est que \vec{B} module spatialement la différence de phase entre les deux électrodes supraconductrices. Finalement, lorsqu'on étudie le résultat de cette modulation en insérant (1.43) dans (1.27), on remarque immédiatement le caractère périodique de la densité de courant.

$$J[\phi(y)] = J_c \sin\left(\frac{2eDH_z}{\hbar c} y + \phi_0\right) \quad (1.44)$$

Si on se penche davantage sur ce résultat, on remarque que le caractère sinusoidal de la densité de courant selon y implique que pour certaines valeurs de champ magnétique \vec{B} , le courant total (soit l'intégrale de la densité courant selon y) est nul. En effet, une étude approfondie du courant $I(B_z)$ permet d'obtenir différentes équations du courant, en fonction de différentes approximations. Les deux cas principaux sont les jonctions étroites² ($L < \lambda_J$) et les jonctions larges³ ($L > \lambda_J$), où λ_J est la longueur de pénétration Josephson. Celle-ci donne une mesure de la distance de chaque côté, sur laquelle est confiné le courant Josephson CC et est déterminé par la grandeur de J_c (i.e. la grandeur du couplage entre les électrodes, contrôlé par le facteur K dans les équations (1.14) à (1.16)). Sans les détails théoriques, on obtient dans la limite des jonctions étroites un courant $I(B_z)$ qui s'apparente beaucoup à un patron de Fraunhofer, comme illustré à la

²Barone A. et Paterno G., Chap. 4 [17]

³Barone A. et Paterno G., Chap. 5 [17]

figure 1.8b.

$$\lambda_J = \left(\frac{hc^2}{8\pi eDJ_c} \right)^2 \quad (1.45)$$

$$I(B) = I(0) \left| \frac{\sin \pi \frac{\Phi}{\Phi_0}}{\pi \frac{\Phi}{\Phi_0}} \right| \quad (1.46)$$

$$\text{Où, } \Phi = BLD = BL(\lambda_1 + d + \lambda_2)$$

$$\Phi_0 = hc/2e = 2.068 \times 10^{-15} \text{Wb ou } Tm^2$$

1.2.5 Les dimensions critiques du couplage Josephson (ξ, λ)

Afin de bien comprendre les dimensions critiques d'une jonction Josephson, il est pertinent de regarder les propriétés de couplage des fonctions d'onde décrites à la dernière section. L'étude d'un vortex piégé dans un supraconducteur est une façon simple d'imager ces longueurs caractéristiques. Tout d'abord, $\psi(\vec{r})$ possède une amplitude $|\psi(\vec{r})|$ et une phase $\varphi(\vec{r})$ qui ont des longueurs d'atténuation caractéristiques respectives ξ et λ . Pour les supraconducteurs à haute température critique, ces valeurs sont [19] :

$$\xi \approx [10 - 70] \text{ \AA} \quad (1.47)$$

$$\lambda \approx [1500 - 3000] \text{ \AA} \quad (1.48)$$

Dans le cas des cuprates dopés aux électrons, les limites supérieures sont le plus souvent rapportées dans la littérature [20].

1.3 Travaux antérieurs sur les jonctions Josephson par bi-épitaxie

Un survol des travaux antérieurs effectués par le groupe du Pr. Francesco Tafuri^{4 5} est le point de départ de ce projet de maîtrise. En effet, l'objectif central sera de reproduire leur procédé de fabrication de jonctions Josephson par bi-épitaxie, mais en substituant

⁴Dipartimento di Scienze Fisiche dell'Università di Napoli Federico II, P.le Tecchio 80,80125, Napoli (ITALY)

⁵Dipartimento di Ingegneria dell'informazione, Seconda Università di Napoli, Via Roma 28,81031, Aversa (CE) (ITALIA)

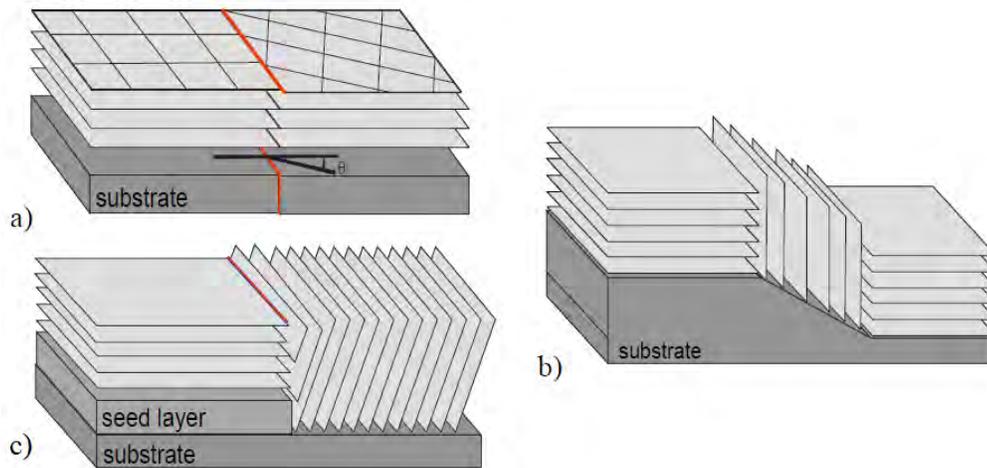


FIGURE 1.10 – Différentes possibilités pour des jonctions de grains. a) Bi-cristaux b) Rampe c) Bi-Épitaxie [3]

le matériau de base qui était $YBa_2Cu_3O_7$ dans leur cas [21] [22] [23] [24] [25] [2] [26] par $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$.

Plusieurs types de barrières ont été présentées auparavant, soit isolante, géométrique, par constriction, etc.. Celles-ci ont été le sujet de plusieurs études et le fruit du travail de nombreuses équipes à travers le monde [27]. Un autre type de jonctions très populaires dans le domaine est nommé jonction de grain [28]. Ce type de jonction utilise à son avantage le lien brisé qui existe à la frontière entre deux domaines cristallins d'orientation différente.

On observe facilement les types de jonctions de grains dans les figures 1.10 et 1.11. Il y a donc plus d'une façon dont les deux orientations cristallines peuvent être différentes, que ce soit une inclinaison ou encore une rotation suivant un des trois axes. Bien entendu, pour un même matériau, le type de jonction de grain (inclivée ou tournée) et l'angle (d'inclinaison ou de rotation) sont deux facteurs importants qui modifient le comportement de la barrière.

La majorité du temps, les jonctions de grains sont obtenues en effectuant la croissance du matériau sur un bicristal. Dans ce cas, le substrat contient déjà une jonction de grain qui modifiera de chaque côté l'orientation de croissance du matériau déposé. Un moyen artificiel d'obtenir le même résultat est d'utiliser une mince couche de germination sur

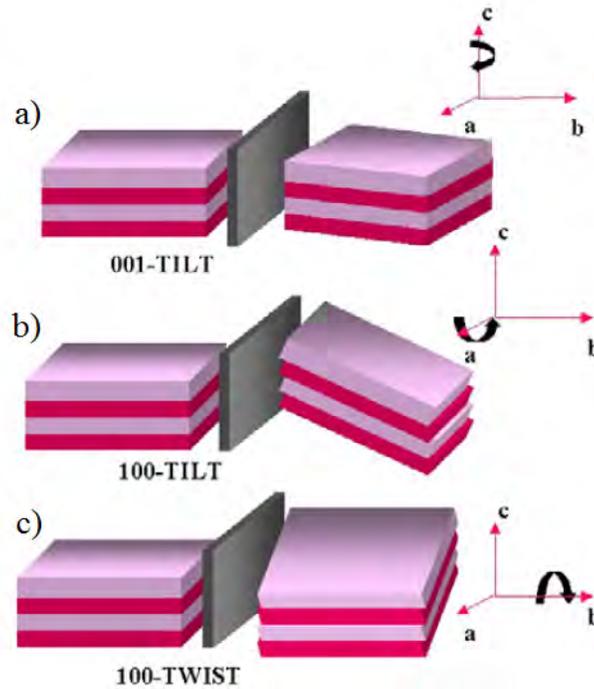


FIGURE 1.11 – Différentes possibilités pour des jonctions de grains. a) 001-Incliné b) 100-Incliné c) 100-Tourné [27]

une partie seulement du substrat. On dépose donc la couche de germination sur l'ensemble du substrat et on la grave par la suite pour définir le motif final et les différentes zones cristallines, comme illustré à la figure 1.12. La jonction de grain sera formée dans la zone de rencontre des deux orientations cristallines différentes.

Le groupe italien du Pr. Tafuri utilise actuellement le composé $YBa_2Cu_3O_7$ (YBCO), un cuprate supraconducteur dopé aux trous, de l'oxyde de cérium comme couche de germination (CeO_2) (ou MgO) ainsi que du titanate de strontium ($SrTiO_3$: STO) comme substrat. Leur jonctions Josephson sont uniques de par leur qualité et leur innovation. Elles présentent entre autres un régime quantique d'effet tunnel de paires à très basse température [29]. Tout d'abord, le substrat de STO est orienté (110). Lorsqu'on dépose la couche de CeO_2 par dessus, l'orientation favorisée pour le CeO_2 dans les conditions particulières de croissance est aussi (110). Lorsqu'on grave une partie de cette couche de germination jusqu'au substrat, on expose dans certaines régions le STO (110) et pour d'autres le CeO_2 (110). Lorsque l'YBCO se dépose sur ces différentes surfaces, il croît respectivement suivant des orientations différentes, soit (103) sur STO(110) et (001) sur

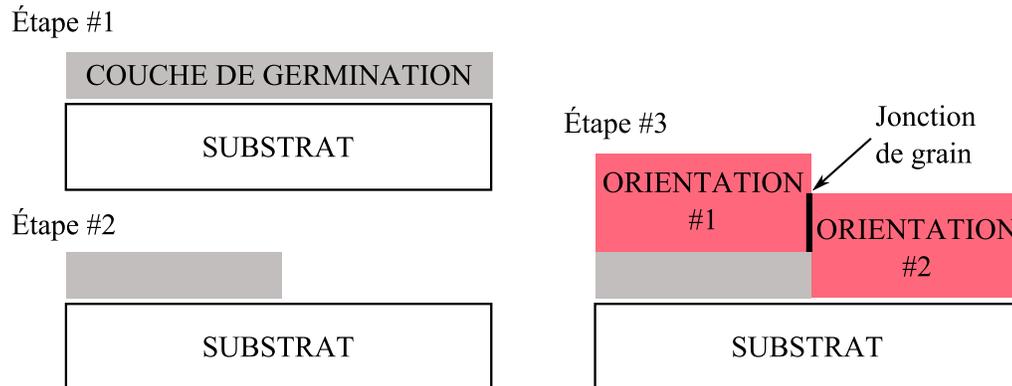


FIGURE 1.12 – Procédé simplifié d’une croissance de jonction Josephson par bi-épitaxie. L’étape 1 est le dépôt par ablation au laser pulsé de la couche de germination (CeO_2). L’étape 2 est la gravure par faisceau d’ions de la couche pour exposer le substrat à nouveau sur une partie de l’échantillon. L’étape 3 est le dépôt final de YBCO, qui possède maintenant deux orientations différentes causées par les surfaces de croissances.

CeO_2 (110). On obtient donc la jonction de grain voulue entre deux orientations de l’YBCO (103 et 001).

Une revue de l’ensemble des résultats accumulés par ce groupe au fil du temps ne serait pas appropriée ici. On peut cependant référer aux références [27] et [28] pour une revue très détaillée du sujet. En plus d’obtenir une large gamme de jonctions, ce groupe continue de défier les limites en augmentant continuellement la qualité des matériaux et des structures, en plus de diminuer la largeur des jonctions.

1.4 Détails du projet

Dans notre groupe de Sherbrooke, notre expertise sur les dopés aux électrons, rare dans ce domaine, nous a poussé à vouloir reproduire ces hétérostructures, en empruntant les procédés de fabrication, à l’aide du PCCO qui possède une cellule unité semblable à YBCO [YBCO : $a = 3.83\text{\AA}$, $b = 3.88\text{\AA}$, $c = 11.63\text{\AA}$; PCCO : $a = b = 3.95\text{\AA}$, $c = 12.16\text{\AA}$].

1.4.1 Bi-épitaxie et jonctions

La structure recherchée dans ce projet est donc identique, mais l’YBCO est remplacé par le PCCO. On espère donc faire croître le PCCO (001) sur le CeO_2 (110), ainsi que le

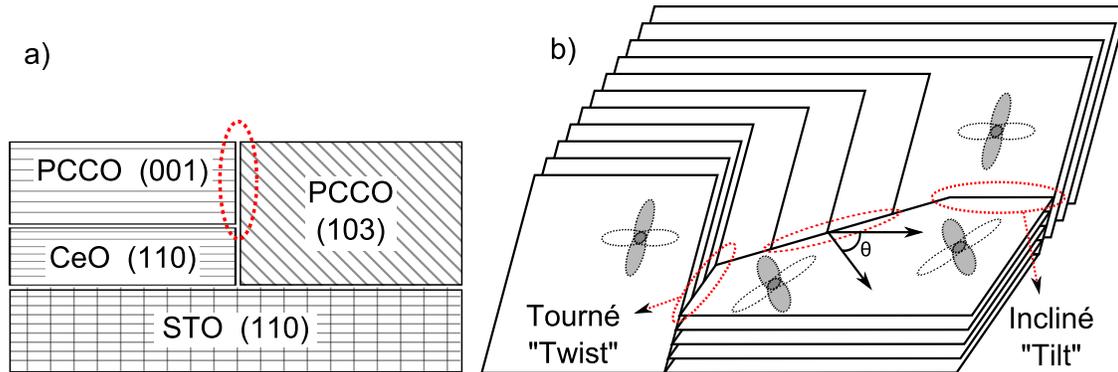


FIGURE 1.13 – Jonctions Josephson bi-épitaxiales

PCCO (103) directement sur le STO (110) (Voir figure 1.13a). Sur cette même figure, on remarque en b), qu'une infinité d'angles est possible entre une configuration de jonction inclinée et tournée. Ce degré de liberté est défini par l'angle de gravure de la couche de germination par rapport à l'angle du substrat de STO (110). L'intérêt ici est donc que la dépendance angulaire de la densité de courant critique de telles jonctions dans le cas d'une symétrie d-wave de la fonction d'onde des paires devraient être détectable et pourrait être comparée à ce qui a été obtenu avec YBCO.

Pour mener à terme ce projet, il est donc nécessaire de vérifier la possibilité et d'optimiser quatre étapes. Le dépôt du CeO_2 sur le substrat, la gravure du CeO_2 , le dépôt du PCCO sur le CeO_2 et finalement le dépôt du PCCO directement sur le substrat. Au final, l'ensemble des étapes doivent pouvoir être imbriquées et ne pas être trop sensibles aux étapes de fabrication qui brisent le vide *in situ*.

1.4.2 Relations d'épitaxie

Pour bien saisir les processus impliqués dans la croissance, il est nécessaire de s'attarder aux relations d'épitaxie aux interfaces entre les différents matériaux. En connaissant la qualité ou non de l'accord entre les différents paramètres de maille, cela nous donne une bonne idée de la stabilité de la croissance. Cela permet aussi de s'apercevoir si d'autres phases non désirées sont susceptibles d'apparaître durant les dépôts.

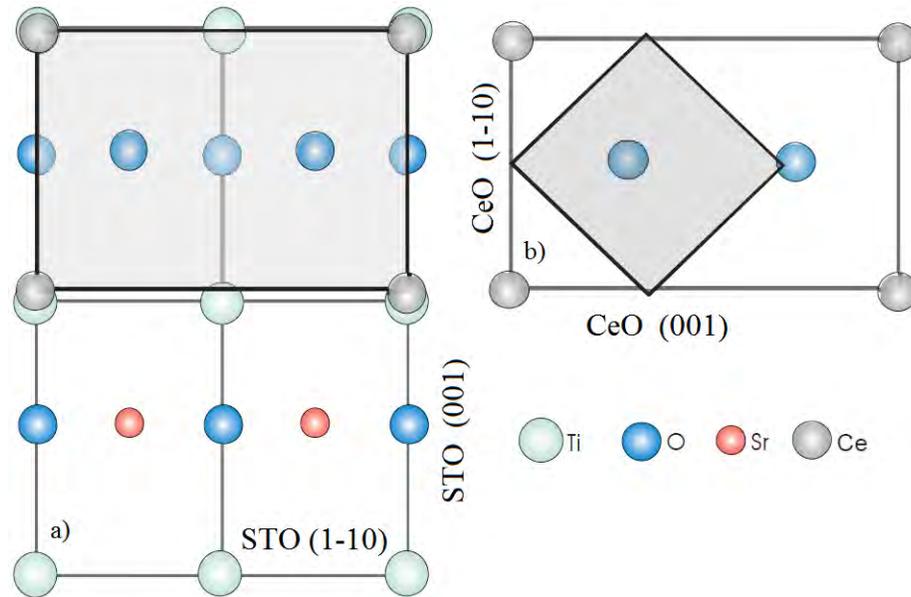
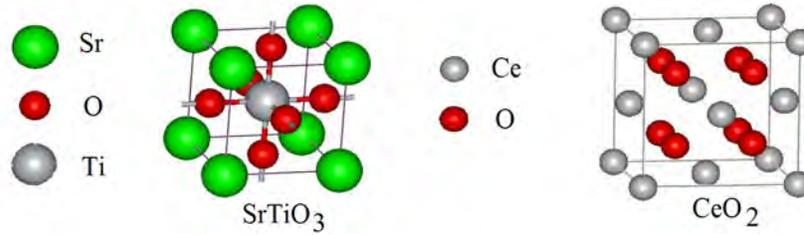


FIGURE 1.14 – a) Superposition des plans de CeO (110) et de STO (110) b) Superposition de YBCO (001) sur le CeO (110), impliquant une rotation de 45°

1.4.2.1 CeO_2 (110) sur SrTiO_3 (110)

La croissance de CeO_2 orienté (110) sur le substrat de STO orienté (110) est plutôt facile à obtenir. Leur structure cristalline sont montrées à la figure 1.15. Le fait que l'orientation (110) du CeO_2 soit favorisée s'explique assez bien selon le modèle où les points des deux réseaux cristallins concordent bien. La cellule unité du STO est cubique avec une valeur de $a = b = c = 3.905\text{\AA}$. Cela implique que son plan (110) est rectangulaire, possédant les dimensions de $a = 3.905\text{\AA}$ et $b' = \sqrt{2}b = 5.22\text{\AA}$. Avec le même raisonnement, à partir du CeO_2 , lui aussi cubique ($a = b = c = 5.411\text{\AA}$), on obtient les dimensions du plan rectangulaire, où $a = 5.41\text{\AA}$ et $b' = \sqrt{2}b = 7.65\text{\AA}$. On remarque rapidement que $b'_{STO} \cong a_{\text{CeO}_2}$ et que $2a_{STO} = 7.81\text{\AA} \cong b'_{\text{CeO}_2}$. L'écart entre les paramètres de mailles est donc inférieur à 3%, ce qui constitue un excellent accord, comparable à YBaCuO. Le résultat final est présenté à la figure 1.14.

Des traces de CeO_2 orienté (111) ont été remarquées lorsque les conditions de croissance n'étaient pas optimales. Normalement, le CeO_2 (111) n'est possible seulement qu'avec un substrat de STO orienté (001). De plus, dans ce projet, des substrats vicinaux, dont la surface est travaillée mécaniquement pour obtenir un angle par rapport à l'axe de croissance, ont été utilisés. Il s'agissait d'un angle de 3.5° . Il est simplement

FIGURE 1.15 – Schéma des cellules unitaires du SrTiO_3 et du CeO_2

nécessaire de mentionner que la croissance du CeO_2 (110) a suivi cette vicinalité : elle permet entre autres de lever la dégénérescence présente pour deux orientations de domaines cristallins différents de PCCO (voir plus loin).

1.4.2.2 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (001) sur CeO_2 (110)

En rappelant les dimensions de la cellule unitaire du $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ ($a = b = 3.95\text{\AA}$ et $c = 12.16\text{\AA}$), il devient possible de les comparer afin de trouver la ou les orientations privilégiées. On remarque que l'axe (100) du CeO_2 (5.41\AA) se compare à la diagonale du plan ab ($\sqrt{2}a = 5.59\text{\AA}$), encore une fois avec un désaccord inférieur à 3%. Étant donné qu'il s'agit de la diagonale, le PCCO, orienté (001) subit une rotation de 45° (figure 1.14). Il s'agit donc d'une correspondance entre les deux épitaxies, qui doit s'avérer suffisante pour orienter la croissance du PCCO selon l'axe c .

1.4.2.3 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (103) sur SrTiO_3 (110)

La croissance du PCCO orienté (103) directement sur le substrat de STO (110) est aussi l'épitéxie privilégiée pour un large domaine de conditions de croissance. Sur la figure 1.1, représentant la cellule unitaire du PCCO, on remarque que le plan (103) passe par deux atomes de praséodyme et deux atomes de cuivre, ou encore quatre atomes de praséodyme. Cela pour dire qu'il y a encore un accord entre les deux plans. Le plan de PCCO (103), donné par ($a = 3.95\text{\AA}$ et $b' = \sqrt{a^2 + (c/3)^2} = \sqrt{3.95^2 + (12.16/3)^2} = 5.66\text{\AA}$), coïncide avec un accord d'environ 4% sur celui du STO (110) ($a = 3.905\text{\AA}$ et $b' = 5.22\text{\AA}$). Un aspect qui sera important pour la suite du projet est l'orientation des plans de CuO_2 . Dans la configuration (103) du PCCO, nous pouvons obtenir l'angle de la cellule unitaire, donc indirectement, l'angle du plan de CuO_2 . Selon la figure 1.16 l'angle de la cellule unitaire ($\tan\theta = a/(c/3)$, où $a = 3.95\text{\AA}$ et $b = 12.16\text{\AA}$), est de 44.26° . Celle-ci, arrondie à 45° , est présente et confirmée dans nos résultats de la section 3.2.3. De plus, d'autres phases ont

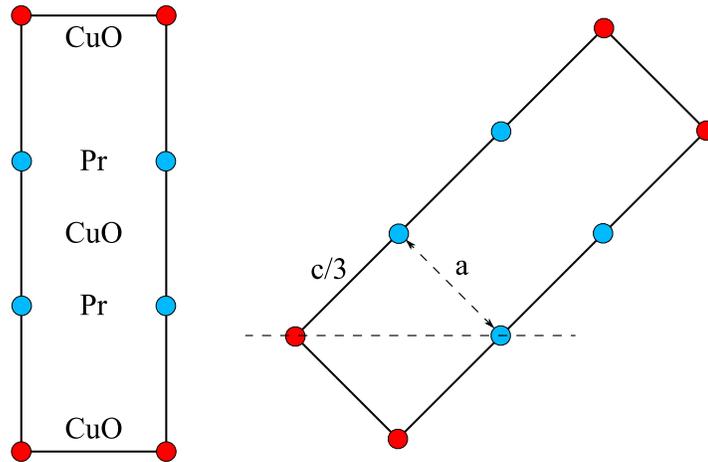


FIGURE 1.16 – Schéma de la cellule unité du PCCO dans son orientation (103)

parfois été aperçues, comme (110), mais facilement écartées en ajustant la température. Finalement, on doit insister sur le fait que l'inclinaison des plans de CuO_2 est possèdent deux directions équivalentes, donc deux domaines possibles comme le montre la figure 1.17

1.4.2.4 Substrats vicinaux

Il a déjà été fait mention de substrats vicinaux. Ces derniers consistent en des substrats normaux, auquel on fait subir un polissage supplémentaire à raison de 3.5° de l'axe de croissance (figure 1.17). Ces substrats possèdent donc une surface avec des marches atomiques non symétriques qui favoriseront la domination d'un domaine (103) par rapport à l'autre : ainsi, les plans de CuO_2 seront tous inclinés avec le même angle de 45° par rapport aux axes cristallins du substrat sur toute la surface exposée de STO (110). Les deux domaines possibles du PCCO (103) sur du STO (110) deviennent plus ou moins privilégiées [30].

Finalement, l'ensemble de ces accommodations entre les différentes épitaxies implique un ensemble de contraintes dans les matériaux. Par contre, l'impact de ces contraintes sur les propriétés des matériaux, leur qualité, etc., n'a pas été étudié durant ce projet puisque nous avons trouvé assez rapidement les conditions de croissance optimisant entre autres les propriétés supraconductrices.

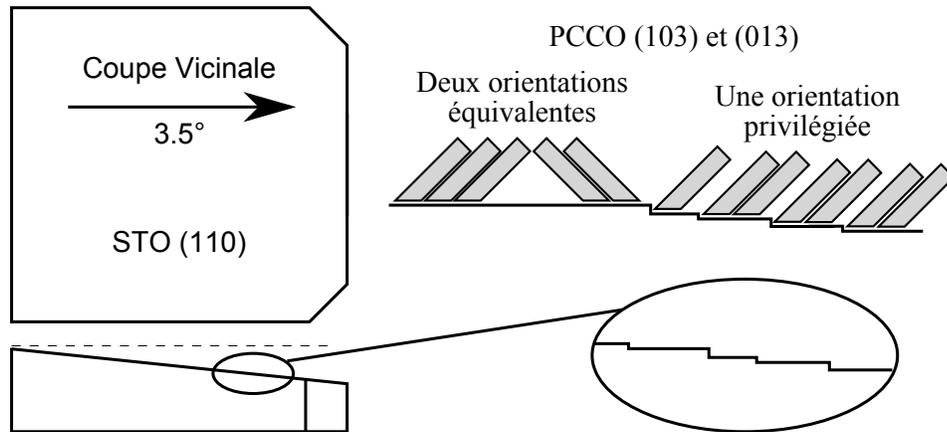


FIGURE 1.17 – Schéma de l'orientation du plan (110) du STO dans un substrat vicinal de 3.5° et démonstration des zones de nucléation des marches atomiques, privilégiant une seule orientation du PCCO (103)

1.5 Motivations du projet

Les cuprates dopés aux électrons font partie d'une classe peu explorée. Ceci est dû en grande partie à la difficulté de leur croissance. En effet, il est difficile d'obtenir des qualités comparables aux cuprates dopés aux trous (type p), de par la nature de ceux-ci. Il existe donc très peu, en comparaison, de littérature sur les jonctions Josephson à base de matériaux de type n. Il s'agit d'un terrain où la réussite peut s'avérer intéressante à la fois sur le plan technologique et théorique, afin de réconcilier ces matériaux avec la famille de type p.

1.5.1 Nouvelle génération de couches minces de PCCO

Dans la dernière année, une nouvelle génération de couches minces de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ a été optimisée dans notre laboratoire afin de se débarrasser d'une phase coexistante de CeO_2 [1]. L'ancienne génération de couches minces et ses phases isolantes intercalées représentaient un problème de taille lorsque venait le temps de faire des mesures de transports ou encore lors de la fabrication de structures de très petites dimensions comme les jonctions Josephson. Sur la figure 1.18 on remarque la présence de ces structures, qui sont tout de même épitaxiales. En résumé, l'optimisation de ces couches est réalisée grâce à l'utilisation d'une cible non-stoechiométrique. Avec un excès de 5% de cuivre dans la cible utilisée pour l'ablation laser (PLD), on observe une disparition complète de cette phase.

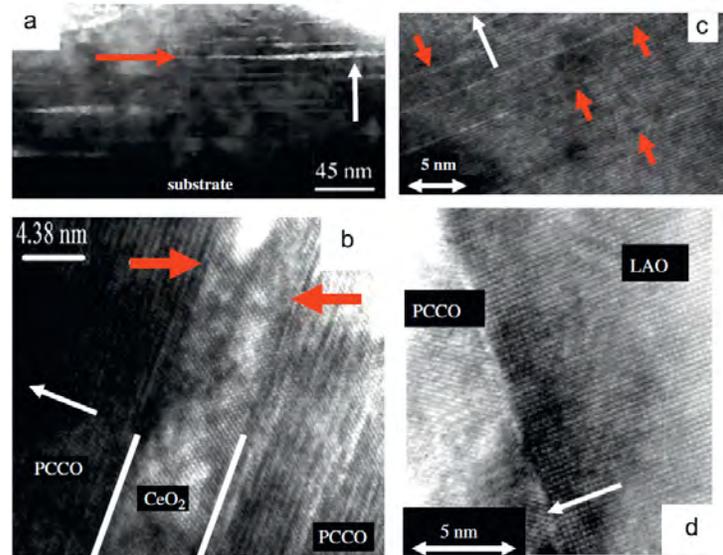


FIGURE 1.18 – Images de microscopie électronique à transmission de couches minces. a), b) et c) montre les phases intercalées de CeO_2 . d) Image de l'interface du PCCO et du substrat de LaAlO_3 (LAO) dont la croissance a été faite à l'aide d'une cible non-stoechiométrique soit un excès de 5% de cuivre [1].

Nous croyons que ces problèmes sont répandus dans la littérature et qu'ils sont en bonne partie la raison de la mauvaise qualité de croissance des cuprates dopés aux électrons et tout particulièrement la piètre qualité des jonctions Josephson produites avec ceux-ci. La qualité obtenue dans notre laboratoire de PLD est impressionnante, puisqu'on obtient des résistivités résiduelles ($\rho_{T=0} \approx 25 \mu\Omega \cdot \text{cm}$) comparable aux résultats obtenus par la technique d'épitaxie par jet moléculaire longtemps considérée comme la meilleure.

C'est donc porté par ces récents succès que le projet de fabrication de divers types⁶ de jonctions Josephson a été mis de l'avant. Premièrement pour vérifier l'influence des intercalations de CeO_2 dans les succès passés, mais aussi dans l'optique d'être dans les premiers groupe à obtenir des jonctions Josephson par bi-épitaxie de supraconducteurs à haute température critique dopés aux électrons.

De plus, une collaboration avec le groupe italien mentionné précédemment permettant d'optimiser rapidement le procédé de fabrication fut une source de motivation supplémentaire.

⁶Guillaume Roberge : Jonctions de rampe ; Sophie Charpentier : Effet de proximité dans les jonctions de rampe

1.5.2 Résultats visés

Bien sûr, la fabrication de jonctions Josephson implique au départ quelques mesures de base. Premièrement, les courbes I-V sont les premières données qui permettent de confirmer la présence ou non de couplage Josephson (Voir figure 1.8). Ensuite, on mesure le patron de Fraunhofer, du courant critique en fonction du champ magnétique. L'ensemble de ces courbes peut finalement être évalué en fonction de la largeur de la jonction, de l'épaisseur, etc.

Par contre, une des mesures les plus convoitées durant ce projet est la mesure du courant critique I_c en fonction de l'angle θ de la jonction de grain. En effet, le caractère d-wave des cuprates est perceptible dans ce cas, puisqu'il y a une importante modulation du courant critique en fonction de l'angle de la jonction de grain tel qu'observé avec YBaCuO (figure 1.19). Cet effet est directement relié à la symétrie d-wave du paramètre d'ordre des supraconducteurs à haute température critique [31] [32] [33]. Des résultats similaires permettraient de confirmer ou d'infirmer la supraconductivité d-wave dans l'ensemble des cuprates de type n, un sujet demeurant encore une source de controverse. Finalement, un avenir prometteur se dessine pour un projet réussi, en imaginant des mesures plus complexes sur les effets quantiques [34] [35] [29] ou encore sur la fabrication de SQUIDS [36] [37] grâce à la combinaison de plusieurs jonctions par bi-épitaxie. Ces derniers intérêts vont bien au-delà des objectifs du présent projet.

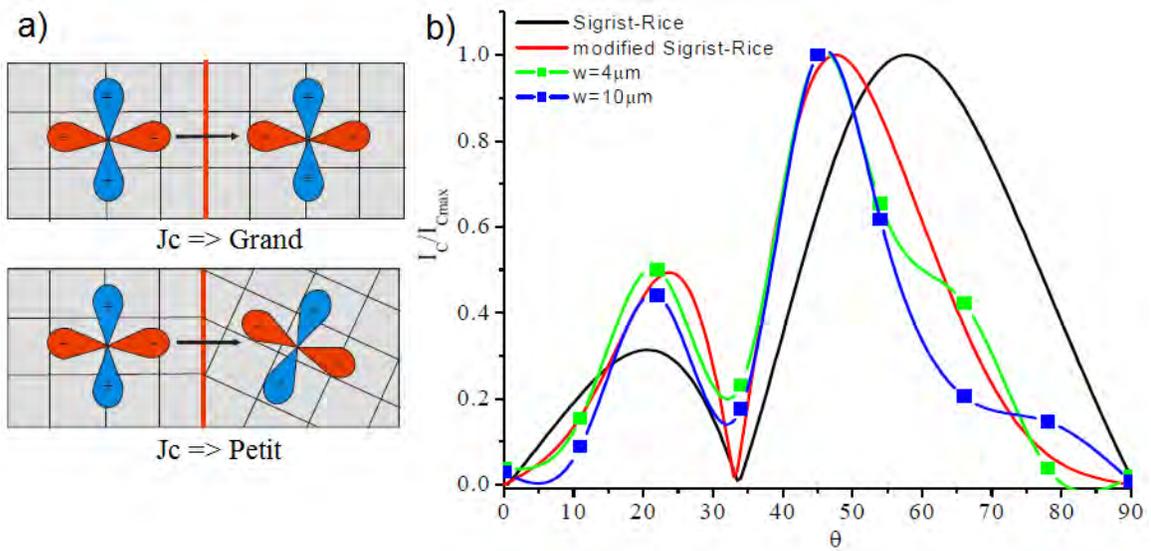


FIGURE 1.19 – a) Disposition des orbitales d du PCCO en fonction de l'angle de la jonction de grain. b) Courant critique (I_c) théorique et expérimental en fonction de l'angle. On remarque un minimum dans I_c autour de 34° . [3]

Chapitre 2

Méthode Expérimentale : dépôt, caractérisation et microfabrication

Ce chapitre a pour but de présenter les diverses techniques expérimentales utilisées au long de ce projet. Il y a tout d'abord la croissance épitaxiale en couches minces des différents matériaux, mais aussi leur microfabrication afin d'obtenir les jonctions et les contacts. De plus, il y a un ensemble de méthodes de caractérisation, que ce soit pour optimiser les matériaux ou pour mesurer les différentes propriétés des JJ ainsi obtenues.

2.1 Croissance par ablation au laser pulsé

L'ablation au laser pulsé¹ s'est imposée comme la technique de croissance privilégiée des couches minces au cours des 20 dernières années grâce à ses possibilités de croissance *in situ* de couches minces d'oxydes supraconducteurs à haute température critique (HTC). Elle apparaît aujourd'hui comme un outil de recherche des plus performants dans le domaine de la science des matériaux non seulement pour l'élaboration de ces couches minces HTC, mais d'une manière plus générale pour la croissance épitaxiale des oxydes.

2.1.1 Le processus d'ablation et de dépôt

En premier lieu, l'ablation au laser utilise un laser Excimer qui émet dans l'ultraviolet, soit à une longueur d'onde de 248 nm, comme source d'énergie pour pulvériser un matériau qu'on souhaite déposer sur un substrat. Il s'agit donc d'un faisceau invisible,

¹Souvent cette technique porte l'abréviation PLD (Pulsed Laser Deposition)

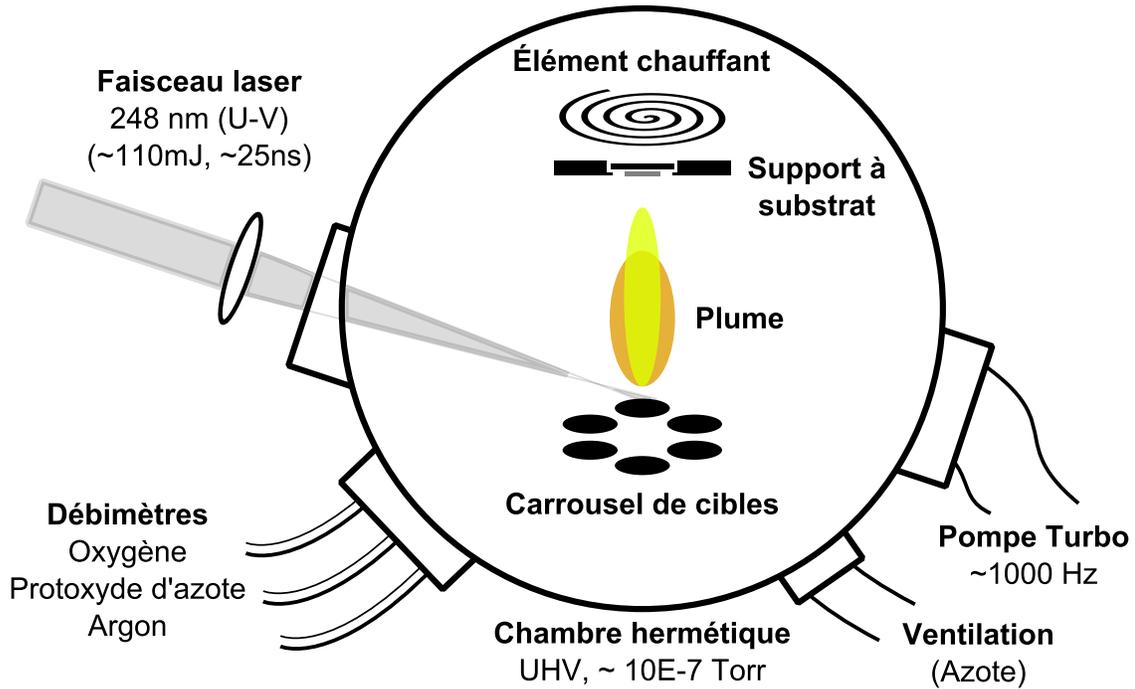


FIGURE 2.1 – Montage expérimental pour la croissance par ablation laser pulsée

qui doit être focalisé à l'aide de miroirs et de lentilles à base de quartz. Le laser est dirigé sur une cible qui représente une version polycristalline, mais stoechiométrique² du matériau qu'on souhaite déposer. L'énergie considérable contenue dans le pulse provoque l'ablation d'un volume de la cible, qui, en interaction avec l'atmosphère contrôlée de la chambre, produit un plasma. Face au plasma, un substrat est chauffé à la température idéale afin de promouvoir le dépôt sous forme monocristalline des atomes contenus dans le plasma. Il y a donc une certaine épaisseur qui s'ajoute pour chaque pulse laser.

Rentrons dans les détails de la technique. Le laser Excimer fonctionne à l'aide d'un mélange gazeux de KrF et d'un gaz neutre, le néon. Une décharge électrique de l'ordre de 14 à 22 kilovolts entre deux électrodes de platine, permet d'obtenir une énergie d'environ 1,2 joules par pulses. La durée du pulse est de l'ordre de 20 à 30 nanosecondes, ce qui permet d'obtenir une puissance maximale de l'ordre de 10^{10} W/cm^2 . Dans le montage, après avoir tronqué, dirigé et focalisé le faisceau, on obtient une énergie finale, dans la chambre d'ablation, qui varie entre 105 et 115 millijoules (mJ), sur une surface de 2x4

²Dans certains cas on doit s'éloigner légèrement de la stoechiométrie idéale du matériau que l'on désire croître [1]

mm², pour une densité d'énergie finale aux alentours de 1,5 J/cm².

L'atmosphère de la chambre est aussi contrôlé. Lors de l'ablation, un flot continu de gaz pur à différentes pressions permet de contrôler la taille de la plume ³ ainsi que l'apport en oxygène aux couches minces d'oxydes. Nous utilisons ici l'oxygène (O₂) ou l'oxyde de diazote (N₂O), à des pressions situées entre 100 et 220 mTorr. Face à la plume, il y a le substrat. Fait de matériaux monocristallin, il reçoit la couche mince et doit être adapté comme tous les paramètres de croissance. En effet, le paramètre de maille de la surface exposée du substrat a une grande influence sur la croissance, car il impose des contraintes, sachant qu'il est presque impossible d'avoir un accord parfait (section 1.4.2). Finalement, ce dernier peut être chauffé jusqu'à une température qui varie de 600 à 850°C dépendant du matériau à déposer et son orientation cristalline désirée ⁴. La montée en température se fait normalement en 30 minutes et les recuits sont effectués en mettant la chambre sous vide (dans le cas de PCCO) ou sous une pression de gaz précise (oxyde de cérium, YBCO,...), le plus vite possible après l'ablation sans abaisser la température. Lorsque le recuit est terminé, on laisse la température chuter, avec des rampes en température qui peuvent être contrôlées dans certains cas ou très rapides dans d'autres (comme PCCO).

Les taux de dépôt pour la majorité des matériaux que nous avons utilisés pour ce mémoire sont aux alentours de 0,2Å/pulse, ce qui nécessite environ 10 000 pulses pour les couches de 200 nm. La chambre d'ablation possède un carrousel de six cibles différentes, ce qui permet de fabriquer les hétérostructures *in situ*, sans jamais briser le vide.

2.2 Procédés de microfabrication

Lors de la réalisation des dispositifs Josephson, plusieurs étapes de microfabrication sont nécessaires. Effectuées en salles blanches, cela permet de nettoyer, définir des motifs par gravure, déposer des contacts, etc. Cette section donne une description de chaque procédé, tandis que la section 3.3.1 donne l'ensemble chronologique des étapes du premier dépôt jusqu'à la mesure.

³Nom donné au plasma, dû à sa forme au dessus de la cible.

⁴Un matériau peut se déposer suivant plusieurs orientations cristallines sur un même substrat pour différentes températures.

2.2.1 Photolithographie des motifs

La photolithographie est l'étape de la fabrication qui vise à reproduire sur la surface de l'échantillon un motif de résine. Les différentes résines protectrices permettent par la suite d'effectuer différents procédés, comme la gravure, le soulèvement, etc., tout en masquant la partie de la couche mince que nous voulons conserver (figure 2.2).

Chronologiquement, on débute par les procédés de nettoyage standards avec différents solvants. Celui utilisé dans mes travaux est un type standard, nommé RCA. Une fois la surface impeccable, on applique un mince film de résine, adéquatement choisie en fonction de ses propriétés, à l'aide d'une étaleuse. Celle-ci est en fait une simple plaque tournante qui peut atteindre plusieurs milliers de tours par minutes, ce qui étale uniformément la résine grâce à un équilibre entre la viscosité et la force centrifuge. Ensuite, un léger recuit sur plaque chauffante à 115°C pendant 1 minute permet de sécher et durcir la surface de la résine. Ceci permet d'y apposer un masque qui ne doit pas coller à la résine lorsqu'ils sont en contact. Le masque consiste en un mince film de chrome déposé sur une plaque de verre. Gravé selon un dessin numérique (figure 2.2), il permet de reproduire plusieurs fois le même motif sur autant d'échantillons désirés. La prochaine étape consiste à exposer à l'aide de UV la résine photosensible. On reproduit donc le motif du masque sur la résine. Celle-ci peut réagir de deux façons. Les UV peuvent créer ou briser les liaisons dans les molécules de la résine exposée ce qui la rend respectivement insoluble ou soluble à l'acétone. Lors du nettoyage qui suit, les parties exposées seront conservées ou dissoutes. Un dernier recuit plus long à 130°C pour 30 minutes solidifie le motif de résine ainsi créé.

Suivie d'une gravure, d'un dépôt ou autre, la technique répétée plusieurs fois permet donc d'empiler des structures 2D, ce qui commence à donner un caractère 3D à l'échantillon. Elle permet donc de définir des régions, déposer des contacts, etc.

2.2.2 Gravure par faisceau d'ions

La gravure par faisceau d'ions est un procédé de microfabrication utilisé fréquemment dans le domaine des oxydes de métaux 3d. On peut grossièrement la considérer comme un sablage par jet à échelle atomique. Il s'agit de bombarder la surface de l'échantillon à graver avec des ions de hautes énergies. Souvent, des ions non réactifs comme l'Argon sont utilisés afin d'éviter de modifier les propriétés de l'échantillon.

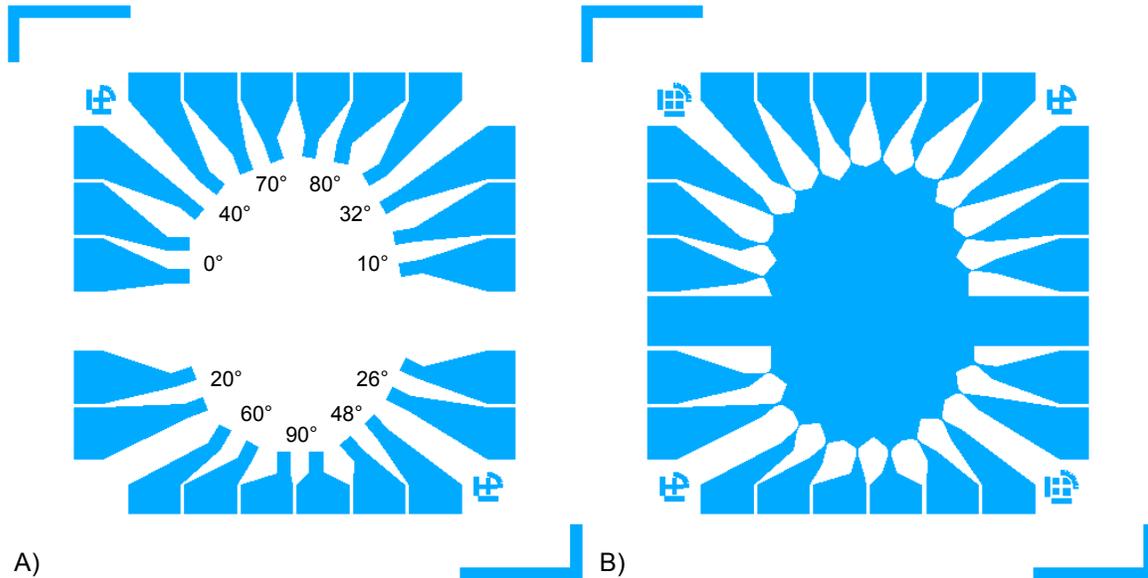


FIGURE 2.2 – Différents masques nécessaires à la fabrication des jonctions. a) Le premier, utilisé pour la gravure de la couche de germination. b) Le deuxième, utilisé pour la définition des jonctions Josephson. Au final, on obtient 22 jonctions, soit 2 largeurs différentes (5 et 15, ou 50 et 100 μm) pour 11 angles (0, 10, 20, 26, 32, 40, 48, 60, 70, 80, 90°)

Le principe de fonctionnement illustré à la figure 2.3 est simple. Un plasma est créé dans une première chambre grâce à un arc électrique dans une faible pression d'Argon. Une cathode chauffée, soit un filament de tungstène, agit comme source d'électrons dans le même milieu. Sous l'effet d'un champ magnétique appliqué, les électrons se déplacent sur une trajectoire hélicoïdale, ce qui augmente les probabilités de collisions, donc l'ionisation du gaz neutre. Deux grilles optiquement alignées séparent la chambre du plasma et de gravure. Elles permettent d'accélérer les ions d'Argon dans un faisceau unidirectionnel. Une fois accélérés, les ions sont neutralisés à l'aide d'un second filament qui agit encore comme source d'électrons, afin d'éviter de charger positivement l'échantillon et le support et de repousser les ions. Le support peut être incliné pour des gravures en angles, mais il est d'usage de le faire tourner en continue durant la gravure afin d'uniformiser les résultats. Un ajout majeur est la possibilité d'utiliser un support à échantillon avec un pouvoir de refroidissement. Les substrats étant souvent isolants, ils ont tendance à réchauffer rapidement en présence du faisceau d'ions et ainsi endommager les matériaux, couches minces et jonctions. Finalement, une station de pompage permet d'évacuer les

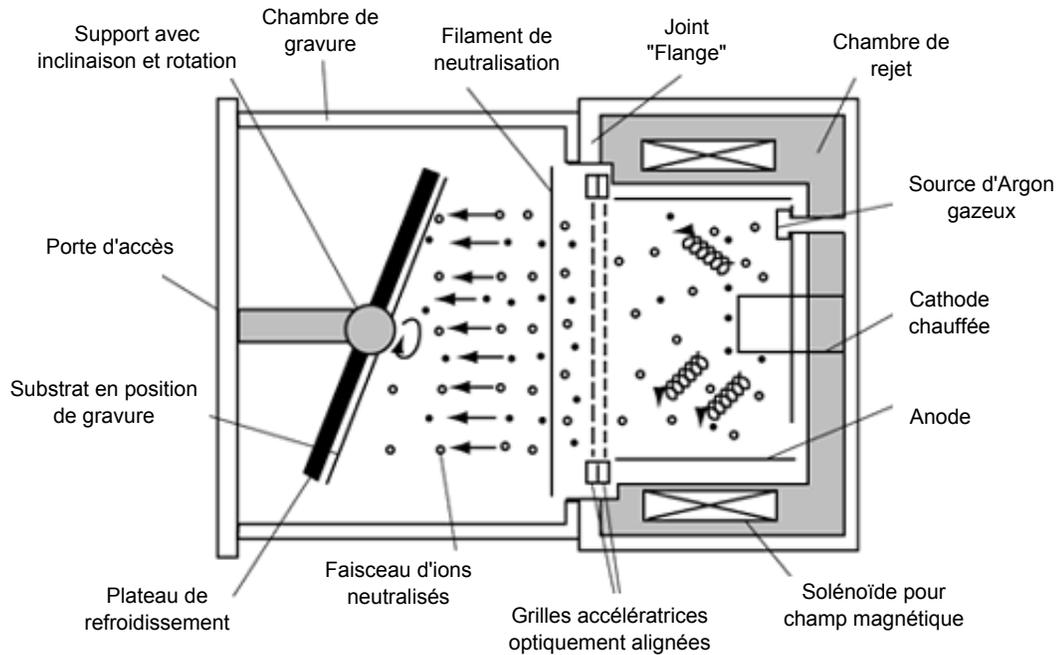


FIGURE 2.3 – Montage expérimentale pour la gravure par faisceau d'ions

gaz d'Argon et des résidus provenant des matériaux gravés.

Afin de graver les motifs désirés, on doit appliquer un masque de résine suffisamment épais afin de protéger l'échantillon, car ce procédé de gravure n'est pas sélectif. Le masque sera lui aussi gravé durant le procédé bien qu'il ait habituellement des taux de gravure de 3 à 10 fois inférieurs. La gravure doit rester efficace et préserver les matériaux et composants durant les nombreuses heures que peuvent durer les gravures.

Cette technique comporte plusieurs particularités. Premièrement, il s'agit d'une gravure sèche, ce qui implique que l'échantillon n'est pas immergé dans un milieu aqueux en présence d'acides ou de bases. De plus, il s'agit d'une technique qui grave avec une grande anisotropie, permettant de graver profondément sans arrondir trop les parois. Une particularité du système utilisé est la juxtaposition d'une sonde de spectroscopie de masse ionique (SIMS). Annexée à la chambre de gravure, cette mesure permet de connaître les propriétés du gaz présent dans la chambre provenant de l'échantillon gravé. En réalité, il est possible de mesurer la proportion ou la présence de différents ions. Étant donné que ces ions reflètent directement la matière éjectée par la gravure, il devient possible

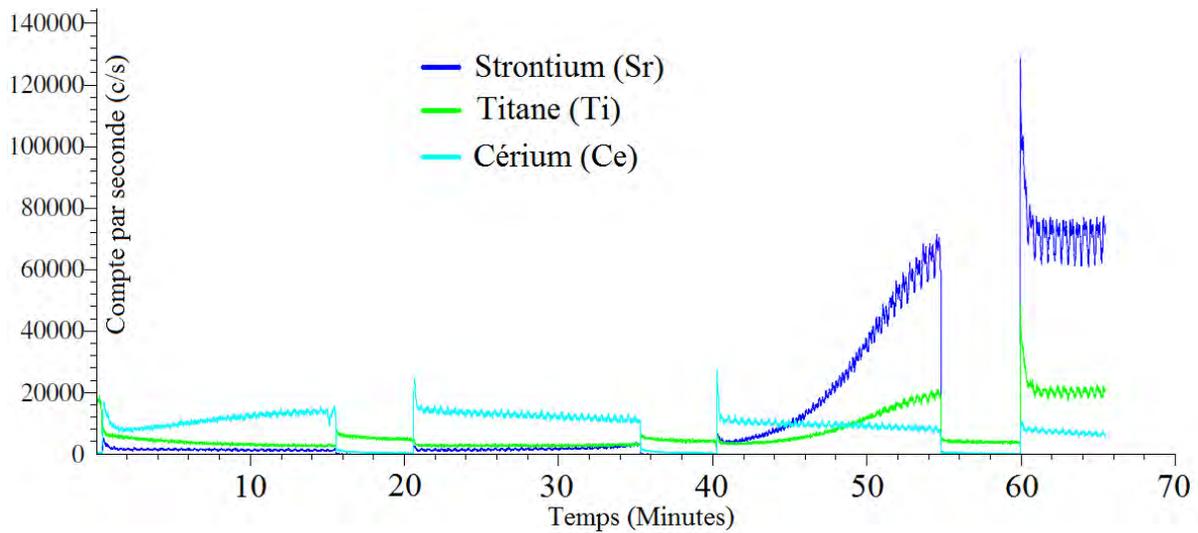


FIGURE 2.4 – Résultat expérimental de spectroscopie de masse ionique en temps réel, pour la gravure par faisceau d'ions

de suivre en temps réel le déroulement de cette gravure, donc d'éviter la sur-gravure ou encore la sous-gravure. Un exemple est démontré à la figure 2.4.

Au final, la gravure par faisceau d'ions est un procédé très bien éprouvé et très apprécié car une fois optimisée, elle possède une excellente reproductibilité. Elle permet donc de sauver beaucoup d'étapes de suivi.

2.2.3 Contacts

Afin de faire les mesures de transport électrique de l'ensemble des échantillons, il est nécessaire de définir quatre contacts. Deux de ceux-ci pour faire passer un courant (I) fixe et deux autres pour mesurer le voltage. Cette technique de mesure à quatre pointes est utilisée afin de se débarrasser de l'influence des résistance de contact dans la mesure. Ceci est dû au fait que la différence de potentiel est mesurée directement sur l'échantillon et non par les mêmes fils qui amènent le courant.

Il est aussi important d'optimiser les contacts afin de diminuer au maximum la résistance des contacts à l'interface de l'échantillon. Lorsque la résistance des contacts est trop grande, celle-ci peut interférer indirectement avec la mesure en étant une source importante de bruit, même si elle n'agit pas directement sur la lecture. Par exemple,

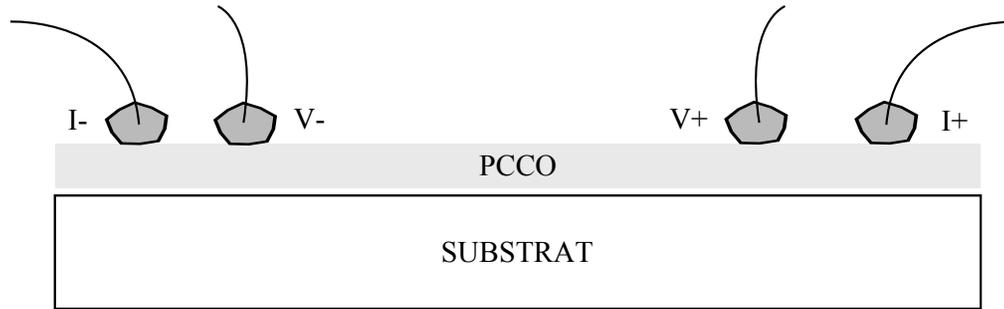


FIGURE 2.5 – Dispositions des contacts d'indium pour la technique à 4 pointes

des mesures à haute fréquence peuvent devenir impossible dû au temps de relaxation de l'effet capacitif du contact.

Les contacts sont faits à la main au fer à souder. On utilise de l'indium saturé d'argent afin de supprimer la transition supraconductrice de l'indium. Finalement, des fils d'or de $50 \mu\text{m}$ de diamètre sont utilisés afin de relier les échantillons à la canne de mesure.

2.3 Instruments de caractérisation

Les méthodes de caractérisation sont différents moyens de mesurer les propriétés des dispositifs finalement obtenus, mais il s'agit surtout de l'ensemble des mesures qui permettent d'optimiser et de contrôler les différentes étapes de la fabrication. C'est grâce à cette caractérisation que l'on peut confirmer, pour chaque échantillon, la structure, la qualité, les dimensions, etc.

2.3.1 Diffraction des rayons-X

La technique de diffraction des rayons-X (XRD) est une puissante technique utilisée pour identifier la structure cristalline ainsi que l'orientation et les différentes phases présentes dans le matériau analysé. Elle permet de mesurer différentes propriétés de la structure des couches minces, telles que l'épitaxie, l'orientation privilégiée, les défauts ou encore les phases indésirables. Pour de petits angles, il est aussi possible d'utiliser la XRD, dans le mode de réflexion, afin de mesurer l'épaisseur des couches ou même des multicouches. En plus d'offrir une mesure de grande précision de la distance interatomique (inter plan), la XRD est une technique sans contact, donc non destructive, qui

peut être insérée à n'importe quelle étape de fabrication.

Les matériaux cristallins sont faits de plans atomiques, caractérisés par un espace- d . Si a , b et c sont les vecteurs de la cellule unité du matériau, l'ensemble des plans peut être distingué par ses indices de Miller ($h\ k\ l$). Ceux-ci sont définis dans l'espace direct comme l'intersection du plan avec les axes a , b et c . Ils sont ensuite réduits aux plus petits entiers possédant le même rapport. Donc, un plan ($h\ k\ l$) croise les axes cristallographiques à $(\mathbf{a}/h, \mathbf{b}/k$ et $\mathbf{c}/l)$. La distance entre les plans de cette famille d_{hkl} dépend finalement de la structure cristalline et des paramètres de la cellule unité [38].

Les matériaux utilisés dans ce projet sont cubiques ($SrTiO_3, CeO_2$), orthorhombiques ($Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$) ou tétragonaux ($Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$). Il est donc possible d'obtenir directement la valeur de l'espace d_{hkl} selon les formules suivantes :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} (h^2 + k^2 + l^2) \quad \Rightarrow \text{Cellule Cubique} \quad (2.1)$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) \quad \Rightarrow \text{Cellule Orthorh. ou Tétrag.} \quad (2.2)$$

Quand il y a interférence constructive des rayons-X diffractés par les plans atomiques d'un cristal, un pic de diffraction apparaît. La position angulaire des pics est déterminée par la loi de Bragg :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta_{hkl} \quad (2.3)$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons-X provenant de la source de cuivre (Raie k_α , $\lambda_\alpha = 1.5418 \text{ \AA}$), θ_{hkl} est l'angle entre le plan (hkl) et le faisceau incident (et réfracté) et n un entier positif. Les valeurs d'angles (2θ) pour tous les matériaux du projet sont rassemblées dans le tableau 2.1.

Le montage utilisé dans notre laboratoire est de type standard, nommé $\theta - 2\theta$ (figure 2.6). Il existe une gamme d'appareils de XRD qui permettent de balayer les deux autres axes de rotation (balayage ω et φ), ce qui rajoute beaucoup d'information sur la qualité du cristal mesuré. Par contre, ceci n'est pas possible dans le montage utilisé.

Matériaux	Indices (h k l)	Angle (2θ)	Matériaux	Indices (h k l)	Angle (2θ)
<i>SrTiO₃</i>	1 1 0	32,42°	<i>Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄</i>	1 0 3	31,63°
	2 2 0	67,89°		2 0 6	66,05°
	3 3 0	113,77°		3 0 9	109,68°
<i>CeO₂</i>	2 2 0	47,53°	<i>Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄</i>	0 0 2	14,57°
	4 4 0	107,4°		0 0 4	29,38°
	1 1 1	28,57°		0 0 6	44,71°
	2 2 2	59,15°		0 0 8	60,95°
<i>YBa₂Cu₃O₇</i>	0 0 2	15,24°	<i>Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO₄</i>	2 0 0	45,95°
	0 0 3	22,94°		4 0 0	102,64°
	0 0 4	30,75°			
	0 0 5	38,71°			
	0 0 6	46,87°			
	0 0 7	55,29°			
	0 0 8	64,05°			

TABLEAU 2.1 – Liste des angles de diffraction (2θ) pour chaque matériaux, en fonction de l'orientation de la croissance et des indices de Miller

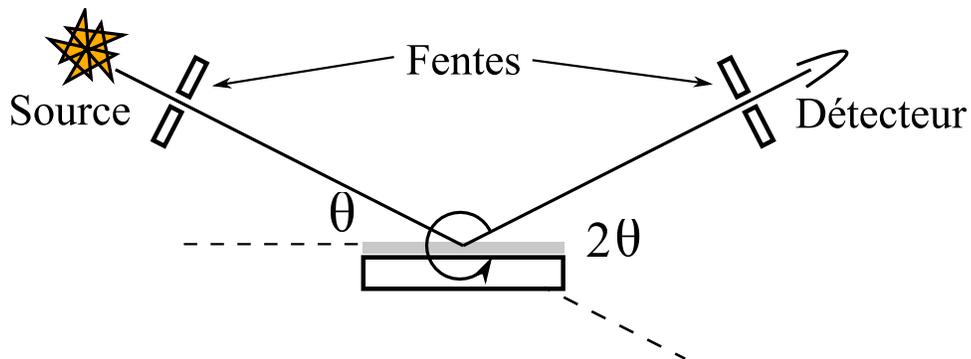


FIGURE 2.6 – Schéma de la diffraction de rayons-X

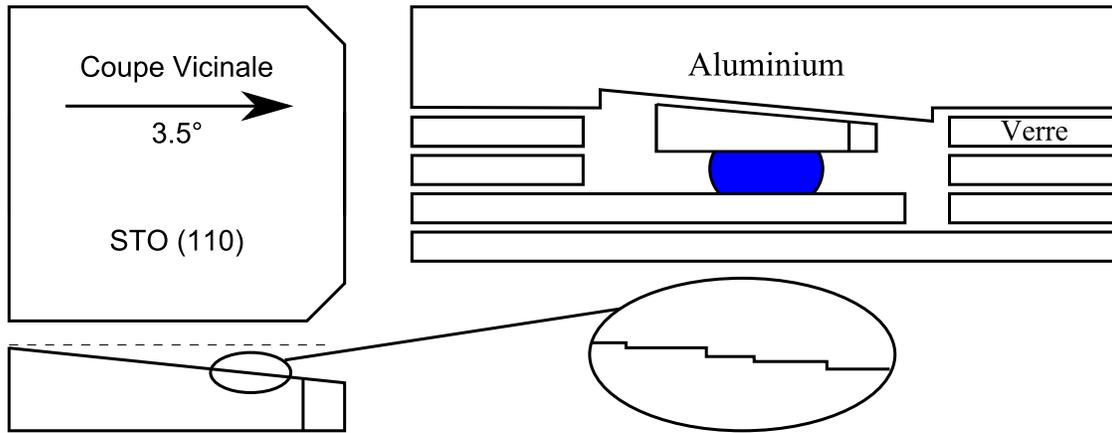


FIGURE 2.7 – Présentation des substrats de STO vicinaux pour la diffraction R-X

Il est important de mentionner que nous avons dû développer un adaptateur spécial pour permettre la mesure XRD des couches sur les substrats vicinaux de STO (110). Pour vérifier la loi de Bragg, le substrat doit être aligné très précisément avec l'axe de rotation des bras tournant du montage. Dans le cas du substrat de STO vicinal, la surface supérieure possède un écart de 3.5° avec la surface atomique (110). Le support étant fixe, au centre, et l'appui étant sur la face supérieure du porte échantillon, une pièce spéciale a été fabriquée afin de positionner l'échantillon. Sur la figure 2.7, on remarque que la disposition finale de l'échantillon se trouve à la fois centrée en hauteur et en rotation par rapport au plan (110) du STO.

2.3.2 Mesures à basse température, PPMS

Le PPMS de Quantum Design est un appareil de mesures de propriétés physiques très polyvalent. Il s'agit d'un cryostat fonctionnant à l'hélium 4 (3He) ou 3 (3He), complètement automatisé. Il permet la mesure de plusieurs quantités physiques importantes comme la résistivité, l'effet Hall, la chaleur spécifique ainsi que la susceptibilité CA et CC. Le système permet d'effectuer l'ensemble de ces mesures à des champs magnétiques appliqués jusqu'à 9 Tesla et à des températures entre 340mK et 400K (figure 2.8). Finalement, il est aussi possible de modifier la position angulaire de l'échantillon par rapport au champ magnétique comme paramètre supplémentaire de mesure à l'aide de l'option rotateur (figure 2.9). Ce rotateur est commandé par un cerveau moteur très précis ($< 0,1^\circ$), ce qui permet une automatisation de la mesure. Très facile d'utilisation, le PPMS rend aussi très simple le changement d'échantillon, puisqu'une source de chaleur permet de chauffer

l'enceinte de l'échantillon et de la sonde à la température de la pièce. L'échantillon et la sonde peuvent donc être rapidement sortis, réinsérés et refroidis. Dans ce projet, les configurations les plus souvent utilisées sont la résistance en fonction de la température et la résistance en fonction de l'angle sous champ magnétique.



FIGURE 2.8 – Système de mesure de propriétés physiques (Quantum Design).

2.4 Montage et techniques du groupe de collaborateurs Italiens, Pr. F. Tafuri

Durant mon passage de trois mois en Italie, j'ai eu la chance de côtoyer un groupe possédant une expertise de pointe de calibre international dans la mesure des jonctions Josephson. En effet, le montage utilisé a été minutieusement conçu pour minimiser au maximum le bruit dans les mesures permettant d'observer avec précision les divers phénomènes extrêmement sensibles qui se produisent dans les jonctions. Dans cette section, un survol rapide du montage cryogénique, du filtrage et des techniques est présenté.

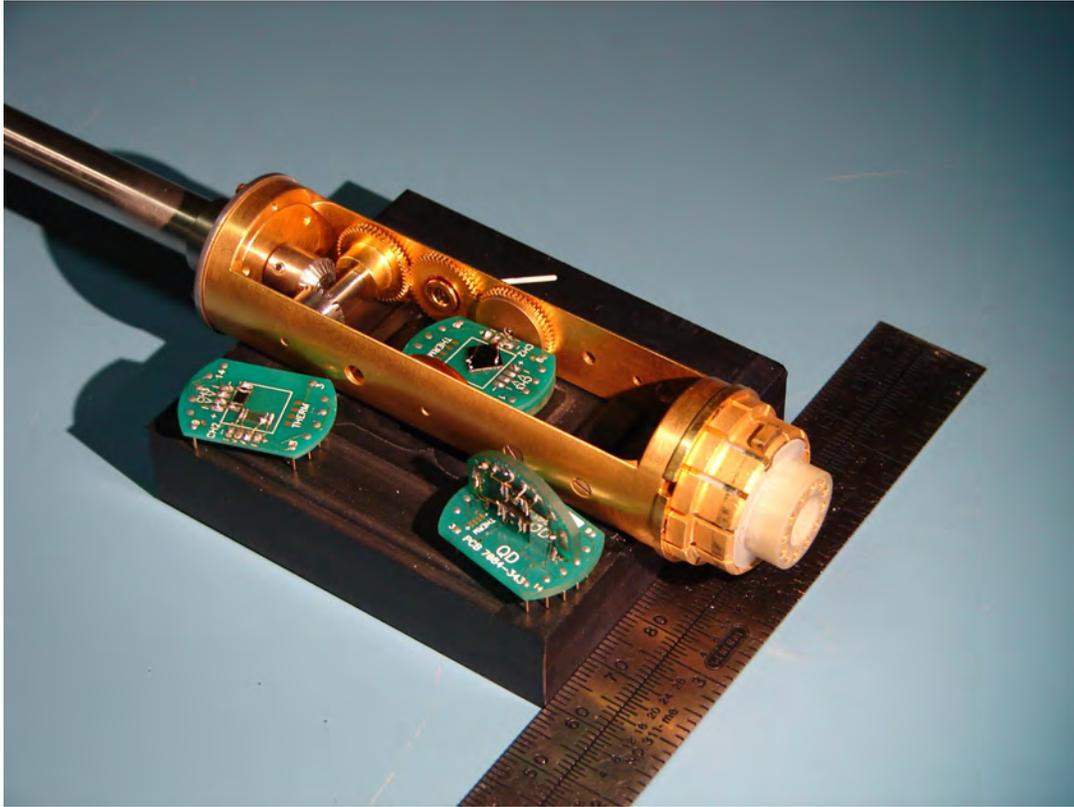


FIGURE 2.9 – Sonde permettant une mesure de résistance selon les trois axes de rotation.

2.4.1 Cryostat à ^3He

Bien entendu, l'ensemble des principes habituels s'appliquant à la cryogénie, utilisant l'azote, l' ^4He ou l' ^3He , s'applique aussi dans ce montage. La méthode la plus simple, est l'immersion de la sonde dans le liquide cryogénique. Les températures atteignables dans ce cas sont les températures d'ébullition de ces éléments, soit 77K pour l'azote, 4.2K pour l' ^4He et 3.2K pour l' ^3He .

Les cryostats à ^3He peuvent opérer à des températures d'environ 300mK en diminuant la pression de vapeur au dessus du gaz en ébullition. Il s'agit donc de pomper sur le gaz afin d'avantager l'évaporation, ce qui refroidit le liquide. Il y a donc trois étapes dans le système. Premièrement, un bain d' ^4He qui agit comme un écran thermique à 4.2K. Ensuite, un pot à 1.2K qui est réalisé en pompant sur une petite quantité d' ^4He . Ce deuxième écran thermique permet aussi la liquéfaction de l' ^3He . Finalement, la dernière étape est réalisé en pompant sur l' ^3He liquéfié, où on obtient les 300mK (figure 2.10). Un

détail important est que le pompage est réalisé par absorption en circuit fermé. En effet le coût prohibitif de l' ^3He , implique qu'il doit nécessairement être réutilisé. On utilise donc un matériau très poreux (de l'ordre de 800m^2 par cm^3) qui, chauffé à 35K , dégage tout le gaz qui se liquéfie. Lorsque le chauffage cesse, le matériau poreux en contact avec le bain d' ^4He redescend à 4.2K . Il devient alors possible de pomper grâce aux forces d'adhésion des molécules à la surface. Ce cycle n'est donc pas continu puisqu'il faudra reliquéfier à un certain point. Il permet par contre une autonomie d'environ 36 heures pour une recondensation d'environ 1 heure.

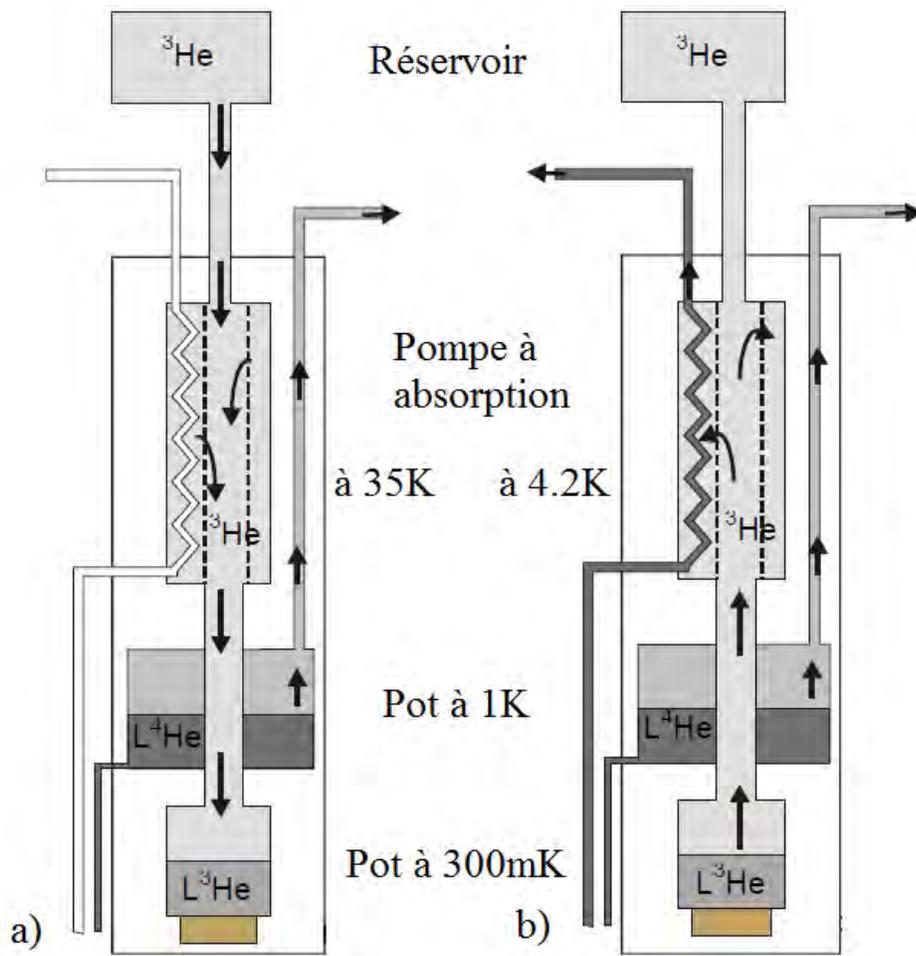


FIGURE 2.10 – Système cryogénique à ^3He . a) Cycle de condensation b) Cycle de pompage atteignant 300mK

2.4.2 Améliorations du système à ^3He

Dans le groupe de notre collaborateur, F. Tafuri, plusieurs améliorations ont été apportées au système standard. À la fois pour diminuer le bruit, mais aussi pour augmenter la versatilité et les possibilités.

Afin de limiter la charge thermique, l'ensemble des fils électriques ont été changés. Le Manganin, un matériau ayant une conductivité électrique acceptable mais une très faible conductivité thermique, a été utilisé pour l'ensemble du système (thermomètres, éléments chauffants, voltages), sauf pour l'injection du courant. Dans ce cas, des fils de cuivre ont permis d'éviter un chauffage excessif. De plus, l'ensemble de ces paires de fils tressés sont glissés à l'intérieur d'un capillaire d'argent allemand (Cuivre, nickel et zinc) afin de les écranter des champs magnétiques externes et de diminuer au maximum la conductivité thermique. Finalement, entre le pot à 1K et le pot à 300mK, des fils de niobium-titane (Nb-Ti) supraconducteurs sous 11K ont permis d'utiliser des courants plus élevés sans aucun chauffage et une faible conductivité thermique.

Un deuxième atout de ce montage est la configuration du solénoïde permettant d'appliquer un champ magnétique. Fabriqué à la main, avec un fil de Nb-Ti, il permet encore une fois un champ magnétique élevé (0.9T) sans aucun chauffage. Il s'agit d'un champ magnétique très élevé si on le compare aux champs retrouvés habituellement dans les systèmes de mesures spécifiques aux jonctions Josephson permettant de mesurer les propriétés de jonctions extrêmement petites. Un autre avantage de la bobine supraconductrice comparativement à une bobine de cuivre est le fait qu'elle est très stable face au bruit de courant pouvant provenir de la source de courant. Une attention particulière a été apportée à l'uniformité du champ magnétique à l'intérieur du solénoïde. À l'aide d'enroulements supplémentaires aux extrémités, une uniformité supérieure à 99.8% sur l'ensemble du solénoïde, en longueur et sur le rayon, est obtenue. De plus, bien que la bobine soit située autour du pot à 300mK, elle est ancrée thermiquement au pot à 1K, ce qui permet de chauffer le pot à ^3He , donc l'échantillon, jusqu'à 100K tout en conservant la supraconductivité dans la bobine, donc les hauts champs magnétiques.

Finalement, le support à échantillon est muni d'un thermomètre qui permet une mesure aussi près que possible de l'échantillon. Malgré tout cela, à basse température, la température de l'échantillon est aussi influencée par le bruit électrique dans les fils.

2.4.3 Filtrage et écrantage du champ magnétique

Dans un montage électrique à basse température, il est important de tenir compte du bruit thermique, mais surtout, de s'en débarrasser. Même si un bon encrage thermique des fils électriques permet de diminuer grandement ce bruit, il est aussi nécessaire de diminuer la propagation du bruit électromagnétique provenant de l'extérieur. Ceci permet d'éviter que l'effet mesuré ne soit dissipé dans les différentes sources de bruit. La meilleure façon de faire ce filtrage est d'utiliser différents types de filtres à différentes températures. Cela permet de filtrer progressivement le signal et de bien encrer thermiquement les filtres. Le principal problème qui s'oppose à ces montages est le manque d'espace. Il s'agit donc d'éléments encore fabriqués à la main et miniaturisés afin de réussir par magie à tous les insérer à l'intérieur de la sonde.

Dans le montage à Naples, deux types de filtres sont utilisés. Le premier, les filtres π passe bas, avec une fréquence de coupure de 1.6 MHz (résistance de 100Ω et deux condensateur de 1nF en parallèles). L'avantage de ces filtres est de pouvoir traiter plusieurs fils dans un petit volume, mais leur désavantage est la perte d'atténuation à haute fréquence, dû à la capacité parasite des résistances. L'ensemble de ces filtres est ensuite insérer dans une boîte de cuivre pour faciliter la thermalisation.

Le deuxième type de filtres est fait de poudre de cuivre. Il s'agit d'une des plus importantes modifications apportées au système. Ces filtres sont utilisés dans les systèmes nécessitant le plus haut degré de filtrage, pour l'étude de quasiparticules et d'effets quantiques. Le principe est d'insérer un fil enroulé, recouvert d'une mince couche isolante, dans une boîte de cuivre. Celle-ci est ensuite remplie de poudre de cuivre avec des grains ayant des diamètres de 5 à 10 μm . Chaque grain étant isolé de son voisin par une couche d'oxyde formée naturellement à la surface de chaque grain, la surface effective est gigantesque. L'ensemble agit comme un ensemble de condensateurs en parallèle avec une fréquence de coupure de quelques GHz. La fabrication délicate de ces filtres nécessite une excellente expertise. Cela explique pourquoi ils ne sont habituellement pas retrouvés dans les montages. Le groupe italien a tout de même réussi à insérer deux de ces filtres, soit à 300mK et à 1K (figure 2.11), afin de filtrer les 12 fils nécessaires pour les mesures.

Finalement, l'ensemble de ce montage est écranté magnétiquement par un ensemble d'écrans, faits d'un supraconducteur et d'un alliage de nickel (CryoPerm®). Donc, il y

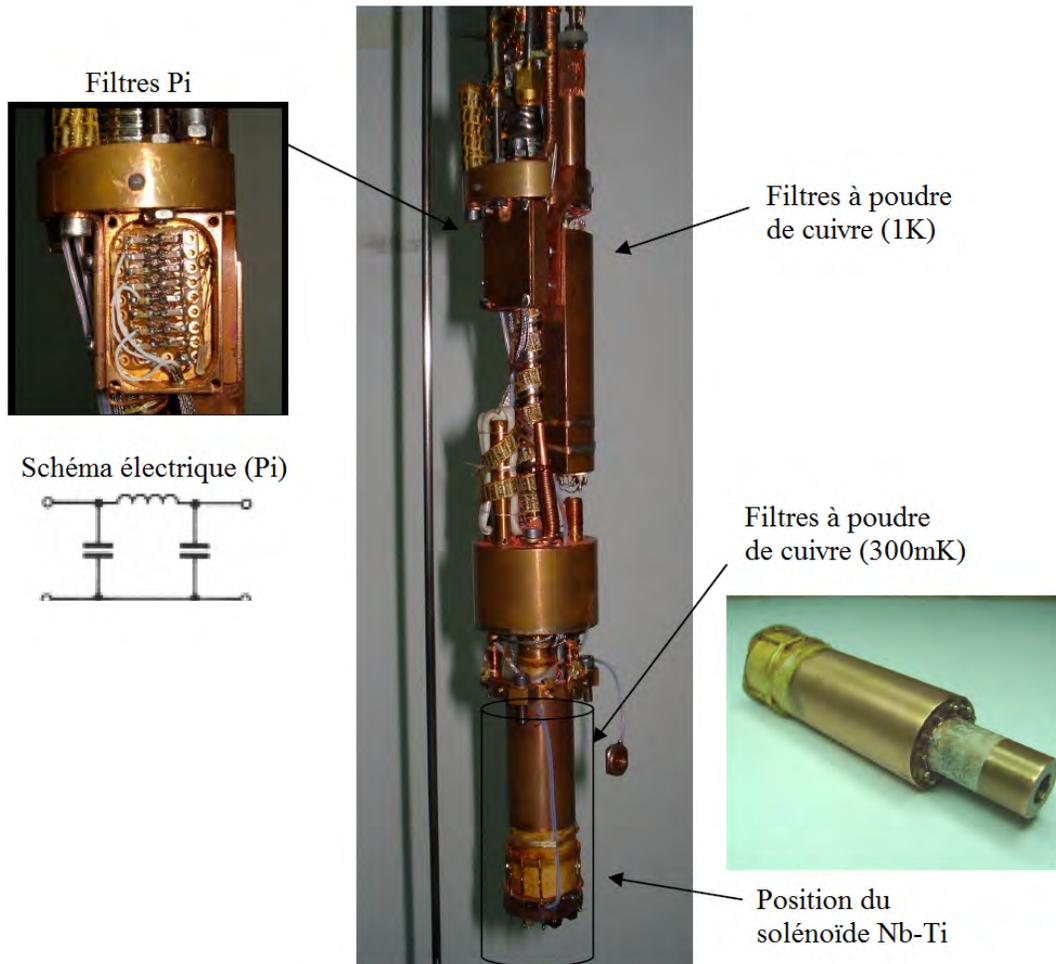


FIGURE 2.11 – Sonde du système cryogénique à ^3He , avec les différentes étapes de filtrage et le solénoïde de Nb-Ti

a deux écrans de CryoPerm à l'extérieur et l'écran de nobium (Nb) supraconducteur à l'intérieur. Sans le CryoPerm, le champ magnétique terrestre serait piégé à l'intérieur de l'écran supraconducteur lors de la transition du matériau. Donc le CryoPerm permet d'éviter cela. Par contre, sans l'écran supraconducteur, le CryoPerm serait magnétisé par les hauts champs magnétiques du solénoïde ($\sim 1\text{T}$). Il faut donc absolument l'écran de Nb pour protéger l'alliage de Nickel. On obtient dans cette configuration une atténuation de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} . Il s'agit encore une fois d'un montage unique, puisqu'il est rare de voir un aussi bon écrantage pour des champs magnétiques élevés. Mais étant donné que les jonctions Josephson doivent aussi être mesurées à champ nul, il s'agit d'un atout important.

2.4.4 Stratégie de prise de mesure

Un dernier aspect de la mesure consiste en l'ensemble de l'appareillage à l'extérieur du cryostat. Les facteurs les plus importants, en négligeant l'appareillage de base comme les sources de courants et de voltage, sont l'utilisation d'amplificateurs et celle d'un oscilloscope. Le signal de l'échantillon, en plus de passer à travers différents filtres supplémentaires à la sortie du cryostat et à l'entrée de l'oscilloscope, est d'abord amplifié d'un facteur 200 à 1000. L'ensemble de ces amplificateurs est adapté aux différentes impédances des échantillons. Par la suite, les données sont directement enregistrées par l'oscilloscope. Le système, fonctionnant en mode CA, effectue une moyenne statistique de chaque courbe. Cette moyenne d'une centaine de courbes est donc le résultat final. Il est bien de mentionner que ce système n'est pas commandé par un ordinateur, mais fonctionne plutôt de façon autonome ce qui augmente la rapidité de l'acquisition des données.

2.4.5 Résultats de la mesure

Le résultat final, profitant de toutes ces précautions, permet d'apprécier le fruit de ce travail. Dans la figure 2.12, on remarque une différence de l'ordre de 35% sur la mesure du courant critique (I_c) dans le graphique I-V, entre une mesure filtrée complètement et celle sans filtre. Une différence aussi majeure dans une mesure tout de même assez brute laisse envisager l'énorme différence rencontrée lors de mesures plus subtiles, tel que les contributions dues aux quasi-particules et les effets quantiques.

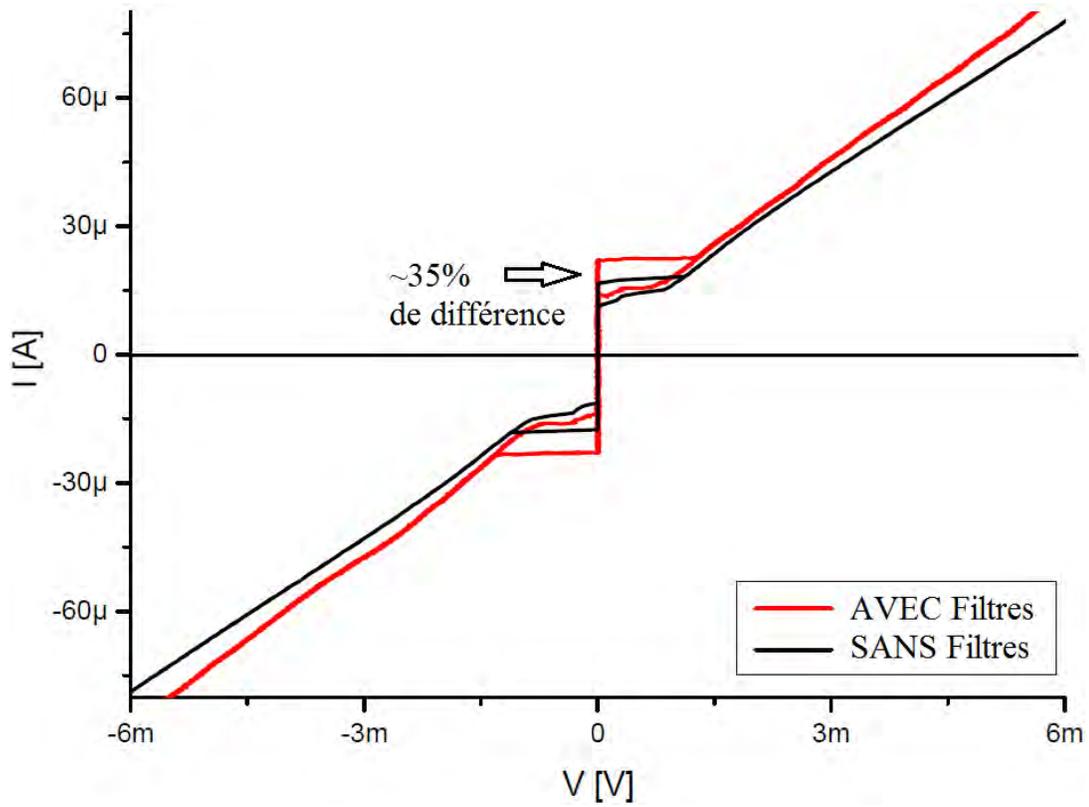


FIGURE 2.12 – Courbe I-V d'une jonction Josephson mesurée avec et sans l'ensemble des dispositifs de filtrage et d'écrantage. Une différence de 35% est nettement visible dans le courant critique de la jonction.

Chapitre 3

Résultats expérimentaux et discussion

La fabrication de jonctions Josephson est un processus complexe qui nécessite l'optimisation de plusieurs étapes intermédiaires. De la croissance à la fabrication, il est primordial de soutirer le meilleur de chaque procédé afin d'espérer un résultat final de qualité. Comme démontré dans la section méthodes expérimentales, les étapes importantes sont la croissance de PCCO orienté (103) et de PCCO orienté (001), qui nécessite d'abord une couche de germination de CeO_2 . Ensuite, l'intégration de plusieurs étapes de microfabrication permettant de faire la croissance simultanée des deux orientations, ainsi que la définition des jonctions. Les résultats de chaque étape seront ici présentés de façon chronologiques, afin de donner un aperçu de la démarche. Bien que le processus final implique que le dépôt simultané des deux épitaxies sur un substrat avec motifs de couche de germination, chaque épitaxie a d'abord été optimisée indépendamment l'une de l'autre. Une fenêtre de recouvrement des conditions de croissance optimale a ensuite été recherchée afin d'obtenir un compromis. Il est tout de même pertinent de mentionner l'insuccès final du projet intégral de bi-épitaxie. Les difficultés de la croissance du PCCO (001) sur couche de germination seront démontrées en premier lieu. Dans un deuxième temps suivront les réussites intéressantes obtenues sur la deuxième épitaxie, soit le PCCO (103).

Finalement, mentionnons aussi que l'ensemble des couches de germination possède des épaisseurs d'environ 20nm. S'il y en a plus d'une, elles auront chacune 20nm, tandis que la couche finale (dernier dépôt) possède toujours une épaisseur d'environ 100nm.

3.1 Croissance de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ orienté (001)

Comme mentionné dans la section 1.4.2.2, la croissance du $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (001) sur STO (110) est rendue possible grâce à une couche de germination (CeO_2) qui doit être déposée et gravée en premier lieu. L'exploration des paramètres de croissance de la couche de germination et des matériaux déposés sur celle-ci aura été l'élément le plus difficile de ce projet. Voici donc une approche chronologique qui met plus facilement en évidence les avancées et les problèmes rencontrés

3.1.1 Couche de germination initiale de CeO_2

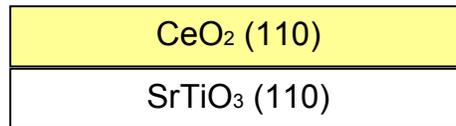


FIGURE 3.1 – Schéma de la croissance du CeO_2 (110) sur le substrat de SrTiO_3 (110)

Le dioxyde de cérium, CeO_2 , est un matériau qui a déjà été utilisé avec succès dans le passé dans ce groupe. Par contre, l'ensemble des croissances antérieures étaient effectuées selon l'axe (001) sur des substrats de saphir (Al_2O_3) r-plane (i.e. avec une orientation $1\bar{1}02$). Malgré cela, il est important de mentionner qu'une modification de l'orientation de la croissance, sur un nouveau substrat n'est pas triviale. Dans ce projet, l'orientation recherchée était du CeO_2 (110) sur STO (110). La figure 3.2-A montre les résultats de diffraction rayon-X (XRD) pour une gamme variée de conditions de croissance du CeO_2 (110) sur STO (110), en fonction de la température (en °C) et de la pression d'oxygène (en mTorr). On remarque tout d'abord que la phase (110) du CeO_2 est la plus stable, ce qui facilite l'optimisation. Deuxièmement, il est possible d'observer qu'une seule autre phase est présente en faible proportion selon les conditions. Il s'agit de la phase (111) du CeO_2 , qui sera toujours susceptible d'apparaître si les conditions de croissance ne sont pas bien adaptées. Il y a aussi un pic faible, mais très large autour de 16.4° , qui est associé à la présence de CeO_2 (001).

L'ensemble de ces pics parasites a été supprimé dans les conditions optimales de croissance, soit de 900°C et de 100mTorr d'oxygène. À noter que la phase (111) est très sensible (favorisée) à une élévation de la pression au dessus de 100mTorr. Un graphique

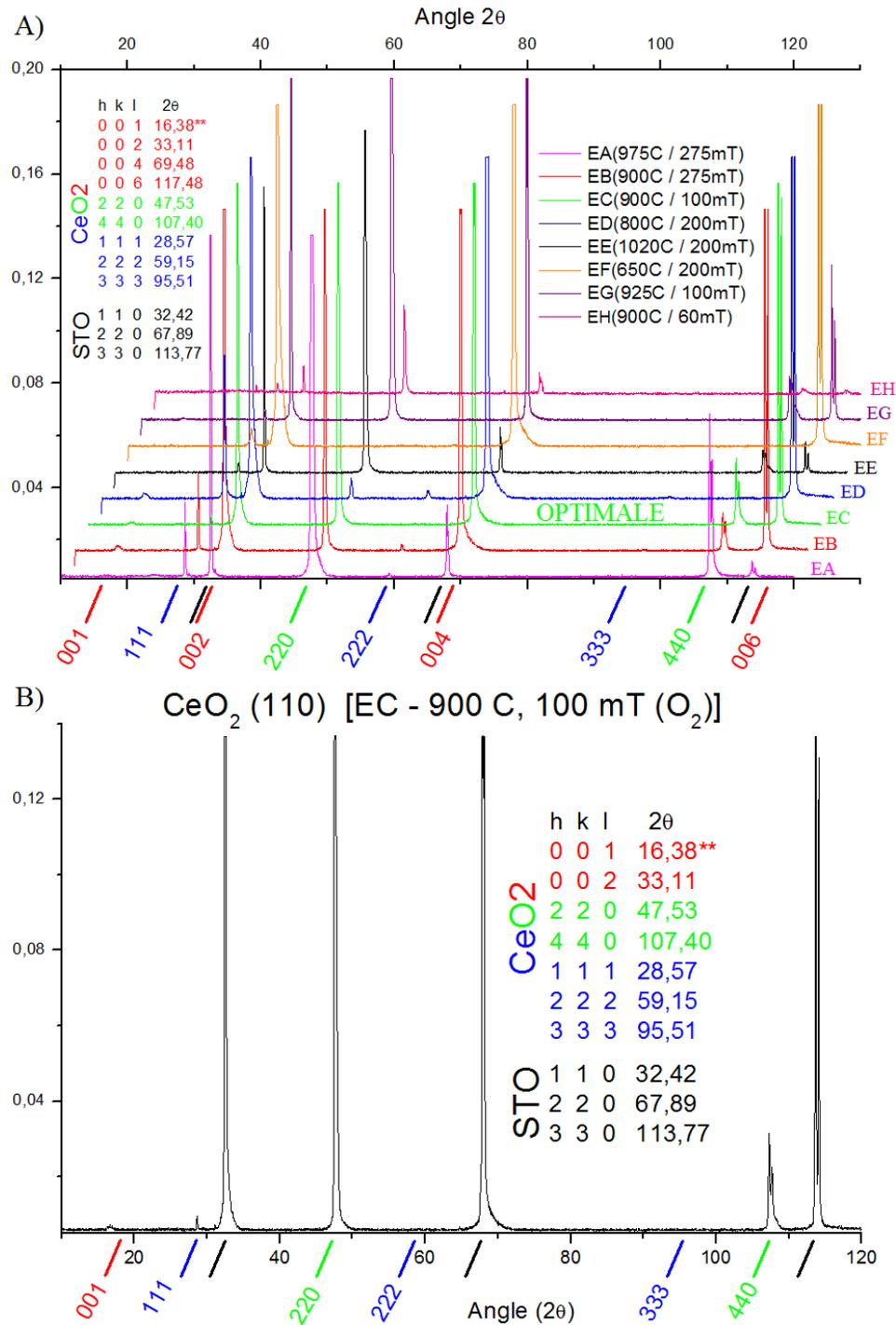


FIGURE 3.2 – Résultats pour la diffraction rayon-X : A) conditions de croissance du CeO₂(110) sur le substrat de SrTiO₃(110) pour différentes températures (°C) et pressions (mTorr). Les conditions optimales sont représentées par la courbe verte EC. B) pour les conditions optimales de croissance du CeO₂(110) sur le substrat de SrTiO₃(110) obtenu avec une température de 900 °C et une pression d’oxygène de 100 mTorr.

de la XRD pour les conditions optimales est montré à la figure 3.2-B. Ces conditions seront utilisées jusqu'à la fin de ce projet et les qualités de la croissance de CeO_2 seront aussi maintenues et vérifiées périodiquement par diffraction des rayons-X.

Finalement, l'optimisation de la première étape vers la bi-épitaxie aura été simple et plutôt direct, ce qui a pavé la voie vers la prochaine étape, soit le dépôt du $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$.

3.1.2 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (001)

Le dépôt de $\text{Pr}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_4$ a été réalisé sur une très large gamme de conditions de croissance. Par contre, jamais aucune trace de PCCO (001) n'a été observée. La figure 3.4 montre le résultat de la diffraction rayon-X de PCCO sur CeO_2 (110) dans les conditions de croissance optimales d'un dépôt normal sur STO (001). On remarque qu'il y a une absence complète de l'orientation (001), entre autres le pic (006) attendu à 44.75° et normalement dominant. Par contre, on peut observer un faible pic relié à la croissance selon l'axe a (ou b, 45.95°). Cette phase indésirable sera souvent présente dans les couches obtenues de différentes façons.

Cette phase (100) implique que les plans de CuO_2 sont perpendiculaires à la surface du substrat. Il serait normal de penser à remplacer l'orientation (001) par (100) dans notre effort de fabrication de jonctions Josephson puisqu'elle semble plus stable. Cette possibilité a été mise de côté puisque les essais effectués dans le passé pour optimiser la croissance, mais surtout la supraconductivité de cette orientation se sont avérés très difficiles. Il est important de rappeler que la réduction (concentration d'oxygène) est un facteur clé dans la supraconductivité de ces couches : malgré les tentatives de réduction, cette orientation (100) de PCCO ne semble pas devenir supraconductrice. De plus, la résistivité est très hétérogène dans ce cas, puisque elle se fait selon les plans dans un axe (b) et inter plans dans l'autre (c). Finalement, ceci aurait éliminé la réalisation de jonctions en fonction de l'angle telle que présenté à la section 1.5.2.

Il est mentionné, dans la figure 3.3 que la couche supérieure comprend trois composants. Le premier, PCCO (100), déjà mentionné ci-dessus est confirmé par le faible pic à 45.87° . Le deuxième, un inconnu, est relié au deuxième pic, à 46.68° , qui semble être un composé d'oxyde de cuivre (Cu_2O) ou d'oxyde de praséodyme (Pr_2O_3). Finalement, il est

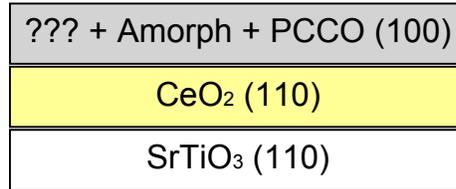


FIGURE 3.3 – Schéma de la croissance du $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ sur la couche de germination de CeO₂ (110)

aussi mentionné la possibilité d'un dépôt amorphe. Ceci est motivé par l'aspect visuel de la couche. Son apparence très foncée indique par expérience qu'une quantité importante de matériau a été déposé, ce qui ne représente pas les faibles intensités des rayons-X. De plus, sous microscopie, les couches semblent rugueuses.

Donc pour terminer, l'idée initiale d'un dépôt direct de PCCO (001) sur CeO₂ (110) a dû être oubliée. Nous mentionnons tout de même ici que l'ensemble des essais effectués par la suite ont permis d'expliquer les raisons pour lesquelles ce procédé est aussi sensible, voir impossible (section 3.1.5).

3.1.3 Utilisation de $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (001) comme couche tampon

La première solution envisagée tire profit des réussites passées du groupe italien du Pr. Tafuri. Notre hypothèse initiale est que l'interaction entre l'oxyde de cérium de la couche de germination et le cérium et le praséodyme du $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ empêche le dépôt avec l'orientation désirée. Nous avons donc opté pour une deuxième couche tampon d' $YBa_2Cu_3O_7$ (001), sachant que cette combinaison a déjà été éprouvée. L'idée est de modifier l'interaction d'interface responsable du résultat négatif dans la croissance du PCCO (001).

3.1.3.1 Dépôt de $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

Un seul problème intervient dans cette configuration. La température critique de YBCO ($\approx 92K$) est grandement supérieure à celle du PCCO ($\approx 23K$). Une jonction serait alors complètement court-circuitée par la couche tampon de YBCO. Même une caractérisation de la supraconductivité du PCCO durant l'optimisation aurait donc été

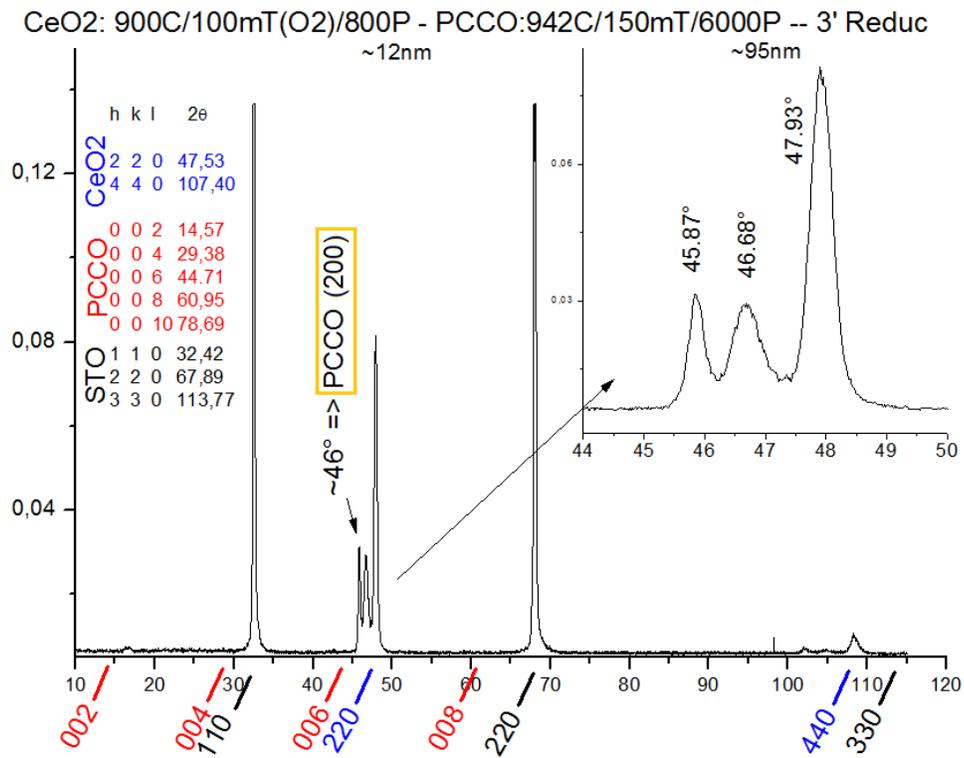


FIGURE 3.4 – Échec de la croissance du $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ sur la couche de germination de CeO_2 (110). Résultats de la diffraction rayon-X pour les conditions de croissance habituellement optimales sur $SrTiO_3$

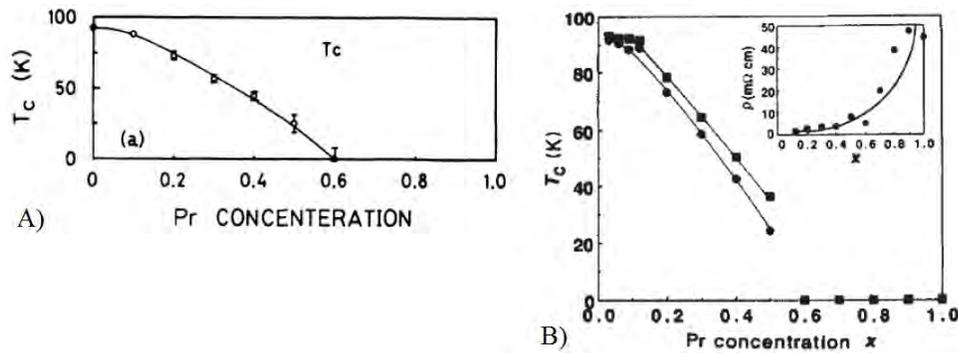


FIGURE 3.5 – Schéma de la température critique du $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ en fonction de la concentration (x) de praséodyme (Pr), selon deux sources. A) [39], B) [40]. Les deux graphiques s'accordent pour dire que la supraconductivité disparaît pour une concentration d'environ $x = 0.6$

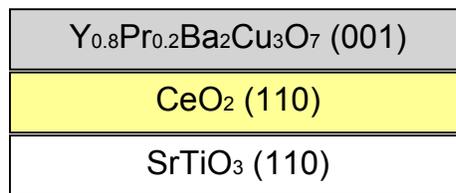


FIGURE 3.6 – Schéma de croissance de $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (001) sur la couche de germination de CeO_2 (110)

difficile. La solution est de doper l'YBCO jusqu'à ce qu'on supprime complètement la supraconductivité. Un matériau connu du groupe dans le passé, le $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$, a donc été utilisé. Les deux graphiques de la figure 3.5 provenant de deux références indépendantes démontrent que la supraconductivité disparaît pour une concentration d'environ $x = 0.6$. Puisque seule une cible de $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ était disponible dans le laboratoire, nous avons donc effectué les premiers tests à l'aide d'une concentration de $x = 0.2$ afin de voir grâce à la diffraction des rayons-X (XRD) si la structure était stable. Le schéma de croissance est montré à la figure 3.6.

La croissance de YPrBCO ($x = 0.2$) a été obtenue avec une certaine facilité. Les conditions de croissance utilisées sont celles qui avait été optimisées dans le passé, soit $820^\circ C$ et une pression de 160mTorr de O_2 . Le résultat obtenu est une multicouche de qualité, comme le démontrent les XRD de la figure 3.7 qui présentent tous les pics de diffraction prévus pour le substrat, la couche de germination de CeO_2 et la couche tampon de YPrBaCuO.

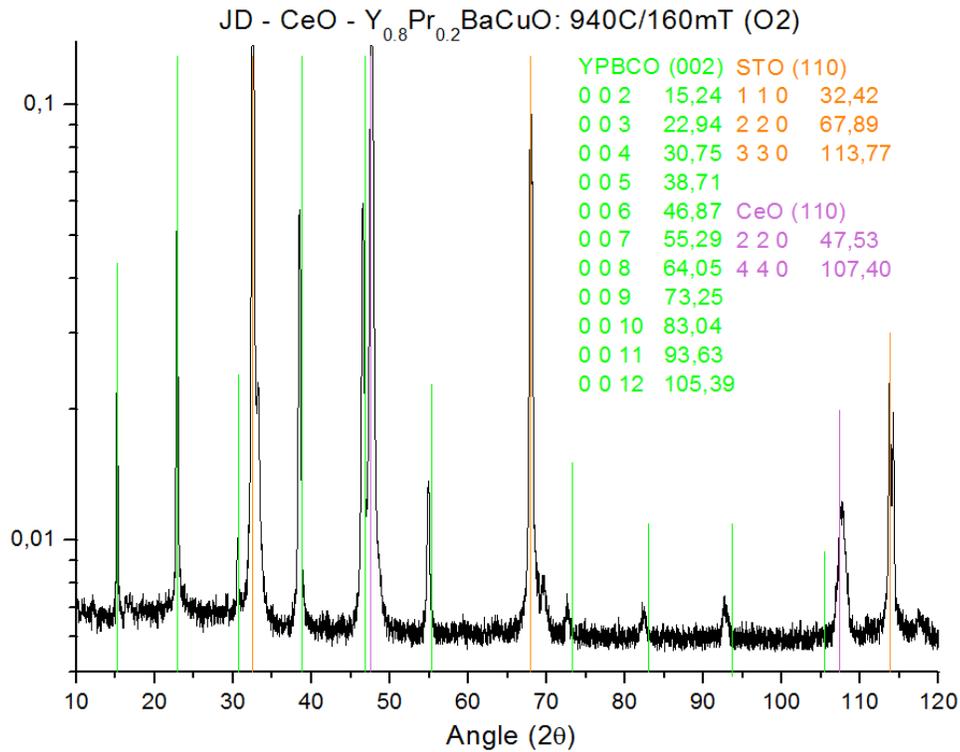


FIGURE 3.7 – Résultats de la diffraction rayon-X pour les conditions de croissance optimales de $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (001) sur CeO_2 (110)

On remarque sur la XRD que l'ensemble des pics de YPBCO sont légèrement décalés vers la gauche. En vérité, les positions théoriques des pics sont associées à $YBa_2Cu_3O_7$. Le dopage, remplaçant Y par un atome plus gros, le Pr, augmente légèrement le volume de la cellule unité et déplace donc les pics réels vers de plus petits angles par rapport à $YBaCuO$ [41]. Finalement, une mesure de la résistance en fonction de la température nous confirme la qualité de YPBCO en montrant la température critique attendue d'environ 65K pour un dopage de 0.2.

3.1.3.2 Dépôt de PCCO (001)

Le succès de la nouvelle combinaison de la couche de germination et de la couche tampon permet donc de proposer une nouvelle interface, qui sera peut-être plus propice à la croissance du PCCO (001). Nous avons immédiatement procédé au dépôt final de PCCO sur la bicouche $CeO_2/YPrBaCuO$ afin de vérifier notre hypothèse. Le schéma de cette hétérostructure est présenté à la figure 3.8.

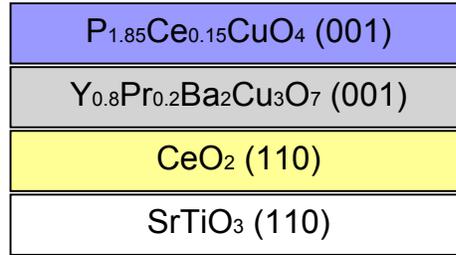


FIGURE 3.8 – Schéma de croissance de $P_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (001) sur la couche de germination de $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (001)

Le résultat de cette croissance a rapidement motivé la suite. En effet, une couche de $P_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (001) a facilement été obtenue dans les conditions de croissance normales, soit 815°C et 160mT de N_2O . Les résultats de XRD sont concluants. La présence de tous les pics prévus du STO, du CeO_2 , de YPBCO et de PCCO confirme la qualité de l'épitaxie. Même le PCCO, pour lequel on voit l'ensemble des pics jusqu'à l'ordre 12 (0 0 12), implique une excellente épitaxie sur un grand volume de l'échantillon.

Il est important de rappeler que la mesure de la résistance en fonction de la température ne nous apporte aucune nouvelle information ici, puisque la mesure est court-circuitée par la couche tampon de YPrBaCuO : le T_c du PCCO (23K) est dissimulé par le T_c de YPBO (65K). La prochaine étape est donc de supprimer la supraconductivité en dopant davantage le YPBCO.

3.1.4 Utilisation de $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (001)

3.1.4.1 Dépôt de $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$

Lors d'une ablation laser, chaque fois que l'on modifie le matériau, que l'on change la cible utilisée, etc. l'ensemble des conditions de croissance doit être optimisé à nouveau. Cela a aussi été le cas pour le nouveau dopage de $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$. Comme mentionné auparavant, selon la figure 3.5, la température critique de supraconductivité du composé $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ tombe à zéro pour un dopage de $x = 0.6$. Pour être certain de pouvoir mesurer nos jonctions à base de PCCO avec des T_c d'environ 23 K jusqu'à très basse température, nous avons opté pour un dopage de $x = 0.8$. Il est important de rappeler que plus le dopage augmente, plus la cellule unité augmente aussi, puisque l'ion

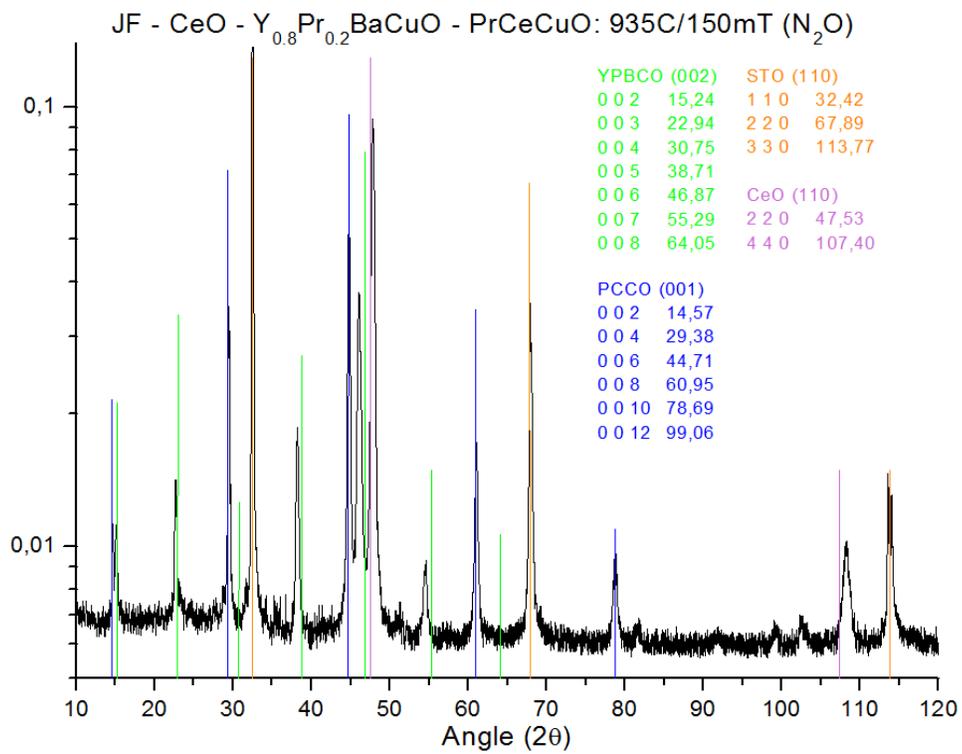


FIGURE 3.9 – Résultats de la XRD pour les conditions de croissance optimale de $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (001) sur la couche de germination de $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (001)

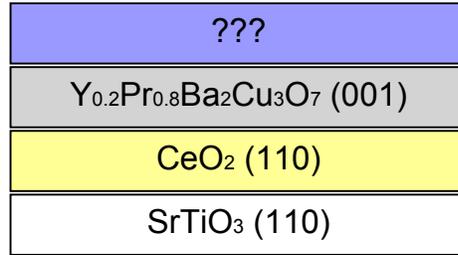


FIGURE 3.10 – Schéma de croissance de $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (001) sur la couche de germination de $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (001), sur CeO_2 (110), sur STO (110)

Pr (3+) possède un rayon ionique plus grand que celui de Y (3+). En plus de modifier encore plus la position des pics dans la XRD, il est possible que cela affecte la croissance.

Au final, le changement de dopage n'a occasionné aucun problème majeur. De plus la qualité obtenue est comparable. La mesure de la résistance en fonction de la température n'a montré aucune transition supraconductrice jusqu'à très basse température. Nous somme donc en droit d'espérer réussir à déposer, dans l'étape suivante, le PCCO (001).

3.1.4.2 Dépôt de PCCO (001)

Pour résumer la démarche, nous avons réussi à remplacer la couche de germination initiale de CeO_2 , sur lequel le PCCO ne pouvait pas croître par une bicouche $CeO_2/YPBCO$ non supra ($Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$). En rappelant que la couche de germination et la couche tampon ont chacune une épaisseur de 20nm, on obtient une structure finale de 140nm en y incluant le PCCO, soit $2 \times 20 + 100$. Le schéma de ces multicouches est montré à la figure 3.10.

Le résultat de tous ces efforts est toutefois décevant. Encore une fois, pour l'ensemble des conditions de croissance habituelles du PCCO (001), aucune trace de cette orientation, ni de quoi que ce soit, n'est obtenue. La XRD de la figure 3.11 démontre bien cela. Encore une fois, les deux pics inconnus sont attribués à la présence de différents oxydes de cuivre et de praséodyme que nous n'avons pas réussi à identifier.

On remarque que le fait d'avoir modifié la concentration de praséodyme de $x = 0.2$ à $x = 0.8$ dans la couche tampon de $Y_{1-x}Pr_xBa_2Cu_3O_{7-\delta}$ a complètement changé la stabilité du dépôt de PCCO (001). De là même façon qu'auparavant, nous avons associé cette

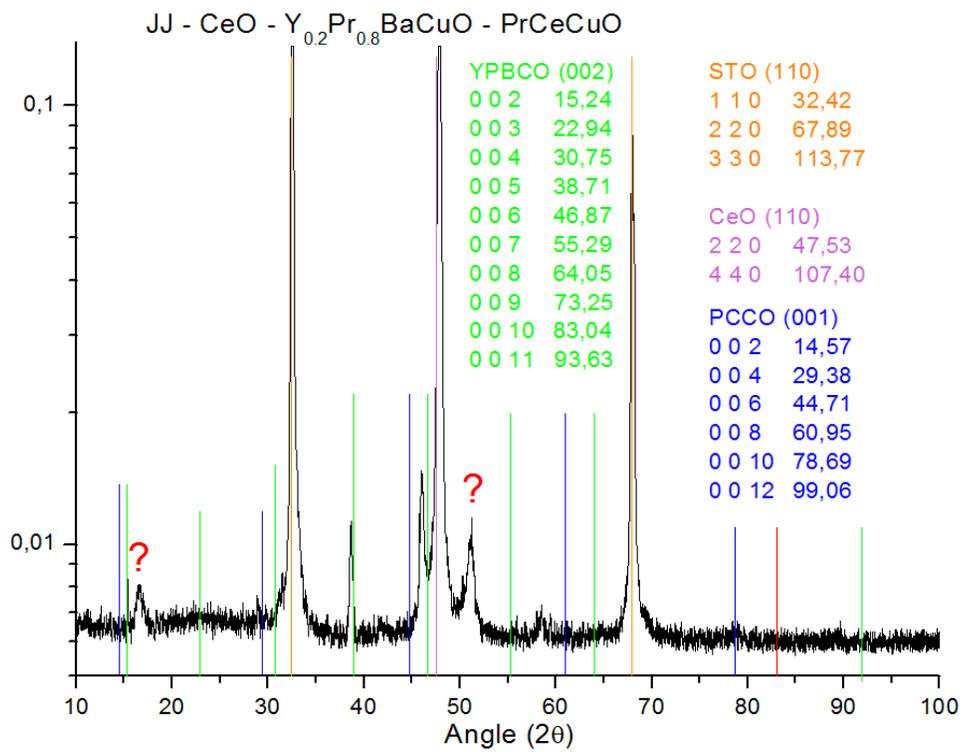


FIGURE 3.11 – Résultats de la XRD pour les conditions de croissance optimale de $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (001) sur la couche de germination de $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (001)

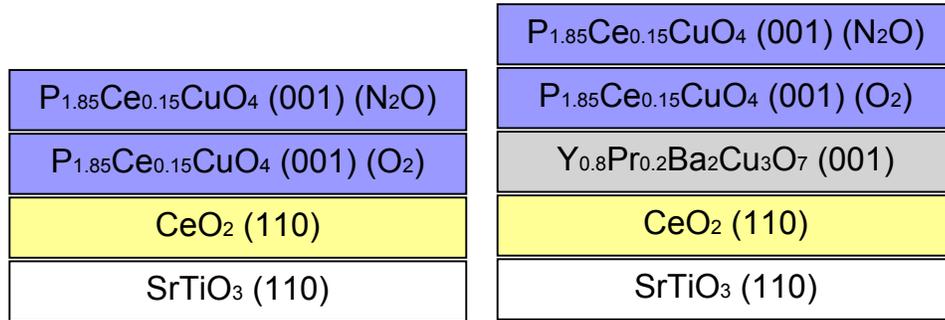


FIGURE 3.12 – Schéma de croissance de $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (001) sur les couches de germination oxydées. Gauche : sur la couche de germination de CeO_2 (110). Droite : sur la couche de germination de $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (001).

sensibilité à la grande réactivité du praséodyme (Pr) à haute température. Il semble que la présence d'une quantité importante de Pr ou de Ce à la surface de la couche tampon nuit grandement à l'épitaxie du PrCeCuO.

En résumé, l'utilisation du CeO_2 comme couche de germination s'est avéré impossible ce qui pourrait hypothétiquement être attribué à la réactivité du cérium présent à la fois dans le CeO_2 et dans le PrCeCuO. Par la suite, une couche d'excellente qualité a été obtenue grâce à une couche tampon de $Y_{0.8}Pr_{0.2}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$, mais le dopage trop faible impliquait que le T_c de YPBCO est supérieur au T_c de PCCO. Finalement, une modification du dopage pour détruire la supraconductivité dans le YPBCO a aussi modifié, voir empêché la croissance du PCCO suivant l'orientation désirée (001). Nous devons donc chercher d'autres avenues.

3.1.5 Oxydation de l'interface durant la croissance

Dans notre recherche d'une solution, nous avons observé qu'une oxydation de l'interface pouvait aider à stabiliser la croissance. En effet, nous avons observé ce phénomène dans deux cas différents. Nous reprenons donc les deux épitaxies présentées ci-dessus, mais la différence est que nous débutons le dépôt final de PCCO sous oxygène, pour ensuite terminer le dépôt sous N_2O . On peut rappeler que le N_2O est un gaz oxydant dont le pouvoir d'oxydation est inférieur à l'oxygène pur. Les deux schémas représentant ces structures avec surfaces oxydées sont représentés à la figure 3.12.

Étant donné que ces deux différentes couches tampon sont des oxydes, il est réaliste de penser que la présence d'oxygène, à haute température, peut stopper le phénomène de réduction qui n'est pas désiré à cette étape de la croissance. Les résultats de cette approche sont éloquentes, mais insuffisants. Le résultat de XRD pour les deux approches est aussi représenté à la figure 3.13.

Dans les deux graphiques, on remarque l'apparition de l'épitaxie recherchée depuis le début, soit le $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (001). Ceci est une avancée majeure vers une solution, mais nous sommes encore loin d'une épitaxie de qualité et d'un matériau supraconducteur. Il ne faut pas oublier que le PCCO n'est supraconducteur que s'il subit le processus de réduction à la fin de la croissance. Bien que cette approche nous ait donné des meilleurs résultats, ils ne sont pas suffisants pour penser à en faire des jonctions Josephson. Cependant, cela nous a permis de diriger nos recherches afin d'expliquer les difficultés rencontrées.

3.1.6 Oxydation du CeO_2

Les problèmes obtenus durant la croissance de PCCO sur CeO_2 nous ont amenés à parcourir plus attentivement la littérature à la recherche de réponse à la question suivante : pourquoi l'épitaxie est-elle impossible avec le composé $PrCeCuO$, tandis qu'il est stable vis-à-vis du composé $YBaCuO$? La principale raison proviendrait du fait que le CeO_2 est facilement transformable lorsqu'il est à basse pression et à haute température. En effet, le CeO_2 a tendance à se transformer (réduction) en Ce_2O_3 dans de telles conditions [42]. Si tel est le cas, la surface de germination serait complètement dénaturée ce qui impliquerait effectivement des problèmes de croissance sous N_2O pour PCCO qui ne sont pour $YBaCuO$ sous O_2 .

3.1.7 Autres solutions pour le PCCO (001)

Il est important de réaliser que dans un projet de fabrication comme celui qui est présenté ici, la plus grande limitation est le temps. Nous avons présenté quelques tentatives pour développer la croissance du PCCO (001), mais nous sommes conscients qu'il en existe de nombreuses autres qui n'ont pas été mentionnées. Chaque fois que la structure de croissance est modifiée, tous les paramètres de l'ablation par laser pulsé doivent être optimisés à nouveau. Les pistes de solutions sont nombreuses, telles que varier le substrat,

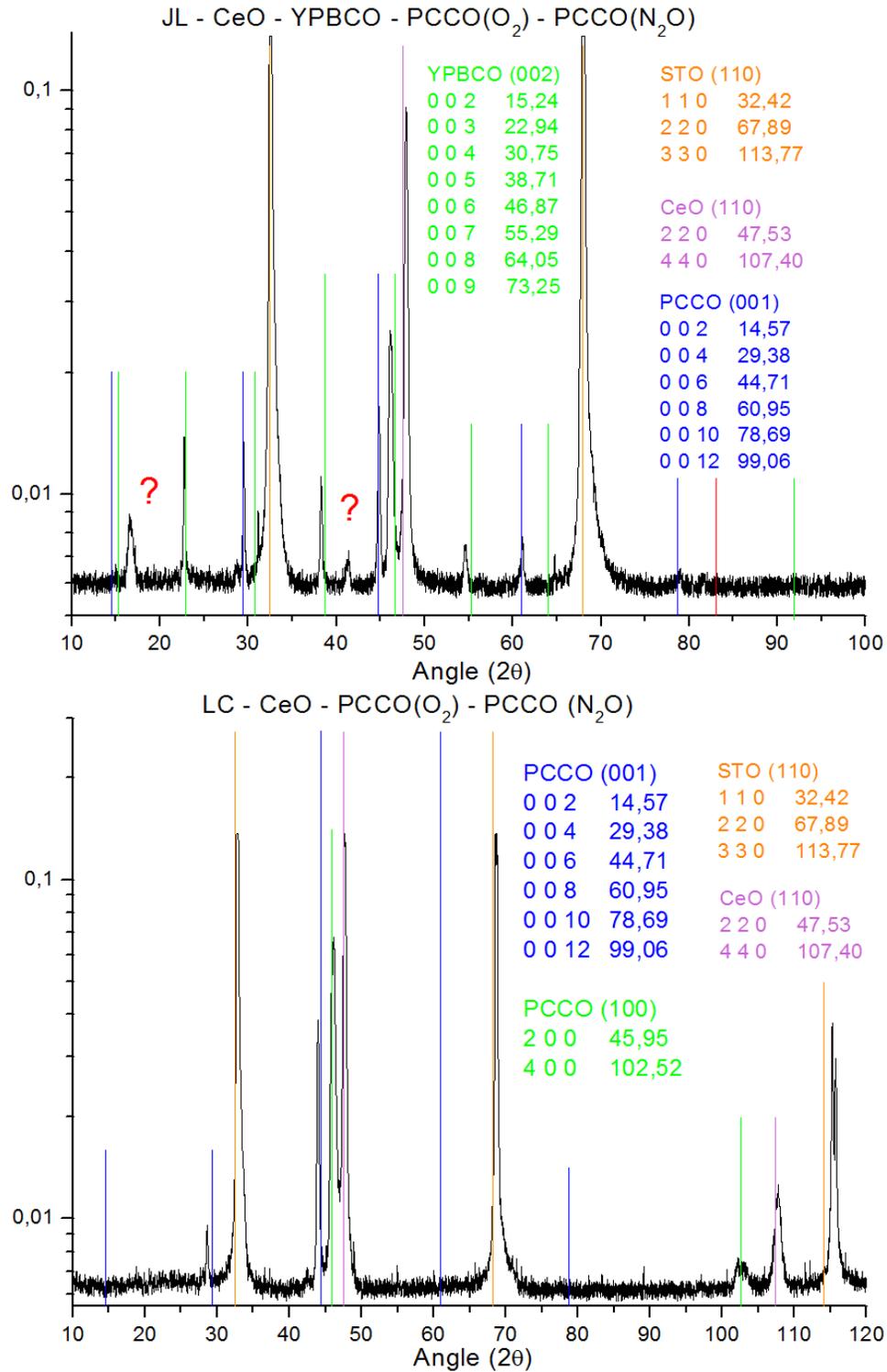


FIGURE 3.13 – Résultats de la XRD pour les conditions de croissance optimale de $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (001) avec (haut) et sans (bas) la couche tampon de $Y_{0.2}Pr_{0.8}Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (001), avec une oxydation de l'interface sous O_2

l'orientation du substrat, la couche de germination, etc. Une approche différente est aussi possible afin de détruire la supraconductivité dans la couche tampon de YBaCuO. Pour éviter la présence excessive du praséodyme, il serait peut-être avantageux de modifier son contenu en oxygène ($\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6,5}$). La croissance du PCCO (001) est donc un problème encore ouvert, qui trouvera sans doute une solution dans le futur.

3.2 Croissance $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ orienté (103)

En parallèle aux travaux mentionnés auparavant qui visaient à obtenir des couches orientées PCCO(001) sur la zone du substrat où il y avait une couche de germination, nous avons aussi procédé à des tests de croissance de PCCO directement sur le substrat de STO(110) afin de vérifier la stabilité de l'orientation de PCCO (103). Cette fois ci, il est intéressant de mentionner le succès obtenu lors de cette croissance, permettant de faire une caractérisation beaucoup plus en détail de ce matériau, un fait rare dans la littérature.

3.2.1 Résultat de la croissance du $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ orienté (103)

Cette épitaxie est obtenue par un dépôt directement sur le substrat de SrTiO_3 orienté (110). Dans le projet, le PCCO (103) doit être déposé sur la surface du substrat exposée suite à la gravure d'une partie de la couche de germination. Toutefois, celle-ci a été optimisée individuellement afin de connaître les conditions de croissance optimale. Étant donné qu'il s'agit d'un dépôt direct, la seule optimisation consiste en la température, la pression et le temps de réduction. Les couches de qualité ont été obtenues à une température de 830°C , une pression de 160mTorr de N_2O et une réduction de 5 minutes. Le résultat de la diffraction rayon-X (XRD) est montré à la figure 3.14.

Cette XRD montre clairement la qualité du PCCO (103) obtenu. Il s'agit d'un matériau rarement étudié. Ce succès, en plus de contribuer positivement à l'avancée des jonctions Josephson, permettra de mettre de l'avant une étude approfondie du transport dans ce matériau.

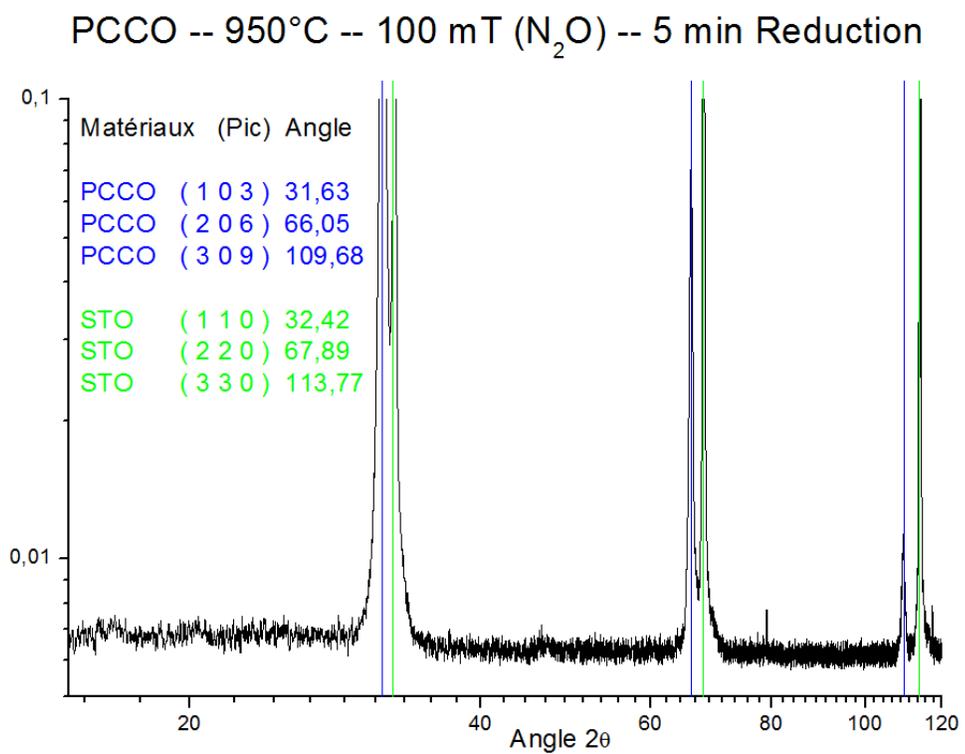


FIGURE 3.14 – Résultats de la XRD pour les conditions de croissance optimale de $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (103) sur le substrat de $SrTiO_3$ (110)

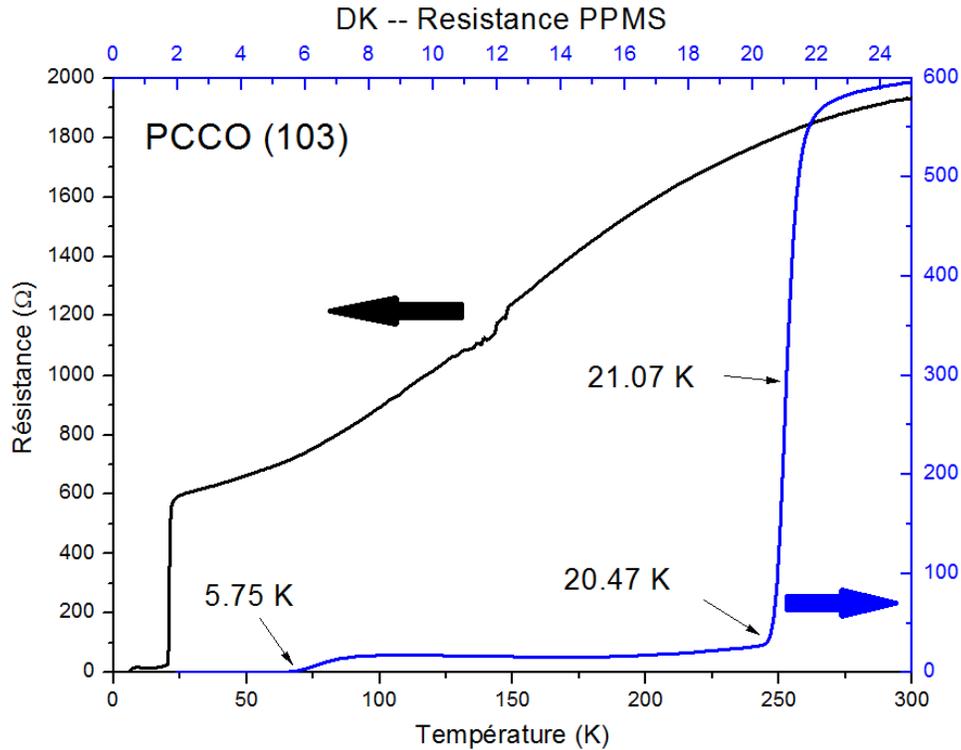


FIGURE 3.15 – Mesure de transports de résistance en fonction de la température pour le PCCO (103)

3.2.2 Propriétés de transport en fonction de la température

Il est important de réaliser que l'orientation (103) implique que les plans de CuO_2 supraconducteurs sont inclinés à 45° . Les propriétés de transports seront alors le résultat d'une combinaison du transport dans les plans et inter plans. Ceci devient évident lorsqu'on observe la courbe typique de résistance en fonction de la température. La figure 3.15 montre deux transitions différentes. Ceux-ci sont attribués au T_c du PCCO dans le plan (axe ab) à environ 21K et au T_c inter plans (axe c) à environ 6K.

Le T_c dans le plan, de 21K implique une excellente qualité puisque l'on retrouve rarement des T_c supérieurs à 22K même pour une orientation (001). Finalement, le deuxième T_c , inter plans, bien que 4 fois inférieur, est un résultat normal. Celui-ci est aussi beaucoup plus sensible à la grandeur du courant qui circule dans l'échantillon. En effet, cette deuxième transition est obtenue parce que la densité de courant circulant entre les plans de CuO_2 dépasse de beaucoup la densité de courant critique dans cette direction.

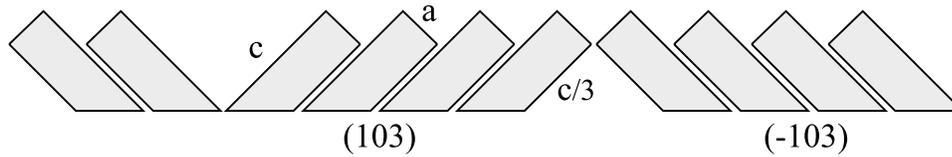


FIGURE 3.16 – Épitaxies équivalentes, soit (103) et (-103), lors de la croissance du PCCO sur le STO (110)

3.2.3 Résistance en fonction de l'angle, sous champ magnétique

La mesure de transport la plus intéressante demeure celle de la résistance en fonction de l'angle en présence d'un champ magnétique fixe pour une température sous T_c . Comme expliqué dans la section 1.1.3, un champ magnétique \vec{B} perpendiculaire aux plans de CuO_2 détruit la supraconductivité dans ceux-ci. La résistance de l'échantillon passe en fait par un maximum lorsque \vec{B} est perpendiculaire aux plans et par un minimum lorsque \vec{B} est parallèle aux plans à cause de la grande anisotropie du champ critique supérieur H_{c2} [15].

Il est important de réaliser que lorsqu'on regarde le schéma atomique qui régit l'épitaxie du PCCO (103) sur le STO (110), il y a deux orientations possibles pour les domaines (103). En effet, il n'y a aucune différence épitaxiale entre (103) et (-103). Les deux possibilités sont illustrées à la figure 3.16.

Étant donné que les deux épitaxies sont équivalentes pour le moment, une mesure de la résistance en fonction de l'angle devrait nous permettre de confirmer la présence des deux orientations car le champ magnétique pourra être orienté suivant les plans CuO_2 pour un domaine alors qu'il sera perpendiculaire pour l'autre domaine. Mentionnons que dans l'ensemble des croissances, les substrats ont été coupés de façon à obtenir les différents plans de PCCO selon l'orientation montrée à la figure 3.17.

Sachant cela, on peut en effet confirmer les différentes épitaxies lorsqu'on regarde les résultats présentés aux figures 3.18 et 3.19. La première représente une rotation de l'échantillon autour de l'axe a du PCCO. Un schéma démontrant les orientations des plans est aussi illustré dans le haut de la figure 3.18. Celle-ci confirme premièrement la présence de supraconductivité. Elle détermine aussi qu'il y a un plan parallèle au champ magnétique à 45° (résistance minimale) (le même étant retrouvé à $45 + 180 = 225^\circ$)

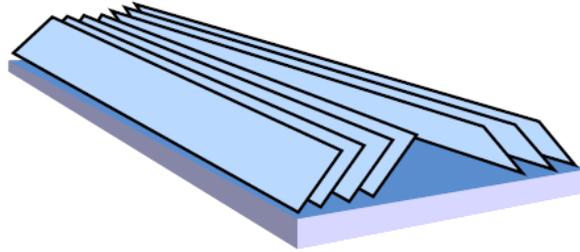


FIGURE 3.17 – Épitaxie de PCCO (103) et (-103) obtenue lors de l'ensemble des croisances en fonction du choix de l'axe de clivage du substrat de STO (110)

correspondant au premier ensemble de domaines avec les plans de CuO_2 orientés dans une première direction à 45° par rapport à la surface du substrat. Un second pic est aussi observé à 135° (le même étant retrouvé à $135^\circ + 180^\circ = 315^\circ$) confirmant la présence de l'autre ensemble de domaines. Une autre information quantitative obtenue dans ce graphique est la proportion de chaque épitaxie, (103) et (-103), dans l'échantillon. En effet, les variations maximales de la résistivité pour un certain angle sont attribuées à une seule orientation. En effet, dans cette configuration, lorsqu'un plan est parallèle à \vec{B} (résistance minimale), l'autre est nécessairement perpendiculaire (résistance maximale). Les diminutions de résistance, étroites en angles, sont donc représentatives d'une seule portion de l'échantillon, tandis que la comparaison de ces écarts démontre leur proportion.

L'utilisation d'un deuxième axe de rotation, parallèle à l'axe (103), permet de confirmer la disposition des plans en trois dimensions. Encore une fois, un schéma de la disposition des plans en fonction de l'angle est illustré au dessus du graphique de la résistance en fonction de l'angle, sur la figure 3.19. Bien entendu, dans cette configuration, les deux types de domaines de plans sont symétriques par rapport à l'axe de rotation. Ils ne contribuent pas nécessairement de la même grandeur, mais de la même façon (pour les mêmes angles). Ceci explique pourquoi l'amplitude de variation de la résistance est unique. Le fait qu'il y ait ici un seul pic dédoublé (90° et $90^\circ + 180^\circ = 270^\circ$), met de l'avant l'importance de faire cette mesure avec au moins deux axes de rotation différents pour distinguer les orientations préférentielles et leur proportion.

Finalement, ces mesures démontrent que seule l'orientation (103) en deux domaines est présente dans ces couches puisque qu'aucune signature additionnelle en fonction de l'angle n'est observée : par exemple, des plans de CuO_2 orientés parallèles au plan du

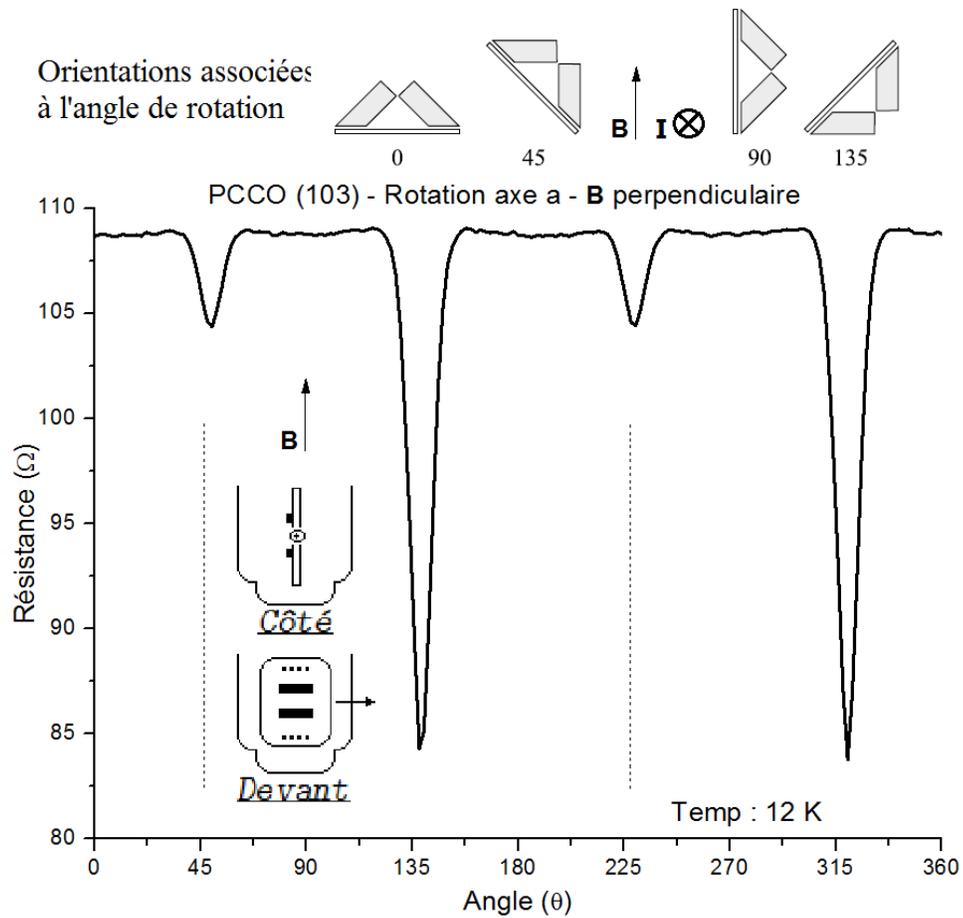


FIGURE 3.18 – Résultat expérimentaux pour la résistance en fonction de l'angle de rotation. Rotation autour de l'axe a du cristal, avec un champ magnétique perpendiculaire à l'axe.

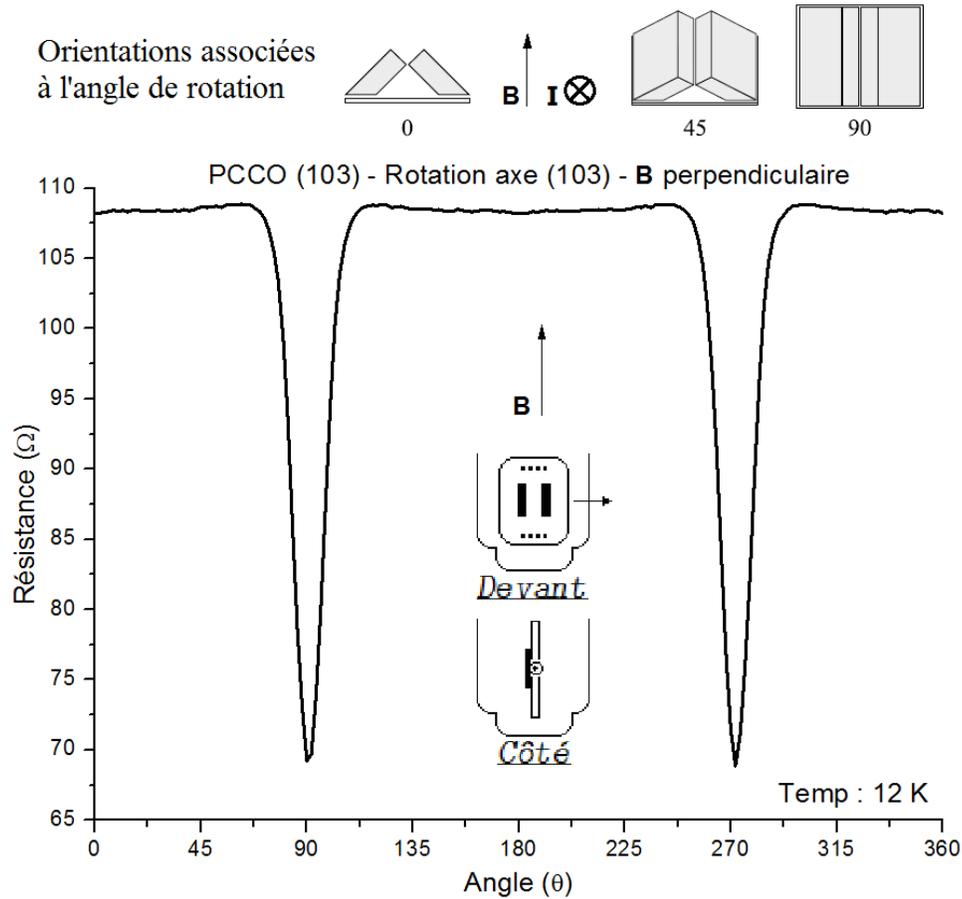


FIGURE 3.19 – Résultat expérimentaux pour la résistance en fonction de l'angle de rotation. Rotation autour de l'axe 103 du cristal, avec un champ magnétique perpendiculaire à l'axe.

substrat auraient résulté en des pics de résistance à des angles de 90° et 270° dans les figures 3.18 et 3.19. Nous en concluons une excellente épitaxie sans aucune trace de contaminant apparent. Le seul inconvénient est évidemment la présence de deux domaines.

3.2.4 Utilisation de substrats vicinaux

Dans l'élaboration de jonctions Josephson en angle, il devient important d'avoir un certain contrôle sur l'épitaxie, soit en essayant de favoriser la croissance d'un des deux domaines (103) de PCCO. Bien que les deux orientations (103) et (-103) soient presque équivalentes, les dimensions impliquées dans la réalisation de jonctions Josephson nous motivent à se débarrasser au maximum de toutes les autres jonctions de grains présentent

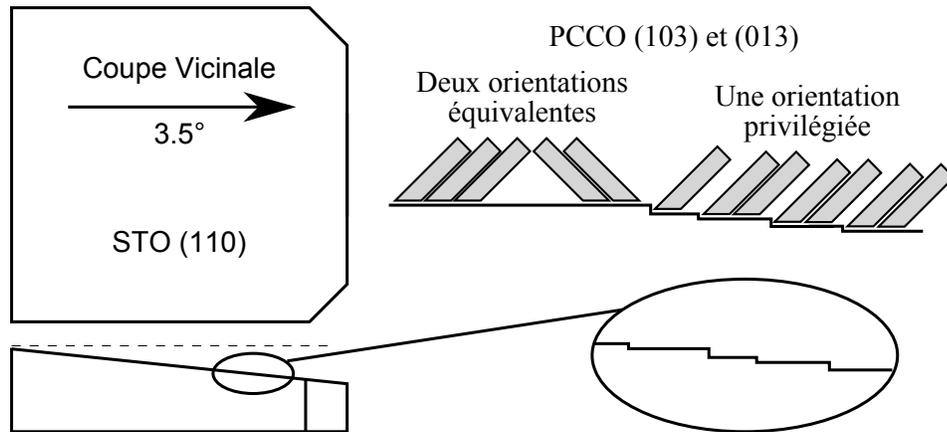


FIGURE 3.20 – Schéma de l'orientation du plan (110) du STO dans un substrat vicinal de $3,5^\circ$ et démonstration des zones de nucléation des marches atomiques, privilégiant une seule orientation du PCCO (103)

entre les différents domaines de croissance. Une brisure dans le cristal à proximité de la jonction pourrait modifier grandement les résultats obtenus, les rendant difficiles à paramétriser.

Dans le but de promouvoir un seul de ces deux domaines, l'utilisation d'un substrat vicinal a été expérimenté avec un certain succès. Ce concept a été introduit dans la section 1.4.2.4, mais rappelons rapidement son idée avec l'aide de la figure 3.20. L'idée est d'utiliser un substrat de $SrTiO_3$ normal, orienté verticalement selon l'axe (110). On lui fait ensuite subir un polissage de la surface supérieure de façon à obtenir un plan incliné comprenant des marches atomiques. Comme illustré à la figure 3.20, la nucléation d'une seule orientation est grandement favorisée dans le creux de chaque marche. Il devient aussi possible de modifier la densité de marches en fonction de l'angle vicinal. Un angle de $3,5^\circ$ implique qu'il y a en moyenne, 16 cellules unités horizontales pour chaque marche verticale ($\tan 3,5 = 0.61$). Le choix de cet angle a été arrêté à $3,5^\circ$ en se référant aux substrats utilisés précédemment par notre collaborateur pour les jonctions avec $YBa_2Cu_3O_7$ [30].

Les couches sur substrat vicinal ont été déposées aux mêmes conditions que celles utilisées pour les couches de la section précédente. Si on observe les résultats de la résistance en fonction de l'angle de ces couches sur substrat vicinal, on observe rapidement le résultat de cette approche. La figure 3.21 montre qu'à 12K (courbe rouge), les pics correspondant

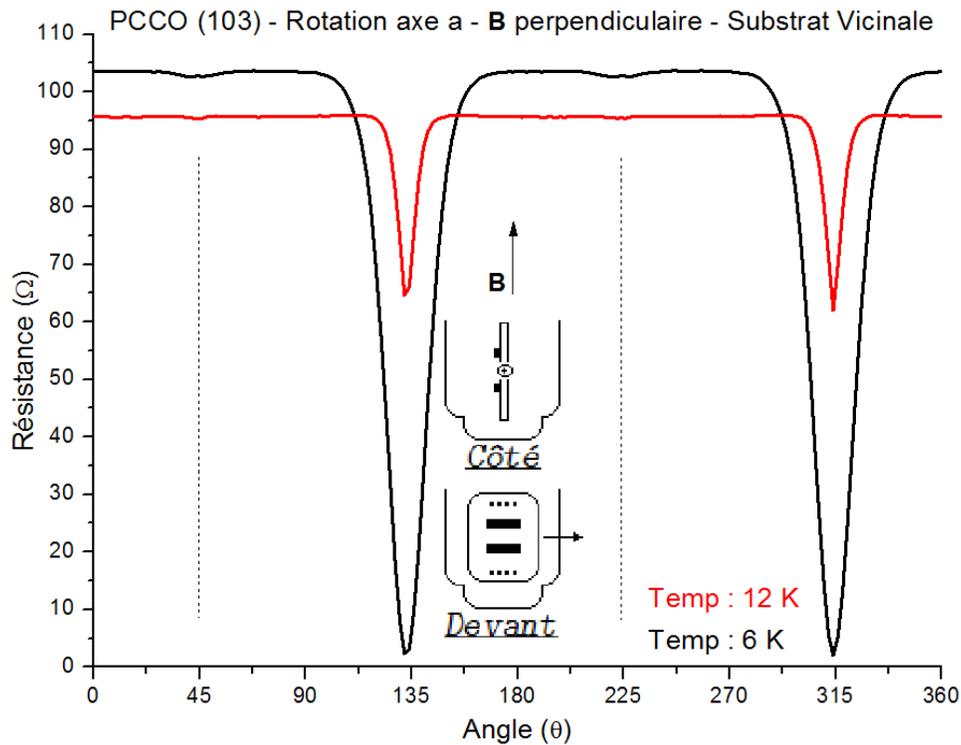


FIGURE 3.21 – Résultat expérimentaux pour la résistance en fonction de l’angle de rotation. Rotation autour de l’axe a du cristal, avec un champ magnétique perpendiculaire à l’axe. L’utilisation d’un substrat vicinale permet de faire disparaître presque entièrement la deuxième orientation du PCCO (103).

à un des deux domaines (45° et 225°) a complètement disparu. Même en diminuant la température à 6K (courbe noire), là où la supraconductivité des plans est plus stable (le champ magnétique critique \vec{H}_{c2} est plus élevé), on observe à peine une légère présence des plans à 45° . Ces résultats confirment donc la sélection d’un ensemble de domaines de PCCO (103).

En conclusion, la croissance du PCCO (103) a été réalisée avec succès. Il s’agit de la moitié du projet global qui est réalisé facilement et avec une excellente qualité. La croissance a d’abord été optimisée sans tenir compte des deux domaines d’orientations possibles et caractérisée en transport. L’utilisation par la suite de substrats vicinaux a permis de privilégier une seule épitaxie sur l’ensemble de l’échantillon, ce qui pourrait permettre de bien modéliser l’ensemble des différentes jonctions de grain que nous pourrions obtenir dans l’éventualité où nous trouvons une solution à la croissance sur la couche

de germination.

3.3 Microfabrication des jonctions Josephson

3.3.1 Étapes chronologiques de fabrication et mesure

Cette section vise à résumer avec précision l'ensemble des étapes de tous les procédés de microfabrication en salles blanches optimisés pour ce projet de fabrication de jonctions Josephson.

3.3.1.1 Préparation de l'échantillon pour le dépôt par ablation laser

Étape 1 : Nettoyage du substrat par bain à ultrason de 3 minutes dans l'acétone.

Étape 2 : Collage de l'échantillon à l'aide de pâte d'argent sur le support à substrat.

Il s'agit habituellement d'un substrat de saphir de 1 cm^2 .

3.3.1.2 Dépôt par ablation laser

Étape 3 : Insérer le support à substrat dans le porte échantillon. L'échantillon se retrouve maintenant tête en bas, face à la cible.

Étape 4 : Mesure de l'énergie du faisceau laser dans la chambre et des dimensions du faisceau sur la cible. Optimisation de l'énergie surfacique désirée.

Étape 5 : Faire le vide dans la chambre, avec une pression inférieure à $3 \times 10^{-5} \text{ Torr}$.

Étape 6 : Montée en température de façon linéaire, soit environ $30^\circ\text{C}/\text{min}$.

Étape 7 : Établir la pression de gaz à l'aide d'un flot continu. Équilibre entre le pompage turbo (330 Hz) et la valve d'entrée.

Étape 8 : Préablation des cibles en présence de la cache qui protège le substrat. Environ 6000 pulses pour une nouvelle cible et 3000 pulses lors des utilisations successives.

Étape 9 : Ouverture de la cache.

Étape 10 : Dépôt par ablation laser de toutes les couches désirées. Les conditions de pressions, types de gaz, etc., peuvent être modifiées lors du changement *in situ* de cible (tableau 3.1).

Étape 11 : Période de recuit si nécessaire, à haute température et sous vide. Fermer l'entrée de gaz et augmenter la vitesse de rotation de la pompe turbo à 1000 Hz dès

que l'ablation se termine, en conservant la température de dépôt. Calcul du temps de réduction des couches.

Étape 12 : Terminer le recuit en refroidissant le plus rapidement possible. Fermeture de l'élément chauffant.

Étape 13 : Refroidissement sous vide ou en présence de gaz jusqu'à la température ambiante. Et ventilation de la chambre à l'azote.

Matériau	hkl	Substrat	hkl	Temp. (°C)	Press. (mTorr)	Gaz	Énergie (J/cm ²)	Réduc. (min)
CeO ₂	110	SrTiO ₃	110	900	100	O ₂	1,2	–
PrCeCuO	001	SrTiO ₃	001	950	200	N ₂ O	1,2	8
PrCeCuO	103	SrTiO ₃	110	950	100	N ₂ O	1,2	5
YPrBaCuO	001	CeO ₂	110	940	160	O ₂	1,2	–
PrCeCuO	001	YPrBaCuO	001	935	150	N ₂ O	1,2	5
PrCeCuO	001	CeO ₂	110	–	–	–	–	–

TABLEAU 3.1 – Tableau récapitulatif de l'ensemble des conditions de croissance par ablation laser des différents matériaux utilisés dans le projet.

3.3.1.3 Photolithographie des masques

Étape 14 : En salles blanches, nettoyer l'échantillon à l'aide du procédé standard RCA. Celui-ci consiste à un trempage successif dans l'*opticlear*, l'acétone, et l'isopropanol.

Étape 15 : Étuvage de l'échantillon pour éliminer l'humidité. 135°C pour 30 minutes.

Étape 16 : Étalement de la résine sur table tournante. 1000 tpm pendant 3 secondes, suivi de 5000 tpm pendant 30 secondes.

Étape 17 : Cuisson douce de la résine sur plaque chauffante. 115°C pour 1 minute.

Étape 18 : Exposition du masque avec l'aligneuse UV. 12 secondes.

Étape 19 : Développement du motif de résine dans l'acétone et recuit de la résine. 135°C pour 10 minutes.

3.3.1.4 Gravure par faisceau d'ions

Étape 20 : Insérer l'échantillon avec les motifs de résine dans la chambre.

Étape 21 : Faire le vide dans la chambre. Démarrer le spectromètre de masse (SIMS).

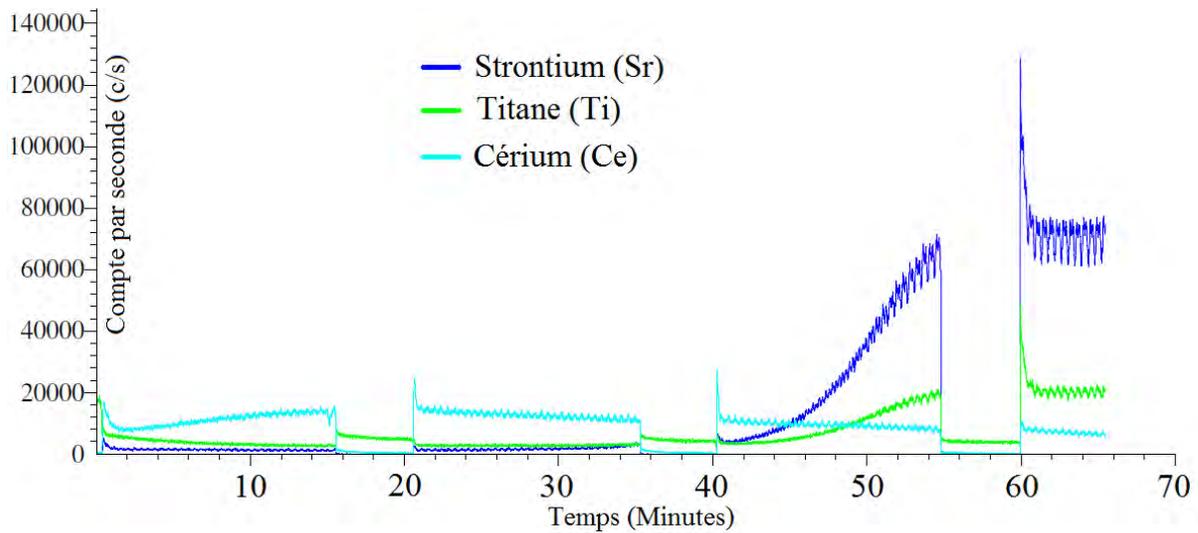


FIGURE 3.22 – Résultat expérimental de spectroscopie de masse ionique en temps réel, pour la gravure par faisceau d'ions. L'augmentation rapide et la stabilisation de la détection d'ions du substrat (Sr) indique la fin de la gravure. Cette technique permet la même précision à chaque fois, même s'il y a des variations d'épaisseur pour les couches à graver.

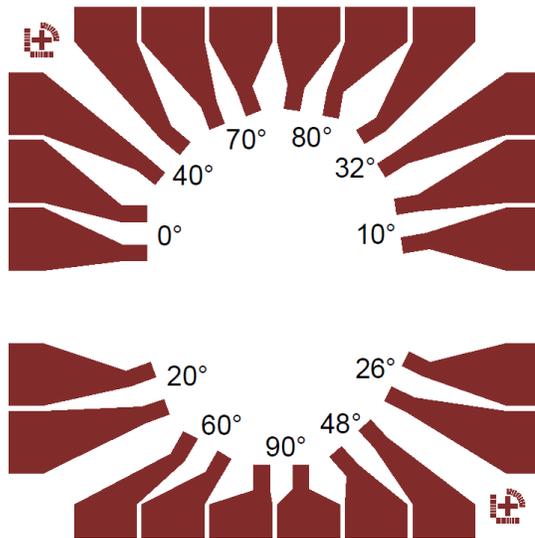
Étape 22 : Appliquer les tensions nécessaires à la création du plasma, à la neutralisation du faisceau et au réglage de l'énergie des ions (keV).

Étape 23 : Ouvrir la cache pour débuter la gravure et suivre les données du SIMS pour terminer la gravure en fermant la cache (Exemple à la figure 3.22).

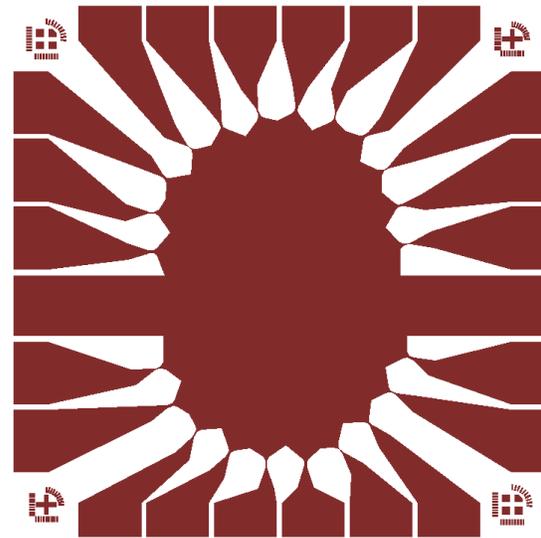
Étape 24 : Nettoyage du substrat par bain à ultrason de 3 minutes dans l'acétone et l'isopropanol en alternance. 3x 3 minutes pour chacun. Bien vérifier qu'il ne reste plus de résine.

3.3.1.5 Procédures complètes pour la réalisation des jonctions

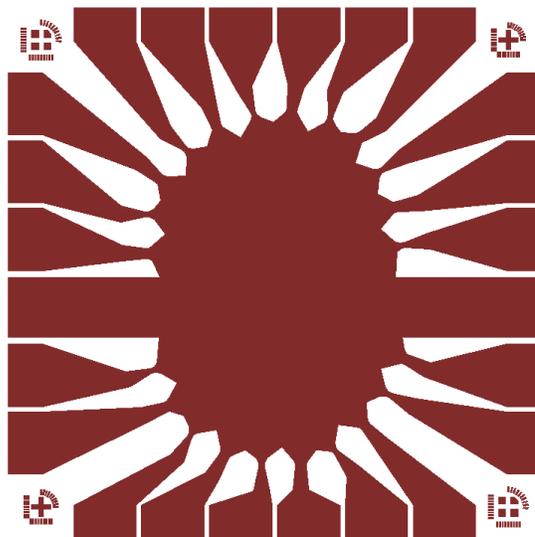
1. Dépôt couche de germination CeO_2 .
2. Photolithographie [3.23a] et gravure [3.24a] du CeO_2 , avec le premier masque.
3. Dépôt du PCCO.
4. Photolithographie [3.23b et 3.23c] et gravure [3.24b] du PCCO, avec le deuxième masque.
5. Photolithographie [3.23d] et évaporation des contacts en or, avec le troisième masque.



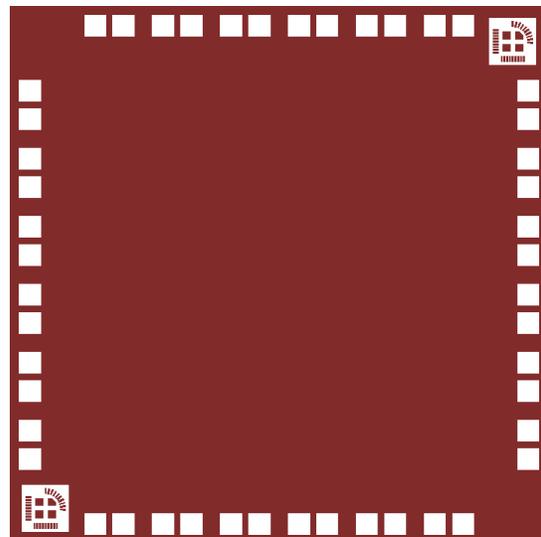
(a) Masque de gravure du motif de la couche de germination



(b) Masque de gravure pour du PCCO. Définition des jonctions de 5 et 20 μm .

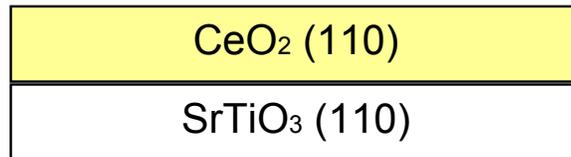


(c) Masque de gravure pour du PCCO. Définition des jonctions de 50 et 100 μm .

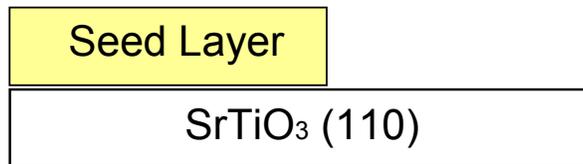


(d) Masque d'évaporation de l'or. Dépôt des plaques d'or pour les contacts.

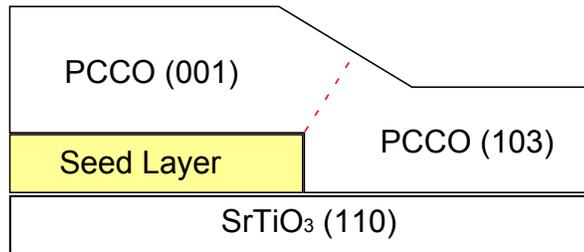
FIGURE 3.23 – Ensemble de masques conçus pour la fabrication des jonctions Josephson bi-épitaxiales.



(a) Dépôt de la couche de germination de CeO₂ sur l'ensemble du substrat de SrTiO₃



(b) Gravure de la couche de germination sur une partie du substrat. Photolithographie



(c) Dépôt final de PCCO, impliquant la bi-épitaxie, soit le PCCO (103) sur le substrat exposé et le PCCO (001) sur la couche de germination de CeO₂.

FIGURE 3.24 – Étapes de fabrication pour la bi-épitaxie des jonctions Josephson.

3.3.2 Résultats initiaux de la microfabrication

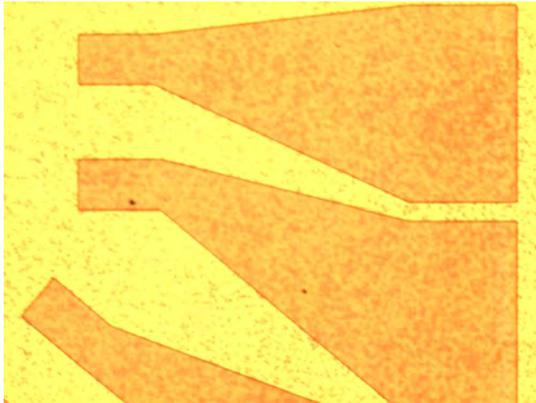
Les difficultés de croissance d'une couche de $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ de qualité sur la couche de germination de CeO_2 ont déjà été mentionnées. Dans le cadre de ce projet, le procédé de microfabrication a été développé en parallèle afin d'être prêt à fabriquer les jonctions Josephson advenant un éventuel succès de cette épitaxie.

L'ensemble des procédés de salle blanche a tout de même été testé avec succès. Le résultat des différentes étapes de microfabrication est démontré à l'aide d'images prises grâce à la microscopie optique munie d'une caméra numérique (figure 3.25).

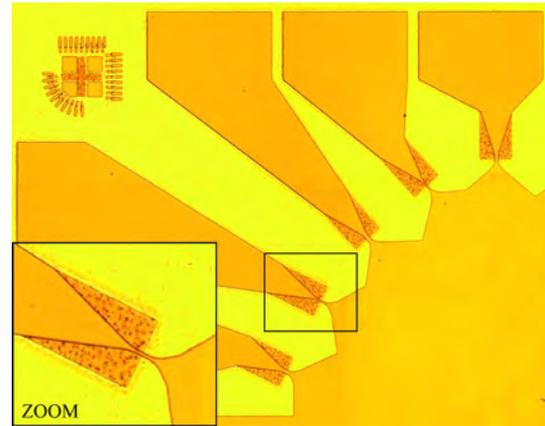
La première étape de fabrication consiste à graver la couche de CeO_2 . Ceci permet de définir les amenées de courant, mais surtout, la position et l'angle des futures jonctions (figure 3.25a). On remarque que la largeur du plan où sera située la jonction est très large à cette étape. Cela permet d'éviter les problèmes d'alignement des jonctions aussi étroites que $5 \mu m$. Le zoom de la figure 3.25b montre bien cette approche et on remarque qu'il y a aussi un jeu pour l'alignement dans le sens de la longueur.

Cette figure 3.25b montre aussi le motif de la photorésine suite à la photolithographie du deuxième masque aligné avec le premier. Ce deuxième masque permet de définir les dimensions finales des jonctions Josephson en prévision de l'ultime gravure. Il est intéressant de s'arrêter un instant au design des marques d'alignement présentées à la figure 3.25c. Composée d'une croix et d'un ensemble de verniers horizontaux, verticaux et angulaires, ceux-ci permettent d'aligner efficacement l'ensemble des masques.

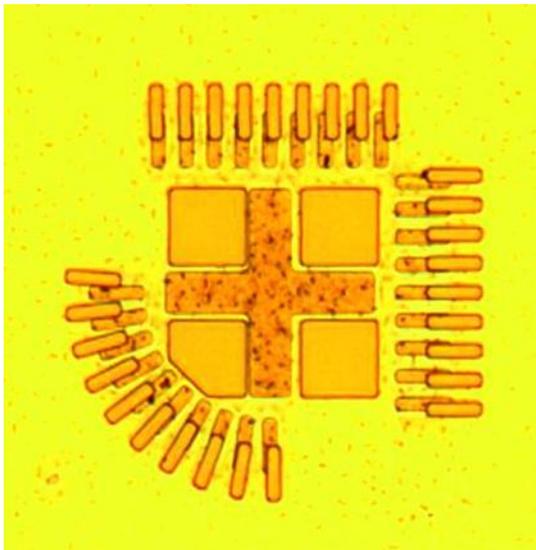
Finalement, après la dernière gravure et le nettoyage de la résine, le profil des 22 jonctions Josephson est réalisé avec succès. On remarque à la figure 3.25d que les jonctions sont bien définies, mais surtout, que les deux épitaxies sont facilement observables comme une variation de couleur (épaisseurs différentes et propriétés optiques différentes à cause de leurs orientations différentes). On en conclut donc que le procédé est bien adapté pour la conception de jonctions Josephson dans l'éventualité où une solution est développée pour obtenir du PCCO (001) dans la zone où il y a la couche de germination de CeO_2 .



(a) Gravure de la couche de germination de CeO_2 . Masque 1 (3.23a). Définition des amenés de courant, de l'angle et de la position de la jonction.



(b) Motif de photorésine suite à la photolithographie du Masque 2 (3.23b). Permet la gravure du PCCO, et la définition finale des jonctions.



(c) Marques d'alignements multiples, permettant d'ajuster la position verticale, horizontale et angulaire.



(d) Jonctions Josephson complétées suite à la dernière gravure du PCCO. Jonctions de 5 et $15\mu\text{m}$.

FIGURE 3.25 – Images de microscopie optique de l'échantillon au cours des différentes étapes de fabrication des jonctions Josephson.

Conclusion

Le projet initial de ce mémoire consistait en la fabrication de jonctions Josephson bi-épitaxiales à base de supraconducteurs à haute température critique dopés aux électrons ($Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$). La réalisation de ces microstructures a été divisée en trois étapes majeures, soit les croissances de chacune des deux épitaxies et l'optimisation des procédés de microfabrication.

La première croissance, celle du $Pr_{1.85}Ce_{0.15}CuO_4$ (001) sur une couche de germination, s'est avérée beaucoup plus difficile que prévu. En effet, un procédé qui a un grand succès chez nos collaborateurs dans le cas de $YBa_2Cu_3O_7$ n'a pas donné les mêmes résultats avec notre composé. Nous avons réussi à mettre en évidence la grande réactivité entre le $Pr_{2-x}Ce_xCuO_{4-\delta}$ (PCCO) et les interfaces comportant une grande concentration de Ce ou de Pr. Les problèmes de réduction du CeO_2 ont aussi joué un rôle important dans les insuccès de cette épitaxie, donc du projet dans l'ensemble.

Plusieurs solutions alternatives à la couche de germination initiale (CeO_2) ont parfois donné de faux espoirs. Nous ne pouvons pas dire avec certitude qu'il est absolument impossible de réaliser cette croissance avec le PCCO, mais cela implique une certaine difficulté technique, ce qui se transfère inévitablement dans la qualité du matériau et surtout dans la reproductibilité de la croissance.

Certaines idées n'ont pas été tentées. L'utilisation d'une structure STO (110) / CeO_2 (110) / STO (001) / PCCO (001) aurait été théoriquement une alternative. Il aurait aussi été possible de remplacer le CeO_2 par le MgO. Et de plus, il aurait été possible d'échanger le rôle du substrat et de la couche de germination (Substrat MgO (110), Couche de Germination STO (001)). Il est important de garder à l'idée que chacune de ces idées représente une longue période d'optimisation des paramètres de croissance, donc

bien plus qu'une idée.

La deuxième croissance, celle du PCCO (103) a été, de son côté, très fructueuse. En effet, bien que les conditions optimales soit sensibles à la fois à la température et à la pression, nous avons obtenu des couches minces de qualité, autant dans la structure que dans les propriétés de transport. Nous avons mis en évidence la difficulté générale de la croissance des cuprates dopés aux électrons, ce qui rajoute au succès. Cela a permis l'étude de cette orientation rarement rencontrée dans la littérature, soit le PCCO (103), présentant des plans de CuO_2 (supraconducteurs) inclinés avec un angle de 45° par rapport à la surface du substrat. Justement, cet angle a été mis en évidence grâce aux mesures de résistance en fonction de l'angle, à basse température et sous fort champ magnétique. En plus de confirmer la structure (103) du PCCO, grâce à la diffraction des rayons-X, cette mesure a mis en évidence la présence d'une compétition entre deux domaines d'orientations différentes mais équivalentes. Elle a aussi permis une mesure qualitative de la proportion des ces familles de plans. Ceci nous a amené à utiliser des substrats vicinaux pour éliminer une de ces orientations ou plutôt pour en privilégier une. En créant des points de nucléation non symétriques, cette vicinalité a réussi à nous débarrasser d'une de ces orientations au profit de l'autre, ce qui a été démontré encore une fois grâce aux mesures de résistance en fonction de l'angle.

Au final, nous nous sommes approchés très près de la réussite, mais jamais il n'a été possible de confirmer avec les nombreux tests de caractérisation des mesures de transport une qualité de bi-épitaxie permettant d'espérer la réalisation d'une jonction Josephson.

La dernière étape de ce projet a été réalisée en parallèle afin de prévoir l'éventualité d'une microfabrication de jonctions Josephson. Toutes les étapes en salles blanches ont été optimisées avec succès, c'est-à-dire la photolithographie et la gravure de la couche de germination définissant les plans des jonctions, la photolithographie et la gravure finale des jonctions ainsi que la photolithographie et l'évaporation des contacts en or. L'ensemble de cette structure nous permettrait une éventuelle mesure des propriétés des jonctions Josephson en fonction de plusieurs angles (11 différents) et de plusieurs largeurs (4 différentes). Ce procédé est donc disponible à l'avenir pour de futurs projets dans l'éventualité que les problèmes de dépôt rencontrés pour les couches de PCCO (001) sur la couche de germination soient résolus.

En conclusion, il s'agit d'un projet d'envergure dont plusieurs aspects ont été réalisés avec succès, mais dont la finalité aura été empêchée par un problème de stabilité de croissance, bien malheureusement. La route est toutefois tracée pour de nouvelles solutions.

Bibliographie

- [1] G. Roberge, S. Charpentier, S. Godin-Proulx, P. Rauwel, K.D. Truong and P. Fournier. Improving the growth of electron-doped $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$ thin films made by pulsed-laser deposition using excess CuO. *Journal of Crystal Growth* **311**(5), 1340 – 1345 (2009).
- [2] F. Tafuri. $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grain boundary Josephson junctions with a MgO seed layer. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **7** (1997).
- [3] D. Stornaiuolo. *Advances in HTS mesoscopic junctions (Dottorato in Tecnologie Innovative per Materiali, Sensori e Imaging)*. Thèse de Doctorat, Università degli Studi di Napoli Federico II, (2007).
- [4] E. Goldobin, D. Koelle, R. Kleiner, et A. Buzdin. Josephson junctions with second harmonic in the current-phase relation : Properties of φ -junctions. *Phys. Rev. B* **76**(22), 224523 (2007).
- [5] J. R. Kirtley, K. A. Moler, et D. J. Scalapino. Spontaneous flux and magnetic-interference patterns in $0-\pi$ Josephson junctions. *Phys. Rev. B* **56**(2), 886–891 (1997).
- [6] D. Koelle, R. Kleiner, F. Ludwig, E. Dantsker, et John Clarke. High-transition-temperature superconducting quantum interference devices. *Rev. Mod. Phys.* **71**(3), 631–686 (1999).
- [7] Arkady Fedorov, Alexander Shnirman, Gerd Schön, et Anna Kidiyarova-Shevchenko. Reading out the state of a flux qubit by Josephson transmission line solitons. *Phys. Rev. B* **75**(22), 224504 (2007).
- [8] A. G. Kozorezov, J. K. Wigmore, Roland den Hartog, D. Martin, P. Verhoeve, et A. Peacock. Quasiparticle diffusion and the energy resolution of superconducting tunneling junctions as photon detectors. i. theory. *Phys. Rev. B* **66**(9), 094510 (2002).
- [9] Roland den Hartog, A. G. Kozorezov, J. K. Wigmore, D. Martin, P. Verhoeve, A. Peacock, A. Poelaert, et G. Brammertz. Quasiparticle diffusion and the energy resolution of superconducting tunneling junctions as photon detectors. ii. experiment. *Phys. Rev. B* **66**(9), 094511 (2002).
- [10] D. Stornaiuolo, D. Born, D. Dalena, E. Gambale, G. Rotoli, T. Bauch, A. Tagliacozzo, A. Barone, F. Lombardi, et F. Tafuri. Advances in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ grain boun-

- dary biepitaxial Josephson junctions : transport properties and mesoscopic effect. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **17**(2), 225 – 8 (2007).
- [11] Pr. Francesco Tafuri – Dipartimento di Ingegneria dell'informazione, Seconda Università di Napoli, Via Roma 28,81031, Aversa (CE) (ITALIA).
- [12] J. Gauthier, S. Gagné, J. Renaud, M.-È. Gosselin, P. Fournier, et P. Richard. Different roles of cerium substitution and oxygen reduction in transport in $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ thin films. *Phys. Rev. B (Condensed Matter and Materials Physics)* **75**(2), 024424 (2007).
- [13] P. Richard, M. Neupane, Y.-M. Xu, P. Fournier, S. Li, Pengcheng Dai, Z. Wang, et H. Ding. Competition between antiferromagnetism and superconductivity in the electron-doped cuprates triggered by oxygen reduction. *Phys. Rev. Lett.* **99**(15), 157002 (2007).
- [14] P. Fournier et R. L. Greene. Doping dependence of the upper critical field of electron-doped $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ thin films. *Phys. Rev. B* **68**(9), 094507 (2003).
- [15] Yoichi Ando, G. S. Boebinger, A. Passner, L. F. Schneemeyer, T. Kimura, M. Okuya, S. Watauchi, J. Shimoyama, K. Kishio, K. Tamasaku, N. Ichikawa, et S. Uchida. Resistive upper critical fields and irreversibility lines of optimally doped high- T_c cuprates. *Phys. Rev. B* **60**(17), 12475–12479 (1999).
- [16] C.L. Seamana, N.Y. Ayoub, T. Bjornholma, E.A. Earlya, S. Ghamatya, B.W. Leea, J.T. Markerta, J.J. Neumeiera, P.K. Tsaia and M.B. Maplea. Magnetic and superconducting properties of the electron-doped compounds $\text{Ln}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_{4-y}$ (Ln = Pr, Nd, Sm, Eu, Gd : M = Ce, Th). *Physica C : Superconductivity* **158**, 391 – 403 (1989).
- [17] G.Paterno A. Barone. *Physics and Applications of the Josephson Effects*. (1982).
- [18] Likharev. *Dynamics of Josephson Junctions and Circuits*. Gordon and Breach Publishers, (1986).
- [19] T. Tsang. Coherence lengths and penetration depths in high- T_c superconductors. *Solid State Communications* **84**(8), 789 – 792 (1992).
- [20] N. P. Armitage, P. Fournier, et R. L. Greene. Progress and perspectives on the electron-doped cuprates. *Condensed Matter : Superconductivity arXiv :0906.2931v1* (2009).
- [21] F. Tafuri. A new type of biepitaxial c-axis tilted YBCO Josephson junction. *Journal of Superconductivity* **9** (1996).
- [22] F. Tafuri, F. Miletto Granozio, F. Carillo, F. Lombardi, U. Scotti Di Uccio, K. Verbist, O. Lebedev, et G. Van Tendeloo. Josephson phenomenology and microstructure of YBaCuO artificial grain boundaries characterized by misalignment of the c-axes. *Physica C : Superconductivity* **326-327**, 63 – 71 (1999).
- [23] F. Tafuri, F. Miletto Granozio, F. Carillo, A. Di Chiara, K. Verbist, et G. Van Tendeloo. Microstructure and josephson phenomenology in 45° tilt and twist $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ artificial grain boundaries. *Phys. Rev. B* **59**(17), 11523–11531 (1999).

- [24] A. Di Chiara, F. Lombardi, F. Miletto Granozio, U. Scotti di Uccio, M. Valentino, F. Tafuri, A. Del Vecchio, M. F. De Riccardis, et L. Tapfer. Structure and morphology of MgO/YBCO bilayers for biepitaxial junctions. *Physica C : Superconductivity* **273**(1-2), 30 – 40 (1996).
- [25] F. Miletto Granozio, U. Scotti di Uccio, F. Lombardi, F. Ricci, F. Bevilacqua, G. Ausanio, F. Carillo, et F. Tafuri. Structure and properties of a class of CeO₂-based biepitaxial YBa₂Cu₃O_{7- δ} Josephson junctions. *Phys. Rev. B (Condensed Matter and Materials Physics)* **67**(18), 184506 – 1 (2003).
- [26] Testa G. Lombardi F. Granozio F.M. Ricci F. Scotti di Uccio U. Tafuri F. Sarnelli E., Carillo F. Transport properties of [100] tilt and twist biepitaxial Y-Ba-Cu-O junctions. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **11**(1), 776 (2001).
- [27] Francesco Tafuri et John R Kirtley. Weak links in high critical temperature superconductors. *Reports on Progress in Physics* **68**(11), 2573–2663 (2005).
- [28] H. Hilgenkamp et J. Mannhart. Grain boundaries in high-T_c superconductors. *Rev. Mod. Phys.* **74**(2), 485–549 (2002).
- [29] F. Lombardi, T. Bauch, J. Johansson, K. Cedergren, T. Lindstrom, F. Tafuri, et E. Stepanov. Quantum properties of d-wave YBa₂Cu₃O_{7- δ} Josephson junction. *Physica C* **435**(1-2), 8 – 11 (2006).
- [30] F. Ricci, F. Carillo, F. Lombardi, F. Miletto Granozio, U. Scotti Di Uccio, et F. Tafuri. Deposition on vicinal substrates for domain selection in YBa₂Cu₃O_{7- δ} films. *International Journal of Modern Physics B* **14**(25-27), 193 (2000).
- [31] A. Barone, F. Lombardi, A. Monaco, E. Sarnelli, F. Tafuri, et G. Testa. Effects of d-wave symmetry in high-T_c grain boundary Josephson junctions. *Physica Status Solidi B* **241**(6), 1192 – 8 (2004).
- [32] F. Tafuri, J.R. Kirtley, F. Lombardi, T. Bauch, E. Il'ichev, F. Miletto Granozio, D. Stornaiuolo, et U. Scotti Di Uccio. Flavours of intrinsic d-wave induced effects in YBa₂Cu₃O_{7- δ} grain boundary Josephson junctions. *Superconductor Science and Technology* **17**(5), S202 – S207 (2004).
- [33] T. Bauch, F. Lombardi, F. Tafuri, A. Barone, G. Rotoli, P. Delsing, et T. Claeson. Macroscopic quantum tunneling in d-wave YBa₂Cu₃O_{7- δ} Josephson junctions. *Phys. Rev. Lett.* **94**(8), 1 – 4 (2005).
- [34] T. Claeson, F. Lombardi, T. Bauch, T. Lindstrom, P. Delsing, A. Barone, F. Tafuri, et G. Rotoli. Macroscopic quantum phenomena in high critical temperature superconducting Josephson junctions. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **19**(3-5), 341 – 7 (2006).
- [35] E. Il'ichev, F. Tafuri, M. Grajcar, R.P.J. IJsselsteijn, J. Weber, F. Lombardi, et J.R. Kirtley. Paramagnetic effect in YBa₂Cu₃O_{7- δ} grain-boundary junctions. *Phys. Rev. B (Condensed Matter and Materials Physics)* **68**(1), 14510 – 1 (2003).

- [36] T. Bauch, K. Cedergren, J. Johansson, G. Rotoli, F. Tafuri, et F. Lombardi. Dynamics of d-wave $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ dc SQUIDS. *Superconductor Science and Technology* **20**(2), 98 – 104 (2007).
- [37] G. Testa, E. Sarnelli, F. Carillo, et F. Tafuri. a-axis tilt grain boundaries for $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ superconducting quantum interference devices. *Applied Physics Letters* **75**(22), 3542–3544 (1999).
- [38] C. Kittel. *Physique de l'état solide*. John Wiley & Sons, (1998).
- [39] Azusa Matsuda, Kyoichi Kinoshita, Takao Ishii, Hiroyuki Shibata, Takao Watanabe, et Tomoaki Yamada. Electronic properties of $\text{Ba}_2\text{Y}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. *Phys. Rev. B* **38**(4), 2910–2913 (1988).
- [40] L. Soderholm K. Zhang D. G. Hinks M. A. Beno J. D. Jorgensen C. U. Segre et Ivan K. Schuller. Incorporation of Pr in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$: electronic effects on superconductivity. *Nature* **328**, 604–605 (1987).
- [41] Jincang Zhang, Guixin Cao, Zhenping Chen, Xigui Li, et Shixun Cao. Hole carrier localization and Pr substitution in YBCO systems by positron experiment. *Materials Letters* **54**(4), 273 – 278 (2002).
- [42] Wende Xiao, Qinlin Guo, et E. G. Wang. Transformation of CeO_2 (111) to Ce_2O_3 (0001) films. *Chemical Physics Letters* **368**(5-6), 527 – 531 (2003).