

Étude des effets de proximité dans des hétérostructures
de $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ et de LaFeO_3

par

Guillaume Hardy

Thèse présentée au département de physique
en vue de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ des SCIENCES
UNIVERSITÉ de SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 11 septembre 2020

Le 11 septembre 2020

Membres du jury

Professeur Patrick Fournier
Directeur de recherche
Département de physique

Professeur David Sénéchal
Membre interne
Département de physique

Professeur Alain Pignolet
Membre externe
Centre Énergie Matériaux Télécommunications
Institut national de la recherche scientifique

Professeur Denis Morris
Président rapporteur
Département de physique

À mes parents

Sommaire

Cette thèse se concentre sur la caractérisation des interactions aux interfaces entre le cuprate dopé aux électrons $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ et le pérovskite anti-ferromagnétique LaFeO_3 . En effet, un possible transfert de charges a été rapporté dans des superstructures de LaFeO_3 et de Sm_2CuO_4 par Bruno *et al.* [1]. Cette découverte d'un dopage par effet de proximité sans utiliser la substitution habituelle, source de désordre, offre la possibilité d'une nouvelle avenue de recherche dans les supraconducteurs à haut- T_c , en particulier ceux dopés aux électrons. Ce projet visait à approfondir l'étude de ce système.

En premier lieu, la reproduction des résultats de Bruno *et al.* a été tentée ; des hétérostructures de Pr_2CuO_4 (PCO) – un composé équivalent à Sm_2CuO_4 – et de LaFeO_3 (LFO) ont été fabriquées par la méthode de dépôt par laser pulsé (PLD). Ces échantillons consistaient en superstructures, c'est-à-dire en structures périodiques selon l'axe c formées par l'empilement alternatif de couches de LFO et de PCO.

Les conditions de dépôt de ces deux composés ont été optimisées pour la fabrication des superstructures. En effet, une température et une atmosphère constantes durant le dépôt ont été visées. La haute qualité des couches isolées a été confirmée par diffraction des rayons X. Par la suite, la fabrication de superstructures a aussi été confirmée, les spectres de diffraction des rayons X présentant clairement les patrons de diffraction attendus pour des superstructures. Une simulation numérique a également été réalisée pour modéliser le spectre de diffraction d'une superstructure. Les spectres simulés et expérimentaux correspondent presque parfaitement.

Les propriétés de transport de ces superstructures se sont par contre avérées complètement différentes de celles rapportées par Bruno *et al.* Les premiers échantillons étaient trop résistifs pour que la moindre mesure de transport soit réalisée. Des mesures de résistivité n'ont pu être effectuées que sur des superstructures ayant subi une réduction sous vide. Cette manipulation est généralement utilisée pour créer des lacunes ou retirer des atomes d'oxygène additionnels dans les cuprates dopés aux électrons. Une dépendance directe de

l'intensité de la réduction sur la baisse de la résistivité a été observée.

Sur ce point, il est important de noter que la réduction d'oxygène est nécessaire afin d'obtenir de la supraconductivité dans les cuprates dopés aux électrons. Par contre, l'équipe de Bruno *et al.* n'ont pas effectué de réduction de façon volontaire sur leurs échantillons et ont néanmoins observé une baisse de résistivité en comparant les monocouches de Sm_2CuO_4 aux superstructures de LaFeO_3 et de Sm_2CuO_4 . Leur utilisation du dépôt par pulvérisation cathodique, laquelle requiert des conditions d'oxygénation différentes, pourrait être la source de cette différence.

Par la suite, en raison des difficultés rencontrées dans les mesures de transport sur les superstructures de PCO et LFO, le PCO a été remplacé par du $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ dopé à $x = 0,17$ (PCCO). En utilisant du PCCO dopé, la résistivité des superstructures est significativement diminuée, ce qui facilite les mesures de transport. De plus, le comportement du coefficient de Hall de PCCO est bien connu, ce qui permet de caractériser les variations de la concentration de porteurs des superstructures et d'identifier la présence réelle ou non d'un transfert de charges. L'ajout de cérium comme dopant augmente le désordre dans le PCCO comparativement au PCO; malgré tout la diffraction des rayons X confirme encore une fois la croissance de superstructures de qualité.

En plus de la diffraction des rayons X, des mesures de résistivité, d'effet Hall et de susceptibilité magnétique sous un champ alternatif ont été réalisées. Des transitions supraconductrices complètes ont été obtenues. Par contre, le comportement attendu en présence d'un transfert d'électrons du LFO vers le PCCO n'a pas été observé. Les superstructures se sont avérées extrêmement résistives pour des couches de PCCO d'épaisseur inférieure à 10 mailles élémentaires, la réduction d'oxygène est encore nécessaire pour réduire la résistivité et la supraconductivité n'apparaît que pour les couches de PCCO les plus épaisses. Toutes les mesures pointent vers l'existence d'une région extrêmement résistive dans le PCCO à proximité avec le LFO. De plus, toutes nos mesures de transport indiquent que le courant est fortement confiné dans la couche supérieure des superstructures, tout particulièrement à basse température lorsque le LFO devient très résistif.

Afin d'explorer plus en détail la couche résistive à l'interface, des bicouches de LFO et de PCCO ont été fabriquées. L'épaisseur du PCCO a été variée tandis que celle de la couche de LFO a été gardée relativement constante.

La grande qualité des couches de PCCO et de LFO a été confirmée à nouveau par diffraction de rayons X. Des oscillations d'épaisseur ont été observées à proximité des pics de diffraction de ces deux composés. La grande qualité des couches a permis de déterminer avec

précision leur épaisseur et le paramètre c des deux composés. Des mesures de diffraction des rayons X en mode $\theta - \omega$ ont également été réalisées. Ces mesures ont permis de caractériser les déformations structurales des composants selon l'épaisseur des couches. La structure du PCCO est constante pour de grandes épaisseurs, mais le paramètre structural c_{PCCO} se dilate sous 10 mailles élémentaires. Cette dilatation de c_{PCCO} est corrélée à la hausse de la résistivité et à l'inhibition de la supraconductivité observées dans les superstructures. Les mêmes propriétés ont également été observées dans les bicouches. De plus, une monocouche de PCCO présente le même comportement. Toutes ces observations indiquent que les contraintes structurales à l'interface sont à l'origine de la couche résistive.

Finalement, afin de tester l'origine structurale de l'interface résistive, des bicouches ont été déposées sur différents substrats, ce qui les expose à différentes contraintes. À l'aide de la diffraction des rayons X, une contraction dans le plan a été observée, corrélée avec le désaccord de maille entre le PCCO et le substrat. Une dilatation de c_{PCCO} a également été mesurée pour les couches de PCCO les plus minces. Crucialement, il a été observé que l'épaisseur sous laquelle c_{PCCO} est dilaté varie selon le désaccord de maille avec le substrat. Pour un désaccord de maille plus petit (un substrat de SrTiO_3), le c_{PCCO} est dilaté même pour les échantillons les plus épais tandis que pour le désaccord de maille le plus important (un substrat de SrLaGaO_4), la dilatation se relaxe presque instantanément, étant limitée à une courte distance de l'interface. De la même manière, la région résistive dans le PCCO à l'interface avec le LFO correspond à la relaxation de c_{PCCO} , ce qui confirme qu'elle est causée par le désaccord de maille.

En conclusion, il a été suggéré que les contraintes en compression à l'interface entre le PCCO et le LFO font en sorte que la réduction du PCCO varie selon l'épaisseur. En effet, il est rapporté dans la littérature que les contraintes en compression réduisent la mobilité des atomes d'oxygène. Donc, la région contrainte à l'interface entre le PCCO et le LFO est réduite plus difficilement que le reste de la couche de PCCO.

Une explication pour les différences entre nos résultats et ceux de Bruno *et al.* est ainsi proposée. Les méthodes de croissance différentes feraient en sorte que le cuprate de nos superstructures et de celles de Bruno *et al.* ait été déposé avec différentes concentrations de lacunes d'oxygènes, soit une faible concentration dans le PCCO déposé par PLD et une plus grande concentration dans le Sm_2CuO_4 fabriqué par pulvérisation cathodique. Dans les deux cas, les contraintes aux interfaces aurait stabilisé l'oxygénation du cuprate, causant ainsi des propriétés de transport différentes.

Mots-clés : Supraconductivité; Couches minces; Cuprates; Superstructures; Hétérostructures; Contraintes structurales; Effet de proximité; Oxygénation

Remerciements

En premier lieu, je tiens à remercier mon directeur de recherche, le professeur Patrick Fournier, pour m'avoir donné accès à son laboratoire et avoir accepté de me guider durant ma maîtrise et mon doctorat. Sous sa direction, j'ai été introduit à des méthodes variées de fabrication et de caractérisation de matériaux solides. Tout au long de ce doctorat, il a su me conseiller dans mes travaux et proposer de nouvelles avenues de recherche lorsque des imprévus ont été rencontrés. En plus, il m'a aussi offert d'assister à plusieurs conférences internationales. Je le remercie également pour le soutien continu qu'il a offert durant la rédaction de cette thèse.

Je remercie les autres enseignants du département de physique, incluant Ion Garate pour le cours sur les isolants topologiques et André-Marie Tremblay pour le cours de problème à N-corps.

Je remercie le Fonds de recherche du Québec sur la nature et les technologies (FRQNT), le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG), l'Institut canadien de recherches avancées (ICRA) et la Fondation canadienne pour l'innovation (FCI) pour leur soutien financier tout au long de ce projet.

Je tiens à remercier mes collègues de l'équipe Fournier, notamment Maxime Dion, pour sa contribution dans le laboratoire et concernant l'interprétation de la diffraction des rayons X, Priyanka Brojabasi, pour la fabrication de la cible de LaFeO_3 , la calibration initiale des conditions de dépôt du LaFeO_3 et son aide dans la fabrication des premières superstructures, et Seyedeh Sara Ghotb pour avoir réaliser des mesures de microscopie à force atomique impromptues.

Tous ces travaux n'auraient pas pu être réalisés sans l'entretien continu et les interventions rapides des différents techniciens du département de physique, en particulier Stéphane Pelletier et Bobby Rivard.

Je remercie les membres de mon comité de suivi, David Sénéchal et Denis Morris, et

l'évaluateur externe, le professeur Alain Pigolet de l'INRS, pour avoir accepté de lire et d'évaluer cette thèse.

Enfin, je tiens à remercier ma famille pour leur soutien continu tout au long de mes études.

Table des matières

Sommaire	ii
Remerciements	v
1 Contexte	1
1.1 La supraconductivité	1
1.2 Concevoir de nouveaux composés	5
1.2.1 Hétéro-structures à base des matériaux de type IL	8
1.2.2 Hétéro-structures de SrTiO ₃ /LaAlO ₃ et SrTiO ₃ /LaTiO ₃	11
1.2.3 Hétéro-structures de cuprates	12
1.2.4 Effet des contraintes sur l'oxygénation dans une hétéro-structure	13
1.3 Le système d'intérêt	19
1.4 Sujet de cette thèse	21
1.4.1 Le Pr _{2-x} Ce _x CuO _{4-δ}	22
1.4.2 Le LaFeO ₃	28
1.4.3 Grandes lignes de ce projet	31
2 Méthode	33
2.1 Ablation par laser pulsé	33
2.1.1 Le laser	35
2.1.2 Les cibles	35
2.1.3 Les substrats	36
2.1.4 La température et l'atmosphère	38
2.1.5 Reconstruction de la surface	38
2.1.6 Réduction d'oxygène	39
2.1.7 Croissance de superstructures	41
2.2 Diffraction des rayons X	42
2.2.1 Diffraction de 2θ	43
2.2.2 Diffraction θ - ω	45

2.2.3	Le diffractomètre	47
2.2.4	Oscillations de taille finie	48
2.2.5	Incertitude expérimentale	53
2.2.6	Effet du désordre sur le spectre	55
2.2.7	Spectres pour des superstructures	56
2.2.8	Pics parasites	59
2.3	Mesures de transport	60
2.3.1	Le PPMS	60
2.3.2	Mesures de résistivité	62
2.3.3	Mesures d'effet Hall	63
2.3.4	Mesures de susceptibilité magnétique	66
3	Superstructures de LFO/PCO	71
3.1	Calibration des composantes	72
3.1.1	Monocouches de PCO	73
3.1.2	Monocouches de LFO	77
3.2	Superstructures de PCO/LFO	79
3.2.1	Analyse de la diffraction des rayons X	80
3.2.2	Propriétés de transport	89
3.3	Résumé	92
4	Superstructures dopées	94
4.1	Analyse de la diffraction des rayons X	95
4.2	Propriétés de transport et magnétiques	96
4.2.1	Mesures de résistivité	98
4.2.2	Susceptibilité magnétique	103
4.2.3	Coefficient de Hall	104
4.3	Anomalies dans les mesures de transport	109
4.4	Problèmes avec les superstructures dopées	111
4.5	Résumé	114
5	Bicouches de PCCO/LFO	116
5.1	Analyse de la diffraction des rayons X	117
5.1.1	Variation des taux de dépôt	119
5.1.2	Contraintes aux interfaces	122
5.2	Propriétés de transport	123
5.2.1	Mesures de résistivité	123
5.2.2	Susceptibilité magnétique	127

5.2.3	Transition supraconductrice	131
5.2.4	Coefficient de Hall	133
5.3	Bicouches sur différents substrats	138
5.3.1	Mesures des déformations structurelles	140
5.3.2	Propriétés de transport selon le substrat	149
5.4	Effet des contraintes sur l'oxygénation	156
5.4.1	Retour sur les travaux de Bruno <i>et al.</i>	157
5.5	Résumé	162
Conclusion		164
A Transfert de charge à l'interface		170
A.0.1	Structure de bande du PCCO	172
A.0.2	Structure de bande du LFO	172
A.0.3	Différentes interfaces étudiées	174
B Mesures d'épaisseur des couches		176
B.1	Bicouches de PCCO/LFO	178
B.1.1	Couche de LFO	178
B.1.2	Couche de PCCO	180
B.2	Bicouches de PCCO/LFO sur substrat variable	180
B.2.1	Couche de LFO	180
B.2.2	Couche de PCCO	192
C Simulation des spectres rayons X		199
D Diffractions des rayons X de superstructures		206
E Mesures de transport dans une superstructure		211
E.1	Détermination des courants I_n et des termes t_n	213
E.2	Mesures de résistivité	216
E.3	Mesures d'effet Hall	217
E.4	Comparaison avec les mesures	218
F Alignement du diffractomètre		219
Bibliographie		221

Liste des tableaux

2.1	Substrats utilisés	37
3.1	Superstructures de LFO/PCO	84
5.1	Nombre de mailles élémentaires des bicouches de LFO/PCCO	120
5.2	Paramètres structuraux du PCCO dans une bicouche	144
B.1	Propriétés des couches de LFO dans les bicouches	178
B.2	Propriétés des couches de PCCO dans les bicouches	186
B.3	Propriétés des couches de LFO dans les bicouches sur substrat variable . . .	187
B.4	Comparaison des propriétés des couches de LFO déposées sur SLGO obtenues par régression et transformée de Fourier	192
B.5	Propriétés des couches de LFO dans des bicouches sur différents substrats .	198
D.1	Dimensions des superstructures de LFO/PCCO	210

Table des figures

1.1	Température critique selon l'année de découverte	5
1.2	Diagramme de phase des cuprates supraconducteurs	7
1.3	Température critique selon le nombre de plans de CuO_2 par maille élémentaire	7
1.4	Maille élémentaire des composés de type <i>infinite-layer</i>	9
1.5	Température critique maximale d'une superstructure de CaCuO_2 et SrTiO_3	11
1.6	Propriétés de transport de couches minces de LSCO pour différents substrats	15
1.7	Résistivité de couches minces de LSCO pour différents substrats et différentes oxygénations	17
1.8	Propagation de l'oxygène dans une couche mince contrainte	18
1.9	Structure de bande du LaFeO_3 et Sm_2CuO_4	19
1.10	Résistivité de superstructures de LaFeO_3 et Sm_2CuO_4	20
1.11	Électrons additionnels dans une superstructure de LaFeO_3 et Sm_2CuO_4	21
1.12	Résistivité du PCCO selon le dopage	23
1.13	Diagramme de phase des dopés aux électrons selon la réduction	24
1.14	Schéma des structures cristallines du $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ et du LaFeO_3	26
1.15	Paramètre c du PCCO en fonction du dopage et de la réduction	27
1.16	Coefficient de Hall du PCCO selon la réduction	27
1.17	Coefficient de Hall du PCCO selon le dopage	28
1.18	Distorsions du LFO	29
1.19	Mesures de spectroscopie photoélectronique d'hétéro-structures de LaTiO_3 et de LFO	31
2.1	Schéma du système de dépôt par ablation laser	34
2.2	Simulation de croissance par PLD	40
2.3	Oscillation RHEED	40
2.4	Schéma de la loi de Bragg	45
2.5	Schéma de la diffraction $\theta - \omega$	45
2.6	Fentes du diffractomètre	48

2.7	Simulation du pic (200) d'une couche mince de STO	50
2.8	Simulation du terme A_n	52
2.9	Simulation du pic (200) d'une couche mince de STO	54
2.10	Simulation du pic (004) de LFO pour différents désordres	56
2.11	Simulation du spectre rayon X 2θ de structures de PCO et LFO	57
2.12	Simulation du spectre rayon X 2θ d'une superstructure de PCO et LFO	58
2.13	Simulation du spectre $\theta - \omega$ rayon X d'une superstructure de PCO et LFO . .	59
2.14	Pics parasites du diffractomètre rayons X	60
2.15	Schéma du PPMS	61
2.16	Schéma des canaux sur les échantillons	62
2.17	Résistance de contact	62
2.18	Effet Hall	65
2.19	Sonde ACMS	67
3.1	Spectre rayon X de couches minces de PCO	74
3.2	Oscillations d'épaisseur de couches minces de PCO	75
3.3	Pic (109) du PCO	76
3.4	Spectre rayons X d'une couche mince de LFO	78
3.5	Spectre rayons X de superstructures de PCO/LFO	81
3.6	Spectre rayons X de superstructures de LFO/PCO	82
3.7	Spectre rayons X de superstructures de LFO/PCO	83
3.8	Spectre rayons X d'une superstructure défectueuse	85
3.9	Spectre rayons X d'une superstructure déposée sous N_2O	85
3.10	Spectre rayon X de superstructures de LFO/PCO	88
3.11	Spectre $\theta - \omega$ des échantillons de LFO/PCO	90
3.12	Résistivité de superstructures de LFO/PCO	91
4.1	Diffraction 2θ de superstructures de PCCO/LFO	97
4.2	Spectre $\theta - \omega$ d'une superstructure de LFO/PCCO	98
4.3	Résistivité de superstructures de LFO/PCCO	99
4.4	Effets prévus de l'épaisseur du PCCO	101
4.5	Susceptibilité magnétique de superstructures de PCCO/LFO	104
4.6	Coefficient de Hall de superstructures de LFO/PCCO	107
4.7	Coefficient de Hall de superstructures de LFO/PCCO	108
4.8	Coefficient de Hall de superstructures de LFO/PCCO	108
4.9	Distribution du courant dans une superstructure selon le type de contact . .	111
4.10	Simulation de la résistivité et du coefficient de Hall dans une superstructure	112

4.11	Coefficient de Hall de superstructures de LFO/PCCO comparé aux monocouches de PCCO	112
5.1	Spectres 2θ des bicouches de LFO/PCCO	118
5.2	Variation des taux de dépôt	119
5.3	Variation de c_{PCCO} selon n_{PCCO}	124
5.4	Résistivité des bicouches de PCCO/LFO sur STO	125
5.5	Résistivité des bicouches de PCCO/LFO sur STO	126
5.6	Susceptibilité magnétique de bicouches de LFO/PCCO	128
5.7	Susceptibilité magnétique de bicouches de LFO/PCCO	129
5.8	Susceptibilité magnétique de bicouches de LFO/PCCO	129
5.9	Susceptibilité magnétique d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO	130
5.10	Susceptibilité magnétique d'une bicouche de PCCO/LFO sur LSAT	131
5.11	Températures critiques des structures de PCCO/LFO sur STO	132
5.12	Coefficient de Hall d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO	134
5.13	Coefficient de Hall d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO	134
5.14	Coefficient de Hall d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO	135
5.15	Coefficient de Hall d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO	135
5.16	Coefficient de Hall d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO	136
5.17	Coefficient de Hall d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO	137
5.18	$T_{dR_H/dT=0}$ d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO	138
5.19	Paramètres c_{LFO} et c_{PCCO} selon n_{LFO} , n_{PCCO} et le substrat	142
5.20	Spectre $\theta - \omega$ de bicouches sur différents substrats	145
5.21	AFM	148
5.22	Déformations structurelles des bicouches	148
5.23	Résistivité d'une bicouche de PCCO/LFO sur différents substrats	150
5.24	Coefficient de Hall d'une bicouche de PCCO/LFO sur différents substrats	151
5.25	Détermination de d_{res} pour différents substrats	153
5.26	Position et épaisseur de la couche résistive de PCCO dans bicouches	154
5.27	Susceptibilité magnétique d'une bicouche de PCCO/LFO sur SLGO	155
5.28	Effet de la réduction et de l'oxygénation en présence de contraintes en compression	161
A.1	Dérive du potentiel chimique et de la bande de valence en fonction du dopage pour le NCCO	173
A.2	Structure de bande du LFO et PCCO	175
B.1	Pic (002) du LFO dans des bicouches	179

B.2	Pic (004) du PCCO pour 02112018	181
B.3	Pic (004) du PCCO pour 05112018	181
B.4	Pic (004) du PCCO pour 08112018	182
B.5	Pic (004) du PCCO pour 16112018a	182
B.6	Pic (004) du PCCO pour 16112018b	183
B.7	Pic (004) du PCCO pour 21112018	183
B.8	Pic (004) du PCCO pour 23112018	184
B.9	Pic (004) du PCCO pour 11122018	184
B.10	Pic (004) du PCCO pour 13122018a	185
B.11	Pic (004) du PCCO pour 13122018b	185
B.12	Pic (004) du PCCO pour 10012019	188
B.13	Pic (002) du LFO sur substrat variable	189
B.14	Pic (002) du LFO sur SLGO pour 16012019c	190
B.15	Pic (002) du LFO sur SLGO pour 29012019c	190
B.16	Pic (002) du LFO sur SLGO pour 29012019f	191
B.17	Pic (002) du LFO sur SLGO pour 30012019c	191
B.18	Pic (004) du PCCO sur STO pour 16012019a	193
B.19	Pic (004) du PCCO sur LSAT pour 16012019b	193
B.20	Pic (004) du PCCO sur STO pour 29012019a	194
B.21	Pic (004) du PCCO sur LSAT pour 29012019b	194
B.22	Pic (004) du PCCO sur STO pour 29012019d	195
B.23	Pic (004) du PCCO sur LSAT pour 29012019e	195
B.24	Pic (004) du PCCO sur STO pour 30012019a	196
B.25	Pic (004) du PCCO sur LSAT pour 30012019b	196
B.26	Pic (004) du PCCO sur SLGO pour 16012019c et 29012019c	197
C.1	Structures cristallines des simulations	204
C.2	Simulation du spectre de superstructure selon le système cristallin des com- posantes	205
D.1	Spectre rayons X des superstructures de LFO/PCCO	208
D.2	Spectre rayons X des superstructures de LFO/PCCO	209
E.1	Circuit équivalent d'une superstructure	212
E.2	Distribution du courant dans une superstructure	216
F.1	Alignement du diffractomètre	220

Chapitre 1

Contexte

1.1 La supraconductivité

En 1908, Heike Kamerlingh Onnes fut le premier à liquéfier l'hélium. En 1911, il utilisa ses avancées en cryogénie pour mesurer la résistivité du mercure à basse température. À cette époque, le comportement de la résistivité à basse température était activement débattu. L'expérience de Kamerlingh Onnes visait à vérifier lequel des différents scénarios prédits était correct. Le résultat qu'il obtint fut complètement inattendu. Sous une température de transition de 4,2 K, la résistivité du mercure devenait subitement nulle. Cette absence de résistivité fut appelée supraconductivité.

L'absence de résistance sous la température de transition, aussi appelée température critique (T_c), n'est pas la seule caractéristique des supraconducteurs. Ces derniers présentent aussi un diamagnétisme parfait, c'est-à-dire que le champ magnétique est complètement expulsé du supraconducteur et que le champ interne est nul : c'est l'effet Meissner. Il a été démontré par Fritz et Heinz London que cet effet est intimement relié à la résistance nulle [2].

En effet, considérons que, sous T_c , une densité n_s de la densité totale n d'électrons de conduction contribue au super-courant. La densité n_s est nulle à T_c et converge vers n à de plus basses températures. Ne subissant aucune résistance électrique, ces n_s électrons sont accélérés sans dissipation à une vitesse moyenne \mathbf{v}_s tandis que les autres électrons ($n - n_s$) restent inertes [2]. Dans le cas d'un métal à l'état normal, le courant est $\mathbf{E} = \rho \mathbf{j}$. Or, en l'absence de résistivité, la vitesse \mathbf{v}_s et le champ électrique \mathbf{E} sont reliés par l'équation suivante [2] [3] ;

$$m \frac{\delta \mathbf{v}_s}{\delta t} = -e \mathbf{E}$$

$$\mathbf{j} = -e \mathbf{v}_s n_s \rightarrow \frac{\delta \mathbf{j}}{\delta t} = -\frac{n_s e^2}{m} \mathbf{E}$$

Ce qui, en utilisant la loi de l'induction de Faraday, peut être reformulé sous la forme suivante [2] ;

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\delta \mathbf{B}}{\delta t}$$

$$\frac{\delta}{\delta t} (\nabla \times \mathbf{j} + \frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B}) = 0$$

Ce qui indique que, dans un supraconducteur, le champ \mathbf{B} et le courant \mathbf{j} suivent l'équation suivante, l'une des deux équations de London ;

$$\nabla \times \mathbf{j} = -\frac{n_s e^2}{mc} \mathbf{B}$$

Cette relation, laquelle est une conséquence de la résistivité nulle, fait en sorte qu'il ne soit pas possible pour un champ \mathbf{B} uniforme d'exister dans un supraconducteur [2] [3]. En effet, si l'équation de Maxwell est considérée ;

$$\nabla \times \mathbf{B} = \frac{1}{c} (4\pi \mathbf{j} + \frac{\delta \mathbf{E}}{\delta t})$$

En supposant que $\delta \mathbf{E} / \delta t$ soit négligeable, la relation 1.1 indique que le champ \mathbf{B} dans le supraconducteur est représenté par l'équation différentielle suivante ;

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \frac{4\pi n_s e^2}{mc^2} \mathbf{B} = \frac{1}{\lambda_L^2} \mathbf{B}$$

Ce qui indique que le champ \mathbf{B} ne peut pas être constant dans le supraconducteur et

disparaît sur une longueur λ_L . Cette longueur caractéristique, dite de London, correspond à la distance sur laquelle le champ \mathbf{B} s'atténue à partir de la surface du supraconducteur. En raison de l'absence de résistivité, le champ \mathbf{B} est donc nul pour des profondeurs supérieures à λ_L [2] [3].

Le mercure n'est pas le seul élément présentant une phase supraconductrice à basse température. Dans les années suivantes, des phases supraconductrices furent découvertes pour d'autres éléments, incluant le plomb avec $T_c = 7,2$ K et le niobium avec $T_c = 9,2$ K. Par la suite, des températures critiques atteignant 23 K furent obtenues avec des composés binaires incluant du niobium.

La supraconductivité des métaux et alliages, dite conventionnelle, fut expliquée en 1957 par la théorie BCS, formulée par John Bardeen, Leon N. Cooper, et Robert Schrieffer [2]. Cette théorie suppose l'existence d'une force attractive entre les électrons, laquelle annule la force de Coulomb. Dans les supraconducteurs conventionnels, cette force attractive apparaît en raison de l'interaction entre les électrons via les modes de vibration (phonons) du réseau cristallin. Cette attraction fait en sorte que les électrons se jumellent en paires de Cooper, lesquelles présentent un comportement bosonique. L'attraction cause aussi l'apparition d'un gap Δ autour du niveau de Fermi. Ce gap supraconducteur est l'énergie nécessaire pour exciter (briser) les paires de Cooper. Pour une énergie $k_B T$ inférieure à Δ , les paires de Cooper ne peuvent pas être excitées lors des collisions et les électrons ne sont donc pas diffusés. L'ensemble des paires se comportent donc comme un superfluide et se déplacent dans la structure cristalline sans rencontrer de résistance. L'énergie d'excitation peut être atteinte en augmentant la température, le champ magnétique appliqué, le courant ou plus généralement une combinaison dans le supraconducteur au-dessus de valeurs critiques respectives de T_c , H_c et I_c .

Ce modèle permet d'expliquer le comportement des supraconducteurs conventionnels, mais n'offrait pas beaucoup d'options pour dépasser une température critique maximale d'environ 30 K. Une exception notable est la T_c de 39 K rapportée en 2001 pour du MgB_2 [4]. Aujourd'hui, les composés supraconducteurs conventionnels ont une utilisation répandue, particulièrement pour fabriquer des aimants produisant des champs magnétiques intenses. Malgré tout, la nécessité de recourir à l'hélium liquide limite leur utilisation puisque cet élément est rare sur Terre, difficile à manipuler et non-renouvelable.

La recherche sur les supraconducteurs fut révolutionnée avec la découverte de plusieurs nouvelles classes de supraconducteurs, nommés non-conventionnels, ou souvent appelées « à haut- T_c ». À partir de 1986 [5], de la supraconductivité fut observée dans plusieurs matériaux à base d'oxydes de cuivre, ou cuprates. Comme illustré à la figure 1.1, non seulement les

températures critiques s'élevaient au-dessus de la valeur maximale de 30 K – d'où le terme haut- T_c – mais des T_c au-dessus de 77 K furent aussi obtenues. C'est une valeur significative puisqu'il s'agit de la température de liquéfaction de l'azote, un gaz beaucoup moins cher, très abondant et plus facile à manipuler que l'hélium. Ceci augmenta les applications possibles des supraconducteurs, et laissa espérer la possibilité d'une supraconductivité à température ambiante. Des températures critiques supérieures à 150 K ont été obtenues dans les cuprates dopés aux trous [5].

Dépendamment de leur interaction avec un champ magnétique, les supraconducteurs peuvent être de type I ou II. Dans le cas d'un type I, la longueur sur laquelle le champ magnétique pénètre dans le supraconducteur (dite longueur de pénétration de London λ_L) est plus petite que la longueur de cohérence de la phase supraconductrice ξ . Ceci a comme conséquence que, sous un champ magnétique inférieur au champ critique H_c , aucune ligne de champ magnétique ne pénètre dans le supraconducteur. Pour des champs supérieurs à H_c , les lignes de champ pénètrent dans le matériau, ce qui détruit complètement la phase supraconductrice. À l'inverse, les supraconducteurs de type II présentent une λ_L supérieure à ξ . Dans cette situation, les lignes de champs peuvent traverser le supraconducteur via des régions en phase normale, dites vortex. Ces vortex se forment pour des champs appliqués supérieurs à H_{c1} et coexistent avec la phase supraconductrice, laquelle est progressivement inhibée puis disparaît pour des champs supérieurs à H_{c2} . L'existence de cette phase mixte entre H_{c1} et H_{c2} fait en sorte qu'il est possible de conserver de la supraconductivité pour des champs magnétiques plus élevés que dans les supraconducteurs de type I. De plus, les vortex permettent de fixer les supraconducteurs relativement aux lignes de champ magnétique (*flux pinning*), ce qui facilite la lévitation magnétique. Tous les supraconducteurs à haut- T_c sont de type II.

De la supraconductivité non-conventionnelle a également été obtenue dans des composés à base de fer, les pnictures. La température critique maximale pour cette autre classe de supraconducteurs à haut- T_c varie de 70 K [6] à 109 K [7] pour une couche atomique de FeSe contrainte dans une hétéro-structure. Les derniers progrès concernant la température critique ont été réalisés dans des composés stabilisés grâce à des pressions énormes. Des T_c de 203 K pour le H_2S [8] et de 250 K pour le LaH_{10} [9] ont été obtenues pour des pressions de l'ordre de la centaine de gigapascals.

Avec la stagnation de la température critique maximale à pression ambiante autour de 150 K et l'absence d'une théorie expliquant complètement les supraconducteurs à haut- T_c , il devient nécessaire de découvrir de nouvelles manières d'analyser les supraconducteurs connus et de potentiellement fabriquer de nouveaux composés.

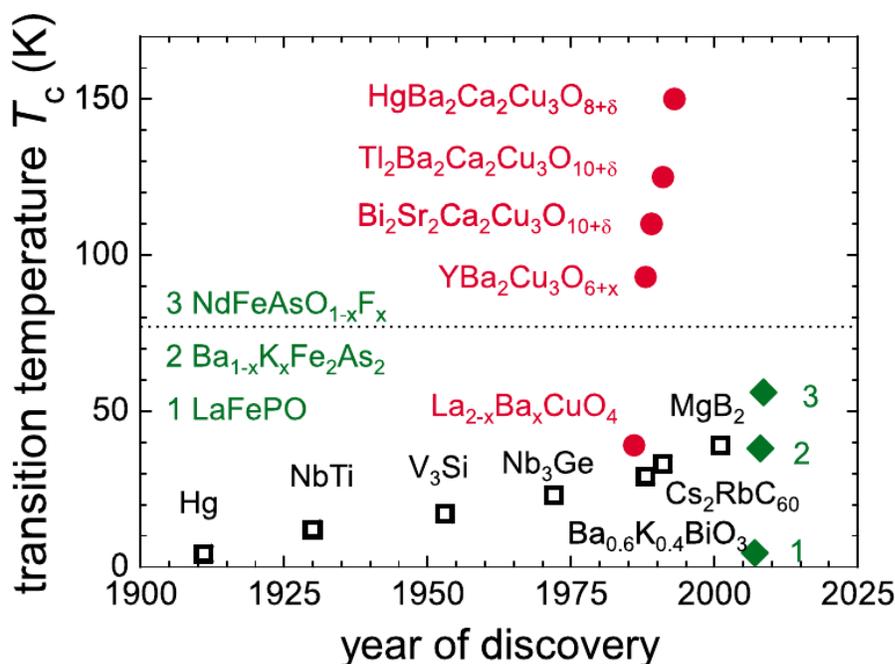


FIGURE 1.1 Température critique selon l'année de découverte pour les supraconducteurs conventionnels (noir), les cuprates (rouge) et les pnictures (vert). La ligne pointillée indique la température de liquéfaction de l'azote [5].

1.2 Concevoir de nouveaux composés

Comparés aux supraconducteurs conventionnels, les supraconducteurs non-conventionnels possèdent une grande variété de structures complexes. Cette complexité est amplifiée par les différents types de porteurs et leur diagramme de phase variant selon la concentration de porteurs, la réduction en oxygène, la pression appliquée sur l'échantillon et même le rayon atomique des différentes atomes inclus dans la structure. Malgré cette complexité, plusieurs de ces supraconducteurs sont caractérisés par une structure en feuillets formée par l'empilement périodique de sous-structures. Dans le cas des cuprates, il s'agit d'un certain nombre de plans de CuO_2 alternant avec des réservoirs de charges.

Les plans de CuO_2 sont les sous-structures du cristal où se trouvent les porteurs mobiles, et donc sont souvent dénommés plans de conduction. En effet, les propriétés des cuprates présentent une anisotropie importante. Par exemple, la résistivité perpendiculaire aux plans de CuO_2 , dite hors-plan, peut être jusqu'à 10000 fois plus importante que le long des plans [10].

La concentration de porteurs mobiles dans ces plans peut être variée par dopage, ce qui

est accompli en faisant varier la composition des réservoirs de charge. Ces sous-structures à fort caractère ionique contiennent des atomes d'oxygène et d'autres atomes agencés de manière variable. Ces autres atomes consistent généralement en terres rares, mais peuvent aussi être des alcalino-terreux. Ces atomes ayant des états d'oxydation différents peuvent coexister en proportions variables dans la même structure cristalline. En faisant varier les proportions de ceux-ci dans les réservoirs de charge, les sous-structures ioniques retirent ou injectent des porteurs dans les plans de CuO_2 . Cet ajout de porteurs constitue un dopage et l'atome dont la proportion dans le composé est augmentée pour ajouter ces porteurs est le dopant. La figure 1.2 montre le diagramme de phase selon la proportion de dopants pour différents cuprates supraconducteurs. Il est important de noter que le dopage peut causer l'ajout de porteurs de charge positive (trous) ou négative (électrons). Le diagramme de phase des cuprates est ainsi approximativement symétrique selon le signe des porteurs, les différences entre les deux types de porteurs restant significatives. Les cuprates sont donc séparés en dopés aux électrons et dopés aux trous. Dans les deux cas, une phase supraconductrice apparaît pour des dopages à proximité de $x = 0,15$.

Par contre, la structure électronique des cuprates est fortement affectée par les corrélations électroniques. Malgré le fait que la bande CuO_2 hybridée est en principe à demi-remplie, ce qui devrait causer un comportement métallique, les cuprates non-dopés sont des isolants de Mott présentant de l'anti-ferromagnétisme (AF) à basse température. Cette phase AF est illustrée par les zones vertes dans la figure 1.2. Avec le dopage, les plans de CuO_2 deviennent conducteurs, tout en montrant une forte anisotropie selon l'orientation du courant relativement à la structure cristalline. De plus, pour certaines concentrations de dopant, la structure électronique montre des signatures de la phase pseudo-gap [10] [11], une phase demeurant inconnue, mais correspondant à une suppression de la densité d'états pour certaines régions de la zone de Brillouin.

Une autre manière de classer les cuprates est selon le nombre n de plans de CuO_2 consécutifs (par maille élémentaire) entre les réservoirs de charges. Par exemple, le $\text{HgBa}_2\text{CuO}_{4+\delta}$ présente $n = 1$ plan de CuO_2 par maille tandis que le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ en comporte $n = 2$. Certains supraconducteurs, tel que les familles des composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ [12] et $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+2+x}$ [13], peuvent être formés avec différents n . Dans ce cas, comme illustré dans la figure 1.3, la température critique dépend de n , étant maximale autour de $n = 3$ [12] [13].

Ces caractéristiques laissent entrevoir la possibilité de fabriquer et stabiliser un supraconducteur artificiel en sélectionnant les sous-structures (plans de CuO_2 , réservoirs) et en les agencant de manière inédite grâce aux procédés épitaxiaux. Ceci pourrait permettre de générer des structures impossibles à stabiliser en volume et, par exemple, de remplacer

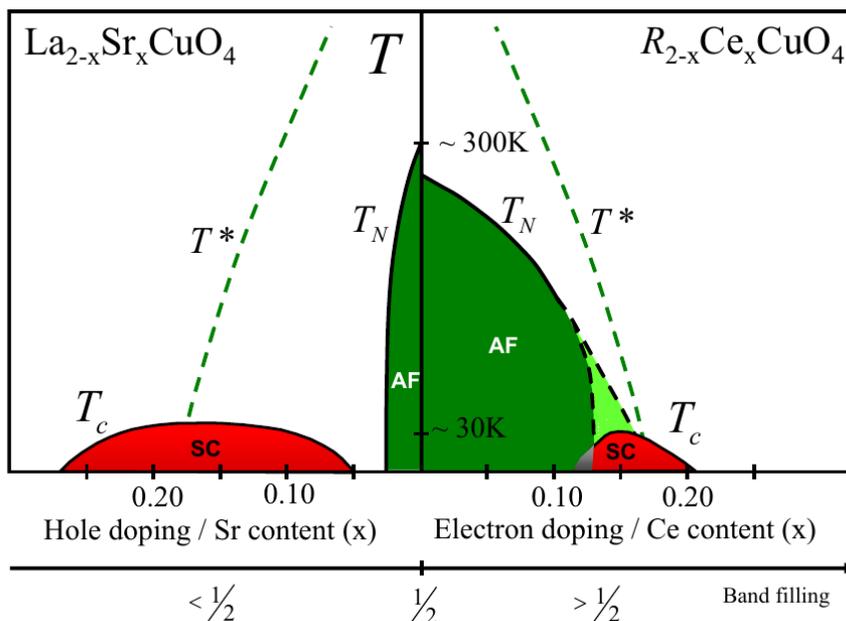


FIGURE 1.2 Diagramme de phase des cuprates supraconducteurs selon le dopage en électrons et trous [10]. Les températures critiques T_c , T_N et T^* correspondent aux transitions vers les phases supraconductrice, anti-ferromagnétique et au pseudo-gap, respectivement.

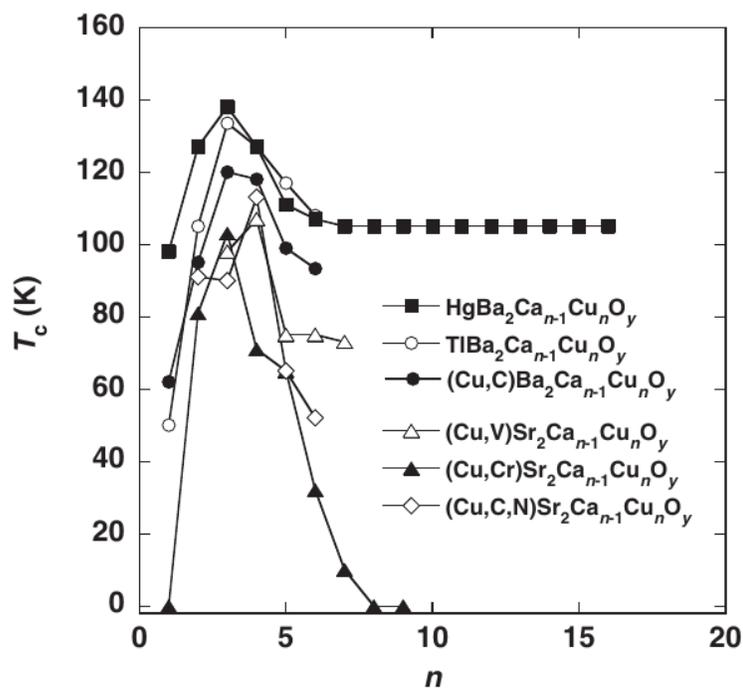


FIGURE 1.3 Température critique T_c selon le nombre n de plans de CuO_2 par maille élémentaire pour plusieurs cuprates dopés aux trous [13].

le dopage chimique contrôlé par la composition des réservoirs de charges par une autre source de dopage. Cela rendrait ainsi possible l'étude de la supraconductivité à haut T_c avec un plus grand contrôle sur les propriétés du système étudié et une plus grande variété de systèmes pouvant être manipulés afin d'en apprendre davantage sur le mécanisme derrière la supraconductivité à haut T_c . De plus, l'utilisation de méthodes différentes pour contrôler la même propriété, par exemple la concentration de porteurs, permet d'isoler l'effet des variations de cette propriété des effets secondaires de la méthode.

En effet, en plus d'augmenter la concentration de porteurs, l'ajout de dopants, la méthode principalement utilisée pour varier la concentration des porteurs dans les plans de CuO_2 des cuprates, change habituellement les dimensions de la maille cristalline tout en augmentant le désordre structural. Même si les impuretés isolées ont un effet minime sur la T_c dans les cuprates [14], le changement des distances entre les plans et les variations des longueurs des liens (par exemple Pr-O et Cu-O) et des angles entre ces liens ont des effets importants.

Dans certains cas, les dopages possibles sont limités par des considérations expérimentales, ce qui rend inaccessible des régions du diagramme de phase. Par exemple, le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, le premier composé ayant produit une T_c supérieure à 77 K (température de l'azote liquide), est dopé en introduisant des lacunes d'oxygène, la T_c maximum étant obtenu pour $\delta = 0,07$. Pour des raisons structurales, ce dopage δ varie de 0 à 1 et la totalité du dôme supraconducteur ne peut pas être exploré [15]. De la même manière, les composés $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+4+x}$ sont dopés en trous en ajoutant des oxygènes. La procédure de dopage est complexe et le diagramme de phase accessible est limité entre $\delta = 0,2$ et $\delta = 0,3$ [16].

1.2.1 Hétéro-structures à base des matériaux de type IL

L'une des avenues explorées pour générer des cuprates artificiels est celle d'insérer des plans de CuO_2 dans des superstructures en les combinant à d'autres oxydes. Ceci a été accompli en utilisant des composés de type *infinite-layer* (IL). Comme illustré dans la figure 1.4, ces cuprates présentent la structure la plus simple possible, n'ayant pas de réservoirs de charges et n'étant composés que de plans de CuO_2 alternant avec un atome. Par analogie avec la classification décrite précédemment, où n plans de CuO_2 consécutifs sont alternés avec un réservoir de charges, la structure de ces matériaux correspond à $n = \infty$, d'où le terme *infinite-layer*. Les plans de CuO_2 étant ainsi isolés, il est possible de les mettre en contact avec d'autres composés (oxydes) servant de réservoirs de charges.

Avant même que ces composés *infinite-layer* ne soient incorporés dans des hétéro-

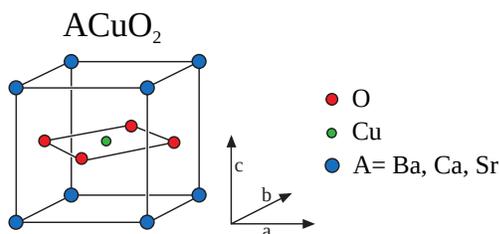


FIGURE 1.4 Structure cristalline de la maille élémentaire des composés de type *infinite-layer*.

structures, de la supraconductivité y avait déjà été obtenue à la fois pour des porteurs de type trous et de type électrons. En effet, une T_c de 40 K a été observée dans du $Sr_{1-x}Nd_xCuO_2$ pour $x = 0,15$, ce qui correspond à un dopage aux électrons [17]. Ce type de supraconductivité est obtenu dans des couches minces des composés de la famille $Sr_{1-x}Ln_xCuO_2$, où $Ln=La,Nd,Sm,Gd$ [18]. La découverte de cette famille de supraconducteurs est importante car il s'agit de dopés aux électrons et que, comparativement aux supraconducteurs à haut T_c dopés aux trous, le nombre de ces cuprates dopés aux électrons est limité.

Pour ce qui est des dopés aux électrons, une T_c de 110 K a été rapportée dans du $(Sr_{1-x}Ca_x)_{1-y}CuO_2$ pour $x = 0,7$ de calcium et $y = 0,1$ de lacunes [19]. Par contre, il n'y a aucune supraconductivité pour des phases pures de $Sr_{1-x}Ca_xCuO_2$ [20]. Pour ce système, la supraconductivité est associée à des phases parasites contenant des lacunes de calcium et strontium [19] et des oxygènes apicaux [20].

Des superstructures supraconductrices ont été fabriquées en alternant du $SrCuO_2$ et du $BaCuO_2$. Une résistivité nulle sous une T_c maximale de 50 K est obtenue pour des couches de $SrCuO_2$ de deux mailles élémentaires d'épaisseur [21]. Une température critique de 30 à 38 K est également observée dans des superstructures composées de 3 couches de $BaCuO_2$ alternées avec une couche de $CaCuO_2$ [22]. Les porteurs ont été identifiés comme étant des trous par des mesures d'effet Hall [23]. Par contre, aucune supraconductivité n'est observée dans des superstructures de $SrCuO_2$ et $CaCuO_2$ [24] [25].

Pour les superstructures de $SrCuO_2/BaCuO_2$, des mesures de spectroscopie Raman révèlent la présence de liaisons Ba-O associées à des oxygènes additionnels [26]. Des mesures de spectroscopie de structure près du front d'absorption de rayons X (XANES) confirment la présence d'oxygènes apicaux associés aux plans de CuO_2 aux interfaces entre le $BaCuO_2$ et l'autre composé *infinite layer* [27]. Ces oxygènes additionnels sont corrélés à la supraconductivité. En effet, l'apparition d'une phase supraconductrice dans ce système dépend de la pression d'oxygène sous laquelle le dépôt est effectué. Une pression d'oxygène minimale est nécessaire pour obtenir les températures de transition maximales [28].

L'addition d'oxygène apical n'est pas la seule manière de fabriquer des superstructures de *infinite layer* supraconductrices. En effet, en déposant des superstructures de CaCuO_2 et de BaCuO_2 sous une atmosphère contenant du dioxyde de carbone, le BaCuO_2 absorbe le CO_2 et des superstructures de $(\text{CaCuO}_2)_m / (\text{Ba}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3)_n$ sont déposées. Une température critique maximale de 60 K est obtenue pour des superstructures déposées sous un mélange de 6% de CO_2 et 94% de O_2 . [29]

Ainsi, dans tous ces systèmes, le SrCuO_2 et le CaCuO_2 fournissent les plans de conduction. Le rôle de réservoir de charges est occupé par les interfaces avec le BaCuO_2 , lesquelles sont dopées en encourageant la formation de défauts (lacunes ou interstitiels) dans le BaCuO_2 .

Des superstructures supraconductrices de *infinite layer* ont également été obtenues sans utiliser du BaCuO_2 . En effet, une température de transition de 40 K a été obtenue dans des superstructures de CaCuO_2 et SrTiO_3 (STO). Comme pour les superstructures entièrement composées de *infinite layer*, les conditions d'oxygénation sont d'une importance cruciale. La résistivité des superstructures diminue avec la hausse de la pression d'oxygène durant le dépôt et de la supraconductivité n'apparaît que lorsque l'atmosphère de dépôt comporte de l'ozone. De plus, comme illustré dans la figure 1.5, la température critique maximale est obtenue pour une épaisseur de chaque couche de CaCuO_2 entre 3 et 4 mailles élémentaires de CaCuO_2 . En effet, il n'y a pas de transition supraconductrice lorsque les couches de CaCuO_2 ont moins de 2 mailles élémentaires et la T_c se stabilise à 20 K pour les plus grandes épaisseurs [30]. Comme pour les superstructures incorporant du BaCuO_2 , des oxygènes additionnels ont été détectés aux interfaces [31]. Ce comportement est similaire à ce qui est rapporté pour les dopés aux trous dans la figure 1.3.

Aucune supraconductivité n'a été obtenue dans les superstructures de SrCuO_2 et STO. Par contre, il a aussi été observé que la structure *infinite layer* de SrCuO_2 déposée sur du STO n'est pas stable pour des épaisseurs inférieures à 5 mailles élémentaires. En effet, la structure *infinite layer* est polaire, alternant entre des couches CuO_2 de charge $-2e$ et des couches de Sr de charge $+2e$. Pour des couches très minces, des couches neutres de CuO et SrO sont déposées, ce qui produit une structure *infinite layer* dont les plans CuO_2 sont perpendiculaires au substrat [32]. Le paramètre structural c mesuré est ainsi $0,5\text{\AA}$ plus grand que la valeur attendue. Pour des épaisseurs supérieures à 5 mailles élémentaires, la totalité de la couche de SrCuO_2 se réoriente dans la structure *infinite layer*, ce qui s'accompagne d'une contraction de c . Ce phénomène a été observé en détail par diffraction des rayons X et microscopie par transmission électronique [32]. Par contre, même si le CaCuO_2 possède la même structure polaire que le SrCuO_2 , ceci n'a pas été observé dans les superstructures de CaCuO_2 et STO [30].

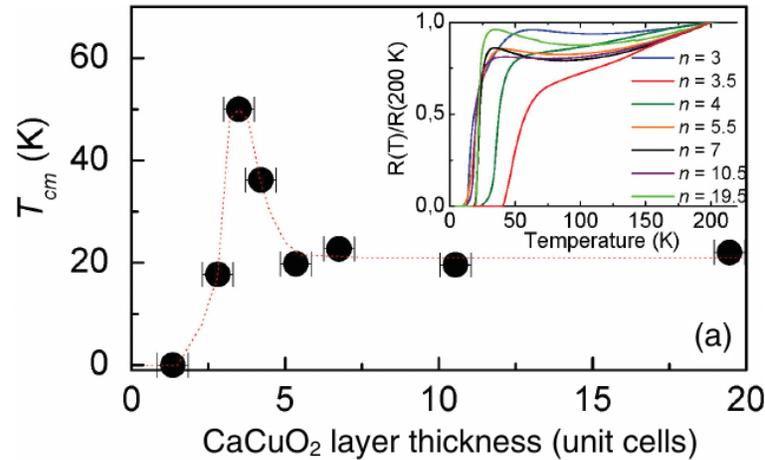


FIGURE 1.5 Température critique maximale (T_{cm}) d'une superstructure de CaCuO_2 et SrTiO_3 selon l'épaisseur de la couche de CaCuO_2 . Les résistivités selon la température sont données en encart. [30]

1.2.2 Hétéro-structures de $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ et $\text{SrTiO}_3/\text{LaTiO}_3$

En plus des superstructures fabriquées à partir de composés *infinite layer*, de la supraconductivité a également été observée dans des hétéro-structures ne comportant pas de couches de CuO_2 . Par exemple, dans le cas de SrTiO_3 terminé par une couche de TiO_2 mis en contact avec d'autres oxydes, un gaz d'électrons 2D se forme à l'interface. Ceci cause la formation d'une mince couche conductrice entre deux couches d'oxydes isolants. En 2007, une transition supraconductrice à 0,2 K a été observée dans une hétéro-structure de SrTiO_3 et de LaAlO_3 [33], la supraconductivité étant confinée dans une épaisseur d'environ 10 nm près de l'interface.

En 2010, le même phénomène a été rapporté pour des températures de transition similaires à l'interface entre du SrTiO_3 et du LaTiO_3 . Des mesures d'effet Hall montrent que les porteurs ont une charge négative. Les mêmes mesures indiquent aussi que la densité de charge diminue avec l'épaisseur des couches, ce qui indique que la supraconductivité est confinée à proximité des interfaces [34]. Dans ce cas, la concentration de porteurs dans le gaz d'électrons a pu être contrôlée en appliquant une différence de potentiel perpendiculairement à l'interface. Un diagramme de phase similaire à celui des supraconducteurs à haut T_c a été obtenu, ce dernier présentant une phase résistive pour un voltage négatif et une phase moins résistive avec un dôme supraconducteur pour des voltages positifs [35].

Par contre, l'apparition d'une couche supraconductrice à l'interface dépend des conditions de croissance. En effet, la pression d'oxygène sous laquelle les couches ont été déposées

est corrélée à la résistivité de l'interface, une hausse de la pression d'oxygène diminuant la conductivité. Dans le cas de couches de LaAlO_3 déposées par pulvérisation cathodique sous une forte pression d'oxygène, les mesures de microscopie électronique par transmission révèlent une interface de haute qualité similaire à celle des hétéro-structures de $\text{SrTiO}_3/\text{LaAlO}_3$ supraconductrices. Par contre, cette structure ne présente aucune supraconductivité. La présence de lacunes d'oxygène pourrait donc être cruciale pour l'apparition de supraconductivité dans ces hétéro-structures incluant SrTiO_3 . [36]

1.2.3 Hétéro-structures de cuprates

Pour fabriquer de nouvelles structures supraconductrices, une autre possibilité est d'utiliser les composés parents des supraconducteurs. Dans ce cas, au lieu de les doper en changeant la proportion de dopant dans les réservoirs de charges, le dopage pourrait être effectué par effet de proximité. En effet, si deux matériaux ayant des potentiels d'extraction différents sont mis en contact, un transfert de charge peut s'effectuer à l'interface pour que les potentiels chimiques loin de l'interface s'équilibrent. Ce transfert de charge peut changer les propriétés des composantes à l'interface en y créant un gradient de la concentration de porteurs. Ainsi, un isolant de Mott (un composé parent des cuprates) exposé à un tel gradient de concentration de porteurs pourrait présenter un comportement variant d'isolant à métallique en passant par supraconducteur selon la distance avec l'interface.

De cette manière, de la supraconductivité a été observée dans des bicouches de cuprates sous-dopés et sur-dopés. Dans ce cas, une température de transition maximale de 38 K a été obtenue en déposant du $\text{La}_{1,6}\text{Sr}_{0,4}\text{CuO}_4$ sur-dopé métallique non-supraconducteur sur du La_2CuO_4 isolant. En utilisant la diffusion inélastique résonnante de rayons X (*resonant soft x-ray scattering*, RSXS), un gradient de concentration de trous a été observé à l'interface, indiquant un possible transfert de charge [37]. Un tel comportement aurait pu être causé par une diffusion de strontium entre les deux couches, ce qui aurait causé un gradient de dopage x où une couche à dopage optimal aurait pu exister à proximité de l'interface. Par contre, d'autres études ont observé que s'il y avait une diffusion, cette dernière est limitée à moins d'une maille élémentaire de l'interface. Par contre, il est intéressant de noter que la température de transition est indépendante du dopage x de la couche sur-dopée, cette dernière étant la même de $x = 0,15$ à $x = 0,47$. Un tel comportement ne correspond pas à ce qui est attendu d'un transfert de charge et pointe vers un comportement d'interface inédit. De la même manière, une seule maille élémentaire de La_2CuO_4 sous-dopé entre deux couches sur-dopées et vice versa ne présente pas de changement dans leur comportement [38]. L'étude des propriétés de transport de ce système est compliquée par la présence de la

couche métallique. En effet, en dehors de la transition supraconductrice, la résistivité et l'effet Hall sont dominés par les couches métalliques de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ dans ce type d'hétéro-structures, ces derniers présentant le comportement attendu pour un cuprate dopé aux trous sur-dopé [38].

Une autre possibilité est de fabriquer des interfaces entre des cuprates à dopage nul et d'autres composés. Par exemple, il a été prédit par Dagotto *et al.* que la structure de bande des manganites est telle qu'il devrait y avoir un transfert de charges entre ces composés et des cuprates [39].

Par exemple, dans le cas d'une couche mince de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ déposée sur le manganite $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$, il devrait y avoir un transfert d'électrons du $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ au $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. Dépendamment du dopage x du manganite, ce transfert de charges inhiberait la transition supraconductrice. En effet, une baisse de la température critique dans ce système a été observée. Par contre, la dépendance exacte entre la baisse du T_c et le dopage en calcium x ne suit pas le comportement attendu pour un transfert de charges conventionnel. En effet, la différence d'énergie de Fermi entre le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et le $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ diminue avec l'ajout de calcium, ce qui devrait réduire le transfert de charge. Or, les plus basses températures de transition sont obtenues pour les plus grandes concentrations de calcium [40].

La baisse de T_c du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ semble également dépendre de son désaccord de maille avec le $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$. En effet, contrairement aux hétéro-structures de La_2CuO_4 sous-dopé et sur-dopé, ce système comporte des contraintes structurales dues au désaccord de maille significatif entre les deux composantes. Les paramètres structuraux dans le plan du $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ varient de $a_{LCMO} = 3,9\text{\AA}$ pour un dopage de $x = 0,1$ à $a_{LCMO} = 3,75\text{\AA}$ pour $x = 1$. La baisse la plus importante du T_c est obtenue pour $x = 0,8$. Ceci correspond à un désaccord de maille d'environ 1,4% entre les deux composantes. Il est par contre important de noter que, supposant un paramètre structural moyen de $a_{YBCO} = 3,855\text{\AA}$ pour le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, le désaccord de maille avec le $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ est négligeable pour $x = 0,4$. En présence de ce dopage, le T_c est d'environ 30 K comparé à 65 K pour une monocouche de $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$. La baisse de la température critique n'est donc pas uniquement due aux contraintes [40].

1.2.4 Effet des contraintes sur l'oxygénation dans une hétéro-structure

Pour les différents types d'hétéro-structures décrits dans les sous-sections précédentes, les conditions d'oxygénation ont un effet majeur sur leurs propriétés. Cette corrélation entre

les conditions d'oxygénation et les propriétés de transport n'est pas spécifique aux hétéro-structures, mais est également observée dans les cuprates isolés [10] [41]. L'introduction de lacunes d'oxygène ou d'oxygènes additionnels a également un impact différent selon le type de porteurs du cuprates. Ainsi, pour présenter de la supraconductivité, les cuprates dopés aux électrons doivent nécessairement contenir des lacunes d'oxygène [10]. À l'inverse, la supraconductivité est inhibée par la présence de lacunes d'oxygène dans les cuprates dopés aux trous [41].

Ce comportement est retrouvé dans les hétéro-structures à base de BaCuO_2 , CaCuO_2 et SrCuO_2 , pour lesquelles les porteurs sont de type trous et des conditions d'oxydation intenses sont nécessaires pour obtenir de la supraconductivité. Au contraire, les hétéro-structures à base de SrTiO_3 présentent des porteurs de type électrons et nécessitent des lacunes d'oxygène afin d'être supraconductrices. Pour cette raison, les conditions d'oxygénation doivent être prises en compte lors de la fabrication d'hétéro-structures. En particulier, il a été rapporté dans la littérature que, dépendamment des contraintes structurelles impliquées, les interfaces entre deux matériaux peuvent avoir un effet sur la formation et la stabilisation de lacunes d'oxygène.

En effet, une inhibition de la supraconductivité a été observée pour des dopés aux trous. En particulier, l'équipe de Meyer *et al.* a réalisé une étude approfondie du cuprate dopé aux trous $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ (LSCO) [41] [42]. La figure 1.6 présente la résistivité et la température critique de couches minces de LSCO déposées sur différents substrats pour un dopage de $x = 0,15$. Pour ces mesures, quatre substrats ont été utilisés, ce qui a permis de varier le désaccord de maille avec le LSCO. Les paramètres structuraux dans le plan des substrats et du LSCO sont comparés dans la figure 1.6a.

L'épaisseur de la couche de LSCO a également été variée. Comme illustré dans les figures 1.6b à 1.6e, la résistivité augmente et la température critique baisse avec l'amincissement de la couche. Cet effet est observé pour les échantillons déposés sur les quatre substrats, les couches les plus minces présentant une hausse de la résistivité et une absence de supraconductivité. De plus, il y a une relation entre le substrat et le taux de variation des propriétés de transport selon l'épaisseur. En particulier, comme illustré dans la figure 1.6f, l'épaisseur critique sous laquelle la supraconductivité disparaît dépend du substrat [41].

Les deux substrats ayant le plus petit désaccord de maille avec le LSCO sont le LSAO (contrainte compressive) et le LAO (contrainte en extension). En fait, le désaccord de maille entre le LSCO et le LAO est deux fois plus petit qu'avec le LSAO. Malgré cela, la supraconductivité est inhibée sous 66 mailles élémentaires d'épaisseur sur le LAO tandis qu'une phase supraconductrice est observée jusqu'à 4 mailles élémentaires sur le LSAO.

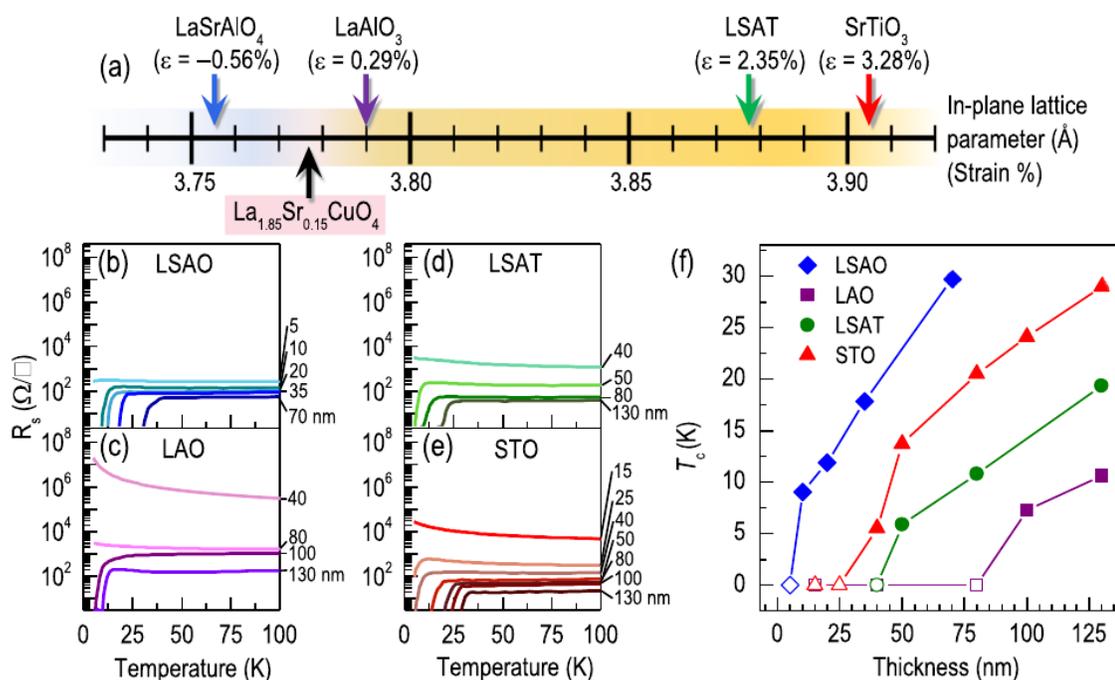


FIGURE 1.6 Propriétés de transport de couches minces de LSCO pour différents substrats. a) Paramètre structural a du LSCO et des différents substrat. Le désaccord de maille est en compression pour le LaSrAlO₄ (LSAO) et extensif pour les autres substrats. b,c,d,e) La résistivité mesurée pour des épaisseurs variables pour différents substrats. f) La température critique selon l'épaisseur pour différents substrats. [41]

Pour les substrats causant une contrainte en dilatation en plan plus importante, l'épaisseur critique diminue avec l'augmentation du désaccord de maille, soit 33 mailles élémentaires sur LSAT et 21 mailles élémentaires sur STO [41].

Or, la motivation principale de Meyer *et al.* était d'étudier l'effet des contraintes sur l'oxygénation des cuprates dopés aux trous. Dans ce but, les échantillons mesurés dans la figure 1.6 ont été fabriqués sous des conditions d'oxygénation insuffisantes en plus d'être déposés sur différents substrats, le but étant d'étudier l'amplitude des effets selon les contraintes. La présence de déformations structurelles a d'ailleurs été confirmée avec une contraction de c et une dilatation de a pour le LAO, LSAT et STO. L'explication apportée pour les mesures affichées dans la figure 1.6 est que les contraintes en dilatation favorisent la formation de lacunes d'oxygène durant le dépôt. En effet, la formation de lacunes d'oxygène ajoutant des électrons libres dans les oxydes, les cuprates dopés aux trous devraient subir une baisse de concentration de porteurs et une inhibition de la supraconductivité. De plus, les contraintes se relaxent plus rapidement pour un désaccord de maille plus important et cette relation apparaît également dans les propriétés de transport [41].

L'effet des contraintes sur l'oxygénation ne se limite pas au dépôt des cuprates. L'équipe de Meyer *et al.* a également exposé des couches minces de LSCO sur différents substrats à des recuits sous différentes conditions d'oxygénation [42]. La figure 1.7 montre la résistivité d'une couche de 20 nm de LSCO $x = 0,15$ sur LAO (extension) et LSAO (compression). Les lignes pointillées montrent la résistivité des couches n'ayant pas subi un recuit sous vide ou sous oxygène. On y perçoit déjà une différence, la couche en extension se comportant comme si elle contenait une plus grande concentration de lacunes d'oxygène que la couche en compression [42].

Les différences persistent lorsque les couches minces sont recuites sous oxygène ou sous vide. Les couches minces en extension dans le plan réagissent plus rapidement au recuit que la couche en compression. En particulier, un recuit à 500°C sous vide pour 6 heures ne permet pas à la couche sous compression d'atteindre le comportement de la couche sous extension sans recuit. Ceci indique donc qu'il est extrêmement difficile de créer des lacunes d'oxygène dans des cuprates sous compression. [42] D'après l'équipe de Meyer *et al.*, les contraintes en extension cause une baisse de l'énergie de formation des lacunes d'oxygène et une hausse du coefficient d'échange de surface k^* . Ceci signifie que les couches sous extension absorbent et désorbent des atomes d'oxygène plus rapidement et que les atomes et les lacunes d'oxygène se propagent plus rapidement dans la couche. [42]

Cette relation entre les déformations structurelles et la mobilité des atomes d'oxygène a été directement observée dans d'autres oxydes similaires par Kubicek *et al.* [43]. La figure

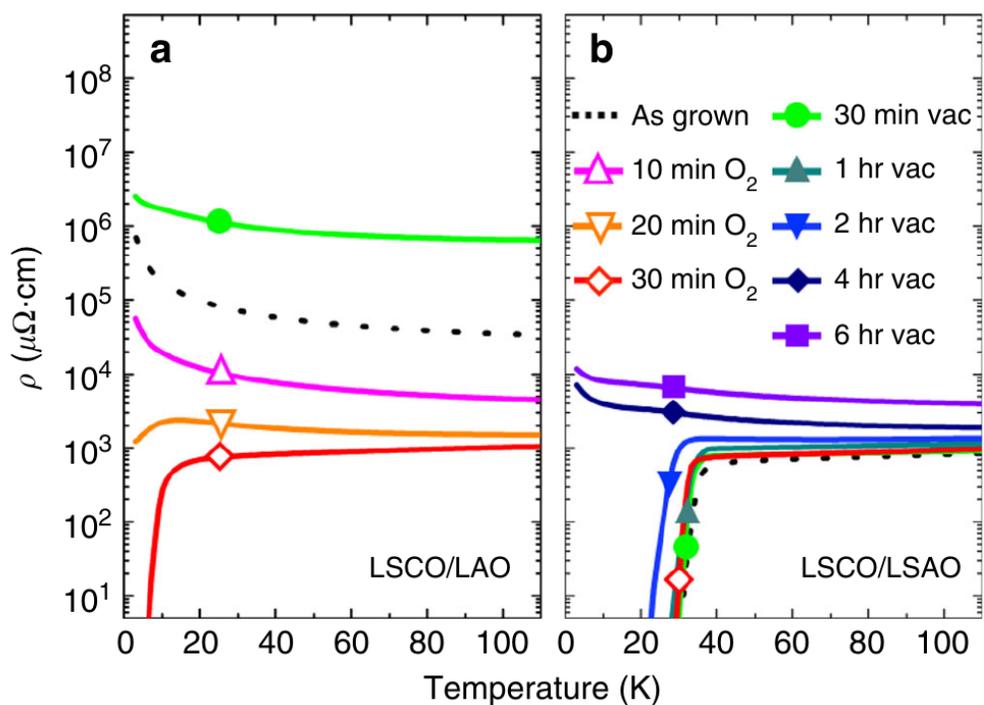


FIGURE 1.7 Propriétés de transport de couches de 20 nm de LSCO sur (a) LAO (0,29% en extension) et (b) LSAO (0,61% en compression). Les lignes continues correspondent à des couches recuites à 500°C sous vide ou sous 100 Torr d'oxygène pour les durées de temps indiquées. Les lignes pointillées sont la résistivité des couches telles que déposées. [42]

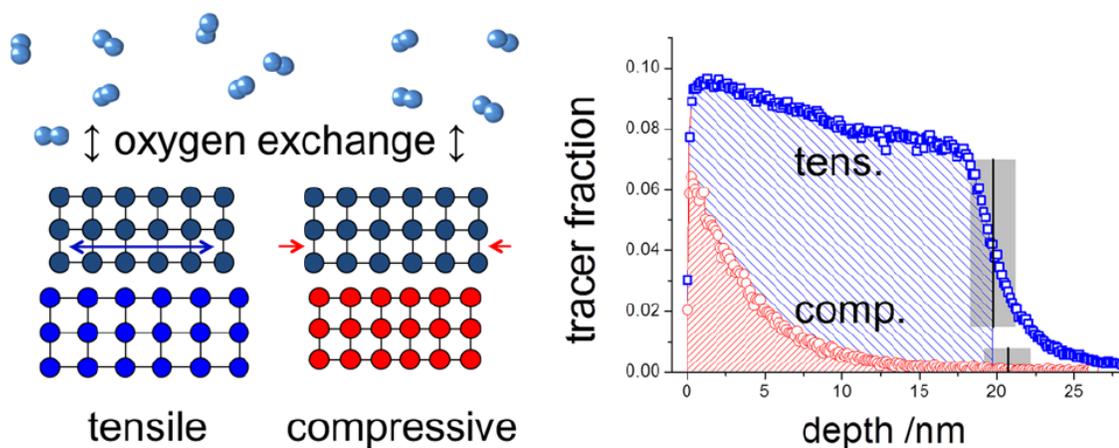


FIGURE 1.8 Propagation de l'oxygène dans une couche mince contrainte. Proportion de ^{18}O détecté par SIMS se l'épaisseur d'une couche mince de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ déposé sur STO (ligne bleu) et LAO (ligne rouge). Le $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ a des paramètres structuraux d'environ $a = b = c = 3,851 \text{ \AA}$, ce qui fait en sorte, comme illustré à gauche, que le STO (bleu) cause une extension dans le plan et LAO (rouge) une compression. Les deux couches ont été exposées à une atmosphère de ^{18}O pour 5 minutes à une température de 400°C . [43]

1.8 montre la distribution d'oxygène selon l'épaisseur dans une couche mince exposée à des contraintes. Pour obtenir ces données, une couche de 20 nm de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ a été exposée à une atmosphère contenant 97,1% de ^{18}O , un isotope d'oxygène stable mais relativement rare (0,2% d'abondance naturelle comparée à 99,7% pour le ^{16}O). Après cette exposition, les couches minces ont été analysées par spectrométrie de masse des ions secondaires (SIMS) [43].

Comme illustré dans la figure 1.8, l'oxygène s'est propagée beaucoup plus profondément dans la couche sur STO (extension) que sur la couche sur LAO (compression) [43]. Une analyse plus détaillée révèle un coefficient d'échange de surface k^* et de diffusion D^* systématiquement plus grand pour la couche sur STO pour toutes les températures d'oxygénation étudiées (de 300°C à 500°C) [43]. Ceci signifie que, pour une couche mince sous compression dans le plan, la propagation des atomes d'oxygène à l'intérieur de la couche et entre la couche et l'atmosphère dans la chambre de croissance sont diminuées.

Ces phénomènes d'interface ne sont pas limités aux cuprates dopés aux trous. En effet, il est rapporté que pour des couches minces de $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{CuO}_2$ (un dopé aux électrons) déposées sur différents substrats, la supraconductivité est observée sur DyScO_3 et sur KTaO_3 (contraintes en extension), mais pas sur STO (compression) [44]. Les mêmes observations ont été faites pour des couches minces de $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ déposées sur du STO. Dans ce

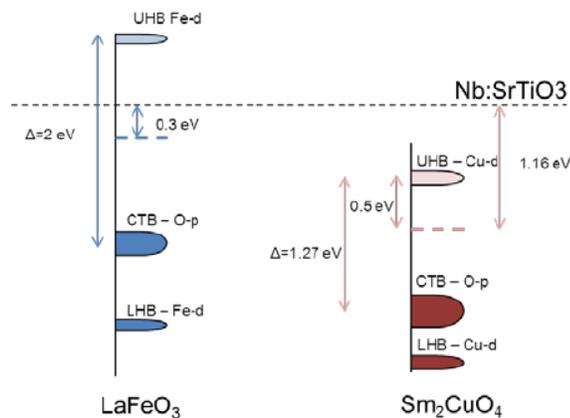


FIGURE 1.9 Structure de bande du LaFeO_3 et Sm_2CuO_4 , montrant la possibilité de transfert d'électrons du LFO au cuprate [1].

cas, un paramètre c_{LCCO} dilaté a été mesuré pour des couches d'épaisseur inférieure à 100 nm, ce qui indique une compression dans le plan, tandis que la supraconductivité était complètement inhibée sous 17 nm [45].

1.3 Le système d'intérêt

Tous les résultats présentés dans les sections précédentes révèlent la variété des superstructures supraconductrices déjà explorées, mais aussi les différentes variables affectant les propriétés de ces superstructures. Il y a potentiellement un grand nombre de systèmes similaires restant à être fabriqués et étudiés, ce qui permettrait d'approfondir la compréhension de la supraconductivité.

Dans un article publié en 2013 [1], Bruno *et al.* ont étudié des superstructures formées à partir du cuprate dopé aux électrons Sm_2CuO_4 et du LaFeO_3 (LFO). Tel qu'illustré dans la figure 1.9, la structure de bande du LFO et celle des cuprates dopés aux électrons seraient compatibles avec un transfert d'électrons du LFO au cuprate. Ainsi, une superstructure de ces deux composés comporterait un réservoir de charges (le LFO) et des plans de CuO_2 . Le Sm_2CuO_4 étant un cuprate dopé aux électrons, le transfert d'électrons à partir du LFO serait équivalent au dopage en cérium et pourrait potentiellement y induire de la supraconductivité tout en y minimisant l'impact du désordre provoqué par la substitution habituelle du Sm par du Ce. De plus, les paramètres structuraux dans le plan de ces deux composés ne diffèrent que de 0,4%, ce qui permettrait de déposer les deux composés l'un sur l'autre en minimisant le désaccord de maille.

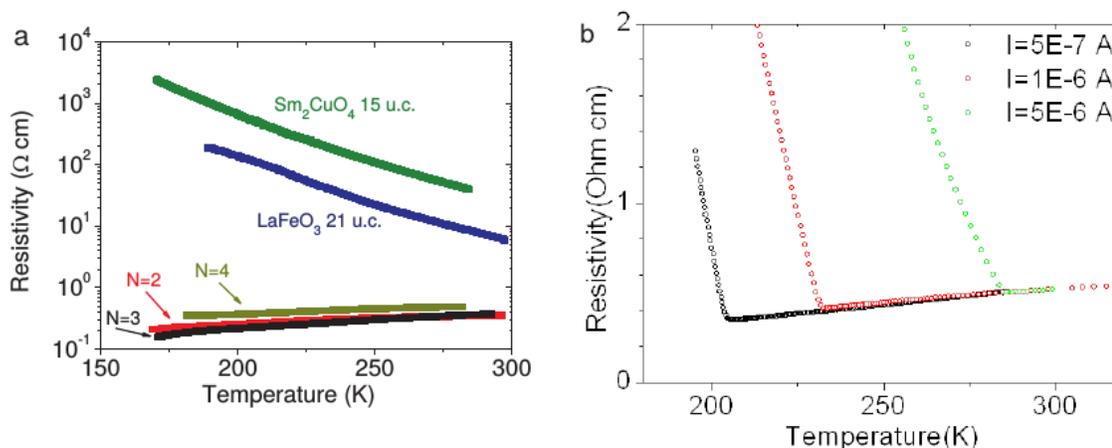


FIGURE 1.10 a) Résistivité de superstructures de $[LFO_{14}/SCO_N]_6$ comparé à celle des composantes isolées. b) Résistivité pour $N = 4$ à basse température pour différentes valeurs de courant. [1].

Dans le but de tester cette hypothèse, Bruno *et al.* ont fabriqué des superstructures de Sm_2CuO_4 et LFO [1]. Ces échantillons ont été déposés par pulvérisation cathodique. Des températures de croissances différentes ont été utilisées pour le LFO et le Sm_2CuO_4 , soit $800^\circ C$ et $650^\circ C$, respectivement. La croissance a été effectuée sous 2,8 mbar (2,1 Torr) d'oxygène. Les superstructures ont été chauffées pendant dix minutes à $750^\circ C$ sous 900 mbar (675 Torr) d'oxygène après le dépôt. Elles étaient par la suite refroidies sous la même atmosphère à un taux de $20^\circ C$ par minute. La structure périodique de ces superstructures a été confirmée par diffraction des rayons X et par microscopie électronique par transmission (TEM) parallèle aux plans des couches.

La résistivité de ces superstructures est illustrée à la figure 1.10. Pour de hautes températures, la résistivité des superstructures est significativement plus basse que celle des composantes isolées. Or, malgré les différents types de configuration de contacts testés par Bruno *et al.*, cette résistivité diverge à basse température. Le point à partir duquel la divergence apparaît dépend du courant appliqué, ce qui a été interprété par Bruno *et al.* comme étant le point à partir duquel le courant n'est plus injecté dans l'échantillon en raison de la résistance des contacts. Aucune supraconductivité n'a été observée.

Pour observer la concentration d'électrons dans les couches de cuprate et confirmer le transfert d'électrons, des spectres EELS (*electron energy-loss spectroscopy*) locaux ont été mesurés en faisant des mesures TEM sur les superstructures. En particulier, tel qu'illustré dans la figure 1.11, le profil du pic d'absorption K de l'oxygène a été mesuré et comparé à celui obtenu pour du Sm_2CuO_4 (dopage nul) et du $Sm_{2-x}Ce_xCuO_4$ sur-dopé ($x = 0,16$).

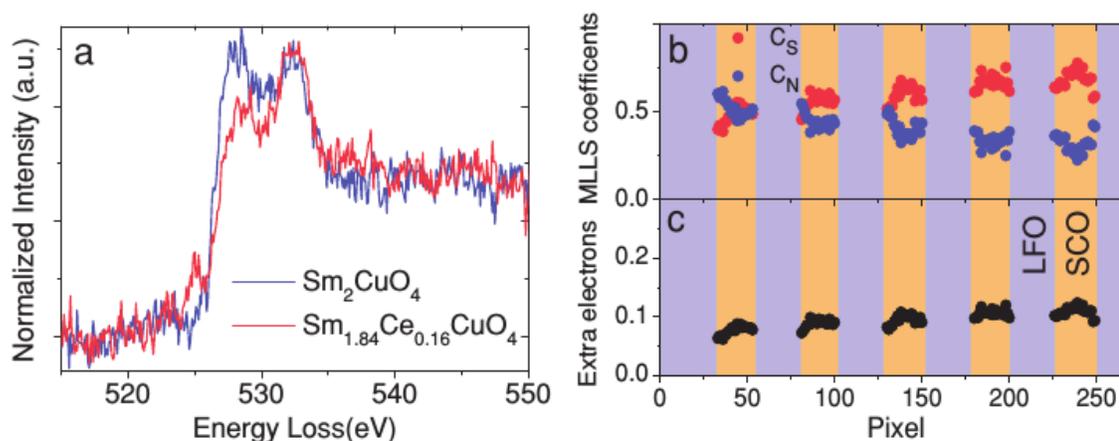


FIGURE 1.11 a) Spectre EELS du pic d'absorption K de l'oxygène pour du Sm_2CuO_4 sous-dopé (bleu) et sur-dopé (rouge). b) Coefficient de corrélation entre le pic d'absorption K mesuré et les spectres EELS sous-dopé (C_N) et sur-dopé (C_S). Ces valeurs sont données en fonction de la position dans l'échantillon. c) Concentration d'électrons additionnels déterminé à partir de C_N et C_S [1].

L'amplitude de la structure à 528 eV, laquelle est inversement corrélée avec le dopage en cérium, était d'un intérêt particulier en raison de sa relation avec le dopage. Le pic mesuré a ensuite été modélisé par une somme des pics de Sm_2CuO_4 et $\text{Sm}_{1.84}\text{Ce}_{0.16}\text{CuO}_4$, ces deux courbes étant multipliées par les coefficients C_N et C_S , respectivement.

Comme il a été supposé que les coefficients C_N et C_S caractérisent à quel point l'échantillon se comportait comme du Sm_2CuO_4 sous-dopé ou sur-dopé, ces derniers ont été utilisés pour déduire une concentration d'électrons. Comme montré à la figure 1.11, ce coefficient indique environ 0,1 électrons supplémentaires par maille élémentaire dans les couches de Sm_2CuO_4 , ce qui serait cohérent avec le transfert de charges prédit et la présence d'un matériau partiellement conducteur, du moins pas aussi isolant que le Sm_2CuO_4 .

1.4 Sujet de cette thèse

Le but de cette thèse est d'approfondir les recherches commencées par Bruno *et al.* sur un possible transfert de charges à l'interface entre du LFO et des cuprates dopés aux électrons. En particulier, la méthode que cette équipe a utilisée pour mesurer la concentration de porteurs selon la position dans la superstructure était limitée à la température ambiante. Or, la concentration de porteurs dans les dopés aux électrons varie à la fois selon la température, le dopage et la réduction d'oxygène [46] [47]. La dépendance en température de la concentration de porteurs peut fournir d'importantes informations sur le système et le

transfert de charges observé par Bruno *et al.* n'est ainsi pas nécessairement équivalent à un dopage au cérium.

Il existe des méthodes plus communes pour déterminer la concentration de porteurs, tel l'effet Hall. Des mesures d'effet Hall réalisées par Bruno *et al.* indiquent une dépendance en température de la concentration de porteurs. Or, ces mesures sont limitées à deux points à 300 et 200 K, pour une couche de Sm_2CuO_4 de quatre mailles élémentaires. Des mesures à des températures plus basses n'ont pas été possibles en raison de la résistivité élevée des échantillons. De plus, toutes les mesures de concentration de porteurs effectuées par Bruno *et al.*, que ce soient des mesures de TEM-EELS ou d'effet Hall, étaient limitées à des superstructures contenant des couches de Sm_2CuO_4 de quatre mailles élémentaires. Or, varier l'épaisseur des couches dans une hétéro-structure permet d'observer la variation des propriétés de transport selon la proximité des interfaces. Des couches plus minces sont dominées par les phénomènes d'interface tandis que le comportement des couches épaisses s'approche de celui des monocouches pour des épaisseurs suffisamment grandes.

Donc, un système équivalent à celui étudié par Bruno *et al.* a été fabriqué en utilisant l'épitaxie par ablation au laser pulsé (PLD). Les échantillons utilisés dans le cadre de ce projet étaient constitués de LaFeO_3 et du cuprate dopé aux électrons $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ (PCCO). Ce dernier composé a été choisi parce que ses propriétés sont équivalentes à celles du Sm_2CuO_4 . Les sections suivantes décrivent plus en détail les propriétés des matériaux utilisés et ce qui a mené leur choix.

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

Le Sm_2CuO_4 utilisé dans les superstructures par Bruno *et al.* est un cuprate dopé aux électrons de formule générale $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$. Ces composés sont différenciés par le lanthanide Ln utilisé (Sm, Nd, Pr, *etc.*). Leur structure, dite T' (voir figure 1.14), est de type $n = 1$, n'ayant qu'un plan de CuO_2 alterné avec un réservoir de charges Ln_2O_2 . Les mailles élémentaires comportent deux plans de CuO_2 , les plans consécutifs étant décalés de $\Delta\mathbf{R} = \mathbf{a}/2 + \mathbf{b}/2$ dans les deux axes du plan menant à une sous-structure tétragonale à corps centré des atomes de Cu. Les dimensions exactes de la maille élémentaire et la température de transition supraconductrice maximale dépendent du rayon ionique de l'ion Ln^{3+} [10]. Malgré cela, les propriétés de ces composés ne varient pas significativement pour les lanthanides Pr, Nd et Sm. En particulier, en ce qui concerne ce projet, leurs structures de bande sont pratiquement identiques [10], ce qui fait en sorte que les conditions qui auraient mené au transfert de charges observé par Bruno *et al.* seront également présentes dans des hétéro-structures contenant l'un de ces lanthanides. Le composé $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ a été utilisé

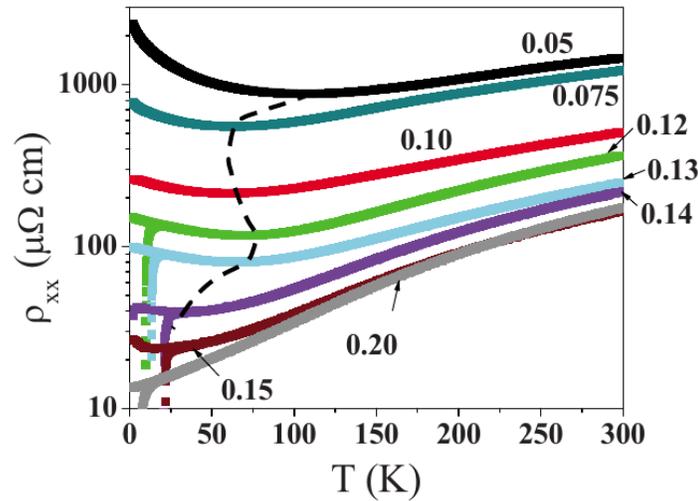


FIGURE 1.12 Résistivité dans le plan du PCCO en fonction de la température pour différentes concentrations de cérium [46].

pour ce projet. Ce dernier a été déposé à dopage nul ($\text{Pr}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ ou PCO) et sur-dopé avec $x = 0,17$ (PCCO). Comme montré dans la figure 1.14, le paramètre de maille dans le plan du PCCO est de $a_{\text{PCCO}} = 3,95\text{\AA}$, comparé à $a_{\text{SCO}} = 3,91\text{\AA}$ pour le Sm_2CuO_4 [1]. Considérant que le paramètre de maille dans le plan du LaFeO_3 est de $a \approx b \approx 3,93\text{\AA}$, le désaccord entre les deux composantes est similaire. Comme illustré dans la figure 1.15a, le dopage en cérium cause une contraction du paramètre c_{PCCO} . La réduction d'oxygène a un effet similaire (figure 1.15b).

À dopage nul, ces composés sont des isolants anti-ferromagnétiques, ou de Mott. Ces derniers sont dopés en remplaçant le lanthanide Ln^{3+} par du cérium Ce^{4+} . En réaction à la hausse d'oxydation due au dopant, un électron est injecté dans les plans de CuO_2 pour chaque atome de cérium dans les réservoirs de charges. Comme illustré dans la figure 1.2, les propriétés de transport du PCCO, que ce soit la résistivité et la température de transition supraconductrice, dépendent du dopage en cérium. En général, comme présenté dans la figure 1.12, la résistivité des dopés aux électrons diminue avec l'ajout de porteurs.

Par contre, contrairement aux cuprates dopés aux trous, le dopage en cérium seul n'est pas suffisant pour rendre les composés $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ supraconducteurs. Une réduction en oxygène δ , où le composé est recuit sous vide après le dépôt ou est déposé dans une atmosphère non-oxydante, que ce soit une très faible pression d'oxygène ou du N_2O , est absolument nécessaire pour l'apparition d'une phase supraconductrice. Bien que la proportion δ d'atomes d'oxygène retirés par la réduction soit minimale ($\sim 1\%$) [48], aucune

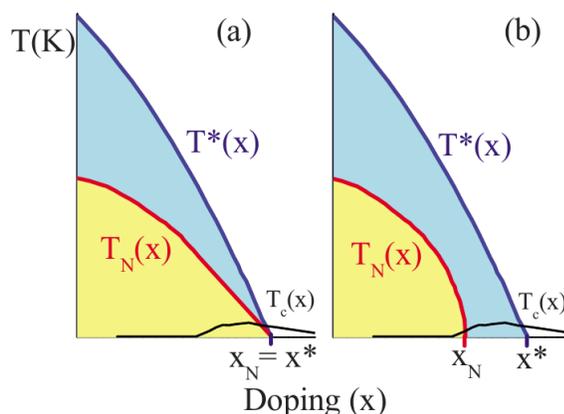


FIGURE 1.13 Diagramme de phase des dopés aux électrons sans réduction (a) et avec réduction (b). T_N , T^* et T_c sont les températures sous lesquelles les phases anti-ferromagnétique, pseudo-gap et supraconductrices sont présentes, respectivement [46].

supraconductivité n'est obtenue pour $\delta = 0$ [10]. Tel qu'illustré dans le diagramme de phase des dopés aux électrons dans la figure 1.13, la réduction d'oxygène des $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ réduit l'étendue de leur phase anti-ferromagnétique en décalant le dopage en cérium x_N pour lequel $T_N = 0$ vers des plus bas dopages [46].

Structurellement, les cuprates dopés aux électrons contiennent des atomes d'oxygène O(1) dans les plans de CuO_2 et des atomes d'oxygène O(2) dans les réservoirs de charges Ln_2O_2 . Un troisième site d'oxygène non-régulier est également observé au-dessus des atomes de cuivre. Ces atomes d'oxygène O(3) ont une configuration similaire aux atomes d'oxygène apicaux observés dans les cuprates dopés aux trous, formant des pyramides et des octaèdres autour des atomes de cuivre avec les atomes d'oxygène O(1). Par contre, dans le cas des cuprates dopés aux électrons, ces oxygènes additionnels constituent des défauts interstitiels. L'inclusion plus ou moins importante d'oxygènes O(3) dans un cuprate dopé aux électrons dépend fortement des conditions de fabrication.

Le rôle de la réduction permettant d'induire de la supraconductivité demeure un sujet controversé. Dans un premier scénario où les phases supraconductrice et anti-ferromagnétique sont en compétition, la création de lacunes d'oxygène dans les plans de CuO_2 inhibe la phase anti-ferromagnétique et permet à une phase supraconductrice d'apparaître [48]. La phase anti-ferromagnétique apparaît en raison des interactions entre les spins des électrons situés sur les atomes de cuivre dans les plans de CuO_2 et l'ajout de désordre et d'électrons dans ces plans permettrait l'apparition de la supraconductivité. Une théorie alternative soutient que l'interprétation du comportement des cuprates dopés aux électrons par analogie avec les cuprates dopés aux trous est une erreur et que les composés parents des dopés aux élec-

trons peuvent eux-mêmes être supraconducteurs. Dans ce cas, c'est la présence d'impuretés sous la forme d'oxygènes apicaux qui inhiberait la supraconductivité, les oxygènes O(3) en position apicale agissant comme une source de diffusion brisant les paires. Dans le cas où des méthodes de fabrication minimisant apparemment la formation de O(3) sont utilisées, le dôme supraconducteur s'étend vers des dopages x plus bas. De la supraconductivité a même été obtenue pour un dopage en cérium nul [49]. Or, il est important de noter que la création de lacunes d'oxygène peut également doper en électrons les cuprates et que ces supraconducteurs à "dopage nul" ont été fabriqués sous un mélange à très basse pression de N_2 et O_2 et réduit sous vide.

En fait, par mesures de spectroscopie Raman et infrarouge, il a été observé que la réduction cause également la formation de lacunes d'oxygène sur les sites O(1) et O(2), les atomes d'oxygène O(3) n'étant visiblement pas affectés [50]. De plus, la proportion de lacunes se formant sur les sites O(1) et O(2) dépend du dopage en cérium. En effet, le remplacement des atomes Ln par du cérium stabilise les sites O(2) et O(3). Ainsi, pour les cuprates sous-dopés, une plus grande proportion des lacunes se forment dans les réservoirs de Ln_2O_2 (O(2)) tandis qu'elles se forment principalement dans les plans de CuO_2 (O(1)) pour les cuprates sur-dopés [50].

Comme expliqué précédemment, l'une des méthodes disponibles pour étudier la concentration de porteurs est la mesure d'effet Hall, laquelle est décrite en plus grand détail dans la section expérimentale. Tel que montré dans les graphiques 1.16 et 1.17, le coefficient de Hall R_H du PCCO varie de manière dramatique selon la température, la concentration de cérium et la réduction d'oxygène. Pour le PCCO, ces variations sont bien caractérisées [10], ce qui permettra d'interpréter les mesures de R_H qui seront effectuées pour mieux comprendre l'origine des porteurs dans les superstructures.

Une particularité du coefficient de Hall R_H des dopés aux électrons est sa réponse à la réduction d'oxygène. Comme illustré dans la figure 1.16, alors que la réduction a un effet minime sur le R_H à température pièce, cette dernière provoque une hausse du R_H à basse température. Pour un dopage optimal, le R_H devient positif à basse température lorsqu'une réduction suffisante est effectuée.

Comme illustré dans la figure 1.17a, le coefficient de Hall est négatif pour le PCCO sous-dopé, ce qui indique que les porteurs se comportent majoritairement comme des électrons. Pour un dopage croissant, la valeur absolue du coefficient de Hall diminue, ce qui correspond à une hausse de la concentration de porteurs. Pour les échantillons sur-dopés, le R_H a une valeur positive à basse température. Les échantillons trop dopés pour être supraconducteurs ont un R_H complètement positif, ce qui indique des porteurs dominés par un comportement

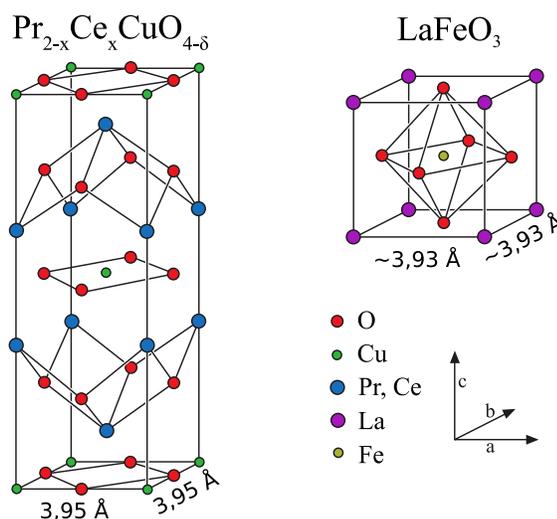


FIGURE 1.14 Le $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ présente un empilement de plans de CuO_2 alterné de réservoirs de charges contenant du praséodyme, du cérium et de l'oxygène. Les paramètres structuraux sont $a = b = 3,95 \text{ \AA}$ et de $c \approx 12,16 \text{ \AA}$ pour $x \sim 0,16$. Le paramètre c varie significativement selon le dopage et la réduction d'oxygène. Le dopage du PCCO remplace au hasard des atomes de Pr par du Ce. La réduction cause des lacunes d'oxygène, mais la position exacte de ces lacunes reste débattue. La structure du LFO est Pbnm orthorhombique avec des paramètres structuraux de $a = 5,55 \text{ \AA}$, $b = 5,56 \text{ \AA}$ et $c = 7,87 \text{ \AA}$. Or, comme illustré dans, le LFO peut aussi être interprété comme étant une pérovskite distordue ayant un paramètre dans le plan d'environ $a \approx b \approx 3,93 \text{ \AA}$. Ces deux composés ont été déposés sur du SrTiO_3 présentant une structure cubique avec un paramètre de $a = 3,905 \text{ \AA}$.

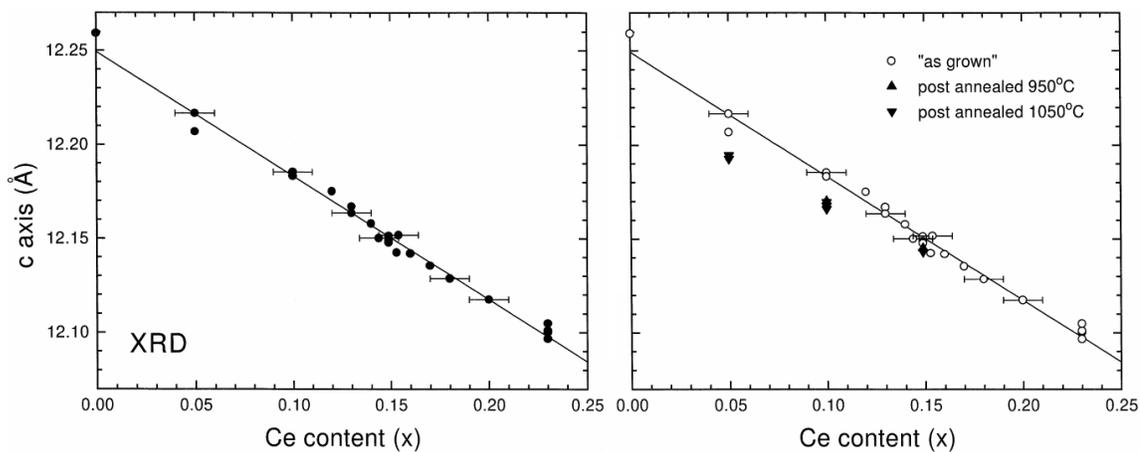


FIGURE 1.15 Le paramètre structurel c du PCCO selon le dopage en cérium x . À gauche, le paramètre c du PCCO n'ayant subi aucune réduction est d'environ $12,25\text{Å}$ à dopage nul et diminue linéairement avec l'ajout de cérium [51]. À droite, il est observé que la réduction d'oxygène cause aussi une baisse du paramètre, particulièrement à bas dopages.

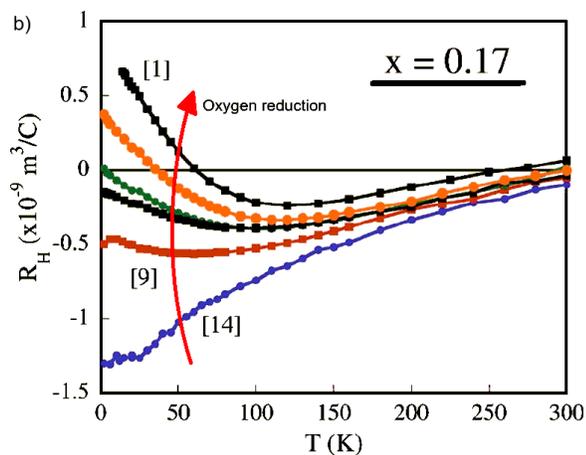


FIGURE 1.16 Coefficient de Hall du PCCO selon la réduction d'oxygène pour un dopage de $x = 0,17$ [47].

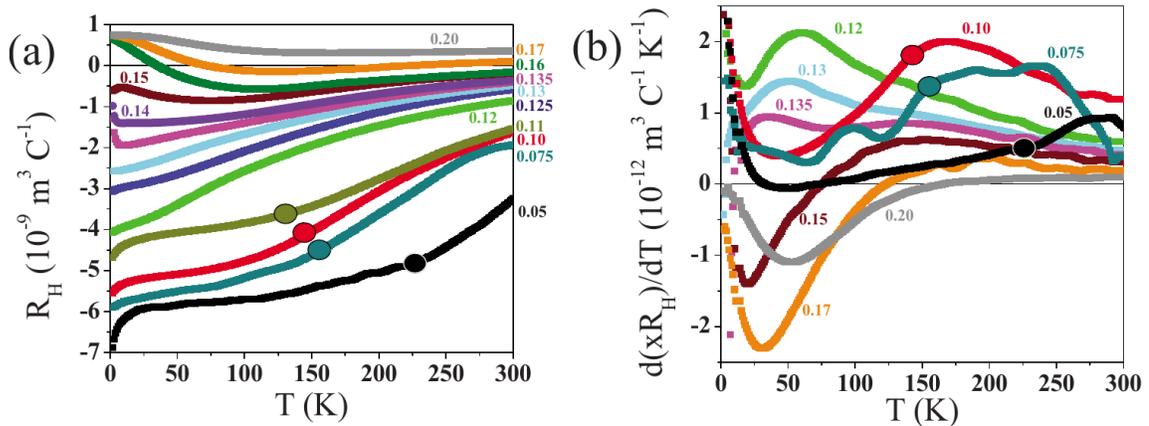


FIGURE 1.17 a) Coefficient de Hall du PCCO en fonction de la concentration de cérium. b) Dérivée du R_H montrant la variation du comportement selon la température en fonction du cérium. Ces mesures ont été effectuées sur du PCCO réduit [46].

de trous.

La dérivée du coefficient de Hall en fonction de la température (figure 1.17b) révèle une variation positive du R_H pour le PCCO sous-dopé. Une dérivée négative à basse température apparaît autour du dopage optimal de $x = 0,15$. Pour le PCCO sur-dopé, la température sous laquelle la dérivée est négative augmente avec la concentration de cérium. En particulier, ce changement de signe se produit à environ 125 K pour un dopage de $x = 0,17$ et une réduction optimale [46]. Ces signatures seront utilisées plus loin dans l'analyse de l'effet Hall dans nos hétéro-structures.

1.4.2 Le LaFeO_3

Le LaFeO_3 est un isolant de Mott présentant une structure pérovskite distordue [1]. Cette structure cristalline est similaire à celle d'une pérovskite quasi-cubique avec $a \sim 3,93 \text{ \AA}$ de paramètre de réseau, laquelle est illustrée dans la figure 1.14. Les indices donnés aux pics du spectre de diffraction des rayons X du LFO dépendent de la définition du paramètre hors-plan c . Or, comme illustré dans la figure 1.18b, la présence de distorsions produit une maille élémentaire orthorhombique $Pbnm$ avec les paramètres $a = 5,55 \text{ \AA}$ et $b = 5,56 \text{ \AA}$ [1]. En particulier, comme illustré dans la figure 1.18a, les distorsions selon l'axe c font en sorte que la maille élémentaire est deux fois plus grande que pour une pérovskite non-distordue, ce qui fait en sorte que $c = 7,87 \text{ \AA}$ [1]. C'est cette valeur de c qui sera utilisée tout au long de cette thèse. Les différentes manières de définir la maille élémentaire du LFO font en sorte que les pics de diffraction (002) et (004) pour un paramètre c de $7,87 \text{ \AA}$ sont identifiés comme

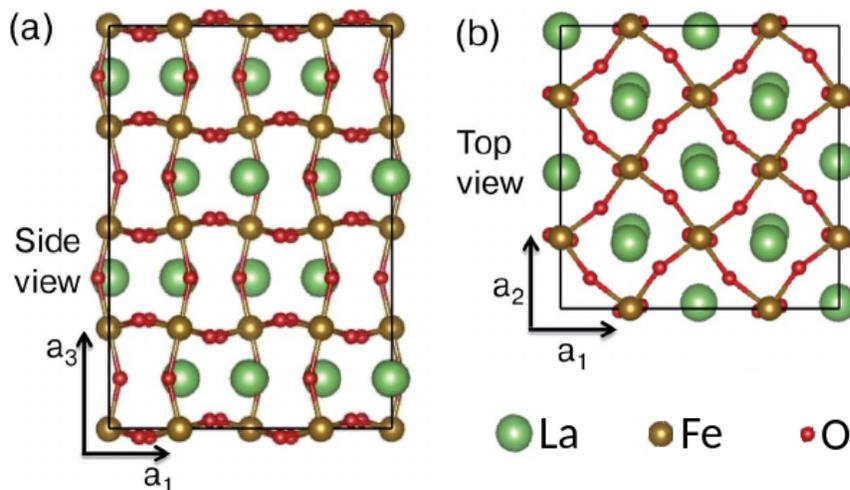


FIGURE 1.18 Distorsion de la structure pérovskite du LFO vu a) de la tranche et b) de haut [52].

étant les pics (001) et (002) dans les articles utilisant $c = 3,93\text{\AA}$. De la même manière, les paramètres $a = 5,55\text{\AA}$ et $b = 5,56\text{\AA}$ correspondent à un paramètre de maille pseudo-cubique dans le plan de $a_{LFO}^* = 3,93\text{\AA}$.

Ce composé est aussi notable pour absorber et désorber facilement de l'oxygène lorsque mené à haute température [53]. Au-dessus de 775°C , le temps de désorption et d'absorption de l'oxygène dans le LFO lorsqu'il est exposé à un changement d'atmosphère est inférieure à la minute. Cette transformation s'accompagne d'une variation de sa conductance [53]. Le LFO peut subir plusieurs cycles de désorption et d'absorption d'oxygène sans présenter de dégradation structurelle. En effet, le spectre de diffraction des rayons X du LFO ne présente aucune différence après trente cycles de réduction [54]. Ces propriétés en font un candidat prometteur pour développer des détecteurs d'oxygène. Ainsi, contrairement aux travaux de Bruno *et al.* et à ce projet, la majorité des recherches effectuées sur ce composé se concentre donc sur des applications à haute température [53].

La raison principale du choix du LFO est la proximité de ses paramètres structuraux dans le plan à ceux du PCCO, laquelle permet la croissance d'hétéro-structures de LFO et de cuprates dopés aux électrons, et sa structure de bande, qui permettrait la formation d'une jonction p-n dans ces hétéro-structures.

En effet, les paramètres structuraux dans le plan du LFO ($a_{LFO}^* = 3,93\text{\AA}$) ne diffèrent de celui du PCCO que d'environ 0,5%. Ce dernier détail est crucial pour le dépôt d'hétéro-structures de qualité puisque limiter le désaccord de maille aux interfaces minimise les contraintes structurelles ressenties par les composés déposés. Par comparaison, ce désaccord

de maille est significativement plus petit que le désaccord de 1,4% entre le $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ et le $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ pour lesquels des hétérostructures de qualité ont été obtenues [40].

Sur ce point, il est important de noter que le paramètre structural du Sm_2CuO_4 est de $a_{\text{SCO}} = 3,915\text{\AA}$ [10]. Le désaccord de maille entre le LFO et le Sm_2CuO_4 est donc d'environ 0,4%, ce qui est du même ordre de grandeur que le désaccord entre le LFO et le PCO (0,5%). Par contre, dans le cas d'une interface de PCCO et LFO, le cuprate subit une contrainte en plan légèrement compressive à l'interface tandis que c'est une contrainte légèrement en dilatation pour du Sm_2CuO_4 . Il est important de noter que ces contraintes supposent que le LFO soit relaxé. Dans le cas où une couche mince dans une hétéro-structure subit des contraintes structurales dues à la couche inférieure et n'est pas suffisamment épaisse pour être relaxée, ces contraintes influenceraient également une couche supérieure, et ainsi de suite. Cette couche inférieure pourrait être l'autre composante de l'hétéro-structure ou le substrat lui-même.

Pour ce qui est de la structure de bande, le LFO présente un gap d'au moins 2 eV. L'alignement des bandes de conduction et de valence des cuprates dopés aux électrons et du LFO est donné à la figure 1.9. La position relative de ces bandes est telle qu'il devrait y avoir, en se basant sur les intuitions développées avec les semiconducteurs, un transfert de charge du LFO aux dopés aux électrons. Les porteurs du LFO sont aussi majoritairement de type trous [53], ce qui signifie qu'une jonction p-n peut être réalisée avec un dopé aux électrons. L'alignement des structures de bande est discutée plus en détail dans l'annexe A.

Incidentement, en plus des observations de Bruno *et al.*, des transferts de charges ont aussi été observés dans une interface entre le LFO et d'autres composantes. Un gaz d'électrons a ainsi été observé dans une interface entre du LFO et du SrTiO_3 [55] [56]. De la même manière, un transfert d'électrons a été observé dans des jonctions de LFO et $g\text{-C}_3\text{N}_4$ (un polymère) [57].

En particulier, en ce qui concerne le type de dispositifs étudiés au cours de ce projet, un transfert d'électrons a été prévu entre du LaTiO_3 et du LFO et des mesures de spectroscopie photoélectronique (XPS) à l'interface entre ces deux composantes supportent cette prédiction [58]. En effet, comme montré dans la figure 1.19b, le spectre XPS d'une monocouche de LFO ou d'une hétéro-structure de LaAlO_3 présente les structures associées à Fe^{3+} . Lorsque des hétéro-structures comme celle présentée dans la figure 1.19a sont étudiées, un pic à 709 eV apparaît, lequel est associé à Fe^{2+} et correspond ainsi à la présence d'un électron additionnel. L'amplitude de ce pic augmente avec l'amincissement de la couche de LFO, ce qui indique que l'effet est situé à proximité de l'interface entre le LFO et le LaTiO_3 . Ces observations supportent donc le scénario d'un transfert d'électrons du LaTiO_3 au LFO tel

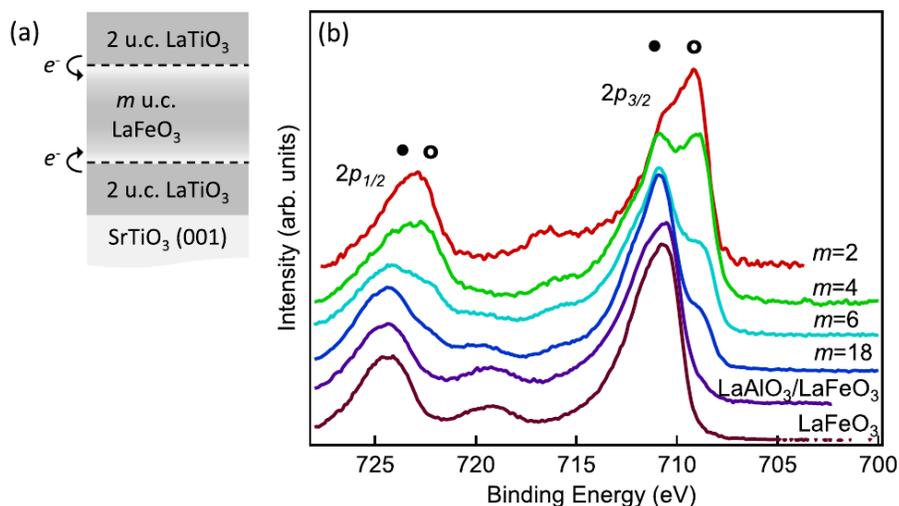


FIGURE 1.19 a) Schéma d'une hétéro-structure de LaTiO_3 et de LFO montrant un transfert d'électrons du LaTiO_3 au LFO. b) Mesures de spectroscopie photoélectronique du pic $2p$ du Fe pour différentes épaisseurs m de la couche de LFO dans l'hétéro-structure décrite en (a) ainsi que pour une monocouche de LFO et une bicouche de LFO et LaAlO_3 . [58].

qu'illustré dans la figure 1.19a [58].

1.4.3 Grandes lignes de ce projet

Les échantillons déposés et étudiés durant ce projet consistaient en monocouches, en bicouches et en superstructures de LFO et PCCO. La méthode de fabrication de ces hétéro-structures et les mesures qui ont été effectuées sur celles-ci sont décrites en détails dans le chapitre suivant. Pour vraiment mettre en évidence convenablement les multiples paramètres intervenant dans les propriétés physiques de ces hétéro-structures, l'épaisseur des couches, les conditions de réduction, le dopage en cérium du PCCO et le substrat ont été variés.

En effet, comme illustré dans les figures 1.5 et 1.19, varier l'épaisseur des couches de l'une des composantes permet de caractériser le comportement des phénomènes d'interface apparaissant dans une hétéro-structure. Dans le cas d'un transfert de charges, augmenter l'épaisseur des couches de PCCO ferait en sorte que la proportion du PCCO étant affectée par les interfaces diminue. Ainsi, pour des couches suffisamment épaisses de PCCO dans une superstructure, le comportement devrait s'approcher de celui d'une monocouche de PCCO. L'épaisseur à partir de laquelle cela se produit correspond ainsi à l'épaisseur de la zone de déplétion. Dans le cas des superstructures de LFO et Sm_2CuO_4 déjà étudiées [1], les couches de cuprates ont été gardées minces avec des épaisseurs de 2 à 4 mailles élémentaires. Dans

ces conditions l'étendu de la zone de déplétion reste inexplorée. Pour ce projet, l'étendue des couches de PCCO a été variée et un plus grand nombre d'échantillons ont été produit dans l'intervalle d'épaisseur pour lequel les propriétés montraient les variations les plus importantes.

L'oxygénation ayant un effet important sur les propriétés de transport des cuprates dopés aux électrons [10], il est crucial de bien contrôler ce paramètre lorsque ces matériaux sont étudiés. Pour cette raison, des échantillons ont été fabriqués sous différentes conditions de réduction d'oxygène et une méthode a été développée afin de la caractériser, ce qui a permis d'obtenir une réduction d'oxygène équivalente pour des échantillons d'épaisseurs différentes.

Pour ce qui est du dopage, en présence d'un transfert d'électrons, les composés parents des cuprates dopés aux électrons (Nd_2CuO_4 , Pr_2CuO_4 et Sm_2CuO_4) devraient présenter une baisse de leur résistivité et, potentiellement, développer de la supraconductivité. Ces composés sont par contre très résistifs, ce qui peut nuire aux mesures. Au cours de ce projet, le $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ dopé à $x = 0,17$ a été utilisé pour contourner ce problème. Comme montré dans la figure 1.2, une concentration de cérium de $x = 0,17$ correspond à un surdopage. Dans ce cas, le PCCO est supraconducteur et l'ajout d'électrons devrait diminuer la température de transition et la résistivité à l'état normal [46].

La structure de ces échantillons a été caractérisée par diffraction des rayons X. Leur résistivité, leur susceptibilité magnétique et leur coefficient de Hall ont aussi été mesurés à l'aide d'un système cryogénique commercial permettant d'appliquer des champs magnétiques intenses. Les résultats de ces mesures sont présentés dans les chapitres 3, 4 et 5. Ces résultats sont également analysés et interprétés tout au long de cette thèse.

Chapitre 2

Méthode

Pour cette thèse, des hétéro-structures de LFO et PCCO ont été fabriquées et étudiées. Tout au long de ce projet, le type d'hétéro-structure a été varié selon les résultats obtenus et les mesures désirées. Pour cette raison, plusieurs séries d'échantillons ont été fabriquées et caractérisées. Ces dernières comptent des superstructures et des bicouches, contiennent du PCCO sous-dopé et sur-dopé et ont été déposées sur différents substrats. Ces différentes séries d'échantillons sont traitées séparément et en ordre chronologique dans différents chapitres. Par contre, tous ces échantillons ont été étudiés en utilisant les mêmes techniques. Ainsi, ce chapitre décrit les instruments et les méthodes expérimentales utilisés tout au long de ce projet.

En premier lieu, les hétéro-structures ont été fabriquées par épitaxie par ablation par laser pulsé (PLD). Ensuite, le dépôt des matériaux voulus a été confirmé par diffraction des rayons X. La même méthode a été utilisée afin de caractériser la qualité des échantillons, les dimensions des hétéro-structures et la présence de déformations structurelles. En fin de compte, les propriétés de transport ont été étudiées par différentes méthodes de mesures faisant appel à un système cryogénique, ces propriétés comptant la résistivité, l'effet Hall et la susceptibilité magnétique.

2.1 Ablation par laser pulsé

Les échantillons étudiés durant ce projet étaient des couches minces et des superstructures d'oxydes. L'étude de ce type de matériaux est commune et ces derniers sont généralement déposés sur un substrat monocristallin par épitaxie, que ce soit l'épitaxie par jet

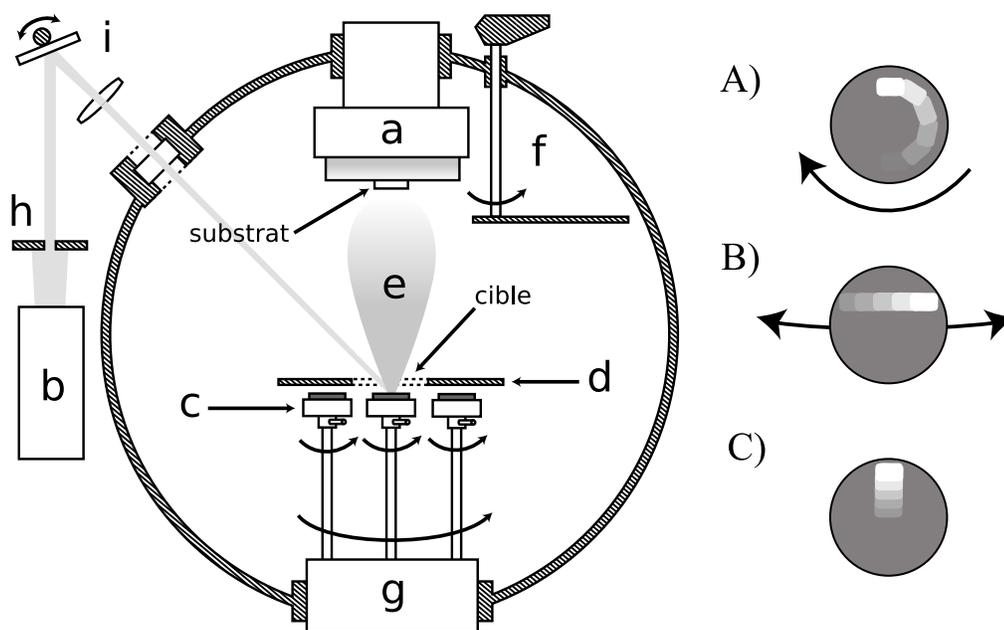


FIGURE 2.1 Schéma du système de dépôt par ablation laser ; (a) élément chauffant, (b) laser pulsé, (c) supports des cibles, (d) écran percé couvrant les cibles inutilisées, (e) plasma généré par le laser pulsé, (f) écran permettant de bloquer le plasma, (g) carrousel permettant de sélectionner la cible. Dans le montage réel, il y a deux miroirs redirigeant le faisceau laser entre le collimateur (h) et le miroir oscillant (i). À droite, le déplacement du faisceau laser à la surface de la cible pour (A) la rotation du support (c) sur lui-même, (B) L'oscillation du carrousel (g) autour de la position de la cible, (C) l'oscillation du miroir (i).

moléculaire (MBE), la pulvérisation cathodique (*sputtering*) ou l'ablation par laser pulsé (PLD). Cette dernière méthode est celle qui a été utilisée durant ce projet.

Le montage de PLD est schématisé dans la figure 2.1. Le principe de base consiste à diriger des impulsions laser (figure 2.1b) sur une cible polycristalline. Les impulsions causent l'éjection d'atomes de la cible, lesquelles forment un jet de plasma (figure 2.1e). Ce jet est dirigé vers un substrat cristallin en contact avec un élément chauffant (figure 2.1a). Dans les conditions optimales, le jet permet le dépôt d'une couche cristalline du composé désiré sur le substrat.

L'épitéxie par ablation laser permet la croissance d'une grande variété de composés. Les taux de dépôt sont aussi plus rapides que pour la MBE, ce qui permet la production d'un grand nombre d'échantillons. Par contre, il y a aussi un grand nombre de variables à prendre en compte. En effet, la nature et la qualité du dépôt dépendent du type de laser [59],

de l'intensité du laser, de la fréquence des impulsions, de la taille du faisceau à la surface de la cible, du type de substrat utilisé, du gaz présent dans la chambre, de la pression dans la chambre, de la température du substrat durant le dépôt et aussi de la procédure exacte de refroidissement de l'échantillon. Avant d'étudier un système particulier, les conditions optimales pour la croissance de celui-ci doivent d'abord être établies.

Le système de PLD utilisé (Neocera) est contrôlé à partir de logiciels. À l'exception du contrôle de l'atmosphère, la majorité des procédures de dépôt pouvaient ainsi être automatisée, ce qui était indispensable pour fabriquer des superstructures.

2.1.1 Le laser

Pour ce projet, le laser utilisé est un excimer KrF LPX-305i émettant des impulsions de 25 ns à une longueur d'onde de 248 nm. L'intensité et la fréquence des impulsions émises par ce laser peuvent être contrôlées à partir d'une console. En particulier, la fréquence utilisée varie de 5 à 10 Hz selon les besoins.

Le faisceau à la sortie du laser traverse une fenêtre rectangulaire servant de filtre spatial (figure 2.1h). Le faisceau est ensuite focalisé et redirigé avec l'aide d'une série de lentilles et de miroir (figure 2.1i). Le résultat est un faisceau d'environ $5 \times 3 \text{ mm}^2$ à la surface de la cible du matériel à déposer.

Les impulsions laser sont obtenues en excitant un gaz KrF dans une chambre réfléchissante. Pour plusieurs raisons, l'efficacité de ce mélange de gaz diminue avec le temps et doit être périodiquement remplacé. Il est donc nécessaire de calibrer l'intensité du laser avant chaque dépôt. Ceci est accompli avec l'aide d'un photo-détecteur. L'intensité de faisceau peut être mesurée à plusieurs points dans le montage, mais la valeur cruciale est son intensité lorsqu'il atteint la cible. Cette intensité est mesurée après la fenêtre par laquelle le laser est dirigé dans la chambre d'ablation. En effet, au fil des dépôts, des résidus sont déposés sur les surfaces internes de la chambre, incluant la fenêtre. De plus, le laser cause des dommages à la fenêtre et interagit avec les impuretés déposées sur celui-ci. Ceci est notable pour le LaFeO_3 faisant l'objet de cette thèse. Un suivi additionnel a été nécessaire pour pallier à l'évolution rapide et inhabituelle de la chambre.

2.1.2 Les cibles

Dans la chambre d'ablation, les impulsions laser frappent une cible. Ces cibles sont des pastilles composées d'un aggloméré polycristallin du matériau à déposer. Ces dernières

sont fabriquées en mélangeant différentes poudres d'oxydes et en les faisant réagir dans un four. En pratique, une cible doit contenir les mêmes proportions d'éléments que le matériau désiré en couche mince, mais une composition non-stœchiométrique peut être nécessaire dans certains cas [60].

Avant d'être placées dans la chambre, les cibles sont collées avec de la pâte d'argent sur un support (figure 2.1c). Leur surface est polie pour enlever des impuretés à la surface et pour l'aplanir. Une cible ayant une surface irrégulière ou inclinée produit un jet de plasma d'orientation variable, ce qui nuit à la qualité du dépôt.

Dans la chambre, les cibles sont disposées sur un carrousel (figure 2.1g), lequel permet de changer automatiquement la position des cibles durant un dépôt, ce qui est indispensable pour fabriquer une superstructure.

Pour distribuer de manière homogène l'ablation à la surface de la cible et en limiter l'usure prématurée, le faisceau ne doit pas frapper continuellement le même point sur celle-ci. Pour cette raison, la cible et le faisceau sont gardés en mouvement tout au long du dépôt. Premièrement, le carrousel fait tourner la cible sur elle-même tout en oscillant l'axe de rotation dans un intervalle de 18 degrés autour de sa position. Le déplacement du faisceau à la surface de la cible dû à ces deux mouvements de la cible est illustré dans les figures 2.1 A et B, respectivement. En plus, le dernier miroir avant la cible (figure 2.1i) est oscillant, ce qui fait en sorte que le faisceau balaye la cible tel qu'illustré dans la figure 2.1C. Le résultat final est une distribution uniforme du point de contact du faisceau focalisé sur la cible.

Avant chaque dépôt, une pré-ablation est effectuée sur chaque cible utilisée. Le but de cette étape est d'enlever les impuretés qui auraient pu se déposer sur les cibles durant le dépôt d'un autre matériau ou durant l'ouverture de la chambre. Lorsqu'une cible est mise en place dans la chambre, une pré-ablation prolongé de 20000 coups à 10 Hz est aussi effectuée. Le reste du temps, 5000 coups à 10 Hz sont suffisants.

2.1.3 Les substrats

La raison pour laquelle la PLD permet le dépôt de couches cristallines à partir d'une cible polycristalline est que ce dépôt se produit sur un substrat cristallin à des conditions de pression et de température permettant une grande mobilité des atomes sur la surface du substrat. Les atomes ionisés du plasma se disposent vis-à-vis les atomes à la surface du substrat jusqu'à ce que la structure du composé à croître se forme. Le substrat forme donc

	Substrat	a (Å)	Δ_{PCO}	Δ_{LFO}
STO :	SrTiO ₃	3,905	-1,2 %	-0,6 %
LSAT :	(LaAlO ₃) _{0,3} – (Sr ₂ AlTaO ₆) _{0,7}	-3,868	2,1 %	-1,6 %
SLGO :	SrLaGaO ₄	3,84	-2,9 %	-2,3 %

TABLE 2.1 Paramètres de réseaux dans le plan des trois substrats utilisés [61] et différences entre ces paramètres et ceux du PCO et LFO.

les fondations de l'échantillon. Le choix du substrat est donc important car ce dernier doit avoir des paramètres de maille cristalline en plan comparables à ceux des composés désirés. Des faibles désaccords des mailles du substrat et de la couche influencent grandement la qualité cristalline.

Dans ce projet, la majorité des échantillons ont été déposés sur du SrTiO₃ (STO). Le SrLaGaO₄ (SLGO) et le (LaAlO₃)_{0,3} – (Sr₂AlTaO₆)_{0,7} (LSAT) ont aussi été utilisés. Les paramètres structuraux de ces substrats et le désaccord de maille entre ceux-ci et le PCO et le LFO sont donnés dans le tableau 2.1.

Tous les substrats proviennent de la compagnie *CrysTec* et prennent la forme de plaquettes de $5 \times 10 \text{ mm}^2$ avec une épaisseur de $0,5 \text{ mm}$. Ces plaquettes sont clivées en sections d'environ $5 \times 3 \text{ mm}^2$. Des fragments d'environ $2 \times 2 \text{ mm}^2$ sont aussi utilisés pour des mesures de susceptibilité magnétique.

À l'intérieur de la chambre de dépôt, les substrats sont fixés à une plaque de saphir qui est suspendue devant un élément chauffant radiatif (figure 2.1a). Comme illustré dans la figure 2.1, le substrat est dirigé vers le bas. Pour coller le substrat à la plaque de saphir, une couche uniforme de peinture d'argent est étendue sur la plaque, puis le substrat est déposé dessus. Avec l'aide d'une tige de bois stérile, le substrat est enfoncé dans la peinture d'argent pour éliminer la quantité excessive de peinture qui pourrait se trouver entre celui-ci et la plaque. Par la suite, la plaque est chauffée pour vingt minutes sur une plaque chauffante pour sécher la peinture d'argent.

Plusieurs substrats peuvent être collés sur la même plaque, ce qui permet de déposer plusieurs échantillons en même temps. Ainsi, des couches ont été déposées sur des fragments pour les mesures de susceptibilité magnétique en même temps que les échantillons pour la résistance et l'effet Hall. Des substrats de STO, LSAT et SLGO ont aussi été collés ensemble pour permettre la croissance d'échantillon sur des substrats différents pour des conditions de dépôt identiques, éliminant la variabilité possible d'un dépôt à l'autre et aidant ainsi la comparaison tout en simplifiant l'analyse.

2.1.4 La température et l'atmosphère

Le système de PLD utilisé permet de contrôler la température du substrat en donnant des températures cibles et en spécifiant à quel taux le changement de température doit s'effectuer. La température spécifiée est celle de l'élément chauffant, lequel n'est pas en contact direct avec l'échantillon. En se basant sur des résultats obtenus dans une autre chambre de dépôt où le substrat est directement collé à l'élément chauffant, la différence de température entre l'élément chauffant de la chambre utilisée durant ce projet et l'échantillon est estimée à environ 100 degrés. Cet écart varie en fonction de la température, les conditions de dépôt ont donc été calibrées pour la chambre de PLD et les températures de dépôt présentées dans cette thèse représentent la température de l'élément chauffant.

En ce qui concerne l'atmosphère dans la chambre, cette dernière est contrôlée manuellement. Différents cylindres de gaz sont disponibles et leur débit peut être contrôlé dans la chambre de dépôt grâce à un débitmètre mécanique. La majorité des échantillons ont été déposés sous une atmosphère de O_2 avec quelques essais sous N_2O permettant de changer la proportion et la réactivité de l'oxygène dans la chambre durant le dépôt. Le débit du gaz dans la chambre est réglé avec un débitmètre de précision. En même temps, l'intérieur de la chambre est pompé grâce à une pompe turbo-moléculaire à une vitesse de rotation fixe (350 Hz) de telle manière que la pression se stabilise à la valeur voulue.

La procédure typique de préparation pour tous les dépôts est la suivante : la chambre est d'abord mise sous vide avec la même pompe turbo-moléculaire et le substrat est chauffé. Ce chauffage vers la valeur de dépôt s'étire sur 35 minutes.

Il est possible de changer la pression et la température durant le dépôt. Par contre, pour ce projet, les conditions choisies sont gardées constantes durant l'épitanie. Les procédures de refroidissement sont décrites dans une section suivante.

2.1.5 Reconstruction de la surface

La croissance de la couche mince à la surface du substrat peut s'effectuer sous différents modes. Dans le cas d'un dépôt par îlots, les atomes déposés sur la surface du substrat (les adatoms) s'organisent d'abord en îlots. La taille de ces îlots dépend de la fréquence des impulsions et de l'énergie cinétique des atomes dans le plasma. Ces îlots s'étendent dans le plan du substrat ensuite jusqu'à ce qu'ils commencent à se joindre. La couche déposée devient ensuite un assemblage d'amas sinueux séparés par des canaux. Le point où ces

amas se joignent dépend des conditions de dépôt et du matériau déposé [59]. Par la suite, le dépôt prend la forme d'une couche traversée de trous, lesquels finissent par être remplis.

Les atomes déposés ne sont pas inertes, mais se déplacent dans les îlots et à la surface du substrat. Comme illustré dans la figure 2.2, lorsqu'une couche d'îlots en contact n'est pas exposée à des impulsions de matériel, cette dernière se reconstruit pour former une couche uniforme. Encore une fois, la vitesse de cette reconstruction dépend de la taille des îlots, de l'énergie cinétique des atomes incidents et de la température du substrat [59].

Cette reconstruction peut être observée *in situ* en utilisant de la diffraction d'électrons de haute énergie en incidence rasante (RHEED : *reflection high energy electron diffraction*). Cette méthode consiste à diriger un faisceau d'électrons à angle rasant vers le substrat dans la chambre de dépôt et à observer le patron réfléchi sur un écran fluorescent durant le dépôt. En plus de permettre l'identification des composantes durant la dépôt, l'intensité du patron de diffraction indique aussi l'état de la surface. L'intensité du patron est à son maximum pour une couche uniforme à l'échelle atomique. N'importe quel défaut, qu'il s'agisse d'une surface rugueuse, de mailles élémentaires incomplètes et d'ions mobiles à la surface, diminue l'intensité réfléchie.

Tout au long d'un dépôt, l'intensité du spectre RHEED oscille tout en diminuant en amplitude tel qu'illustré à la figure 2.3a. L'oscillation rapide correspond à la croissance d'une couche unitaire tandis que la diminution générale indique l'accroissement de la rugosité au fil du dépôt. Lorsque le dépôt est arrêté et que l'échantillon est laissé au repos, l'intensité remonte (voir figure 2.3b). Ceci est dû à la reconstruction de la surface tel qu'illustré dans la figure 2.2.

Les systèmes étudiés durant ce projet consistent soit de superstructures composées de couches alternées ou de bicouches. Dans les deux cas, les phénomènes d'intérêt se produisent à l'interface entre les deux composantes. La qualité des surfaces est donc cruciale. Pour cette raison, des pauses de 30 secondes ont été observées entre la fin du dépôt d'une composante et celui de l'autre matériau pour permettre une reconstruction de surface partielle.

2.1.6 Réduction d'oxygène

Une fois l'épitaxie terminée, d'autres opérations peuvent être effectuées. La méthode de refroidissement peut avoir un effet radical sur les propriétés de l'échantillon. Dans le cas des cuprates dopés aux électrons, le dépôt doit être réduit pour présenter de la supraconductivité [10], c'est-à-dire qu'il doit être maintenu dans une atmosphère pauvre

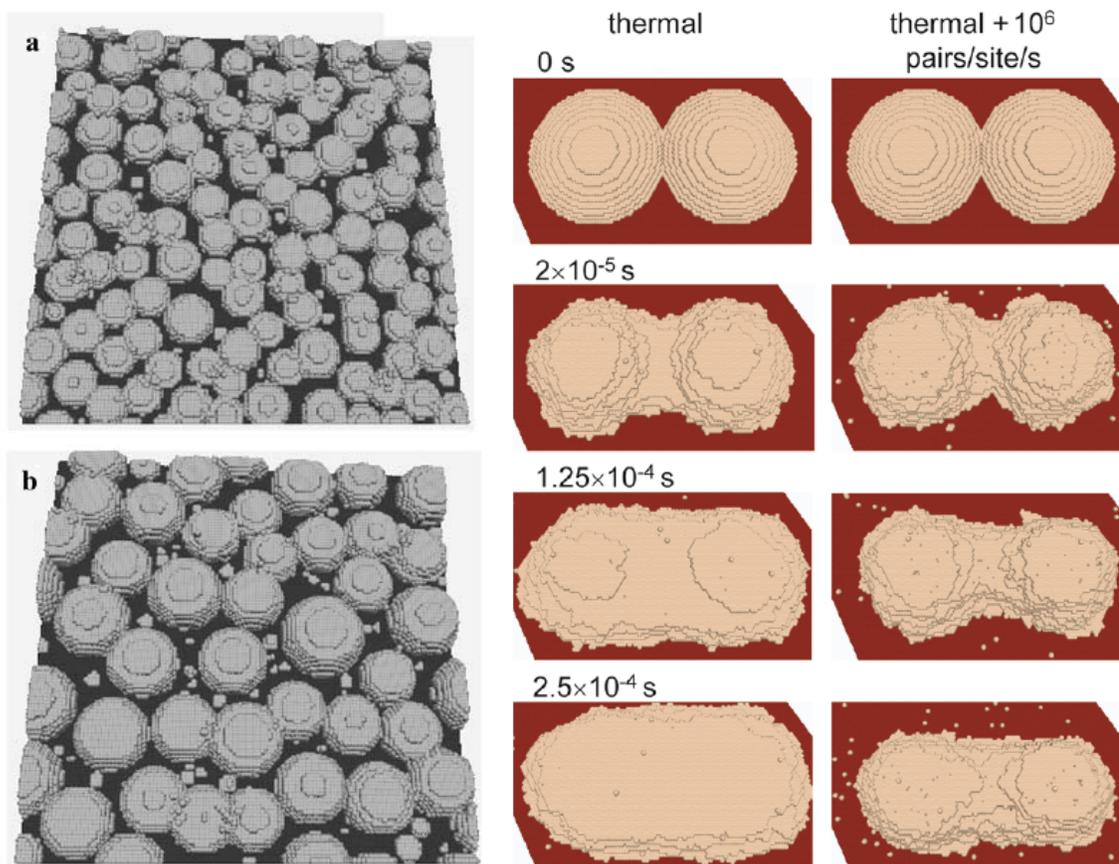


FIGURE 2.2 Simulation des îlots déposés à la surface du substrat pour des impulsions à a) 100 Hz et b) 10 Hz. Les colonnes à droite montrent l'évolution de deux îlots en contact en l'absence de impulsions pour différent modèle de mobilité des atomes. [59]

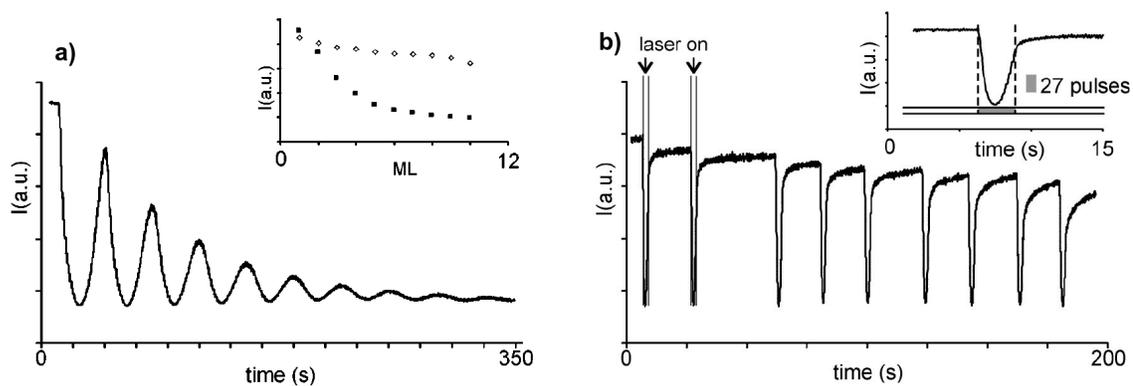


FIGURE 2.3 Intensité du pic spéculaire RHEED observée durant le dépôt de $SrTiO_3$ avec a) une ablation continue à 1 Hz et b) 27 impulsions à 10 Hz séparés par des périodes de reconstruction. L'encart en a) montre l'intensité des maxima pour la méthode continue (plein) et avec pause (vide). [62]

en oxygène à une certaine température pour une certaine période de temps. Cette opération cause la formation de lacunes d'oxygène et/ou retire de l'oxygène interstitiel dans la structure du dopé aux électrons, ce qui inhibe la phase antiferromagnétique [10].

Cette étape cruciale n'a pas pu être automatisée car les valves contrôlant le débit de gaz dans la chambre sont contrôlées manuellement. Après la fin du dépôt, la température est envoyée à la température de réduction désirée à une vitesse de $30^\circ/min$. Lorsque la température atteint 20 degrés sous la valeur cible, l'entrée de gaz dans la chambre est fermée et la pompe est envoyée à 1000 Hz. La pression atteint ainsi sa valeur minimale en même temps que l'échantillon atteint la température de réduction. À ce moment, après la durée prévue de la réduction, la température est abaissée directement et le plus rapidement possible vers la température ambiante.

2.1.7 Croissance de superstructures

Les échantillons étudiés durant ce projet sont des superstructures et des bicouches avec des épaisseurs ciblées. Ils ont été déposés grâce à un certain nombre d'impulsions prédéterminés d'une composante à partir d'une cible, puis en changeant la cible et en répétant l'opération pour l'autre composante. Dans le cas d'une bicouche, cette opération a été contrôlée manuellement. Par contre, pour les superstructures, la structure de l'échantillon prend la forme d'un empilement d'une quinzaine de bicouches.

Dans des conditions optimales, les deux premières couches de la superstructure seraient identiques aux deux dernières. En pratique, chaque couche comporte des défauts et ces défauts affectent les couches suivantes. Ceci se traduit par une rugosité croissante au fil du dépôt. Pour limiter cet effet, il est important de garder les conditions de croissance constantes durant le dépôt, de réduire le taux de dépôt et de laisser chaque couche se reconstruire avant de déposer la couche suivante.

Pour ces raisons – et aussi pour faciliter les manipulations – la consistance du dépôt a été assurée en automatisant les tirs du laser et les mouvements du carrousel avec l'aide des logiciels de la PLD. La fréquence des impulsions de laser durant l'épitaxie a aussi été diminuée de 10 Hz à 5 Hz. De plus, comme expliqué précédemment, une pause de 30 secondes est observée entre chaque couche pour permettre à la surface de se reconstruire.

Par contre, la pression dans la chambre et la température du substrat ont été manipulées directement et sont gardées constantes lorsque l'ablation se déroule. Le chauffage du substrat, la mise en place de l'atmosphère de dépôt, la réduction d'oxygène et le refroidissement ont tous été contrôlés manuellement.

2.2 Diffraction des rayons X

La mesure de la diffraction des rayons X sous divers modes est un outil indispensable pour caractériser un échantillon. En particulier, la diffraction des rayons X permet de confirmer la présence de phases cristallines et de déterminer la composition et la structure d'un échantillon cristallin, qu'il soit monocristallin ou polycristallin. Les rayons X sont utilisés pour cette tâche en raison de leur longueur d'onde de l'ordre de l'espacement des atomes dans une structure cristalline.

En traversant l'échantillon, les rayons X interagissent avec le réseau, en particulier les électrons, lesquels sont distribués selon les orbitales caractéristiques de chaque atome. Dans le cas hypothétique d'une diffusion sur un électron j , le rayonnement diffracté prend la forme d'une onde sphérique.

$$\Psi(\mathbf{r}, t)_j = f_e(\mathbf{r})e^{-i\omega t}e^{i\varphi_j} \quad (2.1)$$

Où $f_e(\mathbf{r})$ est le facteur de forme électronique. Ce terme dénote l'amplitude de l'onde diffusée à la position \mathbf{r} , ce qui peut être traité par la distance r entre l'électron et le point de mesure et l'angle de diffusion 2θ entre le rayon incident et le rayon diffusé. Dans le cas présent, le facteur important est l'angle 2θ et seule cette variable est considérée pour la suite. Pour la diffusion des rayons X sur une particule chargée, ce facteur correspond à l'expression suivante lorsque sommé sur l'ensemble des polarisations du rayon incident [63] ;

$$\sum_{pol} |f_e(2\theta)|^2 \propto \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \quad (2.2)$$

Pour un cristal, le rayonnement total est la somme des ondes diffusées par chaque point de diffusion. Dans le cas où il y a plusieurs électrons exposés à un rayon incident, le terme $e^{i\omega t}$ est le même pour toutes les ondes diffusées et est donc ignoré. Ces ondes sont donc différenciées par leur phase φ_j . De plus, la position de ces électrons est distribuée selon la densité électronique. Cette densité électronique correspond aux orbitales des atomes [3].

Considérant des vecteurs d'onde du rayon incident $\mathbf{k} = 2\pi\mathbf{n}/\lambda$ et mesuré $\mathbf{k}' = 2\pi\mathbf{n}'/\lambda$ (\mathbf{n} et \mathbf{n}' étant la direction de propagation), la phase des ondes diffusées par l'électron j à la position \mathbf{r}_j est donnée par $\varphi_j = \mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j$, où $\mathbf{K} = \mathbf{k}' - \mathbf{k}$.

Donc, pour $N_{e_{tot}}$ électrons dans un réseau, l'intensité des ondes diffusées est proportionnelle au carré de la somme du terme $f_e(2\theta)$ et du terme de phase des ondes émises par

chaque électron. Ce terme est appelé le facteur de structure géométrique $|S_{\mathbf{K}}|^2$, où ;

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_{j=1}^{N_{e_{\text{tot}}}} f_e(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{r}_j} \quad (2.3)$$

Or, comme la distribution des électrons est périodique, cette sommation peut être décomposée en une somme des $N_{e,j}$ électrons associés à chaque atome n à la position \mathbf{R}_n , le réseau comptant $N_{at_{\text{tot}}}$ atomes.

$$S_{\mathbf{K}} = \sum_{n=1}^{N_{at_{\text{tot}}}} \sum_{j=1}^{N_{e,j}} f_e(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot (\mathbf{r}_j + \mathbf{R}_n)} = \sum_{n=1}^{N_{at_{\text{tot}}}} f_{a_n}(\mathbf{K}) e^{i\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_n} \quad (2.4)$$

Où f_{a_n} correspond au facteur de forme atomique de l'atome n . Le facteur de forme atomique correspond à l'intensité diffusée par un type particulier d'atome, les atomes possédant plus d'électrons ayant un facteur de forme plus élevé. Par exemple, l'intensité diffusée par un atome de terre-rare sera beaucoup plus importante que celle diffusée par un oxygène. Pour cette raison, pour le reste de ce document, le facteur $S_{\mathbf{K}}$ a été simplifié en traitant le terme f_{a_n} comme étant une constante pour les atomes lourds et nul pour les atomes légers.

Dans le cas d'une monocouche, l'intensité des ondes diffusées en fonction de \mathbf{K} peut être simplement déterminée en sommant $S_{\mathbf{K}}$ sur les atomes formant une maille élémentaire de la structure cristalline du composé. Par contre, en sommant $S_{\mathbf{K}}$ sur une colonne de mailles élémentaires de la même épaisseur que la monocouche, les effets de l'épaisseur finie de la monocouche peuvent être simulés. Ces effets sont discutés plus en détails dans la section 2.2.4. Dans le cas d'une structure plus complexe, telle une superstructure, la somme doit être effectuée sur l'épaisseur totale de l'échantillon et doit prendre compte des mailles élémentaires différentes des composantes de l'hétéro-structure. Ceci est décrit plus en détails dans l'annexe C.

2.2.1 Diffraction de 2θ

La méthode de mesure de diffraction des rayons X la plus couramment utilisée est la diffraction 2θ . Tel qu'illustré dans la figure 2.4, cette méthode consiste à exposer un échantillon à un rayon incident à un angle θ par rapport à sa surface et à mesurer la réflexion à un angle θ de telle manière que le rayon incident est dévié d'un angle de 2θ . Ceci fait en

sorte que les composantes de \mathbf{k} et de \mathbf{k}' dans le plan s'annulent et donc que \mathbf{K} est parallèle à la normale de la surface de l'échantillon. Cela nous donne donc une relation directe entre l'angle d'incidence θ et la valeur de \mathbf{K} :

$$\mathbf{K} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \mathbf{z} \quad (2.5)$$

Considérant l'équation 2.4, seuls les composantes selon l'axe \mathbf{z} de \mathbf{R}_m comptent. Ceci a comme conséquence que le système se comporte comme un empilement de plans semi-réfléchissants. $\mathbf{R}_m \cdot \mathbf{z} = nd$, d étant l'espacement entre les plans et n un entier. Le facteur de structure est donc donné par :

$$S_{\mathbf{K}} \propto \sum_{n=1}^{N_m} e^{4\pi i n d \sin(\theta) / \lambda} \quad (2.6)$$

Les maxima de $S_{\mathbf{K}}$ apparaissent donc pour (n étant un entier) ;

$$\frac{4\pi n d}{\lambda} \sin(\theta) = 2\pi \quad (2.7)$$

Ce qui est équivalent à :

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad (2.8)$$

Cette équation constitue la condition de Bragg. Tel qu'illustré dans la figure 2.4, $2d \sin(\theta)$ est équivalent à la différence de trajet entre deux rayons réfléchis sur des plans atomiques voisins, et donc à leur différence de phase. Le spectre 2θ présente donc des maxima pour des déphasages correspondant à des multiples entiers de la fréquence λ de la source de rayons X utilisée.

La valeur de d dépend de la structure du cristal et de son orientation. Dans le cas d'une structure de symétrie orthorhombique, cette valeur est donnée par la relation suivante :

$$1/d^2 = (h/a)^2 + (k/b)^2 + (l/c)^2 \quad (2.9)$$

Où a , b et c correspondent aux paramètres de maille selon les axes x , y et z , respectivement. Les indices de Miller (hkl) correspondent au vecteur normal à la famille de plans

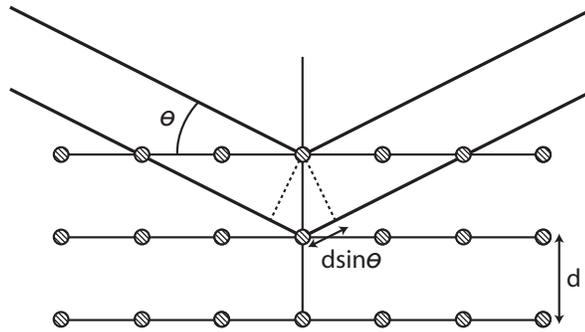
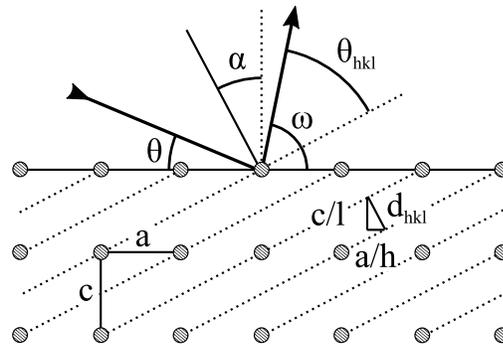


FIGURE 2.4 Schéma de la loi de Bragg.

FIGURE 2.5 Schéma de la diffraction $\theta - \omega$.

réfléchissants mesuré par la diffraction, et donc à l'orientation du pas de réseau d mesuré. Par exemple, une diffraction 2θ sur un cristal d'orientation (001) produit des réflexions sur les plans perpendiculaires à cz et donc des pics pour $\mathbf{K}_{00l} = 2\pi l/c$.

2.2.2 Diffraction $\theta - \omega$

Les informations obtenues avec la diffraction 2θ sont limitées car il n'est pas possible de sonder les axes qui ne sont pas normaux à la surface de l'échantillon. Pour faire cela, la diffraction $\theta - \omega$ est utilisée. Comme montré dans la figure 2.5, les angles par rapport à la surface de l'échantillon pour le faisceau incident θ et le faisceau réfléchi ω sont différents. En principe, cela est équivalent à mesurer les réflexions sur une famille de plans non parallèles à la surface. La normale de cette famille de plans est à un angle α de la normale de la surface.

Comme pour la diffraction 2θ , l'intensité mesurée présente des pics lorsque \mathbf{K} est équivalent à l'un des vecteurs du réseau réciproque \mathbf{K}_{hkl} . Dans ce cas, ce vecteur est incliné de α par rapport à la normale. Donc, pour un cristal orthorhombique, \mathbf{K}_{hkl} va prendre la forme

suivante.

$$\mathbf{K}_{hkl} = 2\pi\left(\frac{hx}{a} + \frac{ky}{b} + \frac{lz}{c}\right) \quad (2.10)$$

Ce qui nous donne l'angle d'incident θ_{hkl} par rapport à la famille de plans (hkl) , d_{hkl} étant donné par l'équation 2.9.

$$2d_{hkl} \sin(\theta_{hkl}) = n\lambda \quad (2.11)$$

Ceci est la même équation que 2.8, sauf que l'angle θ_{hkl} est incliné de α par rapport à la normale de telle manière que $\theta_{hkl} = \theta + \alpha = \omega - \alpha$. Le logiciel de contrôle du diffractomètre utilisé prenait les valeurs θ_{hkl} et α pour faire ce type de mesure. Considérant un réseau orthorhombique dont les plans $(h0l)$ sont sondés, l'équation 2.5 devient :

$$\mathbf{K}_{hkl} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_{hkl})(\sin(\alpha)\mathbf{x} + \cos(\alpha)\mathbf{z}) \quad (2.12)$$

Comme \mathbf{K}_{hkl} est un vecteur du réseau réciproque, il est possible de le décomposer selon les axes \mathbf{x} et \mathbf{z} .

$$k_h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_{hkl}) \sin(\alpha) = h \frac{2\pi}{a} \quad (2.13)$$

$$k_l = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta_{hkl}) \cos(\alpha) = l \frac{2\pi}{c} \quad (2.14)$$

Ces deux termes peuvent ensuite être exprimés dans l'espace réel :

$$\frac{a}{h} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_{hkl}) \sin(\alpha)} \quad (2.15)$$

$$\frac{c}{l} = \frac{\lambda}{2 \sin(\theta_{hkl}) \cos(\alpha)} \quad (2.16)$$

Ces valeurs permettent de tracer une carte de l'intensité de la diffraction selon les paramètres hors plan c et dans le plan a . Cette approche permet ainsi d'observer simultanément les dimensions de la maille élémentaire suivant ces deux axes.

2.2.3 Le diffractomètre

Pour ce projet, les mesures de diffraction des rayons X ont été effectuées avec un diffractomètre *Bruker D8 Discover*. Cet instrument utilise une source de rayons X conventionnelle où un jet d'électrons émis par un filament est accéléré par un champ électrique vers une cible de cuivre. La cible émet un spectre continu de rayons X avec trois pics dits $K\alpha_1$ (1,54056 Å), $K\alpha_2$ (1,54439 Å) et $K\beta$ (1,39222 Å). Les intensités des émissions $K\alpha$ sont comparables tandis que $K\beta$ est plus faible. L'intensité des rayons X sortant de la source peut être contrôlée avec une variété d'outils permettant d'isoler la longueur d'onde désirée.

Pour des mesures visant simplement à identifier l'orientation et le paramètre de maille des couches déposées, une telle source peut être traitée comme étant une émission rayon X à la longueur d'onde moyenne des émissions $K\alpha$ (1,54184 Å). Pour des mesures plus précises, comme celles de variations de paramètres structuraux, d'oscillations d'épaisseur et de patrons de superstructures, une plus grande précision est nécessaire.

C'est pour cette raison que l'émission $K\alpha_1$ est sélectionnée pour les mesures à haute résolution présentées dans cette thèse. Le diffractomètre *Bruker* est équipé d'un monochromateur. Les rayons-X émergent d'un miroir de Goebel se dirigent vers un miroir de germanium, lequel reflète les différentes longueurs d'onde dans différentes directions. Un second miroir est orienté de telle sorte qu'une longueur d'onde particulière (dans ce cas $K\alpha_1$) est dirigée vers l'échantillon tandis que les autres sont retirées du faisceau. Le résultat est une émission à une intensité plus faible, mais ayant une longueur d'onde unique de 1,54056 Å. Sans le monochromateur, le spectre observé correspondrait à la superposition des pics donnés par l'équation 2.8 pour différentes valeurs de λ .

En plus du monochromateur, le faisceau traverse deux fentes, une après la source et une avant le détecteur. Comme illustré dans la figure 2.6, le but de ces fentes est de réduire la taille du faisceau frappant l'échantillon et de limiter la marge d'erreur sur l'angle de diffraction. En principe, seule la largeur de la fente avant le détecteur devrait avoir un effet sur le signal mesuré, mais il a été découvert qu'une fente de la source trop large laisse passer des réflexions parasites provenant du monochromateur.

Des fentes plus étroites réduisent l'incertitude sur les angles, mais réduisent aussi l'intensité du signal mesuré. C'est un problème pour les mesures de faible intensité, comme des oscillations d'épaisseur. Une manière de remédier à ce problème est d'augmenter le temps d'intégration de la mesure.

Le diffractomètre est contrôlé à l'aide de logiciels fournis par *Bruker*. Ces logiciels permettent de lancer des mesures 2θ et de planifier et exécuter des procédures complexes, telle

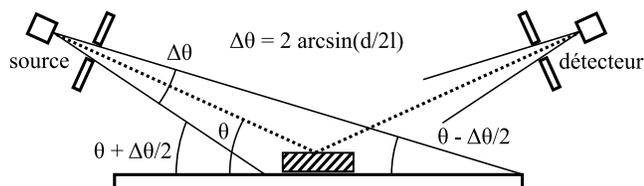


FIGURE 2.6 Illustration de l'incertitude sur l'angle θ en fonction de la largeur de la fente d située à une distance l après la source. L'incertitude pour le détecteur suit une relation similaire.

des mesures $\theta - \omega$. En plus du contrôle de la source rayon X, des fentes et de l'orientation de la source et du détecteur, le porte échantillon peut aussi être orienté selon différents axes de rotation, ce qui permet de l'aligner avec précision. La procédure d'alignement exacte est présentée dans l'annexe F.

Le logiciel de contrôle du diffractomètre permet de lancer une lecture en mode 2θ en donnant l'intervalle d'angle, la grandeur des pas et le temps d'intégration. Des mesures relativement rapides couvrant la majorité du spectre (soit de $2\theta = 10^\circ$ à 60° ou 80°) sont effectuées. Ces dernières permettent de détecter des phases parasites et de vérifier que les matériaux désirés ont bien été déposés et sont cristallins. Des mesures avec des plus grands temps d'intégration sont ensuite faites dans les régions d'intérêt présentées dans le tableau suivant.

Intervalle 2θ	Sujet	Pas (2θ)	Intégration (sec/étape)
10-60	spectre complet	0,01	1
19-28	pic (002) du LFO	0,01	20
28-31	pic (004) du PCO	0,01	50
40-50	patron de superstructure	0,01	10

En plus des pics de diffraction remplissant la condition de Bragg (équation 2.8), ces intervalles contiennent des oscillations d'épaisseur et les pics de superstructures. L'analyse de ces données est décrite dans les sections suivantes.

2.2.4 Oscillations de taille finie

La formulation des patrons de diffraction 2θ et $\theta - \omega$ présentée dans les sections précédentes considère une structure cristalline infinie, ce qui est une bonne approximation

pour des échantillons monocristallins. Par contre, dans le cas des poudres et des couches minces, la taille des grains et l'épaisseur des couches ont un effet important sur la forme des pics de diffraction [64] [65]. Comme expliqué dans la section précédente, le diffractomètre utilisé incorporait un monochromateur et plusieurs fentes réduisant la taille du faisceau. L'élargissement des pics est donc majoritairement causé par les propriétés des échantillons, c'est-à-dire leur géométrie et les déformations de la structure cristalline due aux contraintes et aux impuretés.

Comme il a été expliqué dans les sections précédentes, les pics de diffraction observés sont dus aux interférences constructives entre les rayons X diffusés par un ensemble de plans d'atomes. Dans le cas d'une couche mince, il y a un nombre limité de plans. Ceci a deux conséquences. Premièrement, il n'est évidemment pas possible d'avoir des interférences constructives entre des plans espacés d'une distance supérieure à l'épaisseur de la couche. Deuxièmement, le nombre de paires de plans produisant des interférences constructives diminue en fonction de leur espacement selon $N - n$, N étant le nombre total de plans et n étant le pas en nombre de plans entre les deux plans. Ces propriétés ont une conséquence directe sur la forme du pic.

Pour simuler l'effet de l'épaisseur limitée d'une couche mince, un facteur de forme dérivé à partir de l'équation 2.4 a été utilisé. En sommant le facteur de forme sur l'épaisseur de la couche mince et en remplaçant le vecteur du réseau \mathbf{K}_{hkl} par un vecteur \mathbf{K} dont la norme est variée de manière continue, une simulation du spectre 2θ est obtenue. La procédure est décrite en détail dans l'annexe C.

Dans le cas d'une couche mince de STO, le pic (200) simulé est présenté dans la figure 2.7a. L'épaisseur limitée de la couche fait en sorte que les pics de diffraction deviennent moins intenses (l'échelle verticale pour la figure 2.7a est logarithmique), plus larges et que des franges apparaissent autour d'eux, leur donnant la forme du carré d'un sinus cardinal. Ces dernières sont les oscillations de taille finie ou d'épaisseur. La déformation du pic présenté dans la figure 2.7a est strictement due aux dimensions finies de la couche et ne prend en compte aucune contrainte ou impureté.

Les pics de diffraction tels que ceux simulés dans la figure 2.7a consistent de fonctions d'intensité variant selon l'angle θ , ces derniers étant directement reliés à une fréquence spatiale k par $4\pi \sin(\theta) / \lambda$. Donc, en faisant la transformée de Fourier de l'intensité selon k , une fonction d'intensité dans l'espace réel est obtenue. Les transformées de Fourier des données simulées dans la figure 2.7a sont présentées dans la figure 2.7b. Ces dernières prennent la forme de fonctions triangulaires centrées à zéro et devenant nulles à une distance correspondant à l'épaisseur des couches minces. La transformée de Fourier des pics de

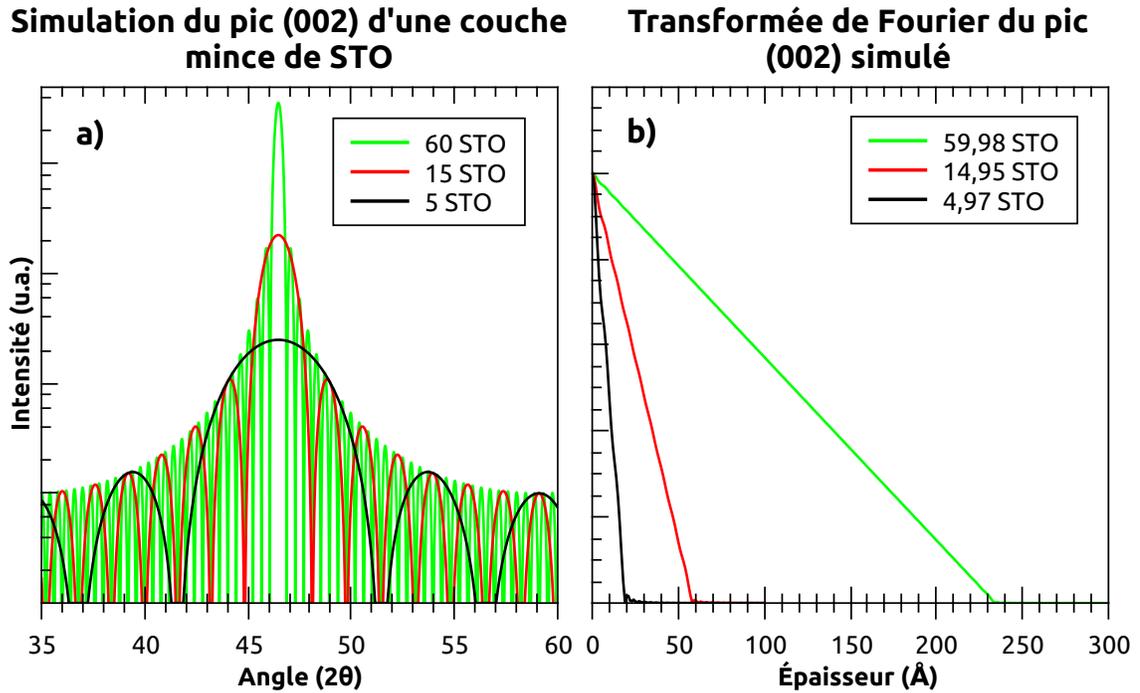


FIGURE 2.7 a) Pic (200) d'une couche mince de STO simulé à partir du facteur de structure (équation 2.4) pour différentes épaisseurs. b) Transformée de Fourier des pics en (a). Les épaisseurs données en (b) sont celles extraites par transformée de Fourier des pics simulés en (a).

diffraction peut donc être utilisée pour déterminer l'épaisseur des couches minces.

Ce comportement est causé par le fait que les fonctions variant selon la distance dans la figure 2.7b correspondent à l'intensité du signal produit par l'interférence constructive selon la distance sur laquelle l'interférence se produit [64] [65], la distance maximale étant bien sûr l'épaisseur. Donc, le profil d'un pic de diffraction peut être représenté par la fonction $P(2\theta)$ suivante ;

$$P(2\theta) = K \sum_{n=-\infty}^{\infty} A_n \cos(2\pi nk) \quad (2.17)$$

où $k = \frac{2c \sin(\theta)}{\lambda}$, c est un paramètre structural et K est une constante. La transformée de Fourier du pic de diffraction illustrée dans la figure 2.7b correspond donc à A_n . Ce terme varie selon l'espacement n des paires de plans produisant des interférences constructives et consiste en la multiplication d'un facteur géométrique A_n^P et d'un facteur de déformation

$A_n^D(l)$ [64] [65].

$$TF(P) = A_n = A_n^P A_n^D(l) \quad (2.18)$$

Dans le cas général d'une diffraction sur un échantillon polycristallin, la transformée de Fourier contient des termes dépendant de la taille des cristallites. Le facteur géométrique prend lui-même la forme suivante ;

$$A_n^P = \frac{1}{N_s} \sum_{i=n+1}^{\infty} (i-n) N_i \quad (2.19)$$

Où N_s est le nombre total de mailles élémentaires dans le système, i est la longueur en terme du nombre de mailles élémentaires des colonnes perpendiculaires aux plans de diffraction et N_i est le nombre de colonnes de longueur i . Cette expression suppose un système formé d'un nombre arbitraire de cristallites de tailles variables et dépend du nombre de paires de plans d'espacement n y existant.

Par exemple, considérons un système simple comportant des cristallites d'épaisseur i de 5, 10 et 20 mailles élémentaires ($N_s = 35$ et $N_{i=5} = N_{i=10} = N_{i=20} = 1$). Dans ce scénario, le terme A_n^P défini à l'équation 2.19 prend la forme donnée par la ligne noire à la figure 2.8a. Le terme A_n^D prend donc la forme d'une somme de fonctions triangulaires dont la largeur correspond à l'épaisseur des différentes cristallites.

Le système décrit par A_n^P peut être un échantillon polycristallin, des poudres ou une couche mince composée d'îlots similaires à ce qui est illustré dans la figure 2.2. Dans tous les cas, les cristallites (que ce soit des grains ou des îlots), ont une épaisseur moyenne de $\langle ic \rangle$, c étant le paramètre structurel.

Dans le cas d'une couche mince de bonne qualité, les cristallites présentent une grande cohérence latérale sur des largeurs très grandes comparées à l'épaisseur de la couche. Pour cette raison, une couche mince correspond à un système avec des cristallites d'une seule taille i , laquelle correspond à l'épaisseur de la couche $d = ic$. Dans ce cas, $N_i/N_s = i$ et le terme précédent devient ;

$$A_n^P = \frac{i-n}{i} = \frac{d-nc}{d} \quad (2.20)$$

Dans le cas d'un pic de diffraction d'une couche mince, la transformée de Fourier de ce pic donne une fonction triangulaire comme celle donnée par la ligne rouge à la figure

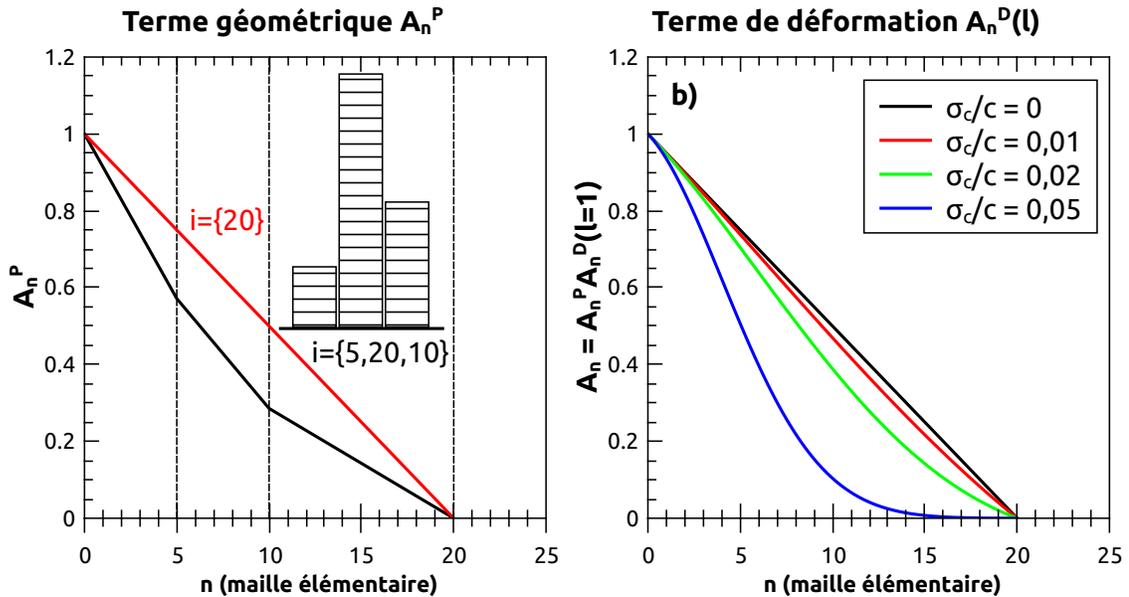


FIGURE 2.8 Simulation du terme A_n ; a) Terme géométrique A_n^P calculé pour une monocouche de 20 mailles élémentaires (noir) et pour un échantillon comportant des cristallites de trois épaisseur différentes, soit 5, 10 et 20 mailles élémentaires (rouge). b) Effet du terme de déformation $A_n^D(l)$ sur le terme A_n d'une monocouche de 20 mailles élémentaires.

2.8a. Cette courbe correspond à l'intensité de l'interférence constructive en fonction de l'espacement entre deux plans d'atomes. Cette intensité est proportionnelle au nombre de paires de plans espacés de $|N - n|$ et le point où celle-ci atteint zéro est l'épaisseur de la couche mince, ce qui implique qu'il n'y a évidemment aucune paire de plan espacée par une distance supérieure à l'épaisseur de la couche. [64] [65]

Pour ce qui est des déformations du cristal, le facteur $A_n^D(l)$ de la transformée de Fourier peut être exprimée comme suit ;

$$A_n^D(l) = \langle \cos(2\pi l Z_n) \rangle \rightarrow e^{-2\pi^2 l^2 \langle Z_n^2 \rangle} = e^{-2\pi^2 l^2 n^2 (\frac{\sigma_c}{c})^2} \quad (2.21)$$

Lequel dépend de l'indice du pic l et de la déviation du paramètre de réseau par rapport à la valeur attendue Z_n . Z_n est équivalent à $\Delta L/c$, c étant le paramètre structural et L étant l'épaisseur d'une colonne d'atomes (donc nc). Pour un Z_n petit, on peut supposer que $A_n^D(l)$ varie de manière linéaire avec n et donc peut être simplifié comme ci-dessus [64] [65]. Puisque $L = nc$, $\Delta L = n\sigma_c$ et donc $Z_n = \frac{n\sigma_c}{c}$.

En considérant l'effet de taille finie et une distribution de largeur σ_c du paramètre de

réseau autour d'une valeur moyenne c , la transformée de Fourier d'un pic de diffraction des rayons X devrait prendre la forme suivante ;

$$TF(P) = A_n = A_n^P A_n^D(l) = \frac{d - |n|}{d} e^{-2\pi^2 l^2 n^2 (\frac{\sigma_c}{c})^2} \quad (2.22)$$

L'effet de ce terme de déformation $A_n^D(l)$ est illustré à la figure 2.8b pour une monocouche de 20 mailles élémentaires d'épaisseur.

Pour analyser les oscillations d'épaisseur, la transformée de Fourier de ce pic est calculée, puis une régression de la courbe obtenue sur l'équation 2.22 est effectuée en spécifiant l'ordre du pic l . Les variables extraites correspondent à l'épaisseur de la couche d et l'écart-type des déformations σ_c . Les spectres simulés dans la figure 2.7 ont été analysés avec cette méthode, laquelle a aussi été utilisée pour caractériser les pics réels.

Il est à noter que, dans le cas où les oscillations sont clairement visibles, il est aussi possible de déterminer l'épaisseur en effectuant une régression du pic sur le carré d'un sinus cardinal. Dans ce cas, la fréquence du sinus cardinal est directement reliée à l'épaisseur de la couche mince. Dans le cas contraire, les transformées de Fourier peuvent extraire l'épaisseur même si les oscillations ont une amplitude inférieure au bruit car le pic de diffraction central incorpore la plupart de l'information sur l'épaisseur via sa largeur et sa forme. Par contre, cette méthode demande la mesure d'un large intervalle de bruit autour du pic. Le pic analysé doit aussi être isolé, la proximité d'un autre pic faussant les mesures. Ces deux méthodes ont été utilisées dans l'analyse de nos résultats (voir annexe B), dépendant du type d'échantillon étudié.

2.2.5 Incertitude expérimentale

Les principes expliqués jusqu'à maintenant supposent que la source émet un faisceau de rayons X infinitésimalement étroit, lequel est diffracté uniquement en un point à la surface de l'échantillon et est capté par un détecteur ponctuel. En réalité, comme expliqué dans la description du diffractomètre et illustré dans la figure 2.6, la source émet un faisceau dont la largeur est définie par la première fente et le détecteur capte des rayons X traversant une seconde fente de largeur non-nulle. Ceci cause l'élargissement des pics mesurés.

Dans le cadre de ce projet, la cause principale de l'élargissement des pics principaux était la faible épaisseur des couches. Cet effet est illustré clairement dans la figure 2.7. Par contre, l'étalement du spectre dû à la largeur des fentes peut tout de même avoir un effet visible sur les structures fines du spectre, telles que les oscillations d'épaisseur.

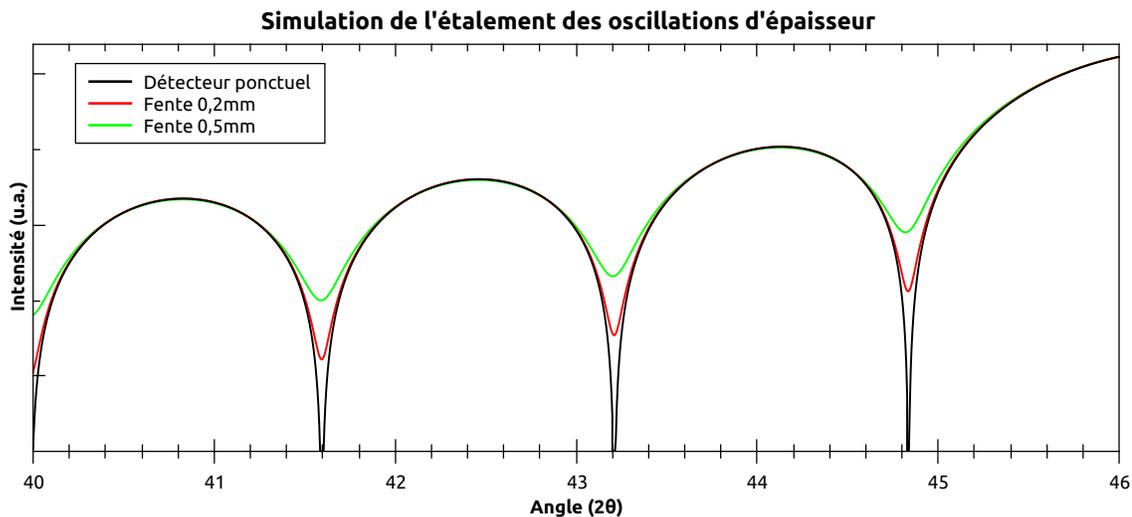


FIGURE 2.9 Oscillations d'épaisseurs d'une couche mince de 15 mailles élémentaires de STO, telle que présentée dans la figure 2.7, pour différentes largeurs de fente du détecteur.

Dans le cas d'une couche mince, le spectre mesuré correspond donc au spectre réel de l'échantillon convolué avec un terme d'élargissement expérimental. Ce terme dépend des différentes longueurs d'onde émises par la source - ce qui ne s'applique pas dans ce cas en raison du monochromateur - et de la largeur des fentes. La géométrie de l'échantillon dans le plan et la profondeur de pénétration des rayons X peuvent aussi avoir un effet [63]. Pour une analyse détaillée, des mesures de calibration pour chaque échantillon seraient nécessaires [63]. Dans le cadre de ce projet, ce qui est recherché est un seuil de qualité de l'échantillon sous lequel les oscillations d'épaisseur ne sont plus visibles. Pour cet usage, une gaussienne dont l'écart type correspond à l'incertitude de l'angle a été utilisée.

La distance entre le détecteur et la source de l'appareil est d'environ 30 cm. Plusieurs largeurs de fentes ont été utilisées. Dans le cas d'une mesure 2θ , une fente au détecteur de 0,2 mm a généralement été utilisée tandis que dans le cas d'une mesure $\theta - \omega$, l'ouverture avait une largeur de 0,5 mm. Suivant la relation donnée dans la figure 2.7, des incertitudes $\Delta\theta$ de 0,04 et de 0,1 degrés, respectivement, sont trouvées.

La figure 2.9 montre les oscillations d'épaisseur simulées pour une couche mince de STO en prenant en compte un étalement dû à la largeur de fente du détecteur. Les mesures de diffraction 2θ présentées dans ce rapport utilisent toutes une largeur de fente de 0,2mm ou moins. Une courbe pour une largeur de 0,5 mm est présentée pour comparaison.

D'après ces simulations, pour la diffraction 2θ , l'effet de la largeur de fente sur les oscil-

lations d'épaisseur est négligeable, particulièrement lorsque comparé à l'effet du désordre présenté dans la section suivante.

2.2.6 Effet du désordre sur le spectre

Toutes les sections précédentes considèrent une structure parfaite où les atomes sont disposés exactement aux positions prédites. En pratique, la structure cristalline est déformée pour différentes raisons. Dans le cas hypothétique où la structure cristalline des dépôts est sans défaut, les couches subissent quand même des contraintes provoquées par le désaccord de leur maille par rapport au substrat ou, dans le cas d'une multicouche, par rapport aux autres composantes. La relaxation de ces contraintes impose des déplacements atomiques, lesquels provoquent une variation des paramètres structuraux selon l'axe z et/ou résultent en des défauts structuraux. Des impuretés, des défauts à l'interface avec le substrat ou de simples irrégularités durant la croissance (des lacunes, des interstitiels) peuvent aussi créer du désordre. De plus, dans le cas des couches minces épitaxiales, les déplacements et défauts dans une couche atomique affectent les couches déposées subséquentement. Donc, le déplacement d'un atome est influencé par les déplacements des atomes environnants.

Il doit aussi être pris en compte que le signal mesuré par le diffractomètre correspond à la moyenne de la diffraction produite par l'ensemble du cristal exposé au faisceau de rayons X. À l'échelle atomique, le désordre de la structure cristalline peut être négligeable, mais des variations à longue distance vont avoir un effet sur les mesures.

Une manière rapide de modéliser ce désordre est de faire le produit de convolution de la distribution des atomes, c'est-à-dire les \mathbf{R}_m dans l'équation 2.4, avec une distribution gaussienne. Chaque terme de l'équation 2.4, effectivement un delta de Dirac centré à la position attendue z de l'atome, est ainsi remplacé par une distribution $R_z(z)$ indiquant la probabilité de trouver un atome à la position z . La largeur de cette distribution est déterminée par l'écart-type σ_{z_m} .

De plus, comme il a été supposé que le désordre est cumulatif, l'écart-type σ_{z_m} doit prendre en compte l'écart-type $\sigma_{z_{m-1}}$. Pour cette raison, la distribution associée à chaque couche est la convolution de l'incertitude ajoutée par la couche et de la distribution de la couche précédente. Cette incertitude croissante de la position des atomes selon l'épaisseur est prise en compte dans la simulation de la diffraction des rayons X, laquelle est décrite dans l'annexe C.

La fonction R_z simulée pour une couche mince de LFO pour différents niveaux de désordre est présentée dans la figure 2.10a. La distribution des atomes dans les différents

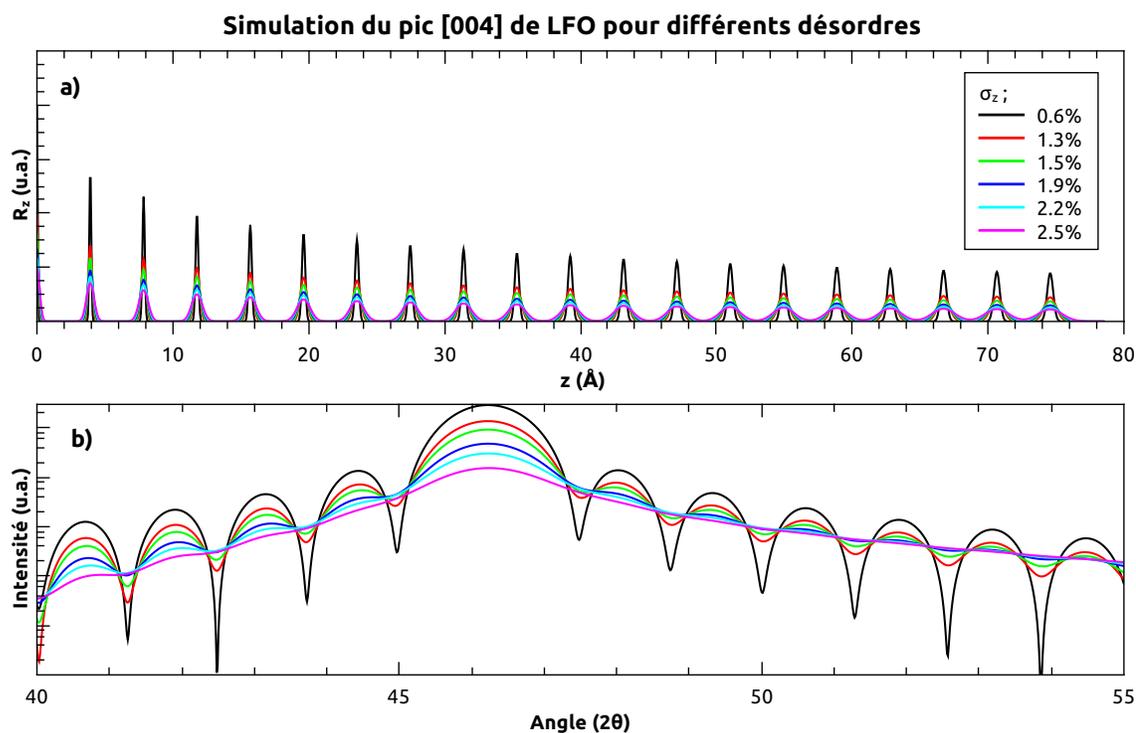


FIGURE 2.10 a) Distribution des atomes selon l'axe z pour différents désordres, ces derniers étant donnés par l'écart type σ_z de la première couche. b) Simulation du pic (004) d'une couche mince de 10 mailles élémentaires de LFO pour différents niveaux de désordre.

plans atomiques s'élargit selon l'épaisseur. Le profil du pic (004) pour ces différents R_z est illustré dans la figure 2.10b. D'après ces simulations, les oscillations d'épaisseur n'apparaissent que pour des variations de paramètres structuraux par couche atomique de moins de 2%. Ces variations s'étendent sur l'ensemble de l'échantillon exposé aux rayons X. Ainsi, la présence d'oscillations d'épaisseur visibles indique un échantillon de très haute qualité.

2.2.7 Spectres pour des superstructures

Dans le cas d'une superstructure, la structure cristalline alterne entre au moins deux mailles élémentaires différentes. Cette alternance ajoute une périodicité additionnelle à celle déjà observée dans la structure cristalline des matériaux. La méthode permettant de simuler le spectre rayon X d'une couche mince présentée dans la section précédente s'applique aussi à cette situation. Dans ce cas, il suffit de construire un facteur de structure prenant en compte cette alternance entre deux composés. La méthode utilisée est décrite dans l'annexe C.

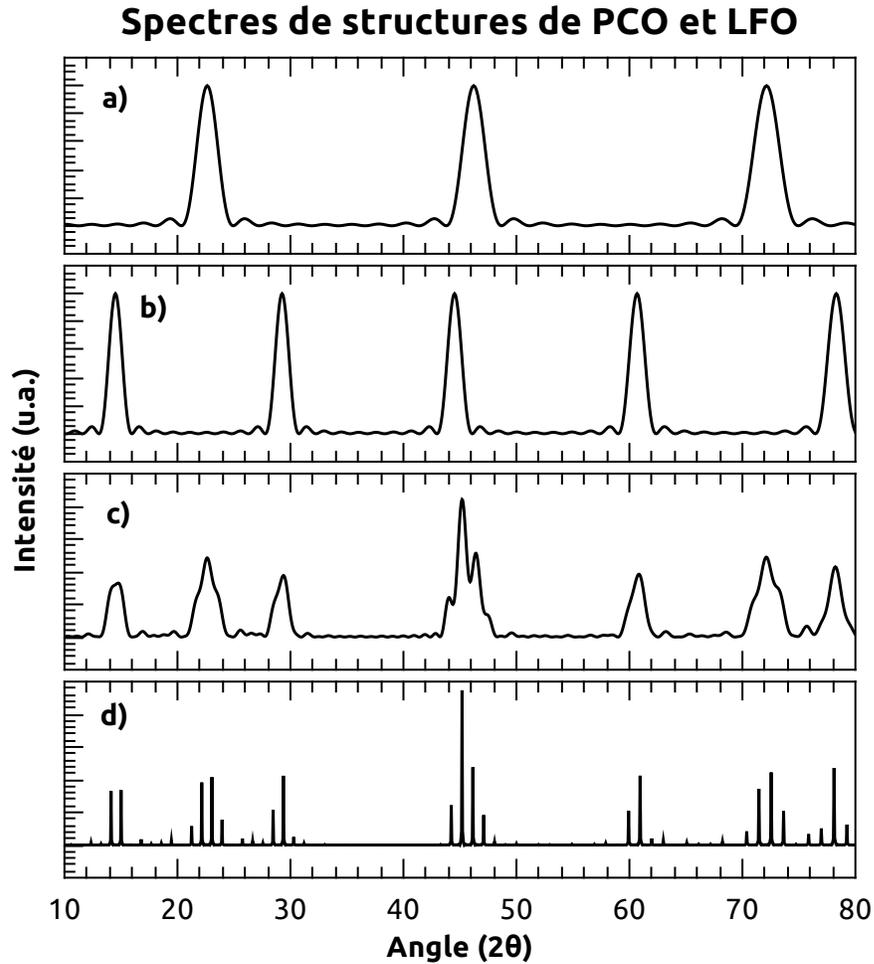


FIGURE 2.11 Simulation du spectre rayon X 2θ pour (a) une couche de 5 mailles élémentaires de LFO (b) 5 mailles élémentaires de PCO (c) une bicouche de 5 mailles élémentaires de PCO sur 5 mailles élémentaires de LFO (d) une superstructure composée de 15 répétitions de la bicouche en (c).

Les spectres simulés pour une couche mince de LFO et de PCO sont présentés dans la figure 2.11 et comparés aux spectres obtenus pour une bicouche (les deux couches l’une sur l’autre) et une superstructure (en alternant ces deux couches). Les interférences entre les couches de LFO et de PCO déforment les spectres des deux composantes et causent l’apparition de structures en peigne tel qu’illustrée plus en détail dans la figure 2.12. Le pas entre ces pics dépend de la période Γ de la superstructure, ce qui permet de déterminer rapidement la période [66].

$$\sin(\theta_{n+1}) - \sin(\theta_n) = \frac{\lambda}{2\Gamma} \quad (2.23)$$

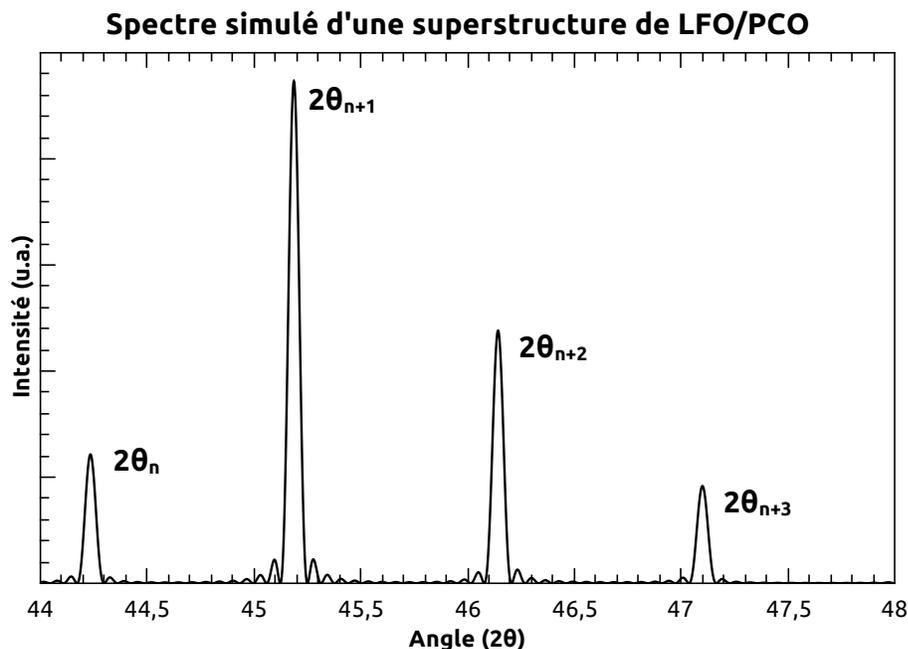


FIGURE 2.12 Détails du spectre simulé dans la figure 2.11d.

Pour déterminer la période de la superstructure et l'épaisseur des couches la formant, il faut trouver le patron simulé s'approchant le plus du patron observé (ou avoir recours à des dépôts successifs ciblant des épaisseurs différentes des constituants). La méthode utilisée pour accomplir cela est décrite dans l'annexe D.

Le patron de diffraction des superstructures peut également être observé par diffraction $\theta - \omega$. La figure 2.13 montre une simulation d'une telle mesure pour un petit angle α . À noter que la méthode de simulation utilisée considère un échantillon de taille définie. La figure 2.13 considère une superstructure d'une épaisseur d'environ 1200 \AA et d'une largeur de 4000 \AA , cette largeur étant une conséquence de la méthode de calcul. En expérimentant avec différentes largeurs, il a été par contre observé que, pour un angle α près de la normale, la largeur des pics dépend principalement de l'épaisseur de l'échantillon et que la largeur a un effet négligeable.

La raison pour laquelle une mesure $\theta - \omega$ serait effectuée est de déterminer l'orientation de la normale de la superstructure. En effet, la région couverte dans la figure 2.13 contient aussi le pic (002) du STO. Si les plans de la superstructure sont parallèles aux plans du substrat, les pics observés par $\theta - \omega$ seraient centrés à la même valeur de α que le pic du STO.

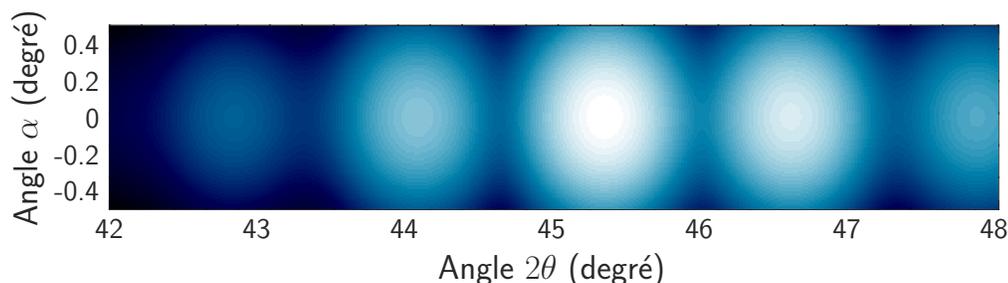


FIGURE 2.13 Spectre $\theta - \omega$ simulé d'une superstructure formée d'une alternance de 5 mailles élémentaires de LFO et 3 de PCO. Cette simulation prend en compte la largeur de fente utilisée pour les mesures $\theta - \omega$.

2.2.8 Pics parasites

Au cours de ce projet, des mesures de diffraction rayons X ont été effectuées sur des superstructures et des couches ultra-minces dont l'épaisseur est de l'ordre de la dizaine de mailles élémentaires. L'intensité du signal diffracté varie selon le carré du nombre de couches réfléchissantes [63], soit le nombre de mailles élémentaires pour une couche mince et le nombre de répétitions dans une superstructure. De plus, les oscillations d'épaisseur sont significativement moins intenses que le pic avec lequel elles sont associées.

Pour pouvoir mesurer ces structures du spectre, le temps d'intégration et l'intensité des rayons X ont été variés d'un échantillon à l'autre. Ces manipulations ont révélé la présence de plusieurs pics parasites. L'intensité de ces pics est très faible, mais est aussi comparable à celle des oscillations d'épaisseur et de superstructure.

Deux exemples de spectres parasites sont donnés dans la figure 2.14. Ces spectres ont été obtenus en effectuant une mesure de diffraction 2θ sans placer d'échantillon dans le diffractomètre. Dans ce cas, l'ajout d'une plaque de verre sur le porte-échantillon réduit l'intensité de ces pics.

L'origine de ces pics est multiple. Certains pics pourraient être dus au porte-échantillon lui-même, d'autres à des impuretés déposées sur le porte-échantillon au fil de l'utilisation. Il a aussi été observé que l'ouverture de la fente après le monochromateur a un effet sur la présence de ces pics, ce qui pointe vers une réflexion interne du monochromateur.

Ces pics sont reproductibles et ne sont donc pas dus à l'échantillon. En particulier, le pic étroit à $43,5^\circ$ est régulièrement observé dans les mesures sur ce diffractomètre, même en présence d'une plaque de verre. Au cours de ce projet, des précautions ont été prises pour réduire l'intensité de ces pics. Malgré tout, ces derniers apparaissent à quelques reprises.

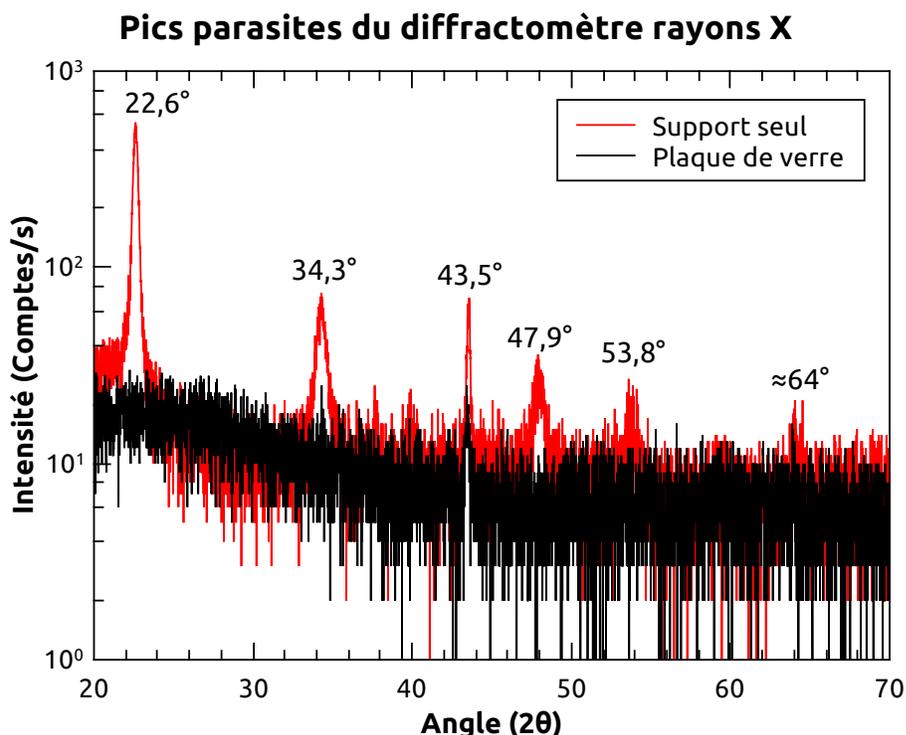


FIGURE 2.14 Spectre de diffraction 2θ mesuré en l'absence d'échantillon. Plusieurs pics parasites sont visibles. La majorité des pics disparaît en plaçant une plaque de verre sur le porte-échantillon.

2.3 Mesures de transport

2.3.1 Le PPMS

Les mesures de transport ont été effectuées à l'aide d'un système cryogénique (PPMS : *Physical Properties Measurement System*), lequel est représenté dans la figure 2.15. Cet instrument consiste d'un cryostat à l'hélium liquide dans lequel différentes sondes peuvent être utilisées. La température est contrôlée en injectant de l'hélium dans la cloison de refroidissement entourant le tube central et avec l'aide d'éléments chauffants. La température peut être abaissée jusqu'à 2 Kelvin. Une bobine supraconductrice permet d'appliquer sur l'échantillon un champ magnétique jusqu'à 9T.

Deux sondes ont été utilisées durant ce projet. La première consistait en un support à échantillon qui était abaissé dans le cryostat et branché aux contacts au fond du tube tel qu'illustré dans la figure 2.15. Ce porte-échantillon portait différents contacts qui étaient reliés à l'échantillon.

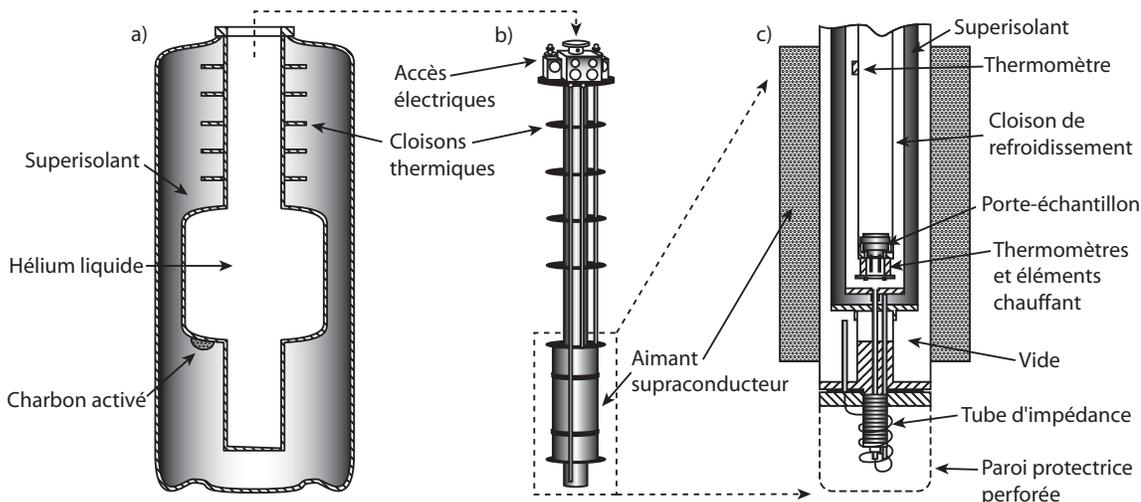


FIGURE 2.15 Le PPMS comporte un cryostat (a) dans lequel est placé la sonde PPMS (b). À l'extrémité de cette sonde (c), se trouve un aimant supraconducteur. L'échantillon est placé sur un support, lequel est placé au fond de la sonde. [67]

La seconde sonde était la sonde ACMS, laquelle était glissée dans le tube central de la composante PPMS illustrée dans la figure 2.15 et était branchée au fond de la même manière que le porte-échantillon. Cette dernière sera décrite dans la section sur les mesures de susceptibilité magnétique.

Pour toutes les mesures de résistivité et d'effet Hall, le motif illustré dans la figure 2.16 a été gravé en utilisant une pointe de diamant. Au début de ce projet, il avait été prévu d'éventuellement fabriquer ce dispositif en utilisant de la gravure par faisceau d'ions. Or, il a été découvert que cette méthode cause la formation de lacunes d'oxygène et de titane à la surface du SrTiO_3 , le substrat utilisé pour la majorité des échantillons. Ces lacunes causent un comportement métallique et ferromagnétique [68], ce qui aurait faussé les mesures de transport. De plus, la gravure par faisceau d'ions peut chauffer l'échantillon, pouvant ainsi affecter ses propriétés. En échange d'une réduction de la précision des mesures, la gravure à la pointe à diamant minimise ces effets.

Le support à échantillon utilisé durant ce projet permettait de mesurer la résistivité et l'effet Hall en même temps. L'échantillon a été posé dans le porte-échantillon sur une fine couche de pâte thermique (pour les processeurs) pour assurer un bon contact thermique. Les contacts de l'échantillon ont été reliés à des canaux sur le porte-échantillon avec des fils d'or fixés avec de l'indium.

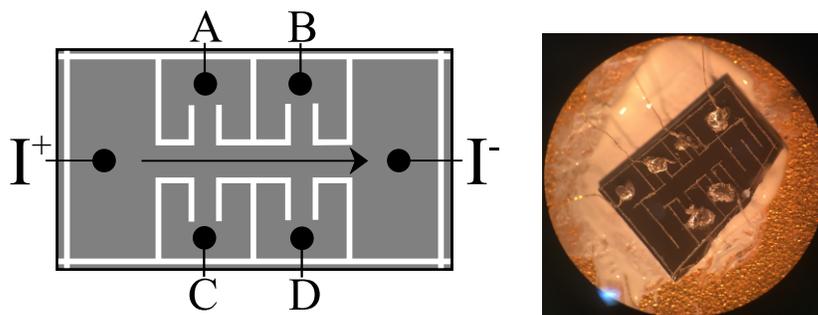


FIGURE 2.16 Le motif suivant a été gravé sur les échantillons, le courant étant appliqué de la borne I^+ à I^- , la flèche indiquant la direction du courant. Comme illustré dans la photo à droite, plusieurs méandres ont été testés entre les contacts de courant et le canal de mesure. Le but était de mieux distribuer le courant dans l'échantillon ; aucun effet n'a été observé. Pour mesurer la résistance, le voltage a été mesuré avec V^+ étant la borne A ou C tandis que V^- était la borne B ou D. Pour mesurer l'effet de Hall, un voltage de Hall a été mesuré perpendiculairement au courant pour deux canaux ; $V_H^+ = C$ et $V_H^- = A$ ou $V_H^+ = D$ et $V_H^- = B$.

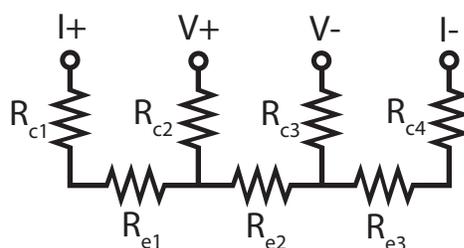


FIGURE 2.17 Schéma des résistances de contact pour une mesure à 4 points. Le courant est injecté avec des bornes distinctes de celles utilisées pour mesurer le voltage. De cette manière, le courant traverse les résistances de contact R_{c1} et R_{c4} en plus de l'échantillon R_e . Par contre, le voltage est mesuré sur la section R_{e2} et, puisque aucun courant ne traverse les contacts R_{c2} et R_{c3} , ces résistances ne sont pas prises en compte.

2.3.2 Mesures de résistivité

La résistivité en fonction de la température est une propriété fondamentale pour l'étude de la physique du solide. Son comportement différencie les métaux des isolants et, en ce qui concerne ce projet, permet d'observer la hausse de résistivité à basse température caractéristique des matériaux avec des faibles dopages et l'apparition de la phase supraconductrice lorsque le dopage est adéquat.

Pour mesurer la résistivité, un montage à quatre points tel qu'illustré dans la figure 2.16 a été utilisé. Dans ce cas, le courant est injecté par les bornes I^+ et I^- tandis que la différence de potentiel est mesurée entre les bornes V^+ (A ou C) et V^- (B ou D).

Les logiciels de contrôle du PPMS permettent de spécifier le courant à appliquer et de mesurer la résistance entre les deux bornes en fonction de la température. Cette résistance R est déterminée à partir de la différence de potentiel et du courant. La valeur de cette dernière est retournée par le PPMS en Ohms. Dans la section présentant les résultats, la résistivité est présentée en $\mu\Omega cm$. La relation entre les deux valeurs étant donnée dans l'équation suivante.

$$\rho(\mu\Omega cm) = 0,01R(\Omega)d(\text{\AA})\frac{A}{B} \quad (2.24)$$

La largeur du canal de conduction et l'espacement entre les deux croix de Hall sont données par A et B , respectivement. Ces valeurs sont mesurées avec un microscope ayant une fenêtre graduée. Le rapport A/B étant sans unité, seul les unités de l'épaisseur d comptent. Pour l'épaisseur d , il a été supposé que la conduction est limitée dans le PCCO en raison de la haute résistivité du LFO. Pour cette raison, la valeur de d correspond à l'épaisseur totale de PCCO dans l'échantillon tel que déterminé par l'analyse des spectres rayons X. Dans une superstructure, cela correspond donc à la somme des épaisseurs de toutes les couches de PCCO. Ainsi, pour 15 répétitions, l'épaisseur totale correspond à 15 fois l'épaisseur d'une couche de PCCO.

2.3.3 Mesures d'effet Hall

Lorsque des charges se déplacent dans un champ magnétique, celles-ci sont affectées par la force de Lorentz et leur trajectoire est déviée. Dans le cas d'un environnement de taille limitée, tel qu'une couche mince, cet effet cause l'accumulation de charges sur un côté de l'échantillon et une déplétion de l'autre côté. Comme illustré dans la figure 2.18, cette déviation va créer une différence de potentiel V_H entre les deux côtés perpendiculaires au courant appliqué. C'est l'effet Hall. [2] Cette différence de potentiel V_H est reliée au coefficient de Hall R_H par ;

$$R_H = \frac{V_H d}{IB} \quad (2.25)$$

Le signe et l'amplitude de cette différence de potentiel dépend de la concentration de porteurs et de leur signe. Dans un système où les porteurs sont des électrons, V_H sera négatif. Dans le cas où les porteurs sont des trous, les électrons vont être déviés dans la même direction mais un V_H positif va apparaître. Les relations entre le R_H et les concentrations

d'électrons n_e ou de trous n_p sont les suivantes ;

$$R_H = \frac{-1}{n_e e} \quad ; \quad R_H = \frac{1}{n_p e} \quad (2.26)$$

Ces relations peuvent être exprimées sous une forme générale utilisant le nombre de Hall n_H , lequel prend un signe négatif pour des électrons et positif pour des trous.

$$R_H = \frac{1}{n_H e} \quad (2.27)$$

Par contre, la relation entre le nombre de Hall n_H et la concentration de porteurs peut ne pas être directe car il est possible que des porteurs des deux types soient présents dans un matériau donné. [2] En particulier, les supraconducteurs dopés aux électrons possèdent deux types de porteurs dans certaines conditions. Dans ce cas, le nombre de Hall peut être exprimé par l'expression suivante ;

$$n_H = \frac{1}{R_H e} = \frac{(n_p \mu_p + n_e \mu_e)^2}{(n_p \mu_p^2 - n_e \mu_e^2)} \quad (2.28)$$

Dans un matériau ne possédant qu'un type de porteur, le n_H est directement équivalent à n_e si les porteurs sont des électrons ou n_p s'ils sont des trous. Si, par exemple, il y a des bandes de conduction de type électron et de type trou, le n_H dépend des concentrations des deux types de porteurs et de leur mobilité μ_i respective.

Ainsi, l'effet Hall permet de caractériser la concentration et la nature des porteurs dans un échantillon. Pour caractériser l'effet Hall, la différence de potentiel perpendiculaire au canal de conduction doit être mesurée. L'une des méthodes est d'utiliser des croix de Hall tel que celle illustrée dans la figure 2.16. Sous un champ magnétique, une différence de potentiel V_H apparaît entre les bornes V_{H+} et V_{H-} . Pour mesurer correctement le signe de V_H , les bornes doivent être placées en relation au courant et au champ magnétique de la manière illustrée dans la figure 2.18.

En principe, les deux branches de la croix de Hall devraient être parfaitement alignées de telle manière que seule la différence de potentiel due à l'effet de Hall soit mesurée. Le moindre décalage entre les deux branches fait en sorte que le voltage mesuré contient une contribution de la différence de potentiel parallèle au courant. Pour réduire au minimum cet effet, la fabrication de canaux de conduction par gravure chimique ou par faisceaux d'ions est nécessaire. Comme expliqué précédemment, cela n'a pas pu être fait durant ce

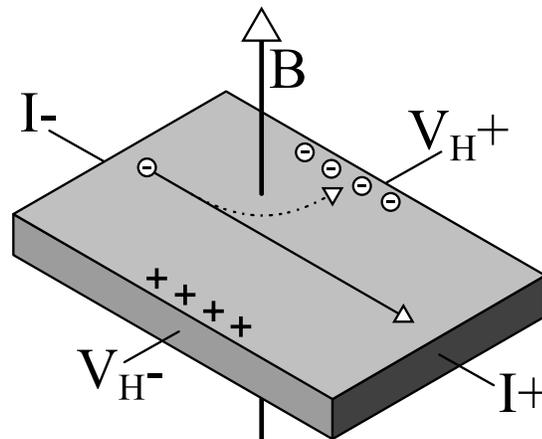


FIGURE 2.18 Représentation simplifiée de l'effet Hall ; En présence d'un champ externe B et d'un courant appliqué I , la trajectoire des porteurs de charge est déviée et un potentiel perpendiculaire au courant apparaît. À noter que les indices V_{H+} et V_{H-} correspondent à la configuration des bornes durant la mesure et non au signe du voltage de Hall. Dans le cas illustré ici, où les porteurs sont des électrons, la différence de potentiel entre V_{H+} et V_{H-} est négative.

projet pour éviter la transformation des interfaces des hétéro-structures, en particulier la diffusion de l'oxygène. Malgré tout, la résistance de Hall peut quand même être mesurée. La composante parallèle au courant présente une magnétorésistance qui ne dépend pas du signe du champ magnétique, ce qui signifie que la courbe de la résistance en fonction du champ appliqué est symétrique. En contraste, le voltage de Hall a un comportement asymétrique en fonction de l'intensité du champ. En théorie, en faisant la différence entre les données mesurées pour un même champ négatif et positif, seul l'effet Hall devrait apparaître. En pratique, le bruit observé dans des échantillons très résistifs est plus important que le voltage de Hall, ce qui complique la mesure.

Tel qu'illustré dans la figure 2.16, au moins deux paires de contacts pour l'effet Hall ont été gravées sur les échantillons mesurés durant ce projet. Dans le cas où les deux canaux étaient fonctionnels, les données obtenues à partir de la croix présentant la plus petite résistance à champ nul ont été sélectionnées. Dans le cas où les deux croix présentaient une résistance faible, la résistance de Hall donnée est la moyenne des deux mesures.

Pour limiter cet effet, il faut que les mesures en champ positif et négatif soient effectuées dans les mêmes conditions et que la température soit stabilisée à une valeur particulière avant chaque mesure. Donc, pour mesurer l'effet Hall, les échantillons ont été menés jusqu'à une température de 5 K, puis exposés à un champ magnétique de 9 Tesla. La température a ensuite été élevée par incrément de 5 K et a été stabilisée pour 2 minutes à chaque palier

avant qu'une mesure ne soit prise. Après cela, la même procédure a été utilisée pour un champ de -9 Tesla, la température étant aussi balayée à partir de 5 K jusqu'à la température pièce.

Le coefficient de Hall est donné par l'équation suivante, $\Delta R(\Omega)$ étant la différence de résistance de la croix de Hall entre 9 et -9 Tesla, $\Delta B(T)$ étant 18 Tesla et $d(m)$ étant l'épaisseur totale de $Pr_{2-x}Ce_xCuO_4$ dans l'échantillon.

$$R_H(m^3/C) = \frac{\Delta R(\Omega)}{\Delta B(T)} d(m) \quad (2.29)$$

Comme expliqué plus haut, ce coefficient de Hall R_H est directement relié au nombre de Hall n_H . Dans le cadre de ce projet, le comportement du coefficient de Hall R_H a été comparé au comportement du coefficient des dopés aux électrons rapporté dans la littérature.

2.3.4 Mesures de susceptibilité magnétique

Comme expliqué plus haut, la propriété fondamentale des supraconducteurs n'est pas la résistance nulle, mais le diamagnétisme parfait. Pour confirmer la présence ou l'absence de supraconductivité et mesurer la température de transition, des mesures de susceptibilité magnétique ont été réalisées. Dans le cas où des mesures de transport ne sont pas possibles – par exemple si la résistance de contact est trop élevée – la mesure de susceptibilité permet de vérifier la présence de supraconductivité.

Le principe de base des mesures de susceptibilité magnétique consiste à exposer un échantillon à un champ magnétique \mathbf{H}_a en utilisant une bobine d'excitation et à mesurer l'inductance mutuelle entre cette bobine et une bobine de détection, laquelle réagit à un champ \mathbf{H}_b . En effet, l'exposition d'un matériau à un champ magnétique va causer une aimantation \mathbf{M} dépendant de sa susceptibilité magnétique χ . Suivant une calibration avec des matériaux connus, la susceptibilité magnétique χ peut ainsi être évaluée à partir de la perturbation de l'inductance mutuelle par cet échantillon.

$$\mathbf{H}_b = \mathbf{H}_a + \mathbf{M} = \mathbf{H}_a + \chi \mathbf{H}_a = (1 + \chi) \mathbf{H}_a \quad (2.30)$$

Le PPMS permet de réaliser cette mesure pour des champs constants ou alternatifs. Ces mesures ont été effectuées avec une sonde différente de celle utilisée dans les mesures précédentes, cette dernière étant illustrée dans la figure 2.19. Cette sonde, aussi appelée

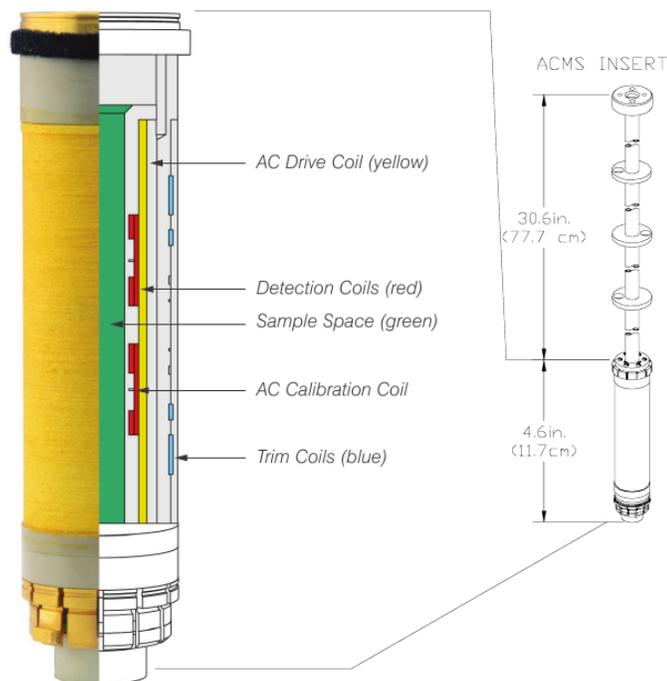


FIGURE 2.19 Diagramme de la sonde ACMS utilisée pour mesurer la susceptibilité magnétique. [67]

ACMS, est insérée dans la cavité centrale du PPMS et se branche aux mêmes contacts utilisés par le porte-échantillon servant à mesurer la résistivité et l'effet Hall.

Cette sonde contient quatre bobines enroulées autour d'un tube dans lequel l'échantillon est inséré. Il s'agit, tel qu'illustré dans la figure 2.19, d'une bobine d'excitation, d'une paire de bobines de détection, lesquelles sont branchées en série et enroulées dans des directions opposées, et d'une bobine de compensation qui est enroulée à l'extérieur dans la direction inverse de la bobine d'excitation. Durant des mesures AC, un courant alternatif est appliqué sur la bobine d'excitation, ce qui induit un champ magnétique oscillant \mathbf{H}_a . Les bobines de détection captent le champ \mathbf{H}_b . Comme expliqué précédemment, ce dernier comporte le champ \mathbf{H}_a émis par la bobine d'excitation et ainsi que les perturbations induites à ce champ par l'échantillon.

Il est important d'isoler ce champ des perturbations externes. Pour cette raison, la bobine d'excitation et la bobine de compensation sont branchées en série, ce qui fait en sorte que le même courant est appliqué sur les deux bobines. Par contre, ces bobines étant enroulées dans des directions inverses tout en étant emboîtées l'une dans l'autre, le champ induit s'annule à l'extérieur de la sonde et se confine dans le tube où l'échantillon est situé. En même temps, les bobines de détection sont arrangées en série tout en étant enroulées dans des directions

inverses. Cette configuration (*first order gradiometer*) les isole des perturbations externes constantes.

Même si la sonde est en contact thermique avec la chambre du PPMS, cette dernière possède son propre thermomètre, ce qui permet d'éliminer un gradient de température. Le système est calibré par le fabricant pour prendre en compte des déphasages causés par les instruments.

Ces mesures utilisaient des fragments d'échantillons d'environ 2mm par 2mm qui étaient déposés en parallèle avec les échantillons utilisés pour les mesures de résistivité et d'effet Hall. Ces échantillons étaient fixés sur un support avec de la graisse sous-vide *Apiezon*. Ce support était suspendu dans le tube central par une tige. Le support lui-même était fixé à la tige avec une paille qui était taillée de telle manière que l'échantillon soit centré entre les bobines de détection.

Durant la mesure, l'échantillon est déplacé verticalement entre les deux bobines de détection tandis qu'un champ alternatif est appliqué avec la bobine d'excitation. La réponse de l'échantillon est mesurée lorsqu'il est entre les deux bobines de détection, dans la bobine du haut et dans la bobine du bas. Cette réponse M est ensuite comparée au champ H_a émis par la bobine d'excitation et la susceptibilité est déterminée en considérant que $\chi_{ac} = \delta M / \delta H_a$.

L'ACMS extrait deux valeurs avec cette méthode, la partie réelle χ' et la partie imaginaire χ'' de la susceptibilité magnétique. La partie de la réponse en phase avec le signal d'excitation est la susceptibilité imaginaire tandis que celle déphasée de 90° est la partie réelle. La partie réelle correspond à l'aimantation de l'échantillon. Dans le cas des supraconducteurs, l'effet Meissner fait en sorte que l'aimantation \mathbf{M} annule le champ magnétique appliqué \mathbf{H}_a dans l'échantillon. Ceci se manifeste par une susceptibilité χ' négative sous une température critique $T_{c,\chi'}$, cette température s'approchant de la température critique $T_{\rho=0}$ obtenue à partir des mesures de résistivité. De la même manière, la susceptibilité imaginaire χ'' se manifeste sous la forme d'un pic à proximité de la température de transition.

La mesure de la susceptibilité magnétique sur des couches minces supraconductrices présente des défis. Premièrement, l'application d'un champ magnétique inhibe la phase supraconductrice. Ceci se manifeste par une baisse de la $T_{c,\chi}$ et un étalement de la transition supraconductrice, et donc du pic de χ'' . Pour minimiser ce problème, un champ \mathbf{H}_a de faible intensité peut être utilisé. Par contre, la baisse d'intensité de \mathbf{H}_a va évidemment diminuer l'intensité de \mathbf{H}_b , réduisant la précision de la mesure. De plus, le fait que l'échantillon soit une couche mince amplifie ce problème en raison du champ de désaimantation.

En effet, l'aimantation \mathbf{M} est uniforme à l'intérieur d'un échantillon et disparaît hors de

celui-ci. Ceci se manifeste par la formation de pôles magnétiques à la surface. Un champ de désaimantation \mathbf{H}_d se forme donc entre ces pôles. Le champ \mathbf{H} perçu par l'échantillon consiste donc du champ appliqué \mathbf{H}_a et du champ de désaimantation \mathbf{H}_d .

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_a - \mathbf{H}_d \quad (2.31)$$

Le champ \mathbf{H}_d est relié à \mathbf{M} par un tenseur de désaimantation \mathbf{N} ;

$$\mathbf{H}_d = \mathbf{N}\mathbf{M} = \mathbf{N}\chi\mathbf{H} \quad (2.32)$$

Les valeurs du tenseur \mathbf{N} dépendent de la géométrie de l'échantillon. Dans le cas d'un échantillon épais, tel un long cylindre parallèle au champ \mathbf{H}_a , ce tenseur est approximativement nul. Dans cette situation, le champ \mathbf{H}_d est négligeable et le champ perçu \mathbf{H} est égal au champ appliqué \mathbf{H}_a [69].

Dans le cas inverse, pour une couche mince perpendiculaire au champ \mathbf{H}_a , le terme \mathbf{N} s'approche de l'unité [69]. Le champ perçu prend ainsi la forme suivante ;

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{H}_a}{1 + \chi} \quad (2.33)$$

Dans le cas d'un matériau paramagnétique, en raison du χ' positif, l'aimantation \mathbf{M} est alignée avec \mathbf{H}_a et \mathbf{H}_d est opposé. Le résultat est une diminution de l'intensité du champ magnétique \mathbf{H} , d'où le terme de champ de désaimantation [69].

Or, dans le cas des supraconducteurs, la susceptibilité χ est négative en raison de l'effet Meissner. L'aimantation \mathbf{M} est donc opposée au champ \mathbf{H}_a . Le champ de désaimantation \mathbf{H}_d est parallèle à \mathbf{H}_a et amplifie le champ magnétique perçu \mathbf{H} . En fait, pour $\chi = -1$, la valeur de \mathbf{H} donnée par l'équation 2.33 tend vers l'infini.

En pratique, la réponse diamagnétique n'est pas complète mais cause tout de même une amplification importante du champ perçu par l'échantillon. Par exemple, pour $N \sim 0,98$ et $\chi = -1$, le champ \mathbf{H} est cinquante fois plus grand que le champ appliqué.

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{H}_a}{1 - 0,98} = 50\mathbf{H}_a \quad (2.34)$$

Un champ appliqué de $0,020e$ se traduit donc par un champ ressenti de $\sim 10e$. De la

même manière, si un champ de $10e$ est appliqué sur l'échantillon, celui-ci perçoit un champ de $\sim 500e$. Ceci cause un élargissement de la transition et ne permet pas de bien caractériser la qualité de la transition supraconductrice de l'échantillon. Des champs \mathbf{H}_a faibles doivent donc être utilisés pour la mesure de la susceptibilité magnétique sur des couches minces de supraconducteurs.

Chapitre 3

Superstructures de LFO/PCO

Dans ce chapitre, les étapes ayant mené à la fabrication de superstructures de LFO/PCO de qualité et les mesures effectuées sur ces superstructures sont présentées. En premier lieu, les conditions de croissance par PLD du PCO et du LFO ont été optimisées dans le but de fabriquer des superstructures. En effet, les conditions de croissance optimales de ces deux composés sont significativement différentes. Or, il est préférable de minimiser les variations des conditions de croissance durant la fabrication d'une superstructure afin de minimiser les effets de ces variations sur les couches déjà déposées. Dans ce but, des monocouches de LFO et de PCO ont été déposées pour différentes températures du substrat. La diffraction des rayons X de ces monocouches a permis d'observer que, pour les mêmes conditions de croissance, le LFO et le PCO étaient déposés sans phase parasite. De plus, des oscillations d'épaisseur sont observables pour les deux composés, ce qui confirme la qualité des couches.

Ces conditions de croissance ont été utilisées afin de fabriquer des superstructures. La diffraction des rayons X de ces dernières révèle des patrons de superstructures clairs dont la position des pics correspond à ceux obtenus en simulant une superstructure de LFO et PCO.

Ces superstructures ont été fabriquées afin de reproduire et approfondir les observations faites sur des superstructures de LFO et Sm_2CuO_4 . En premier lieu, nous cherchions à effectuer des mesures du coefficient de Hall en fonction de la température pour différentes épaisseurs de la couche de cuprate dopé aux électrons afin de caractériser la concentration de porteurs selon la proximité avec l'interface. Malgré leur haute qualité, les propriétés de transport de nos superstructures se sont avérées différentes de celles rapportées dans les superstructures de LFO et Sm_2CuO_4 .

3.1 Calibration des composantes

Comme expliqué précédemment, les échantillons déposés et étudiés au cours de ce projet consistent d'hétéro-structures de LFO et de PCCO. Dans tous les cas où des hétéro-structures ont à être fabriquées, les conditions de dépôt et la qualité des sous-composantes doivent d'abord être optimisées pour l'utilisation visée. Dans ce cas, cette étape est particulièrement importante puisque les conditions de croissance optimales pour des monocouches de LFO et de PCCO sont significativement différentes.

En effet, la température de croissance optimale pour le LFO par PLD a été déterminée par Priyanka Brojabasi comme étant de 650°C en observant la qualité de couches minces crues sous différentes températures. Dans le cas du PCO, les couches minces fabriquées dans la chambre de PLD utilisée sont généralement déposées à une température de 940°C. Une atmosphère de 100 mTorr d'oxygène est également utilisée pour le LFO tandis que 200 mTorr de O₂ ou de N₂O sont utilisés pour le PCO. Dans le cas du PCCO, une croissance sous N₂O favorise la formation de lacunes d'oxygène et réduit le temps de réduction nécessaire pour obtenir de la supraconductivité.

Donc, pour que les couches de LFO et de PCCO soient déposées dans leurs conditions optimales, il faudrait que la température du substrat et l'atmosphère soient changées durant la croissance. Ainsi, pour une superstructure, il faudrait alterner entre les conditions de dépôt du PCCO et du LFO d'une couche à l'autre. Par contre, une telle méthode présente plusieurs problèmes.

Premièrement – et ceci est une considération purement pragmatique – le changement de température entre le dépôt de chaque couche allongerait significativement le temps de fabrication d'un échantillon. Dans le cas d'une superstructure d'une quinzaine de répétitions, le changement de température ajouterait de deux à trois heures à la durée du dépôt. De plus, alors que le système utilisé permet d'automatiser le changement de température, ce n'est pas le cas pour le contrôle de l'atmosphère. Comme il a été expliqué dans la description de la chambre de PLD, le changement de vitesse des pompes, du cylindre de gaz connecté à la chambre, le contrôle du débit de gaz et la stabilisation de la pression sont effectués manuellement. Pour une superstructure, ces conditions devraient être changées une trentaine de fois durant un dépôt. Il n'est tout simplement pas réaliste de s'attendre à ce que ce changement d'atmosphère soit effectué de manière consistante et sans erreur.

Or, même si le temps n'était pas un problème et le contrôle de l'atmosphère était automatisée, ce changement des conditions de croissance peut avoir des effets indésirables sur les couches déjà déposées. Une couche stable sous une certaine température peut désorber

à une température plus élevée. De la même manière, la structure cristalline d'un dépôt et l'orientation de cette structure peuvent dépendre des conditions de croissance et la variation de ces conditions peut causer l'apparition de phases parasites. Même en l'absence de désorption et de phase parasite, la variation continue de la température du substrat tout au long du dépôt peut causer des déformations structurelles, que ce soit des matériaux ou des interfaces entre les couches. Ainsi, un matériau déposé dans des conditions non-optimales, mais ayant subi des variations minimales de température tout au long de sa croissance, peut être de meilleure qualité qu'un échantillon déposé dans des conditions optimales mais ayant été exposé à plusieurs cycles de chauffage et de refroidissement.

Un autre effet possible d'une variation des conditions de croissance d'oxydes durant le dépôt est l'absorption et la désorption d'oxygène. Comme expliqué plus tôt, la réduction d'oxygène est une étape nécessaire pour obtenir de la supraconductivité dans les cuprates dopés aux électrons. Cette manipulation est effectuée à la fin de la croissance, où l'échantillon est mené à une température de réduction et exposé à un vide pour une durée de temps déterminée. Dans le cas où les conditions de croissance sont variées durant la croissance, le dépôt risque d'être exposé à plusieurs cycles de réduction et d'absorption d'oxygène. De plus, dans le cas d'une superstructure, le nombre de cycles subis par chaque couche varie selon l'ordre dans lequel elles ont été déposées, les premières couches subissant plus de variations que les dernières.

Pour toutes ces raisons, il a été décidé d'abord de chercher à trouver des conditions de croissance sous lesquelles il était possible de croître à la fois des couches de LFO et de PCO. Le but était d'obtenir des conditions qui pourraient être gardées constantes tout au long de la fabrication des échantillons tout en produisant des couches de bonne qualité. Pour ce faire, des monocouches de LFO et de PCO ont été déposées sous une atmosphère de 200mTorr de O_2 pour différentes températures. La croissance de ces deux composés a ensuite été confirmée par diffraction des rayons X et leur qualité a été caractérisée.

Dans le cas où il n'aurait pas été possible de croître du LFO et du PCO sous les mêmes conditions, il aurait fallu caractériser l'effet de plusieurs cycles d'alternance entre les conditions de dépôt du LFO et celles du PCO sur les couches déjà déposées.

3.1.1 Monocouches de PCO

À partir d'une cible de PCO, une série de couches minces ont été déposées sur STO avec 5000 pulses de laser à 10Hz pour des températures de substrat décroissantes et sous 200 mTorr de O_2 . Les couches produites étaient noires et opaques. La diffraction des rayons X a

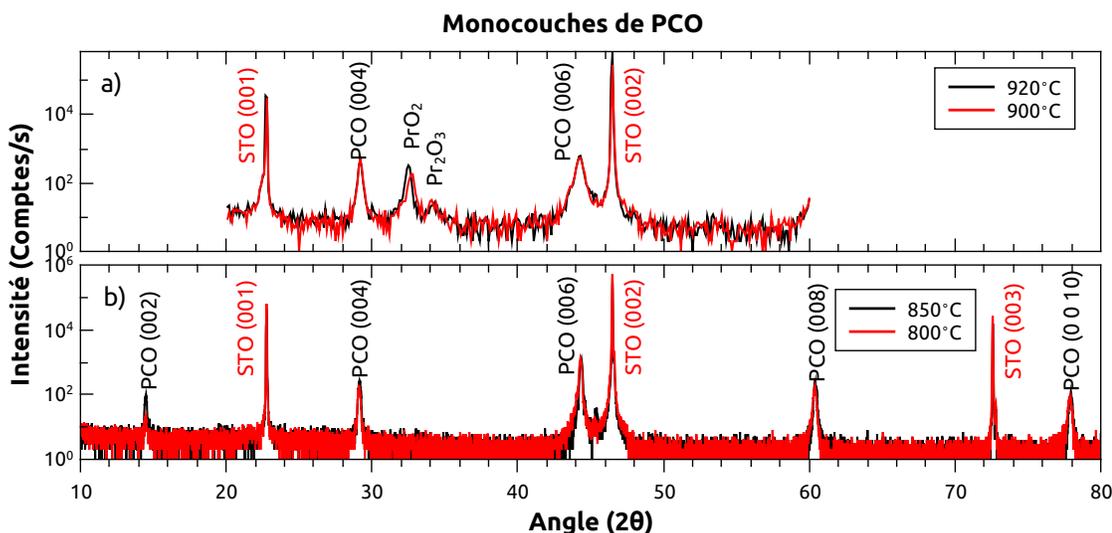


FIGURE 3.1 a) Spectre de diffraction rayon X 2θ de couches minces de PCO déposées avec une cible stœchiométrique à des températures de 920°C et 900°C . Le spectre attendu pour le PCO est visible. Il y a par contre des pics des phases parasites PrO_2 et Pr_2O_3 à 33° . b) Spectres de couches minces déposées avec une cible ayant 5% d'excès de Cu à des températures plus basses ; le spectre du PCO est visible sans phase parasite.

confirmé que ces échantillons étaient composés de PCO. En effet, les spectres de diffraction 2θ donnés dans la figure 3.1 présentent les pics attendus pour le PCO, soit le pic (004) à $29,25^{\circ}$ et le pic (006) à $44,51^{\circ}$.

Les premières couches ont été déposées à partir d'une cible stœchiométrique, c'est-à-dire contenant les proportions de cuivre et de praséodyme attendues pour le PCO. Or, comme montré dans la figure 3.1a, ces couches comportent deux pics parasites à proximité de 33° , ce qui correspond à des phases parasites de PrO_2 et Pr_2O_3 . La présence de ces phases est un problème récurrent pour les couches minces de cuprates dopés aux électrons obtenues par PLD [10]. Ces phases parasites sont probablement causées par une désorption plus importante du cuivre comparée aux terres rares et disparaissent lorsqu'un surplus de cuivre est utilisé pour compenser cette désorption excessive [60]. Pour cette raison, les échantillons suivants ont été déposés avec une cible contenant un excès de 5% de cuivre. Le spectre rayon X de ces couches présenté dans la figure 3.1b présentent les pics attendus pour le PCO et aucune phase parasite.

Dans le cas des échantillons déposés avec une température de l'élément chauffant de 800°C , le paramètre structural obtenu à partir du pic (004) est $c = 12,25\text{\AA}$. Additionnellement, tel qu'illustré dans la figure 3.3, la diffraction $\theta - \omega$ permet d'observer le pic (109) et

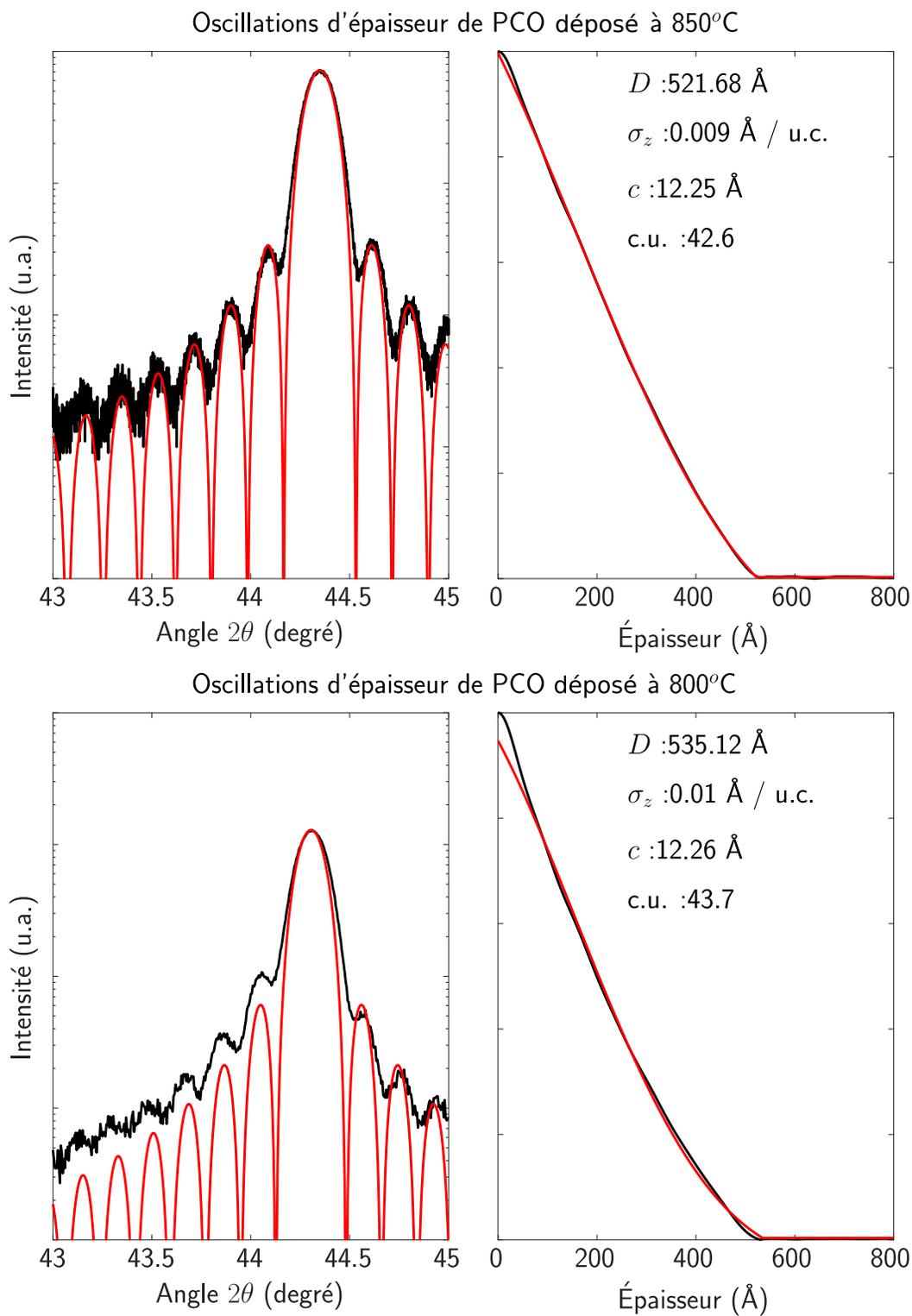


FIGURE 3.2 Oscillations d'épaisseur et transformée de Fourier pour les pics (006) à $44,51^\circ$ d'une monocouche de PCO déposée à 850°C et 800°C . Les courbes noires correspondent au pic mesuré et à la transformée de Fourier de ce pic. L'équation 2.22 a été utilisée pour obtenir les paramètres D , σ_z et les courbes rouges.

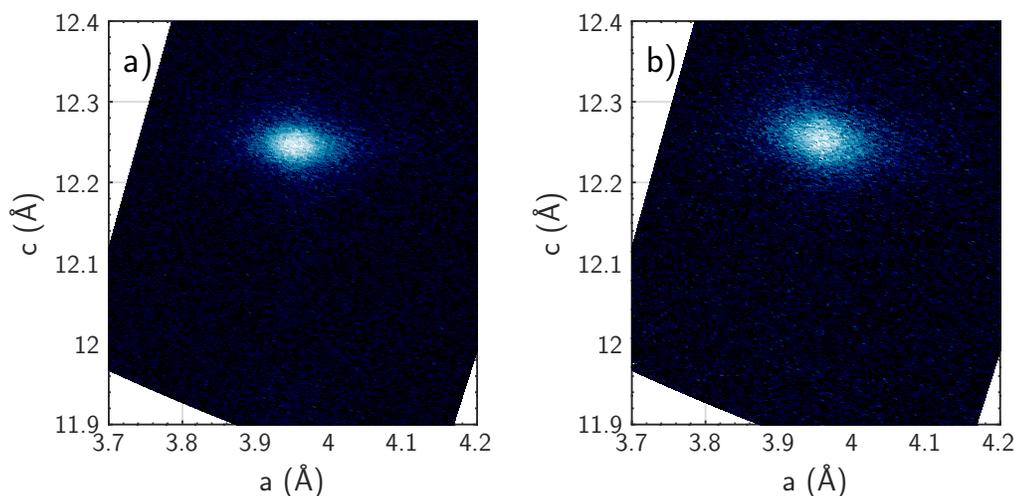


FIGURE 3.3 Pic de diffraction $\theta - \omega$ (109) du PCO pour a) 900°C et b) 800°C sous 200 mTorr de O₂. Les paramètres structuraux correspondant à ce pic sont a) $a = 3,9532 \pm 0,0003 \text{ \AA}$ et $c = 12,2473 \pm 0,0001 \text{ \AA}$ et b) $a = 3,953 \pm 0,003 \text{ \AA}$ et $c = 12,249 \pm 0,002 \text{ \AA}$. L'échelle d'intensité est logarithmique.

donc de mesurer les paramètres structuraux dans le plan. Les paramètres a et c mesurés correspondent aux valeurs attendues pour du PCO à dopage nul. Le paramètre c obtenu par diffraction $\theta - \omega$ est également en accord avec la valeur mesurée par diffraction 2θ . Le pic (109) attendu est observé à la fois pour des couches minces déposées avec un élément chauffant à 900°C et 800°C. Ces mesures confirment donc la croissance de PCO sur un substrat de STO, dans une orientation (001), sans phase parasite et cela jusqu'à une température de 800°C, laquelle est plus de 100 degrés sous la température optimale.

De plus, des oscillations d'épaisseur sont visibles autour des pics (004) et (006) jusqu'à une température de 800°C. Le profil des pics (006) de couches minces déposées à 850°C et 800°C et leur analyse sont présentés dans la figure 3.2. Une épaisseur d'environ 42 mailles élémentaires de PCO est observée dans les deux échantillons, la variation d'épaisseur observée est de l'ordre de l'incertitude sur l'épaisseur. En effet, l'analyse du pic (004) de la couche mince déposée à 850°C donne une épaisseur de 41,7 mailles élémentaires comparée à l'épaisseur de 42,6 obtenue dans la figure 3.2. Ces couches minces ayant été déposées avec 5000 pulses de laser, ces oscillations correspondent à un taux de dépôt d'environ 115 pulses par maille élémentaire, ce dernier étant constant de 850°C à 800°C.

Donc, il est possible de croître du PCO sous une atmosphère de 200 mTorr de O₂ et à une température de 800°C, ce qui est significativement plus bas que la température optimale. De plus, ce PCO ne montre pas de phases parasites et ses oscillations d'épaisseur sont

observables, ce qui indique que les couches sont de bonne qualité. De plus, il n'y a pas de différence observable dans la qualité des couches et le taux de dépôt pour des échantillons déposés à 850°C et 800°C.

3.1.2 Monocouches de LFO

De la même manière, des couches minces de LFO ont été déposées à de plus hautes températures et pressions pour tester s'il était possible de croître du LFO de qualité dans des conditions appropriées pour le PCO. Ces monocouches ont été déposées sur du STO par 5000 pulses de laser à 800 °C sous une pression de 200 mTorr de O₂. Contrairement aux PCO, les couches obtenues se sont avérées presque complètement transparentes.

La figure 3.4 montre le spectre de diffraction des rayons X 2θ d'une couche mince de LFO. Des pics parasites comme ceux présentés dans la figure 2.14 sont visibles à 35,3° et 43,5°. Comme expliqué dans la section couvrant la diffraction des rayons X, ces pics sont causés par le diffractomètre et n'indiquent pas la présence de phases parasites dans l'échantillon. Le pic à 35,3° est absent dans des spectres de diffraction des rayons X mesurés sur des bicouches de LFO/PCO. En dehors de ces pics, aucune phase inattendue n'est apparente.

La calibration du LFO est compliquée par sa structure cristalline et le substrat choisi. En effet, les pics attendus pour le LFO sont (002) à 22,60° et (004) à 46,14°. Or, la position de ces pics est pratiquement identique à celle des pics du substrat de STO ((001) à 22,75° et (002) à 46,47°). Dans ce cas, les pics de diffraction 2θ du STO sont donc superposés sur ceux du LFO. Comme montré dans la figure 3.4b, les pics du LFO ne sont visibles que sous la forme d'une asymétrie des pics du substrat. Dans une telle situation, des mesures de diffraction $\theta - \omega$ pourraient permettre de déterminer les paramètres structuraux. Or, en raison de la structure presque cubique du LFO et de la faible différence des distances Fe–Fe de seulement 0,6% avec Ti–Ti dans le STO, les pics de diffraction $\theta - \omega$ sont également superposés à ceux du substrat. Il n'est donc pas possible de déterminer exactement la valeur des paramètres structuraux c et a .

Croître des couches minces de LFO sur un autre substrat pourrait permettre d'observer le spectre. Or, le STO ayant été choisi spécifiquement pour réduire les contraintes dues aux substrat au minimum, ce serait contre-productif.

Heureusement, comme illustré dans la figure 3.4, les pics (002) et (004) du LFO présentent des oscillations d'épaisseur claires qui ne sont pas couvertes par les pics du substrat. Puisque les pics de LFO ne sont pas isolés, il n'est pas possible de faire la transformée de

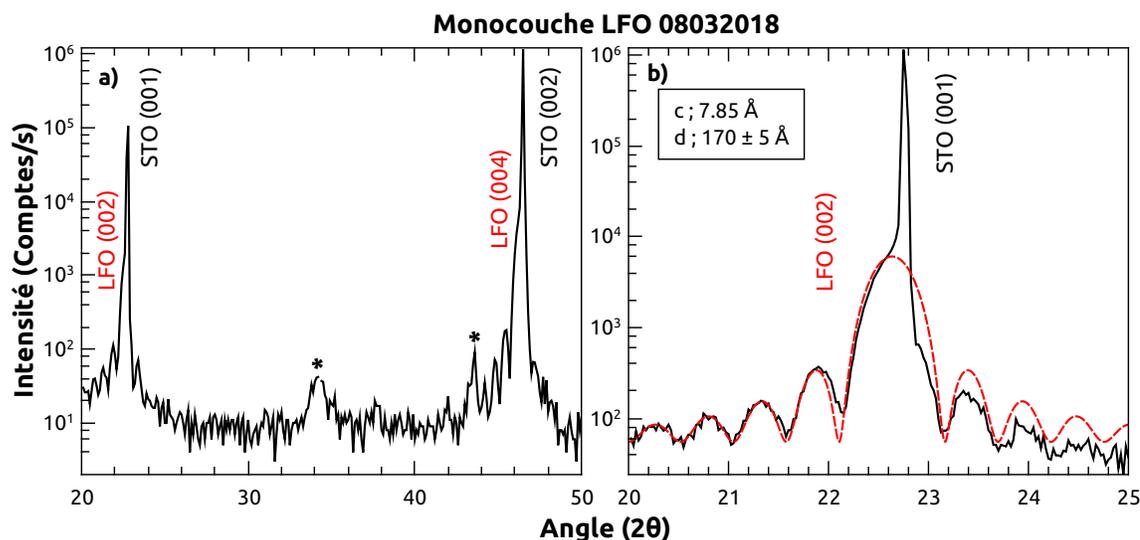


FIGURE 3.4 a) Spectre rayons X d'une couche mince de LFO montrant les pics (002) et (004) en relation aux pics (001) et (002) du substrat de STO. Les pics parasites à $35,3^\circ$ et $43,5^\circ$ sont visibles. b) Détails du pic (002) montrant les oscillations d'épaisseur. La courbe rouge correspond aux oscillations d'épaisseur attendues pour une couche mince d'environ 170Å .

Fourier de ces oscillations. Le résultat serait une superposition des pics du dépôt et du substrat. Il est par contre possible de régresser un sinus cardinal sur le spectre. Comme montré à la figure 3.4b, le pic central et les premiers pics satellites sont déformés, mais il y a suffisamment d'oscillations pour déterminer l'épaisseur de la couche et la position du pic. Ces observations confirment le dépôt d'une couche mince de LFO d'orientation (001) avec un paramètre structural de $c = 7,85\text{Å}$.

Ces oscillations d'épaisseur ont été constamment observées pour des monocouches de LFO tout au long du projet. Puisque le pic parasite à $43,5^\circ$ et le pic (006) du PCO sont positionnés parmi les oscillations d'épaisseur du pic (004), ce sont les oscillations du pic (002) qui ont été utilisées pour caractériser les couches de LFO.

Avec une épaisseur totale d'environ 170Å pour 5000 pulses, le taux de dépôt obtenu est donc de 230 pulses par maille élémentaire. C'est un taux de dépôt plutôt lent. Malgré tout, non seulement le spectre attendu a été observé, mais des oscillations d'épaisseur sont visibles. Cela confirme qu'il est possible de croître du LFO à plus de 150°C au-dessus de sa température usuelle de croissance et que les couches demeurent de très bonne qualité.

3.2 Superstructures de PCO/LFO

Les monocouches déposées dans les sections précédentes ont été obtenues sur du STO. Pour fabriquer des superstructures de PCO et LFO, ces deux composantes vont devoir être déposées l'une sur l'autre. Il faut donc s'assurer qu'il soit possible de croître des superstructures de qualité de ces deux composés.

En utilisant les conditions identifiées dans la section précédente, une première série de superstructures de PCO et de LFO ont été déposées et caractérisées. Ces superstructures contenaient 15 couches de LFO et de PCCO. Durant les dépôts, une pause de 30 secondes a été imposée entre chaque couche pour permettre à leur surface de se reconstruire. L'épaisseur des couches de LFO et de PCO a été variée. Ces superstructures ont aussi été déposées sur une couche tampon de LFO. Une épaisseur de 10 mailles élémentaires de LFO a été visée avec 2450 pulses. Cette couche a été ajoutée pour réduire davantage l'effet des contraintes dues au substrat, mais elle a été éliminée pour les échantillons fabriqués plus tard.

Le but premier de cette série d'échantillons était d'abord de vérifier s'il était possible de croître des superstructures de LFO et de PCO, ceci permettant une comparaison directe avec les superstructures de LFO et de Sm_2CuO_4 . La qualité de ces superstructures a donc été caractérisée par diffraction des rayons X. Le patron de diffraction de superstructure a aussi permis de déterminer les paramètres structuraux et l'orientation des composés déposés, et donc de s'assurer que les matériaux voulus étaient bel et bien déposés sous la forme d'une superstructure. Les taux de dépôt des matériaux ont également pu être ainsi déterminés.

Par la suite, une seconde série de superstructures de LFO et PCO a été obtenue dans le but de mesurer leurs propriétés de transport. Ces superstructures utilisent une méthode de collage améliorée et ont été fabriquées sans couche tampon. Quatre de ces superstructures ont été déposées avec le même nombre de pulses par couche tout en subissant différentes conditions de réduction d'oxygène. Trois échantillons ont été menés à une certaine température (800°C, 900°C et 940°C) après le dépôt et exposés à un vide pour une durée croissante de temps (2, 2,5 et 5 minutes). Le quatrième échantillon a été déposé sous N_2O , le gaz habituellement utilisé par notre groupe pour la croissance de PCCO supraconducteur [60].

Comme l'analyse de la diffraction des rayons X de ce deuxième groupe d'échantillons ne présente pas de différence significative avec le premier groupe, leurs propriétés structurales sont traitées en même temps que la première série.

3.2.1 Analyse de la diffraction des rayons X

Comme expliqué dans la section 2.2.7, le spectre de diffraction des rayons X d'une superstructure prend la forme d'une série de pics ; le patron de superstructure. L'espacement de ces pics dépend de la période de la superstructure tandis que leur position et intensité dépendent des paramètres structuraux des composés utilisés et de l'épaisseur des couches de ces composés. Pour ces raisons, la mesure du patron de superstructure permet d'obtenir une grande quantité d'informations. En premier lieu, l'observation d'un patron confirme la croissance d'une superstructure. La position des pics permet ensuite de confirmer le dépôt des composés désirés et de déterminer l'épaisseur des couches avec une précision de l'ordre de la maille élémentaire. Ces informations peuvent ainsi être utilisées afin de déterminer le taux de dépôt des matériaux, ce dernier n'étant pas nécessairement le même que dans des monocouches. En fin de compte, la clarté du patron est indicative de la qualité de la superstructure.

Pics de superstructure

La figure 3.5 montre le spectre de diffraction 2θ typique d'une superstructure de PCO/LFO pour un large intervalle d'angle 2θ . Comme expliqué précédemment, le calcul du spectre de diffraction d'une superstructure prédit la présence d'un peigne de pics sur l'ensemble du spectre, l'espacement de ces pics étant déterminé par la période de la superstructure. En plus, l'amplitude de ces pics est modulée dépendamment des composés formant la superstructure. Le spectre illustré dans la figure 3.5 montre, en plus des pics du substrat, des structures élargies s'étendant de 10 à 80 degrés. L'intensité de ces structures selon l'angle 2θ suit un comportement similaire à l'intensité du patron de superstructure simulé, lequel est tracé en rouge. Par exemple, comme prévu pour des superstructures de PCO/LFO, l'intervalle de 30° à 42° est complètement vide tandis que des structures sont visibles dans les régions de 20° à 30° et de 42° à 50° . Cette signature est observée pour tous les échantillons.

En particulier, la région de 42° à 50° est la plus intense et le peigne caractéristique de pics d'un spectre de superstructure y est clairement visible. Pour cette raison, des mesures de plus haute précision et avec des plus long temps d'intégration ont été effectuées sur cet intervalle pour tous les échantillons. L'analyse de la diffraction des rayons X a été concentrée sur cette région. Les spectres de diffraction 2θ ainsi obtenus sont illustrés pour la majorité des échantillons dans les figures 3.6 et 3.7, où ils correspondent aux courbes en noir.

La position de ces pics peut être expliquée à partir d'une superstructure formée d'une

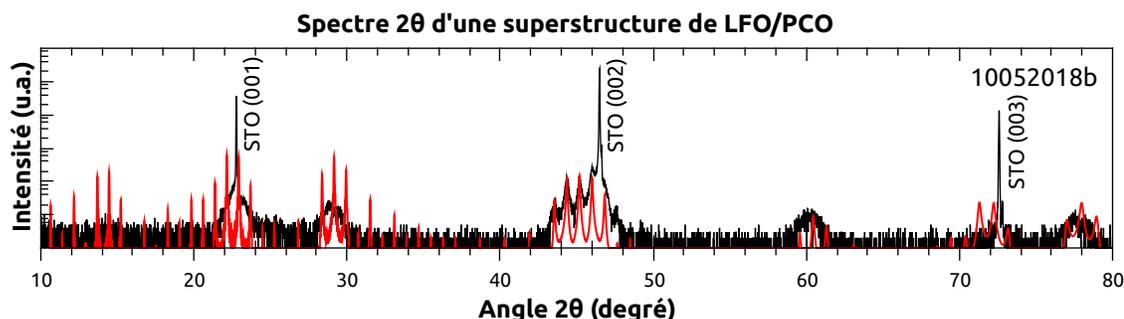


FIGURE 3.5 Spectre rayons X d'une superstructure de 15 répétitions de 5 mailles élémentaires de PCO et 7 mailles élémentaires de LFO sur un substrat de STO dans l'intervalle de 10 à 80 degrés. La ligne rouge correspond au spectre simulé.

alternance de deux matériaux ayant les mêmes paramètres structuraux que le LFO et le PCO. Des spectres simulés grâce à la méthode décrite dans l'annexe C sont affichés en rouge dans les figures 3.6 et 3.7. Les paramètres de ces spectres simulés sont donnés dans le tableau 3.1.

Ces mesures confirment qu'il est possible de croître des superstructures de LFO et PCO sous les conditions de croissance déterminées pour les monocouches. Ces dépôts sont également de bonne qualité puisque, pour la majorité des échantillons, les pics sont clairement discernables. La qualité des pics est mauvaise seulement dans le cas où l'une des composantes a été déposées pour une épaisseur de l'ordre d'une maille élémentaire (voir figure 3.6b). Dans tous les autres cas, la diffraction confirme toujours la présence d'une superstructure. Par exemple, dans le cas de l'échantillon 29062018b, dont le spectre est présenté dans la figure 3.8, la diffraction des rayons X semble montrer une superposition du spectre de deux superstructures. De la même manière, pour l'échantillon 07052018b présenté dans la figure 3.6b, les pics de superstructure sont à peine visibles. Or, un spectre simulé s'approchant des mesures peut quand même être obtenu en utilisant les mêmes paramètres de réseau et des taux de dépôt similaires à ce qui a été obtenu pour l'échantillon 07052018c, lequel a été fabriqué au cours de la même journée, minimisant les changements des taux de dépôt.

Pour ce qui est des échantillons ayant subi une réduction d'oxygène, le chauffage aurait pu affecter négativement la structure de l'échantillon. Le patron de superstructure ne semble cependant pas avoir été affecté dans les figures 3.7j (800°C pour 2 minutes), 3.7k (900°C pour 2.5 minutes) et 3.7l (940°C pour 5 minutes). Pour ce qui est de l'échantillon déposé sous N₂O, la figure 3.9 montre son spectre de diffraction. Les pics sont moins nets, mais la signature d'une superstructure est encore visible, ce qui nous indique que la superstructure est de moins bonne qualité que celles déposées sous O₂.

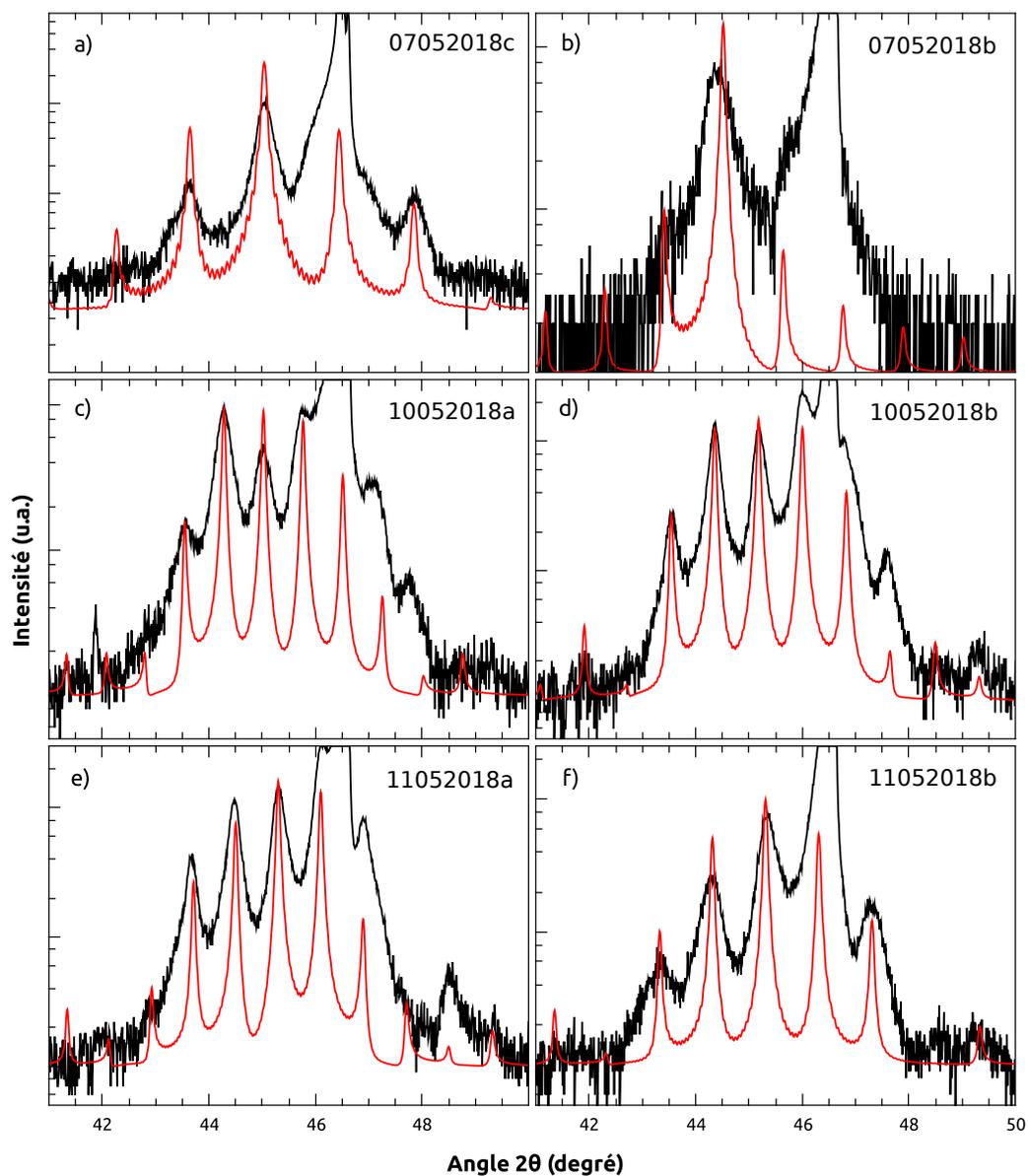


FIGURE 3.6 Spectre rayons X de superstructures de LFO/PCO dans l'intervalle de 40 à 50 degrés. Les lignes rouges correspondent au spectre simulé correspondant le mieux aux spectres expérimentaux. Les détails sur ces structures sont donnés dans le tableau 3.1.

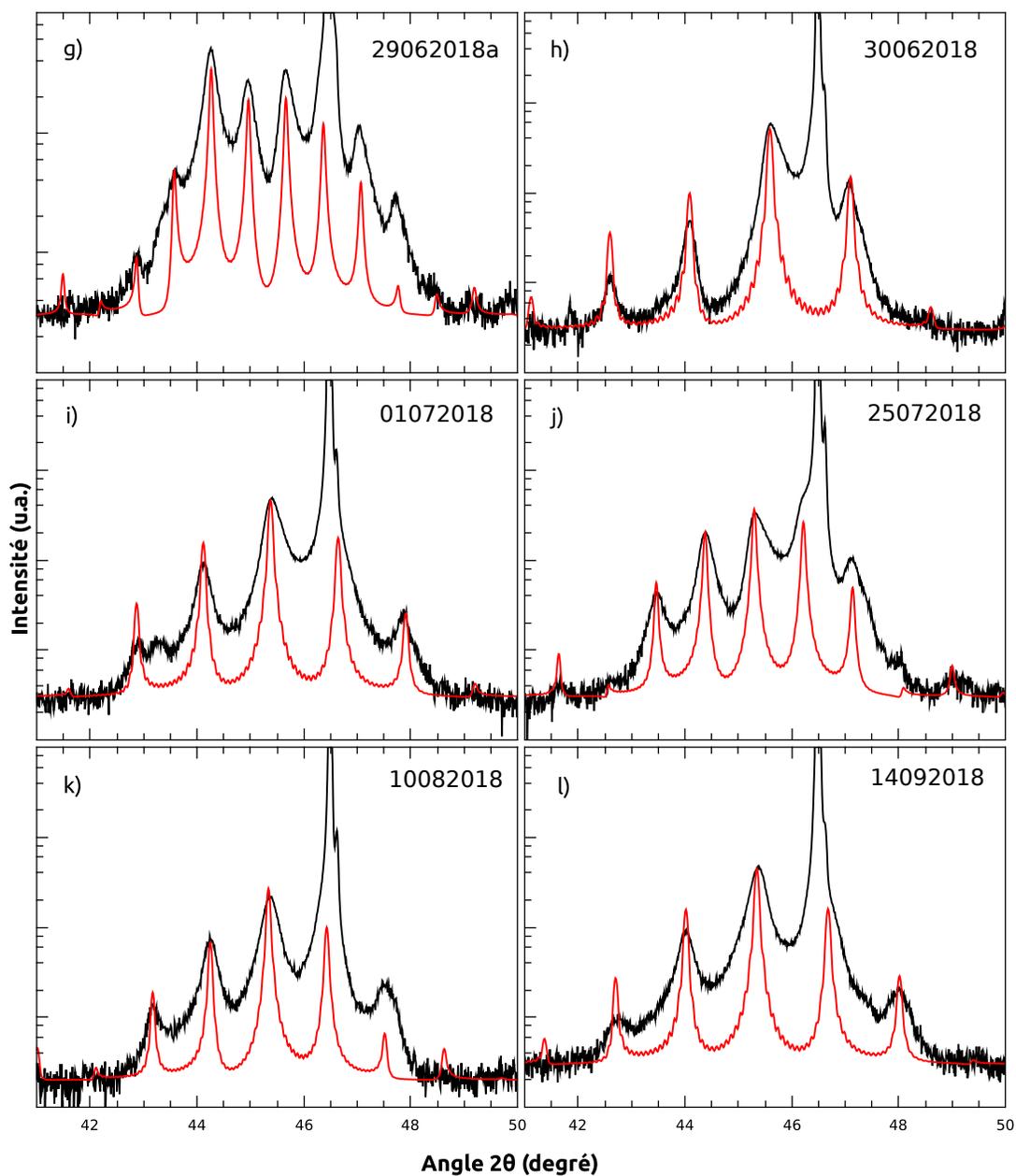


FIGURE 3.7 Spectre rayons X de superstructures de LFO/PCO dans l'intervalle de 40 à 50 degrés. Les lignes rouges correspondent au spectre simulé correspondant le mieux aux spectres expérimentaux. Les détails sur ces structures sont donnés dans le tableau 3.1.

Échantillon	cps_{PCO}	n_{PCO}	c_{PCO} (Å)	τ_{PCO} (cps/n)	cps_{LFO}	n_{LFO}	c_{LFO} (Å)	τ_{LFO} (cps/n)
a) 07052018c	240	3	12,26	80-62	480	4	7,9	120-107
b) 07052018b†	480	6	12,26	80-69	240	1,5	7,9	160-120
c) 10052018a	480	6	12,26	80-69	850	7	7,885	121-113
d) 10052018b	480	5	12,25	96-80	1250	7	7,865	179-167
e) 11052018a	480	4	12,25	120-96	1650	9	7,89	183-174
f) 11052018b	480	4	12,23	120-96	1650	6	7,845	275-254
g) 29062018a	480	7	12,25	69-60	850	6,5	7,85	131-121
29062018b‡	120	1	12,25	120-60	850	5	7,87	170-155
h) 30062018	180	2	12,23	90-60	850	5	7,84	170-155
i) 01072018	240	3	12,245	80-60	850	5	7,83	170-155
j) 25072018 2 min. 800°C	240	4	12,25	60-48	850	7	7,86	121-113
01082018 sous N ₂ O	240	8	12,24	30-27	850	1	7,85	850-567
k) 10082018 2,5 min. 900°C	240	3	12,24	80-60	850	6,5	7,88	131-121
l) 14092018 5 min. 940°C	240	3	12,25	80-60	850	4,5	7,82	189-170

TABLE 3.1 Détails des conditions de dépôt des superstructures dont les spectres rayons X sont affichés dans les figures 3.6, 3.7, 3.8 et 3.9. Les valeurs cps_{PCO} et cps_{LFO} correspondent aux nombres d'impulsions de laser par couche de PCO et LFO, respectivement. Les autres valeurs sont les propriétés du spectre simulé optimal n (nombre de mailles élémentaires par couche) et les paramètres structuraux c . Les τ sont le nombre d'impulsions divisé par le nombre de maille élémentaires. Les deux blocs correspondent aux deux séries d'échantillons. Tous les échantillons ont été déposés sous 200 mTorr de O₂ à l'exception de 01082018, lequel a été déposé sous 200 mTorr de N₂O. Les échantillons 25072018, 10082018 et 14092018 ont été réduits sous vide pour les durées de temps et températures affichées.

†Le spectre de 07052018b est de trop mauvaise qualité pour extraire des valeurs précises. Des taux de dépôt et paramètres structuraux similaires à ceux de 07052018c et de 10052018a ont été supposés.

‡Comme illustré dans la figure 3.8, 29062018b comporte des superstructures de période différente. Les propriétés du patron le plus intense sont présentées dans ce tableau.

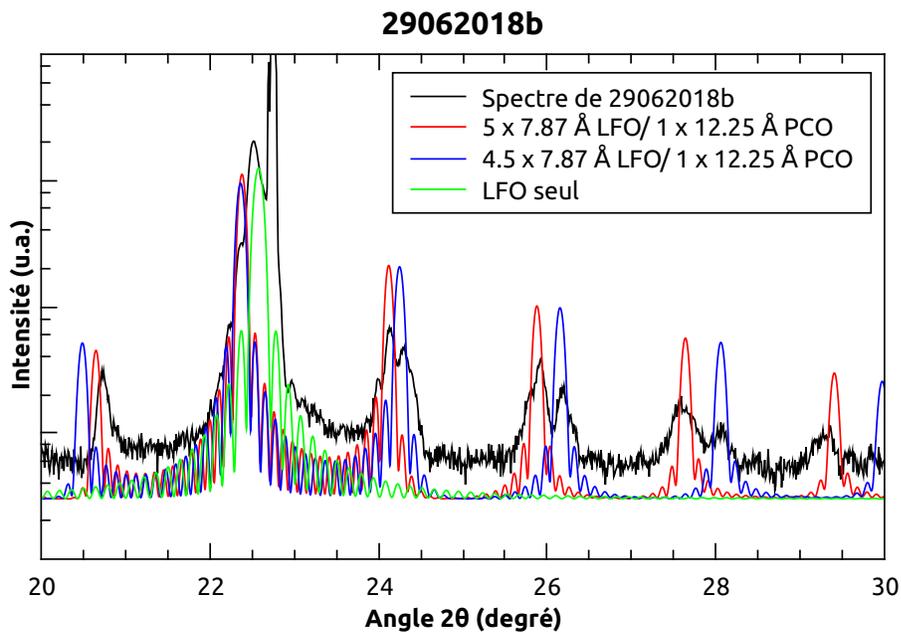


FIGURE 3.8 Spectre rayons X d'une superstructure défectueuse (l'échantillon 29062018b), lequel présente une superposition des patrons de deux superstructures différentes. Un pic à $22,5^\circ$ indique également la présence de LFO seul. Cet échantillon est donc formé d'un empilement de superstructures où l'épaisseur des couches varie de 4,5 à 5 mailles élémentaires pour le LFO et de 1 à 0 mailles élémentaires pour le PCO. Ceci a probablement été causé par une baisse du taux de dépôt durant la fabrication.

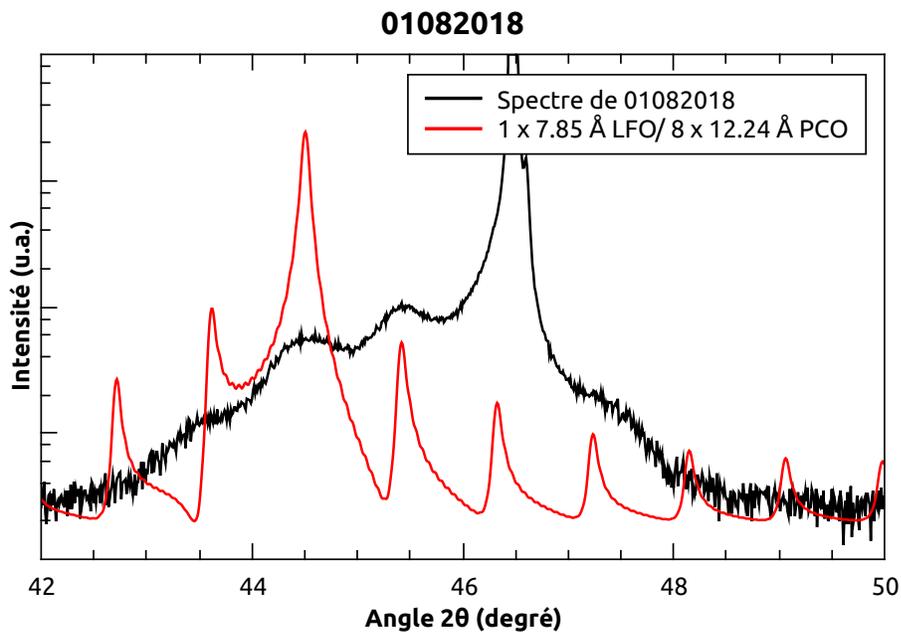


FIGURE 3.9 Spectre rayons X de l'échantillon 01082018, lequel a été déposé sous une atmosphère de N_2O .

Taux de dépôt

La position des pics de superstructure observés permet de déterminer l'épaisseur des couches formant ces superstructures et donc d'obtenir à nouveau le taux de dépôt du LFO et PCO lorsqu'ils sont déposés l'un sur l'autre. Ces taux de dépôt τ_{PCO} et τ_{LFO} sont affichés sous la forme d'un intervalle pour chaque échantillon dans le tableau 3.1, le taux de dépôt réel étant situé entre les deux valeurs données.

En effet, comme expliqué plus tôt, une pause de 30 secondes a été observée à la fin du dépôt de chaque couche pour permettre à la surface de se reconstruire et aux couches incomplètes de se désorber. Pour cette raison, calculer le taux de dépôt en divisant le nombre de pulses par le nombre de mailles élémentaires complètes correspond à supposer qu'aucun matériel ne se soit désorbé durant la pause. En réalité, la couche déposée comportait l'épaisseur observée plus ou moins une couche atomique incomplète. Pour cette raison, le taux de dépôt a aussi été calculé pour une épaisseur d'une maille élémentaire additionnelle (une demi-maille élémentaire additionnelle dans le cas du LFO), ce qui correspond à la deuxième valeur des intervalles donnés dans le tableau 3.1.

En général, comme il a été observé dans les monocouches, le taux de dépôt du PCO est environ le double de celui du LFO. Par contre, les taux de dépôt du PCO et du LFO dans ces superstructures se sont avérés généralement plus rapides que ceux observés dans les monocouches. En effet, le nombre d'impulsions nécessaires pour obtenir le même nombre de mailles élémentaires dans les superstructures est d'environ 75% de ce qui a été utilisé pour les monocouches. Il y a par contre une variation importante du taux de dépôt d'un échantillon à l'autre, certaines superstructures présentant un taux similaire aux monocouches tandis que d'autres ont été crues à un taux encore plus rapide. Une explication probable pour cette différence est que le PCO et le LFO n'aient pas été déposés dans leurs conditions optimales et sont donc extrêmement sensibles à la moindre variation de l'intensité du laser ou de la température du substrat.

En effet, comme affiché dans le tableau 3.1, certains échantillons présentent des taux de dépôt plus lents même si les conditions de croissance ont été gardées constantes selon la précision disponible. En particulier, le taux de dépôt du LFO pour l'échantillon 11052018b était significativement plus lent sans raison apparente. Cette variation du taux de dépôt a été observée durant la fabrication de la première série d'échantillons. Plusieurs changements ont été apportés pour réduire cette variation. Afin d'uniformiser le chauffage du substrat d'un échantillon à l'autre, la surface couverte de pâte d'argent sur la plaque de saphir a été standardisée. En effet, sous basse pression, le chauffage de l'échantillon dans la chambre de PLD est radiatif. Les infrarouges émis par l'élément chauffant sont captés par la plaque de

saphir. La taille de la tache de pâte d'argent sur la plaque influence la capacité de celle-ci à capter des radiations et donc à être chauffée. Malgré cette correction, le taux de dépôt est resté variable.

Or, pour certains échantillons déposés sur des couches tampon de LFO, les oscillations d'épaisseur de cette couche tampon sont visibles. Ceci permet donc de mesurer le taux de dépôt de cette couche de LFO et de le comparer à celui dans la superstructure déposée sous exactement les mêmes conditions. Les paramètres structuraux, épaisseur de couche et taux de dépôt obtenus à partir de ces pics sont donnés dans la figure 3.10. Ces mesures confirment que, dans le cas du LFO, le taux de dépôt dans une monocouche déposée directement sur du STO est plus lent que dans une superstructure.

Dans ce cas, l'explication la plus probable est que le taux de croissance dépend des contraintes dues au substrat. En effet, les couches tampons de LFO sont déposées directement sur le substrat de STO tandis que la majorité du LFO dans les superstructures est déposée sur des couches de PCO. Le désaccord de maille entre le LFO et le PCO étant plus petit qu'avec le STO, les contraintes devraient être moins grandes dans la superstructure, ce qui accélérerait le taux de dépôt.

Dans le cas d'un échantillon déposé sous N_2O , comme montré pour l'échantillon 01082018 dans la figure 3.9, le taux de dépôt du PCO est accéléré tandis que celui du LFO diminue de manière importante. Alors que 850 pulses de LFO produisait environ 6 mailles élémentaires sous O_2 , le même nombre de pulses avec la même intensité de laser et sous la même température ne produit qu'une maille élémentaire sous N_2O . Pour ce qui est du PCO, un taux de dépôt d'environ 30 pulses par maille élémentaire est observé, ce qui est le taux de dépôt attendu pour le PCO sous ces conditions. En raison du taux de dépôt très lent du LFO sous N_2O , seul le O_2 a été utilisé pour les dépôts à partir de maintenant.

En ignorant l'échantillon déposé sous N_2O , les taux de dépôt obtenus en pulses par mailles élémentaires sont de $\tau_{PCO} = 78 \pm 27$ et $\tau_{LFO} = 156 \pm 49$. Il est à noter que ces taux sont la moyenne des valeurs situées entre les deux bornes données dans le tableau 3.1 et que la marge d'erreur prend en compte l'écart-type de ces deux bornes en plus de la différence moyenne entre ces bornes. La marge d'erreur sur ces taux de dépôt prend donc en compte à la fois les variations du taux de dépôt et la désorption des couches incomplètes durant les pauses de 30 secondes.

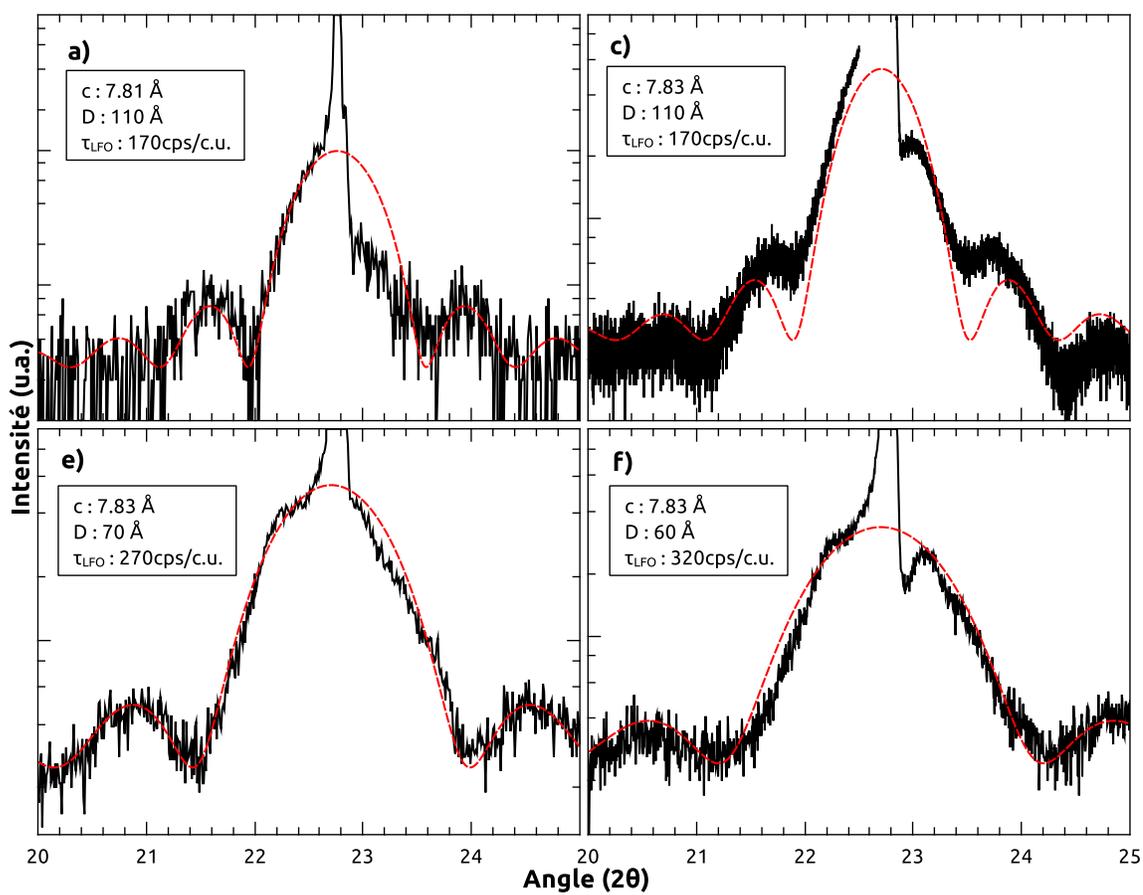


FIGURE 3.10 Oscillations d'épaisseur du pic (002) du LFO associées à la couche tampon. Les lettres données dans chaque graphe correspondent aux échantillons du tableau 3.6.

Diffraction $\theta - \omega$

Tel qu'illustré dans la figure 3.11, le patron de diffraction de superstructure est aussi visible en effectuant la diffraction $\theta - \omega$ pour une faible inclinaison α . L'intensité des pics selon l'angle α donnée dans la figure 3.11 montre que les pics de superstructures sont centrés sur le même angle α que le pic du substrat. Cela indique que la superstructure est formée de plans parallèles à la structure cristalline du substrat. Les plans de la superstructure ont donc une orientation régulière.

3.2.2 Propriétés de transport

Dès que des superstructures de PCO/LFO de qualité ont été obtenues, des mesures de transport ont été tentées. Or, les superstructures de PCO/LFO se sont avérées être fortement résistives. Des résistances supérieures à $10\text{ M}\Omega$ sur des distances de l'ordre du millimètre ont été observées. Lorsque les canaux de mesures décrits dans la section méthodologique ont été gravés, la résistance à température pièce dépassait généralement les limites de mesure des instruments utilisés.

Une source probable de cette résistance était que le courant n'était pas distribué uniformément dans l'épaisseur de l'échantillon en raison de la haute résistance du LFO et du PCO. Pour favoriser l'injection du courant dans toute l'épaisseur de l'échantillon, des canaux en méandres ont été gravés entre les contacts de courant et le canal de mesure. En effet, l'hypothèse avait été faite que, en augmentant la longueur du trajet entre les bornes de courant, le courant se distribuerait de manière plus uniforme selon l'épaisseur de l'échantillon. Or, ces modifications n'ont pas permis de rendre les échantillons mesurables.

En fin de compte, des mesures de transport n'ont pu être effectuées que pour certaines superstructures ayant subies une réduction d'oxygène. Comme illustré dans la figure 3.12, l'amplitude de la réduction est directement reliée à une diminution de la résistance ; l'échantillon réduit à température de dépôt (800°C) n'était mesurable qu'au-dessus de 200 K tandis que celui chauffé à 940°C était le plus conducteur. Malgré tout, la résistance demeure très élevée, étant de l'ordre du $\text{M}\Omega$ à température ambiante. De plus, la résistance augmente tandis que la température diminue, ce qui est le comportement attendu pour du PCO sous-dopé.

Dans ces conditions, les mesures d'effet Hall ne peuvent pas être réalisées. Pour les échantillons réduits, les résistances transverses étaient de l'ordre du $\text{k}\Omega$ et étaient trop bruyantes pour que des mesures utiles soient obtenues. De plus, des mesures de susceptibilité magnétique n'ont détecté aucun signe de supraconductivité.

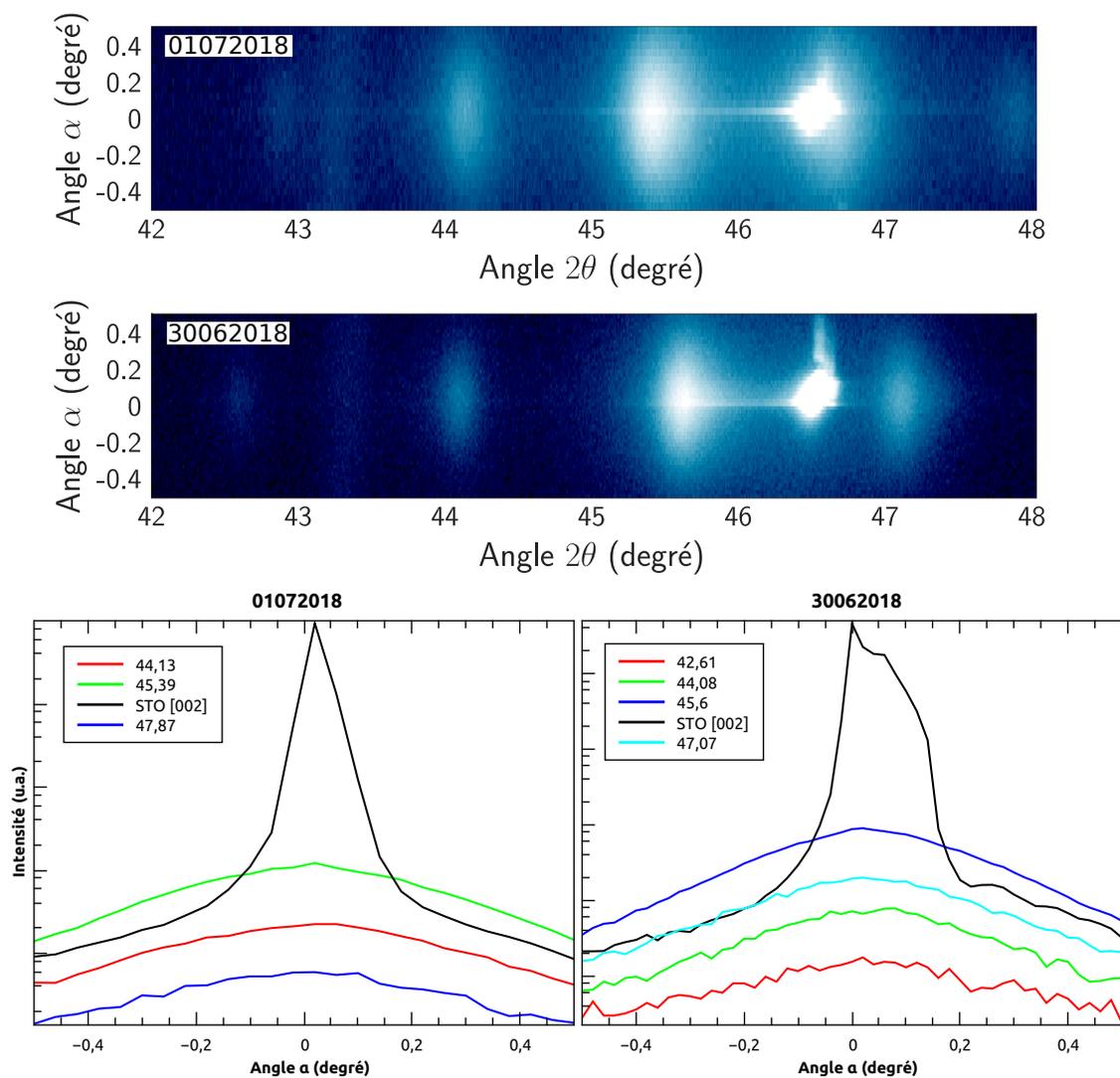


FIGURE 3.11 Spectre $\theta - \omega$ des superstructures 01072018 et 30062018, montrant le patron de diffraction des superstructures. La bande traversant le spectre à $43,3^\circ$ correspond à un pic parasite donné dans la figure 2.14. Le pic saturé à $46,5^\circ$ est le pic (002) du STO. Les tranches des différents pics (bas) montrent que les plans de la superstructure sont parallèles aux plans atomiques du substrat.

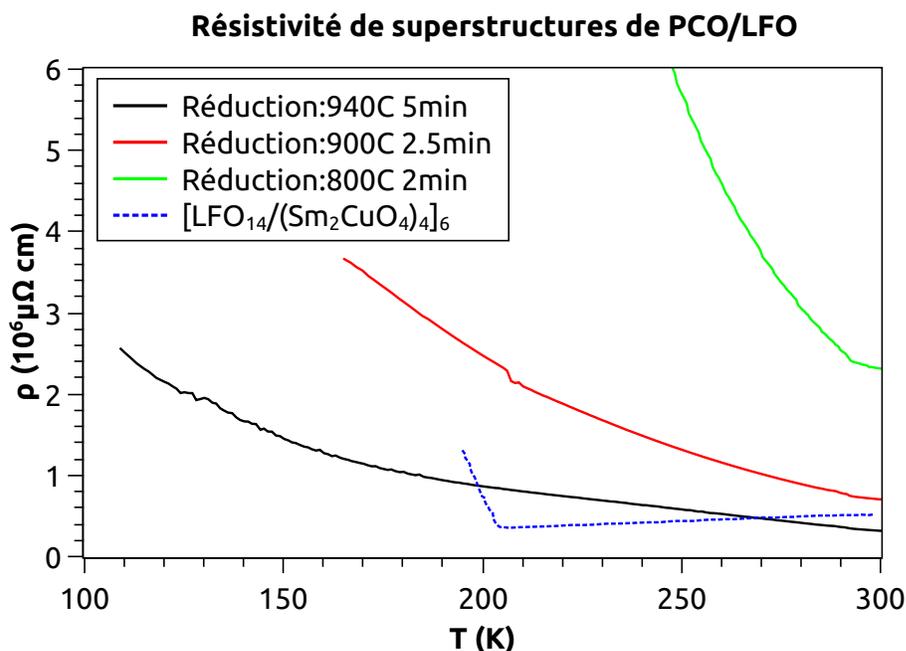


FIGURE 3.12 Résistivité de superstructures de LFO/PCO. Les échantillons mesurés ont subi une réduction d'oxygène. Ces résistivités sont comparées à celle de l'une des superstructures de LFO et de Sm_2CuO_4 [1].

L'ajout de porteurs dû au transfert de charges entre le LFO et le PCO devrait réduire la résistance du PCO. Or, seule la réduction d'oxygène semble avoir un effet détectable. Par contre, cela ne signifie pas qu'il n'y a aucun transfert de charge. L'effet de la réduction d'oxygène est peut-être tout simplement plus important. De la même manière, les mesures d'effet Hall n'ayant pas pu être effectuées, il n'est pas possible de conclure quoi que ce soit concernant le transfert de charges.

Ces observations étaient partiellement attendues, les superstructures de LFO et de Sm_2CuO_4 ayant aussi présenté une forte résistance [1]. Par contre, comme illustré par la courbe en pointillé dans la figure 3.12, la résistivité des superstructures de $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{LFO}$ présente un comportement métallique pour des températures supérieures à 170 K alors que dans le cas de ce projet la pente de la résistivité des superstructures de PCO/LFO est toujours négative. En considérant le diagramme de phase des cuprates (figure 1.2), les superstructures de $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{LFO}$ se comportent donc comme ayant un dopage plus élevé que les superstructures de PCO/LFO.

Or, non seulement les superstructures contenant du Sm_2CuO_4 n'avaient pas été réduites, mais elles avaient été déposées sous 2,1 Torr d'oxygène et maintenues à 750°C sous 675 Torr d'oxygène pour dix minutes après la fin du dépôt. Le Sm_2CuO_4 et le Pr_2CuO_4 étant des

composés pratiquement identiques, les différences observées sont probablement causées par les différentes méthodes de dépôt et les différentes conditions d'oxygénation.

Comme expliqué précédemment, ces mesures indiquent que l'oxygénation a un effet important sur les propriétés de transport, mais ne permet pas de caractériser un transfert de charge entre le LFO et le PCO. Pour détecter un tel transfert de charge, il faut avant tout pouvoir mesurer le coefficient de Hall. Pour effectuer cette mesure, des échantillons moins résistifs sont nécessaires. Une manière d'accomplir cela est de doper le PCO, ce qui réduirait sa résistivité. De plus, comme expliqué dans l'annexe A, les positions relatives des bandes du LFO et du PCO sont telles qu'un transfert de charge est toujours attendu à l'interface entre les deux composés.

3.3 Résumé

En résumé, des couches minces de PCO et de LFO ont été fabriquées par PLD. Il a été démontré qu'il était possible de déposer ces matériaux sous les mêmes conditions, c'est-à-dire dans une atmosphère de 200 mTorr de O_2 et avec un élément chauffant à une température de $800^\circ C$. La qualité de ces couches a été confirmée par l'analyse de la diffraction des rayons X.

Par la suite, en utilisant les conditions déterminées avec les monocouches, des superstructures de LFO et PCO ont été fabriquées. La diffraction des rayons X sur ces échantillons présente un peigne de pics caractéristique d'une superstructure. Ce patron de superstructure étant clair et correspondant à ce qui est prévu pour une superstructure de PCO et LFO, il est donc possible de fabriquer des superstructures de LFO/PCO de haute qualité par PLD.

Ces résultats sont significatifs car les superstructures de Sm_2CuO_4 et de LFO ont été obtenues par une autre méthode ; la pulvérisation cathodique. De plus, dans le cas de ces superstructures, la température du substrat avait été variée durant la fabrication afin que chaque matériau soit déposé sous ses conditions optimales ($650^\circ C$ pour le Sm_2CuO_4 et $800^\circ C$ pour le LFO). Or, pour ce projet, des superstructures de qualité ont pu être fabriquées en gardant les conditions constantes.

Par contre, ces superstructures de PCO/LFO se sont avérées hautement résistives. Des mesures de transport n'ont pu être effectuées que lorsqu'elles avaient été réduites. Même dans ce cas, la résistivité était trop élevée pour être mesurée à des températures inférieures à environ 150 K. La superstructure la plus conductrice a été obtenue avec une réduction

à 940°C. Contrairement aux superstructures de $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{LFO}$, ces superstructures de PCO/LFO ne présentent jamais de comportement métallique.

La cause principale de ces différences est probablement les conditions d'oxygénation différentes entre les superstructures de $\text{Sm}_2\text{CuO}_4/\text{LFO}$ et de PCO/LFO , lesquelles semblent avoir un effet plus important sur les propriétés de transport que le possible transfert de charge. Pour cette raison, il n'a pas été possible de conclure quoi que ce soit sur le transfert de charge. En effet, en raison de la haute résistivité des échantillons, aucune mesure d'effet Hall n'a pu être effectuée. Pour régler ce problème, des superstructures moins résistives doivent être fabriquées, ce qui peut être accompli en utilisant du PCCO dopé.

Chapitre 4

Superstructures dopées

Comme expliqué dans le chapitre précédent, la concentration de porteurs n'a pas pu être mesurée dans les superstructures de LFO/PCO en raison de leur haute résistivité. En effet, s'il y a un effet de proximité entre le LFO et le PCO, l'apport en porteurs de celui-ci est négligeable comparé à celui entraîné par des variations dans les conditions d'oxygénation. Pour contourner ce problème, la résistivité des échantillons doit être diminuée. Puisque cette dernière est due à la faible concentration de porteurs dans les superstructures, elle peut être abaissée en y augmentant la concentration de porteurs en dopant le PCO.

Des superstructures de LFO et de PCCO sur-dopé ($x = 0,17$) ont donc été fabriquées en utilisant les mêmes conditions de croissance identifiées dans le chapitre précédent. Comme expliqué dans l'annexe A, le dopage du PCO change la position du potentiel chimique et de la bande de valence. Or, l'alignement des bandes du LFO et du PCCO est tel qu'un transfert de charge devrait encore se produire. Dans le cas d'un dopage de $x = 0,17$, le PCCO ne serait plus un isolant de Mott, mais un conducteur. Ceci permettrait donc d'effectuer des mesures de transport.

Des échantillons ont été déposés pour des épaisseurs variables des couches de PCCO et de LFO dans le but de caractériser l'impact du LFO à proximité du PCCO. Les conditions de réduction ont également été variées afin de clarifier l'effet de la stœchiométrie d'oxygène qui semble jouer un rôle important dans les superstructures de LFO/PCO. Comme pour la série d'échantillons étudiée dans le chapitre précédent, leur structure a été caractérisée par diffraction des rayons X. De plus, des mesures de résistivité, d'effet Hall et de susceptibilité magnétique ont été effectuées.

4.1 Analyse de la diffraction des rayons X

Les spectres de diffraction des rayons X des superstructures de PCCO/LFO qui ne sont pas illustrés dans cette section sont présentés dans la figure D.1 de l'annexe D. Cette annexe contient également les dimensions des superstructures déterminées en comparant les mesures à des spectres simulés et les taux de dépôt du LFO et du PCCO. Ces informations sont présentées sous le même format que le tableau D.1. Des exemples représentatifs de spectres pour ces structures sont présentés à la figure 4.1.

Comme pour les échantillons de PCO/LFO, des spectres de diffraction montrent les signatures d'une superstructure formée de l'alternance de deux composés. Les paramètres structuraux obtenus sont d'environ $c = 7,85\text{\AA}$ et $c = 12,15\text{\AA}$, ces derniers étant les paramètres attendus pour du LFO et du PCCO dopé à $x = 0,17$. Par contre, contrairement aux pics observés pour les superstructures de PCO/LFO, ceux-ci sont moins distincts. Dans certains cas, le spectre ne présente pas de pics clairs, mais comporte de larges structures s'étirant sur de larges intervalles d'angles 2θ . La diffraction $\theta - \omega$ illustrée dans la figure 4.2 confirme également que les plans de la superstructure sont parallèles aux plans cristallins du substrat.

Cet étalement des pics du patron de superstructure est causé par un plus grand désordre dans les superstructures de PCCO/LFO que dans les superstructures non-dopées. Ce désordre est inévitable. En effet, en raison de la distribution aléatoire des atomes de dopant dans le réseau cristallin, le PCCO présente une structure moins régulière [70] [71]. De plus, le paramètre de maille a des dopés aux électrons se dilate légèrement (une hausse de l'ordre de $0,01\text{\AA}$ entre $x = 0$ et $x = 0,17$) avec l'augmentation du dopage [72], ce qui fait en sorte que le désaccord de maille entre le LFO et le PCCO est plus grand qu'avec le PCO non-dopé.

Il est aussi important de noter que des épaisseurs de plus de 10 mailles élémentaires ont été visées pour certains échantillons. Comme illustré dans les spectres simulés présentés dans l'annexe D, lorsque la période d'une superstructure est augmentée, le nombre de pics augmente et l'espacement entre ces pics diminue. Ceci a comme conséquence que le moindre élargissement des pics fait en sorte qu'ils se superposent. Un bon exemple de cela est l'échantillon 19102018 dont le spectre est illustré dans la figure 4.1b.

En général, pour déterminer les dimensions des superstructures lorsque le spectre est indistinct en raison de l'élargissement des pics, des taux de dépôt comparables à ceux des échantillons déposés précédemment ont d'abord été utilisés, puis ces valeurs ont été variées afin d'obtenir une meilleure correspondance.

Par exemple, la figure 4.1 illustre les spectres 2θ de deux échantillons. L'échantillon 12102019 présente des pics de superstructure clairs, ce qui permet de déterminer la période et les paramètres c de ses composantes. Comme montré dans la figure 4.1, le spectre simulé à partir de ces informations correspond de près aux pics à proximité de 45° . Cette simulation reproduit également la présence et l'absence de structures de 10° à 60° .

L'échantillon 19102018, quant à lui, a été déposé peu de temps après 12102018 et dans les mêmes conditions, mais pour le double de pulses de PCCO. Le spectre 2θ ne présente pas de pics clairs, ce qui ne permet pas de déterminer précisément les paramètres de la superstructure. Par contre, comme montré dans la figure 4.1, l'amplitude des pics simulés en supposant les mêmes taux de dépôt ayant été obtenus pour 12102018 suit l'intensité des structures observées de 10° à 60° . De plus, une caractéristique particulière du spectre prévu est la chute soudaine de l'intensité de la diffraction sous 40° tandis que cette dernière diminue progressivement pour des angles croissant vers 50° . Encore une fois, ce comportement est observé dans la figure 4.1.

En considérant tous les échantillons, les taux de dépôt obtenus sont $\tau_{PCCO} = 52 \pm 15$ impulsions par maille élémentaire et $\tau_{LFO} = 205 \pm 40$ impulsions par maille élémentaire. Le taux de dépôt du LFO semble plus lent que dans les superstructures de PCO/LFO, mais cette différence n'est pas significative en raison de la grande incertitude. De plus, la grande variabilité observée dans les deux types de superstructure pourrait expliquer cette différence. Dans le cas du PCCO, le taux de dépôt est plus rapide et la variabilité est réduite de moitié. Par contre, les intervalles d'incertitude pour les superstructures de PCCO/LFO et de PCO/LFO se superposent.

En conclusion, l'analyse de la diffraction des rayons X montre que des superstructures de PCCO/LFO ont bel et bien été fabriquées. Par contre, les mesures montrent que ces échantillons sont plus désordonnés que ceux de PCO/LFO. Or, comme illustré dans la section méthodologie, le patron de superstructure s'efface rapidement lorsque du désordre est pris en compte. De plus, la majorité de ce désordre est probablement une conséquence directe du dopage du PCCO et donc ne peut pas être évitée.

4.2 Propriétés de transport et magnétiques

Dans cette section, des mesures de résistivité, d'effet Hall et de susceptibilité magnétique effectuées sur des superstructures de LFO/PCCO incorporant du PCCO dopé sont présentées. Dans le but de détecter un possible transfert de charge entre le LFO et le PCCO, la résistivité

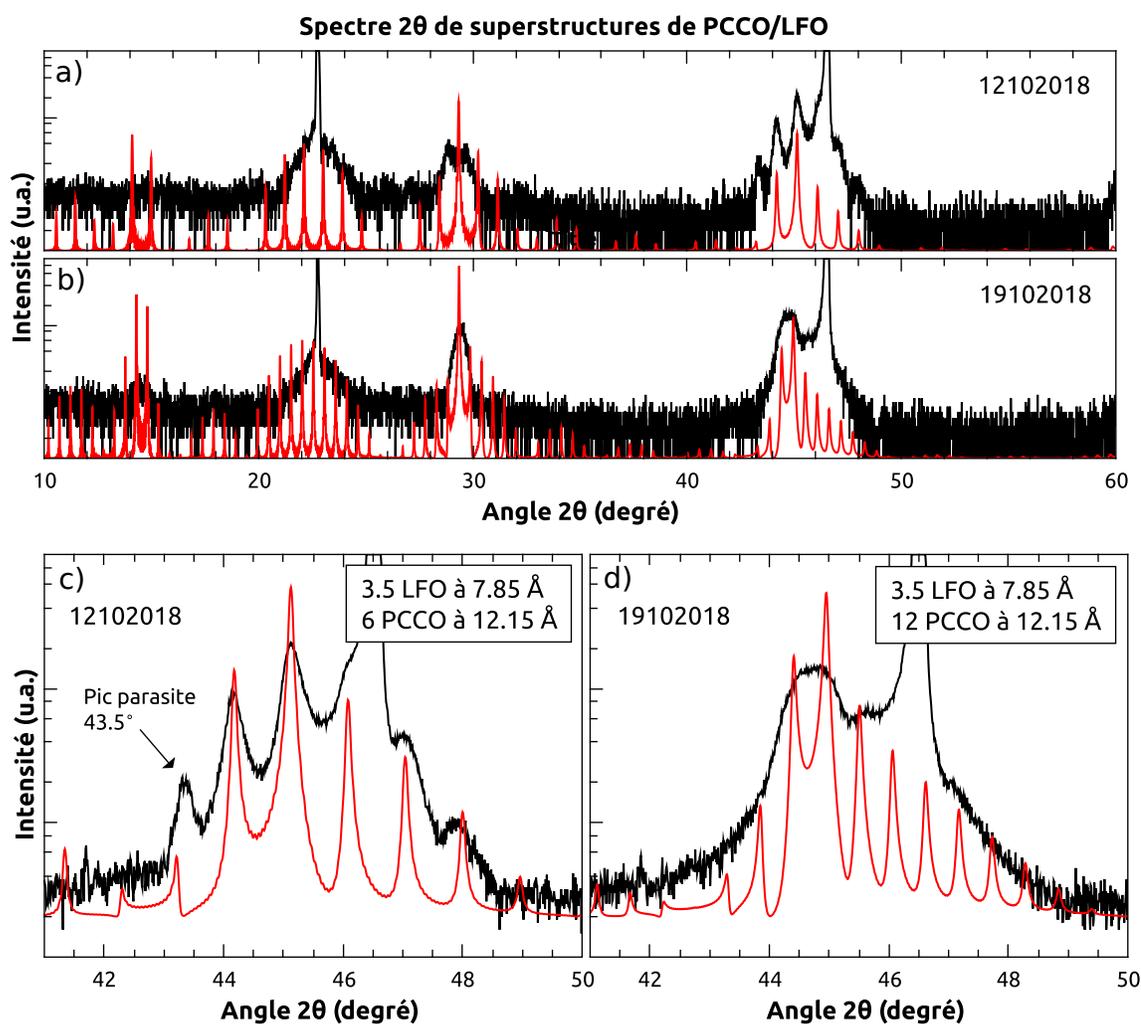


FIGURE 4.1 Spectre de diffraction 2θ de deux superstructures de PCCO/LFO. Les spectres expérimentaux sont en noir tandis que les simulations sont en rouge. La simulation de 12102018 (a et c) a été obtenue à partir de la position des pics. La simulation de 19102018 (b et d) a été obtenue en supposant les mêmes taux de dépôt que 12102018 pour une épaisseur double de PCCO.

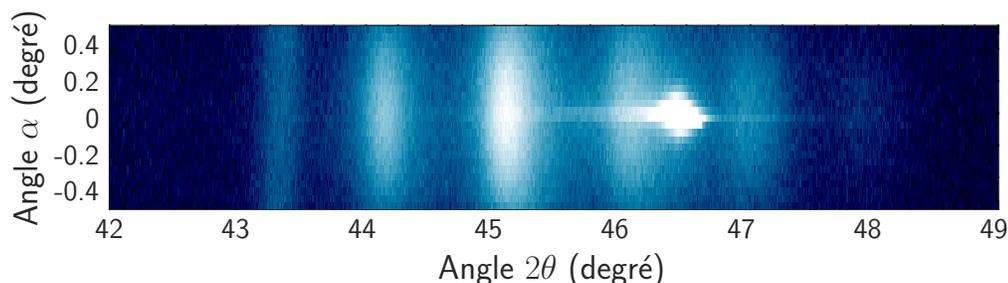


FIGURE 4.2 Spectre $\theta - \omega$ de la superstructure 12102018, montrant le patron de diffraction des superstructures. La bande traversant le spectre à 43,5 correspond à un pic parasite donné dans la figure 2.14. Le pic saturé à 46,5 est le pic (002) du STO.

et l'effet Hall sont explorés en fonction de l'oxygénation et de l'épaisseur des couches de LFO/PCCO.

4.2.1 Mesures de résistivité

Dépendance avec la réduction d'oxygène

En premier lieu, les conditions de réduction ont été variées comme cela a été fait dans les superstructures de PCO/LFO. Le comportement de la résistivité selon la réduction est donné dans la figure 4.3a, laquelle est analogue à la figure 3.12. Comme expliqué précédemment, ces superstructures dopées présentent une résistance plus basse que celle observée avec du PCO. En particulier, les superstructures dopées non-réduites se comportent comme les superstructures réduites de PCO/LFO. De la même manière, les échantillons non-réduits restent trop résistifs pour être mesurés à basse température. Les mesures d'effet Hall pour ces échantillons restent également impossibles. Ceci signale que de telles superstructures ne peuvent devenir conductrices, encore moins supraconductrices sans dopage et sans réduction.

Comme il a été observé dans la figure 3.12, la baisse de résistivité est directement reliée à la température de réduction, la plus grande amplification de la conductance étant obtenue pour 940°C pour les deux types de superstructure. Par contre, cet effet n'est pas causé uniquement par le chauffage mais dépend aussi de l'environnement gazeux pendant le recuit. En effet, comme montré dans la figure 4.3a, un échantillon a été mené à cette température à la fin de sa croissance mais n'a pas été exposé à un vide. Cet échantillon présente un comportement identique à celui d'une superstructure non-réduite et refroidie directement de la température de dépôt. Ces observations confirment que la baisse de la résistivité est due à l'ensemble de la procédure de réduction. De plus, le chauffage à 940°C

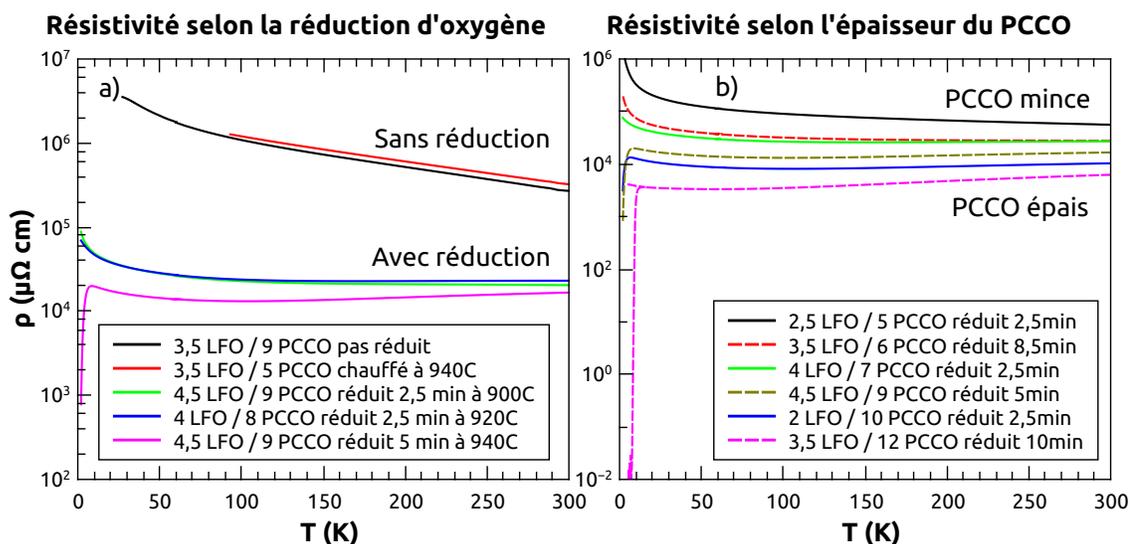


FIGURE 4.3 Résistivité de superstructures de LFO/PCCO pour différentes conditions de réduction (a) et différentes épaisseurs des couches de PCCO (b). Tous les échantillons présentés à droite ont été réduits à 940°C et les courbes en pointillé ont été réduites pour des durées de temps autres que 2,5 minutes.

effectué durant la réduction ne semble pas avoir d'effet négatif sur la superstructure comme en témoigne la largeur de pic très similaires des patrons de diffraction des échantillons chauffés à 900°C, 920°C et 940°C dans les figures D.1a, b et c.

Pour un dopage de $x = 0,17$, le PCCO est légèrement sur-dopé et devrait présenter une transition supraconductrice avec un $T_c \sim 12 - 14$ K. Dans ce cas, un début de transition supraconductrice n'est observé que pour les échantillons réduits à 940°C. Comme la réduction d'oxygène est absolument nécessaire pour observer de la supraconductivité dans les cuprates dopés aux électrons, l'absence de transition pour les autres échantillons n'est pas surprenante. Par contre, le fait que des couches de 9 mailles élémentaires de PCCO réduites pour 5 minutes ne présentent pas de transition complète est notable. Une explication possible pour cette transition incomplète est que, les échantillons ayant été déposés sous O_2 et non sous N_2O , il est possible que la réduction n'ait pas été suffisante. Pour cette raison, des superstructures réduites pour environ 10 minutes ont aussi été fabriquées. Pour une analyse plus détaillée, l'effet de la réduction est discuté de façon plus approfondie dans la prochaine section.

Dépendance avec l'épaisseur de PCCO

La figure 4.3b présente la résistivité de plusieurs superstructures ayant subi un chauffage à 940°C sous vide après le dépôt. L'épaisseur des couches de PCCO varie de 5 à 12 mailles élémentaires. Différents temps de réduction ont également été utilisés, la moitié des superstructures ayant été réduite pour 2,5 minutes tandis que des temps plus longs (de 5 à 10 minutes) ont été utilisés pour les autres échantillons.

En premier lieu, tel qu'illustré dans la figure 4.3b, il y a une corrélation entre l'épaisseur de la couche de PCCO et l'amplitude de la résistivité. La résistivité est plus petite pour les couches de PCCO les plus épaisses et vice versa. De plus, malgré la relation entre la réduction et la résistivité illustrée plus tôt dans la figure 4.3a, les superstructures ayant été réduites pour des temps plus long que 2,5 minutes suivent le même comportement selon l'épaisseur que celles ayant subi ce temps de réduction.

Deuxièmement, une transition supraconductrice complète a été obtenue pour des couches de PCCO de 12 mailles élémentaires d'épaisseur. Des débuts de transition sont également observés pour 10 et 9 mailles élémentaires de PCCO. Dans le cas où les couches de PCCO sont plus minces, aucune trace de transition n'est observée, même lorsque la superstructure a été réduite pour 8,5 minutes.

Supposant un transfert d'électrons du LFO au PCCO, le scénario illustré dans la figure 4.4 est attendu. Dans cette situation, les mailles élémentaires de PCCO à proximité de l'interface présenteraient une concentration d'électrons supérieure à ce qui est observé au centre des couches, loin des interfaces. Donc, comme illustré dans la figure 4.4a, une grande proportion de l'épaisseur de chaque couche de PCCO présenterait un surplus d'électrons par rapport à $x = 0,17$ pour des couches très minces. Dans le cas de couches plus épaisses de PCCO, comme illustré dans la figure 4.4b, le centre des couches ne serait pas affecté par le transfert de charge. Pour les couches les plus minces de PCCO, le comportement serait dominé par les interfaces. Puisque leur densité d'électrons devrait augmenter vers une phase métallique (sur-dopage), un comportement métallique avec du transport compatible avec PCCO $x > 0,17$ serait attendu. À l'inverse, dans les couches suffisamment plus épaisses, les propriétés des interfaces deviennent négligeables et les propriétés des superstructures devraient tendre vers celles du PCCO $x = 0,17$.

Il faut souligner que l'ajout d'électrons dans le PCCO $x = 0,17$ devrait aussi causer une baisse de la température de transition supraconductrice. Ceci est illustré dans la figure 4.4. Cette baisse de la température critique devrait apparaître seulement lorsque les couches de PCCO sont plus minces que la zone affectée par le transfert de charge. Pour des couches plus

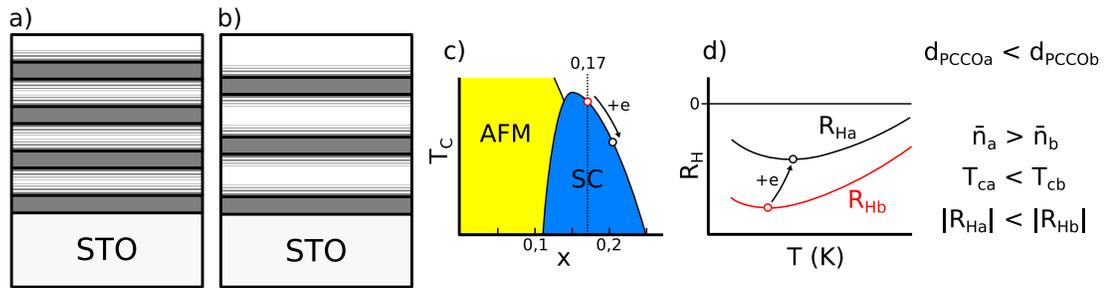


FIGURE 4.4 Effets prévus de la variation de l'épaisseur du PCCO sur la densité de porteurs mesurée. Pour (a) et (b), la superstructure de PCCO (blanc) et de LFO (gris) présenterait un transfert d'électrons à l'interface entre les deux composantes, ce qui causerait un surplus d'électrons dans le PCCO (zones striées). Pour des couches minces de PCCO (a), l'excès d'électrons devrait être présent sur l'épaisseur totale du PCCO alors que pour des couches plus épaisses de PCCO (b), le centre des couches ne serait pas affecté. c) Diagramme de phase du PCCO ; l'ajout d'électrons au PCCO $x = 0,17$ cause une baisse de la T_c . Des couches minces de PCCO devrait donc présenter un T_c plus bas que pour les couches plus épaisses. d) Coefficient de Hall du PCCO ; l'ajout d'électrons cause une baisse de l'amplitude du R_H et un décalage du point d'inflexion vers une plus haute température.

épaisses, la température critique observée devrait converger vers la valeur attendue pour du PCCO $x = 0,17$. En même temps, une hausse de la concentration de porteurs devrait diminuer la résistivité [46]. Il est donc attendu que les superstructures incluant les couches les plus minces de PCCO soient moins résistives que les superstructures avec les couches plus épaisses, mais avec des T_c plus faibles. Ce n'est pas ce qui est observé. Dans les faits, les superstructures avec les couches de PCCO les plus minces semblent toujours montrer une tendance similaire au sous-dopage.

Il faut cependant mentionner que, pour les cuprates dopés aux trous et aux électrons, la température critique et la conductivité diminuent pour des couches très minces. L'épaisseur critique sous laquelle cette diminution se manifeste dépend du désaccord de maille entre le dépôt et le substrat [73] [74]. Le désaccord de maille entre le PCCO et le LFO étant d'environ 0,5% comparé à 1,2% avec le STO, l'effet des contraintes devrait être limité alors que le LFO jouera partiellement le rôle de couche tampon pour amenuiser l'impact du substrat (STO).

Or, la variation de l'épaisseur de PCCO apporte des complications concernant la réduction d'oxygène. En effet, des couches plus épaisses demandent un temps de réduction plus long, mais déterminer le temps de réduction nécessaire peut être compliqué. La solution utilisée ici a été de réduire les échantillons pour des temps excessifs. Par contre, ceci apporte un autre problème : il est possible que la réduction cause une dégradation des couches. De plus, cette dégradation peut dépendre de l'épaisseur de ces couches. Pour cette raison, il faut exclure que toute corrélation entre l'épaisseur des couches et la résistivité ne soit causée

par une réduction variable ou une dégradation de l'échantillon dépendant de l'épaisseur du PCCO. Dans ce but, la moitié des échantillons ont été réduits pour 2,5 minutes peu importe l'épaisseur du PCCO et l'autre moitié a été réduite pour des durées plus longues et variables pour différentes épaisseurs de PCCO. Les résultats sont affichés dans la figure 4.3b.

Lorsque seuls les échantillons réduits pour 2,5 minutes sont considérés, une baisse de la résistivité pour des couches plus épaisses de PCCO est observée. Un début de transition supraconductrice est même observé à $T_{onset} = 9 \pm 1K$ pour un échantillon de 10 mailles élémentaires. Il n'y a pas de transition supraconductrice pour les couches de PCCO plus minces.

Comme expliqué plus tôt, en présence d'un transfert d'électrons, une baisse de la T_c est attendue. Par contre, il est aussi prévu qu'une baisse de résistivité accompagne cette baisse de T_c . Dans le cas de ces échantillons, l'amincissement du PCCO cause à la fois une inhibition de la phase conductrice et une hausse marquée de la résistivité. Même après une réduction prolongée, les changements à la résistivité sont minimes comparativement à ceux engendrés par les variations d'épaisseur.

De plus, puisque ces échantillons ont été réduits pour la même période de temps, mais n'ont pas les mêmes épaisseurs, les échantillons plus minces ont donc subi une réduction effective plus importante. Il en résulte que l'absence de trace de transition supraconductrice et la hausse de la résistivité pour les couches de PCCO plus minces ne sont pas causées par des conditions de réduction moins intenses.

Dans le cas inverse, une réduction excessive aurait pu causer une dégradation des couches plus minces. Par contre, le comportement des échantillons réduits pour de plus longues durées ne supporte pas cette explication. Comme montré dans la figure 4.3b, un échantillon ayant subi une réduction de 8,5 minutes tout en ayant une épaisseur de 6 mailles élémentaires de PCCO présente une résistivité qui se maintient entre celles des échantillons de 5 et 7 mailles élémentaires. Si la réduction d'oxygène causait une dégradation significative pour les durées de temps concernées, il serait attendu que cet échantillon soit plus résistif que les deux autres. La même chose est observée pour un échantillon de 9 mailles élémentaires réduit pour 5 minutes. Sa résistivité suit le même comportement en fonction de l'épaisseur qui a été observé pour un temps de réduction fixe de 2,5 minutes, se maintenant entre celles d'un échantillon de 7 et 10 mailles élémentaires.

L'échantillon le moins résistif est également le plus épais tout en ayant été réduit pour 10 minutes. Considérant que l'épaisseur des couches de PCCO est du même ordre de grandeur que dans les autres échantillons et que ce dernier a été recuit pour une durée quatre fois

plus longue, il ne semble donc pas y avoir de désagrégation significative des couches de PCCO durant des recuits à 940°C et pour les périodes de temps considérées.

Pour ce qui est de la transition supraconductrice, des températures de début de transition de $T_{onset} = 9 \pm 1K$ et $T_{onset} = 15 \pm 1K$ sont observées pour 9 et 12 mailles élémentaires. Une transition supraconductrice complète avec $T_{\rho=0} = 7,8 \pm 0,2K$ est même observée pour 12 mailles élémentaires. Il n’y a aucune trace de transition pour tous les autres échantillons, incluant une superstructure ayant des couches de 6 mailles élémentaires de PCCO et ayant été réduite pour 8,5 minutes. Une épaisseur de PCCO supérieure à environ 10 mailles élémentaires est donc nécessaire pour observer la supraconductivité.

Donc, d’après ces observations, la résistivité des superstructures diminue lorsque l’épaisseur des couches de PCCO est augmentée. De plus, la réduction d’oxygène, laquelle est nécessaire pour rendre les échantillons mesurables, ne cause pas cette variation. À première vue, ce comportement correspond exactement à ce qui est observé pour des couches minces dopés aux électrons déposées directement sur du STO, incluant l’épaisseur critique d’environ 10 mailles élémentaires [73], soit pour une épaisseur d’environ 100 Å (10 nm).

4.2.2 Susceptibilité magnétique

Pour extraire plus d’information de la phase supraconductrice, des mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées. Le résultat de ces mesures sont présentés dans la figure 4.5.

La susceptibilité magnétique est constante pour la majorité des superstructures les moins résistives. Dans le cas des deux superstructures comportant les couches de PCCO les plus épaisses, la partie réelle χ' de la susceptibilité devient négative sous une certaine température. Cette transition est causée par une réponse diamagnétique de l’échantillon, c’est-à-dire qu’une aimantation interne opposé au champ externe apparaît dans celui-ci. Cette transition est accompagnée d’une hausse de la partie imaginaire χ'' . Dans le cas d’une transition supraconductrice, χ'' devrait présenter un pic positif correspondant à la transition. Dans ce cas, le pic de χ'' est probablement élargi vers les basses températures par le champ de désaimantation causé par la faible épaisseur du PCCO, ce phénomène étant discuté dans la section 2.3.4.

Quoi qu’il en soit, ces mesures confirment la présence de supraconductivité dans deux échantillons. Une transition est donc observée à 8,5K pour 12 mailles élémentaires par couche de PCCO dans la superstructure. De plus, une phase supraconductrice à 3,5K est également

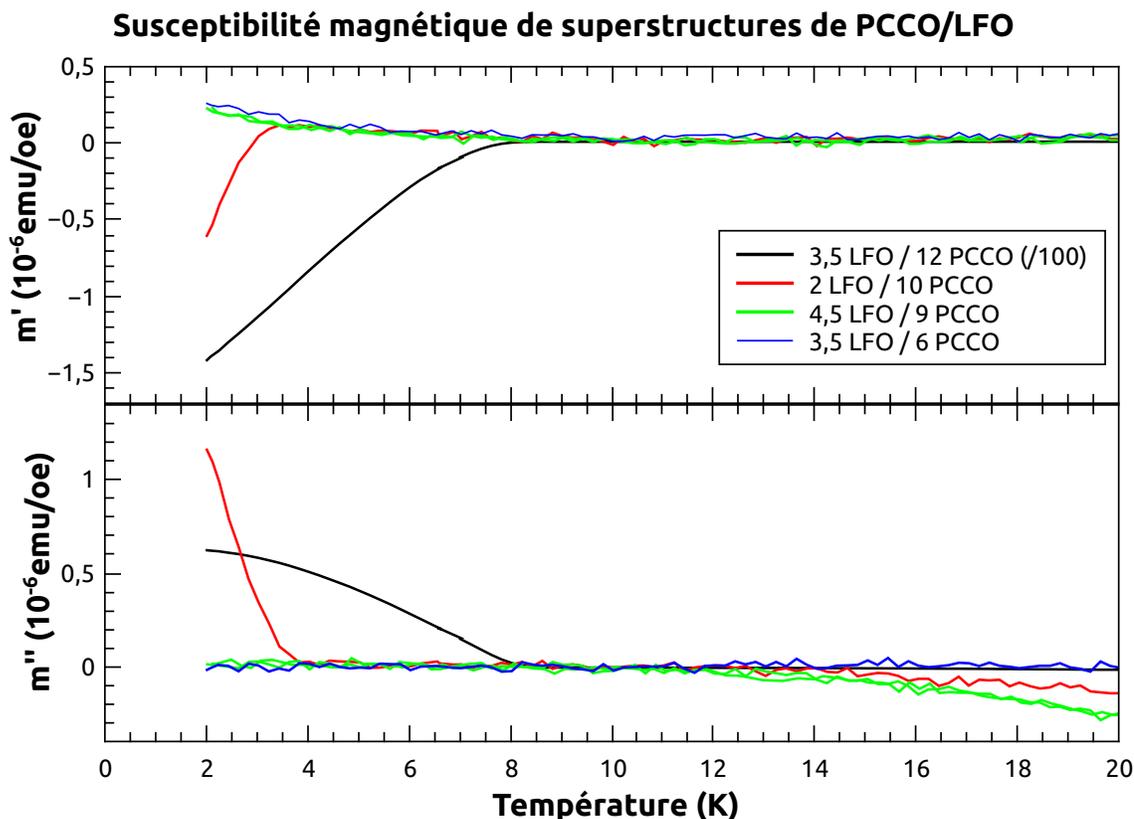


FIGURE 4.5 Susceptibilité magnétique de superstructures de PCCO/LFO mesurée sous un champ magnétique de 70 mOe d'amplitude à 10 kHz. La susceptibilité résiduelle à 10 K a été soustraite. Les susceptibilités de la superstructure avec 12 mailles élémentaires de PCCO ont été divisées par 100 pour permettre la comparaison avec celles des autres superstructures. Une phase supraconductrice est observée pour des épaisseurs de PCCO de 10 et 12 mailles élémentaires. Pour des couches plus minces, aucune transition est observée.

présente pour 10 mailles élémentaires. Aucune phase supraconductrice n'est observée pour 9 mailles élémentaires d'épaisseur de PCCO et moins. Ces observations confirment donc ce qui est observé dans la figure 4.3.

4.2.3 Coefficient de Hall

La baisse de la température critique et de la résistivité ne sont pas les seuls effets attendus de la hausse de la concentration d'électrons. La concentration de porteurs peut également être mesurée en utilisant l'effet Hall. Comme illustré dans la figure 4.4, l'ajout d'électrons cause une baisse de l'amplitude de R_H . Les couches de PCCO minces devraient donc présenter

une valeur de $-1/R_H$ plus grande que celle des couches épaisses.

De plus, comme expliqué dans le chapitre 1, une particularité du PCCO est le changement de signe de la dépendance en température du R_H pour des échantillons sur-dopés. La température de ce changement de signe augmente avec le dopage [46]. Donc, la température à laquelle ce changement de signe se produit devrait être plus élevée pour les superstructures avec le PCCO plus mince.

En utilisant les canaux décrits dans la section méthodologie (voir figure 2.16), des mesures d'effet Hall ont été effectuées sur les superstructures dopées. Les courbes de R_H et leurs dérivées en fonction de la température sont présentées dans les figures 4.6 et 4.7. Les données sont regroupées de la même manière que les mesures de résistivité, soit pour différentes températures de réduction dans la figure 4.6 et pour tous les échantillons réduits à 940°C dans la figure 4.7.

Pour mieux illustrer la relation entre R_H , l'épaisseur des couches de PCCO et l'intensité de la réduction, la valeur de R_H à 300K et 10K a été tracée en fonction de ces deux paramètres dans la figure 4.8. Pour l'épaisseur des couches, le nombre de mailles élémentaires de PCCO par répétition de la superstructure a été utilisé. Pour ce qui est de la réduction, caractériser celle-ci exactement n'est pas possible car cette dernière dépend de la température du recuit, de l'épaisseur de la couche et du temps de réduction. De plus, dans ce cas, la superstructure est composée de deux composantes dans lesquelles l'oxygène peut diffuser différemment. En effet, lorsqu'une réduction est effectuée, le PCCO et le LFO [75] désorbent de l'oxygène. Quoi qu'il en soit, en considérant la diffusion de l'oxygène dans les couches de PCCO, la relation entre le temps de réduction optimal t_R et l'épaisseur du dépôt d devrait suivre la relation $t_R \propto d^2$ [76]. Pour obtenir une valeur indicative de la réduction subie par un échantillon, les valeurs ont été tracées selon t_R/d^2 , où d est l'épaisseur totale de la superstructure. Il est important de noter qu'il s'agit là des conditions de réduction utilisées pour un échantillon et non de la réduction réelle de ce dernier. Dans le cas où le temps de réduction est excessif, l'augmentation du facteur t_R/d^2 ne se traduit pas nécessairement par la formation de plus de lacunes d'oxygène alors qu'un phénomène de saturation pourrait se manifester.

Pour ce qui est du comportement général de R_H , comme il est attendu pour un cuprate dopé aux électrons, tous les coefficients de Hall obtenus sont négatifs à température pièce. Par contre, à l'exception d'un échantillon, le R_H ne devient pas positif à basse température comme il est attendu pour PCCO $x = 0,17$. De plus, comme illustré dans les figures 4.6b et 4.7b, non seulement la dérivée du coefficient de Hall est positive à toutes températures pour presque tous les échantillons étudiés, mais elle diverge à basse température. La seule exception est la superstructure 19102018. Pour cette dernière, la dérivée de R_H devient négative sous une

température d'environ 100 K, ce qui s'approche du comportement attendu pour du PCCO dopé à $x = 0,17$.

Dans le cas où l'épaisseur du PCCO est gardée relativement constante (figure 4.6a) et que le degré de réduction est augmentée, l'effet Hall n'a pas pu être mesuré pour les échantillons n'ayant subi aucune réduction. Dans le cas des superstructures ayant subi une réduction, la différence de température de recuit ne semble pas avoir eu d'effet significatif sur l'amplitude de R_H . Pour les trois superstructures présentées dans la figure 4.6a, l'amplitude de R_H diverge à basse température. Il y a par contre une inflexion visible entre 50 et 100 K dans la courbe de R_H de la superstructure réduite pendant 5 minutes, laquelle semble correspondre à un début de redressement. Cette tendance est également visible dans la dérivée de R_H (figure 4.6b). En effet, à proximité de 60 K, l'échantillon le plus réduit a la pente la plus faible et la dérivée de R_H présente un minimum local. Il n'y a par contre aucun changement de signe de la dérivée, ce qui serait cohérent avec du PCCO insuffisamment réduit ou du PCCO à faible dopage.

Concernant le degré de réduction des échantillons présentés dans la figure 4.6, ces derniers correspondent aux échantillons de 9 et 8 mailles élémentaires de PCCO dans la figure 4.8. Leurs R_H à 300K sont identiques, mais il y a une variation importante du R_H à 10K. Le comportement de leur R_H est discuté plus en détail avec celui des autres superstructures, mais à première vue le coefficient dépend à la fois de l'épaisseur du PCCO et de la réduction.

Dans le cas des mesures effectuées sur des échantillons réduits à une température fixe, lesquelles sont illustrées dans la figure 4.7a, peu importe l'épaisseur de la couche de PCCO, les échantillons ayant été réduits pour la plus longue période de temps ont la plus petite amplitude de R_H , soit la plus haute concentration de porteurs.

Par contre, en prenant en compte uniquement des échantillons réduits à 940°C pour 2,5 minutes, dont le coefficient de Hall est présenté par les lignes continues dans la figure 4.7a, une corrélation entre l'épaisseur des couches de PCCO dans les superstructures et la concentration de porteurs est observée. Il faut par contre noter que ces échantillons ont des épaisseurs différentes, et donc qu'ils n'ont pas subi la même réduction même s'ils ont été réduits pour la même période de temps.

Pour mieux caractériser le niveau de réduction, les R_H ont donc été tracés selon t_R/d^2 dans la figure 4.8. Une relation entre les R_H n'est pas immédiatement évidente. Par contraste, que ce soit à 300 K ou 10 K, l'amplitude du R_H augmente à mesure que l'épaisseur des couches de PCCO est diminuée. Cette variation du R_H selon l'épaisseur est aussi plus importante à basse température.

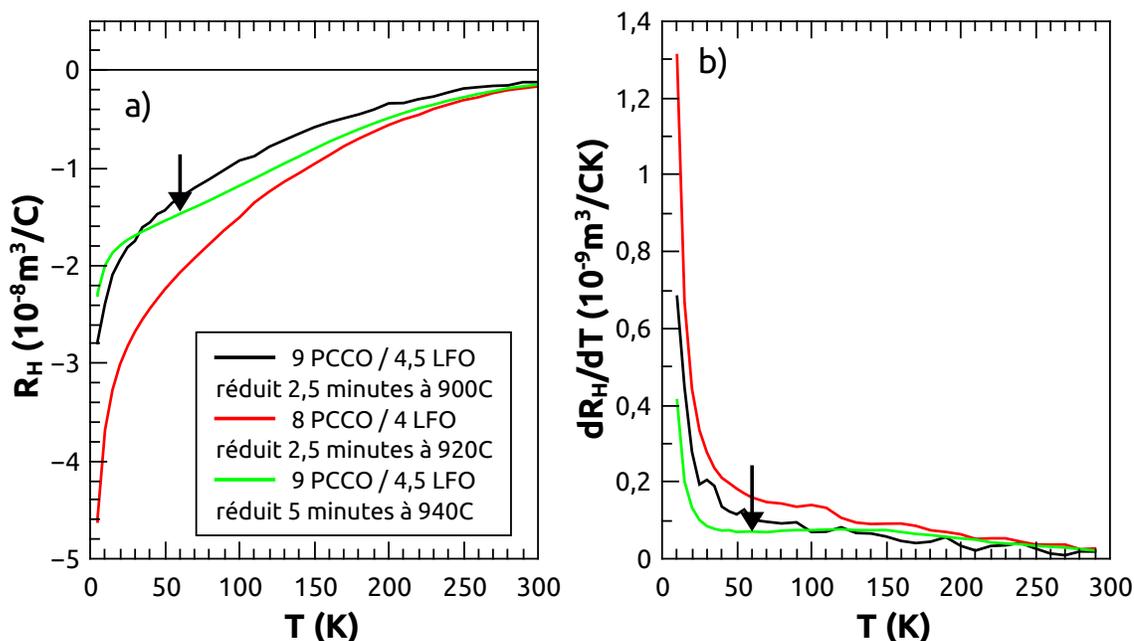


FIGURE 4.6 a) Coefficient de Hall des superstructures de LFO/PCCO dont la résistivité est présentée dans la figure 4.3a. Les échantillons non-réduit étaient trop résistifs pour des mesures d'effet Hall. b) Dérivée du coefficient de Hall selon la température. La flèche indique une inflexion observée pour l'échantillon le plus réduit.

En même temps, l'intensité de la réduction a tout de même un effet. Par exemple, l'échantillon avec 12 mailles élémentaires présente la plus haute concentration de porteurs et un R_H positif à basse température. Il y a par contre deux échantillons qui ont subi une réduction plus importante, ceux avec 6 et 5 mailles élémentaires. En particulier, l'échantillon de 6 mailles élémentaires a subi une réduction 2,5 fois plus importante suivant notre échelle normalisée t_R/d^2 . Comme illustré dans le panneau droit de la figure 4.8, le R_H de cet échantillon ne suit pas le même comportement que les autres superstructures. Or, comme illustré dans la figure 4.7a, son R_H est équivalent à celui observé pour 12 mailles élémentaires, mais ne présente pas de redressement à basse température. De la même manière, l'échantillon à 5 mailles élémentaires a la plus basse concentration de porteurs malgré une réduction comparable à l'échantillon de 12 mailles élémentaires.

Résumé du comportement du coefficient de Hall

Ainsi, comme la résistivité, le coefficient de Hall est influencé par deux paramètres : l'épaisseur des couches de PCCO et la réduction d'oxygène. Les effets de ces deux paramètres apparaissent simultanément dans les figures 4.6, 4.7 et 4.8.

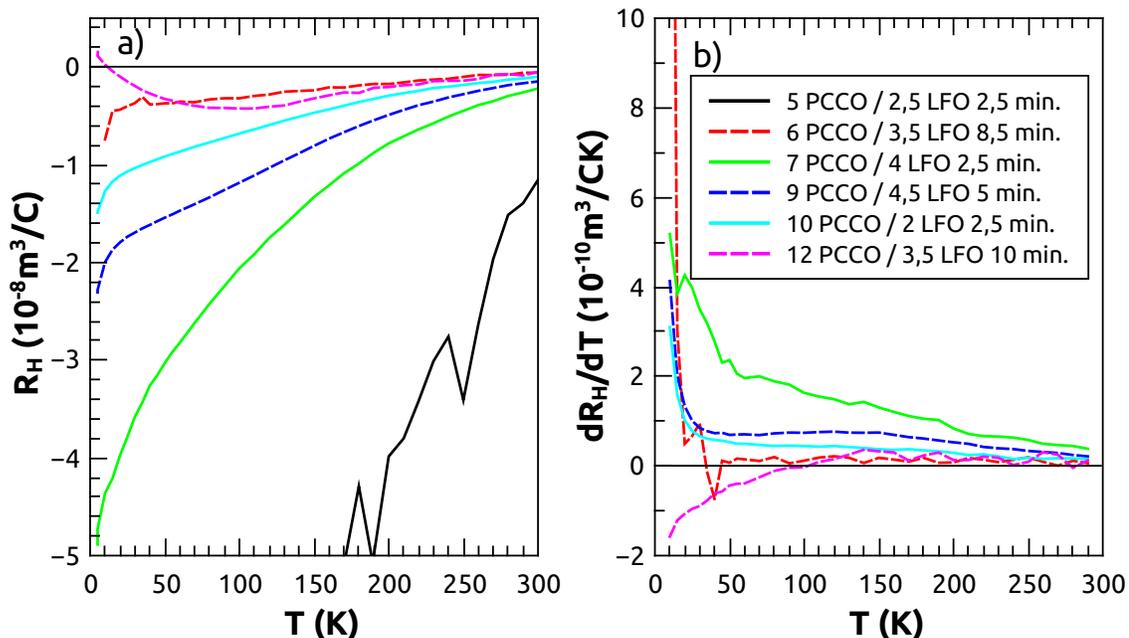


FIGURE 4.7 a) Coefficient de Hall de superstructures de LFO/PCCO dont la résistivité est présentée dans la figure 4.3b. Les courbes pointillées ont été réduites pour d'autres durées que 2,5 minutes. b) Dérivée du coefficient de Hall selon la température.

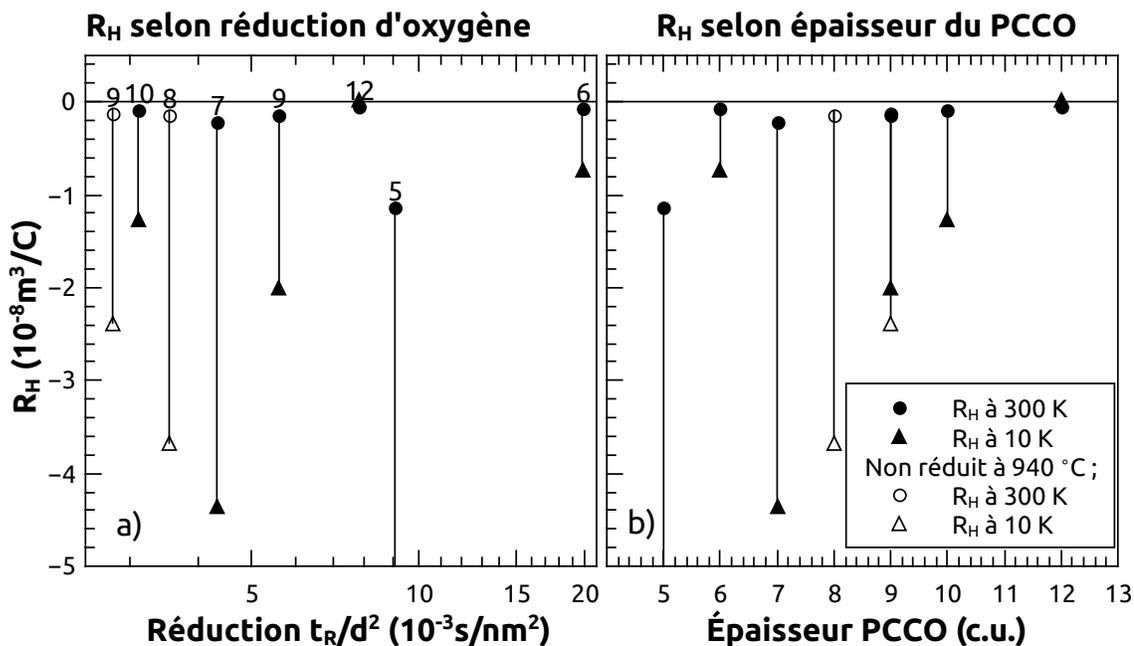


FIGURE 4.8 Coefficient de Hall de superstructures de LFO/PCCO à 300 K et 10 K selon la réduction (a) et l'épaisseur des couches de PCCO (b). L'épaisseur des couches de PCCO est affichée à côté des points dans (a).

La réduction d'oxygène cause une hausse de la concentration de porteurs, ce qui se manifeste par une baisse de l'amplitude de R_H . Les superstructures n'ayant pas été réduites étaient trop résistives pour être mesurées, ce qui indique une faible concentration de porteurs. Les superstructures réduites présentent le R_H du signe attendu pour des dopés aux électrons. Par contre, seul un échantillon (courbe pointillée mauve dans la figure 4.7) présentait un comportement s'approchant de celui attendu pour du PCCO dopé à $x = 0,17$. La majorité des échantillons se comportaient comme s'ils étaient sous-dopés ou insuffisamment réduits.

L'effet de l'épaisseur de la couche de PCCO est beaucoup plus clair. Comme illustré dans la figure 4.8, les couches de PCCO les plus épaisses correspondent aux amplitudes de R_H les plus petites, et donc à la plus grande concentration de porteurs. La seule exception est l'échantillon de 6 mailles élémentaires, lequel avait le t_R/d^2 le plus élevé. En fait, l'échantillon le plus épais (12 mailles élémentaires) est celui se comportant le plus comme du PCCO dopé à $x = 0,17$.

Donc, une amplification de la réduction d'oxygène cause une hausse de la concentration de porteurs et une augmentation de l'épaisseur de PCCO produit le même effet. Une couche épaisse et réduite produit une superstructure se comportant comme du PCCO dopé à $x = 0,17$. Sinon, les échantillons se comportent comme s'ils étaient insuffisamment réduits ou sous-dopés. S'il y avait un transfert de charges entre le LFO et le PCCO, le comportement contraire selon l'épaisseur aurait été attendu, soit que la concentration de porteurs augmente pour des couches les plus minces de PCCO dans les superstructures. Or, le R_H indique l'inverse, soit une faible concentration de porteurs pour les couches les plus minces.

Malgré tout, une étude plus approfondie est nécessaire. En effet, le comportement de l'échantillon avec 6 mailles élémentaires de PCCO indique que la réduction d'oxygène de la majorité des échantillons n'a pas été suffisante. Néanmoins, ces résultats indiquent clairement que ces superstructures ne peuvent devenir conductrices que si des charges sont intentionnellement ajoutées, soit par substitution du praséodyme par du cérium, soit par réduction. Tous ces résultats semblent pointer vers l'absence d'un transfert de charge et fort possiblement une baisse de la concentration de porteurs.

4.3 Anomalies dans les mesures de transport

Dans les sections précédentes, la résistivité et le coefficient de Hall des différents échantillons ont été comparés entre eux. Le comportement du coefficient de Hall observé semble indiquer que les couches de PCCO n'ont pas été suffisamment réduites. Davantage de superstructures – déposées avec différentes épaisseurs et d'autres conditions de réduction –

auraient pu être fabriquées. Par contre, tous les échantillons étudiés dans les sections précédentes présentent une anomalie particulière qui n'a pas été discutée jusqu'à maintenant : les valeurs obtenues de résistivité et de coefficient de Hall ne sont pas celles attendues pour du PCCO.

En effet, la résistivité et le coefficient de Hall obtenus pour les superstructures étaient toujours au moins un ordre de grandeur plus grands que les valeurs documentées pour du PCCO. Le coefficient de Hall devrait être de l'ordre de $10^{-9} m^3/C$ [47] tandis que la résistivité du PCCO dopé à $x = 0,17$ devrait être proche ou inférieure à $10^3 \mu\Omega cm$ [10].

Or, toutes les données présentées jusqu'ici ne sont pas des mesures directes, mais ont été traitées en supposant que le courant se propageait uniformément sur toute l'épaisseur de la superstructure. Comme expliqué dans la section méthodologie, l'épaisseur utilisée dans les calculs du ρ et du R_H correspond à l'ensemble des couches de PCCO dans la superstructure, c'est-à-dire 15 fois l'épaisseur d'une couche de PCCO. Si le courant n'est pas distribué uniformément dans la superstructure, la résistivité et le coefficient de Hall calculés vont être surestimés.

Comme les contacts utilisés durant les mesures étaient posés sur la surface, et donc n'était en contact direct qu'avec la dernière couche, cette situation est probable. En effet, comme illustré dans la figure 4.9a, lorsque le courant est injecté dans l'échantillon par des contacts à la surface, celui-ci doit traverser une distance croissante selon l'axe c pour atteindre les couches situées plus profondément dans la superstructure. Dépendamment de la résistance des couches en gris, cela peut causer une distribution irrégulière du courant selon l'axe c , les couches plus près du substrat étant traversées par moins de courant et vice versa. Ceci mènerait entre autres à une dépendance en T de ρ telle qu'illustrée à la figure 1.10b.

La distribution du courant dans une superstructure avec des contacts à la surface est simulée en utilisant un modèle simple dans l'annexe E. Les résultats de cette simulation indiquent que, en supposant la résistivité du LFO donnée par Bruno *et al.* [1], le courant devrait être uniforme à température pièce et être confiné dans une seule couche à basse température. Par contre, comme illustré dans la figure 4.10, les coefficients de Hall obtenus dans ce projet semblent indiquer que le courant se propage uniquement dans la couche de surface pour toutes les températures. Cette différence pourrait être causée par du LFO beaucoup plus résistif dans notre cas que ce qui est rapporté par Bruno *et al.* et/ou par la formation d'une zone fortement résistive aux interfaces.

Dans la figure 4.11, les lignes en pointillées correspondent aux coefficients de Hall obtenus pour des monocouches de PCCO $x = 0,17$ pour différentes réductions [47]. Ce sont

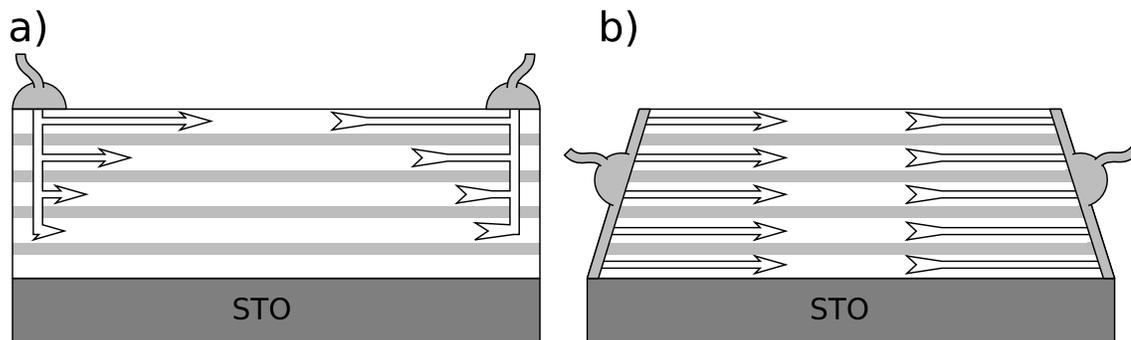


FIGURE 4.9 Distribution du courant dans une superstructure selon différents types de contact. Les couches conductrices sont en blanc et les couches résistives sont en gris. a) Pour des contacts à la surface. b) Pour des contacts sur les rebords.

les mêmes valeurs que celles données dans la figure 1.16. En supposant que les couches de PCCO dans une superstructure ont les mêmes propriétés que les monocouches, les lignes noires correspondent aux valeurs calculées si le courant est confiné dans une seule couche tandis que l'épaisseur totale est utilisée pour le traitement des données. Ces courbes ont la même amplitude et le même comportement que les coefficients de Hall mesurés sur des superstructures de LFO/PCCO. Les données expérimentales sur ces superstructures de LFO/PCCO démontrent que le courant est donc entièrement, ou presque complètement, confiné dans une seule couche.

Les résistivités obtenues sont également comparées à ce qui serait obtenu pour une superstructure dans la figure 4.10. Les résistivités des superstructures de LFO/PCCO restent plus élevées que ce qui est prévu par le modèle. Ceci semble donc indiquer que la résistivité du PCCO dans les superstructures est plus grande que les valeurs mesurées dans des monocouches [47] utilisées pour la simulation.

4.4 Problèmes avec les superstructures dopées

La distribution inhomogène du courant selon l'épaisseur de la superstructure est un problème important. En effet, une superstructure est un système particulièrement utile pour étudier les effets d'interface car les propriétés de transport y sont mesurées simultanément dans plusieurs interfaces similaires. Les propriétés mesurées étant la moyenne de toutes les couches, les effets des défauts et particularités des couches uniques sont moins importants. Ce n'est par contre pas le cas lorsque le courant n'est pas distribué uniformément ou est confiné à une seule couche. Ce n'est aussi pas le seul problème.

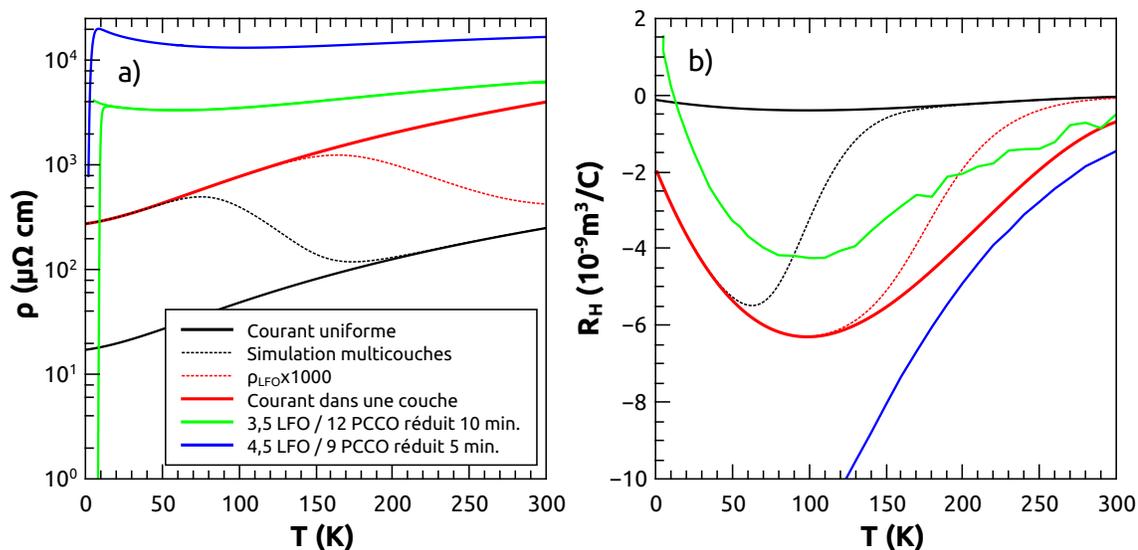


FIGURE 4.10 Simulation de la résistivité(a) et du coefficient de Hall(b) dans une superstructure de 10 PCCO/4 LFO comparé à des résultats expérimentaux. La courbe noire correspond à des mesures sur une couche mince de PCCO $x = 0,17$ [46] [47]. La courbe noire en pointillé sont les valeurs simulées en supposant que la LFO ait la résistivité observée par Bruno *et al.* [1]. La courbe rouge en pointillé augmente la résistance entre les couches en multipliant la résistivité du LFO par mille. La courbe rouge large correspond aux mesures si le courant est entièrement confiné dans la couche supérieure. À noter l'échelle logarithmique pour ρ dans (a).

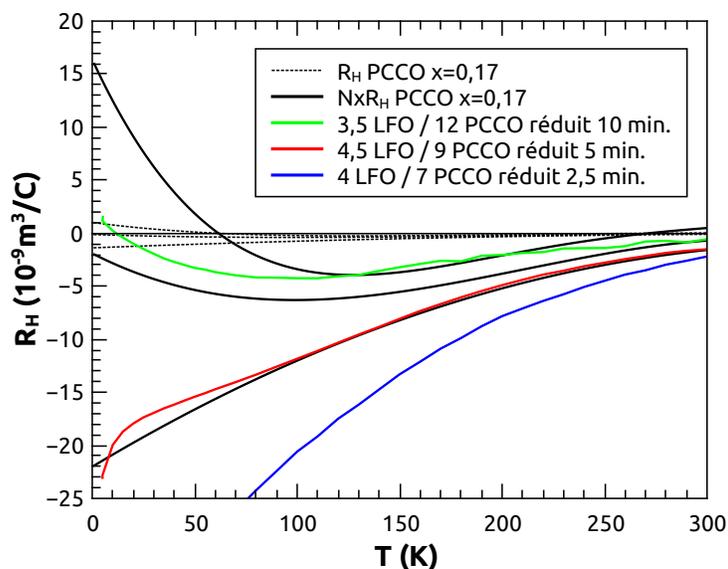


FIGURE 4.11 Coefficient de Hall de superstructure de LFO/PCCO comparé à celui des monocouches [47] avec le modèle de réseau de résistance présenté dans l'annexe E.

Premièrement, pour confirmer les dimensions des superstructures, l'analyse de la diffraction des rayons X est nécessaire. Or, le patron de superstructure est moins évident pour des périodes de superstructures au-dessus d'environ 150 Å. En effet, au-dessus de cette valeur, l'élargissement des pics dû au désordre intrinsèque du PCCO dopé et le rapprochement des pics dû à la grande période de la superstructure font en sorte que le patron devient une large raie sans structure fine. Il n'est donc pas possible de confirmer les dimensions de la superstructure pour des périodes supérieures à environ 150 Å. Il est toujours possible d'utiliser des superstructures de calibration, mais les variations importantes des taux de dépôt observées au cours de l'analyse des rayons X compliquent cette méthode. Pour régler ce problème, un système de RHEED aurait pu être utilisé, par contre les oscillations RHEED sont visibles uniquement lorsque les conditions de dépôt sont optimales, or nous avons dû choisir un compromis entre les conditions optimales de dépôt pour LFO et PCCO pour croître nos superstructures (voir section 3.1). De plus, sans une solution à la distribution inhomogène du courant, cela n'aurait eu que peu d'utilité.

Deuxièmement, les coefficients de Hall obtenus semblent indiquer que les échantillons ne sont pas suffisamment réduits. Puisque le courant est confiné dans la dernière couche, seule la concentration de lacunes d'oxygène dans cette couche compte. Or, durant la réduction, les atomes d'oxygène dans la couche supérieure sont expulsés facilement tandis que les oxygènes situés plus profondément dans la superstructure doivent diffuser à travers plusieurs couches de PCCO et de LFO. Ceci a comme conséquence que, durant la réduction, la couche supérieure est traversée par l'oxygène provenant des couches inférieures. Pour cette raison, un temps de réduction plus long est nécessaire pour obtenir la même concentration de lacunes d'oxygène dans la couche supérieure de PCCO d'une superstructure que ce qui est nécessaire pour une monocouche. Par contre, la couche supérieure risque d'être endommagée en étant maintenue en contact avec le vide à haute température pour une longue période de temps. Il faut noter que de bonnes données ont été obtenues avec un échantillon réduit pour 10 minutes, mais ce dernier était aussi le plus épais.

Nous avons considéré régler ces problèmes en effectuant des gravures à angles sur les rebords de l'échantillon afin d'y déposer des contacts en pente. Ces derniers auraient été en contact direct avec chaque couche comme illustré dans la figure 4.9b et le courant aurait pu être distribué plus uniformément. Or, cela apporte d'autres problèmes. Premièrement, la gravure par faisceau d'ions – la méthode qui aurait été utilisée pour faire cette gravure en pente – est un procédé énergétique qui aurait pu affecter les échantillons, entre autres, la stœchiométrie en oxygène aux interfaces. De plus, il a été observé que le STO, lequel est communément utilisé comme substrat en raison de son comportement inerte, devient conducteur [68] lorsque exposé à un faisceau d'ions, ce qui exclut complètement ce procédé.

Dans cette situation, une méthode disponible pour isoler l'impact réel de la proximité du PCCO et du LFO est de croître et d'étudier des bicouches de LFO/PCCO. Ainsi, comme il n'y aurait qu'une couche de PCCO, il n'y aura aucune incertitude sur le nombre de couches dans lesquelles le courant se propage.

4.5 Résumé

Des superstructures de 15 répétitions de PCCO $x = 0,17$ et de LFO ont été fabriquées en utilisant les mêmes conditions de croissance qui ont été utilisées pour les superstructures de PCO et LFO. La diffraction des rayons X montre encore un patron de superstructure. Ce dernier est moins clair que pour les superstructures de PCO/LFO, mais cela est expliqué par le désordre structural causé dans le PCCO par le dopant. Ces superstructures ont été fabriquées pour différentes épaisseurs des couches de PCCO et différentes conditions de réduction.

Des mesures de résistivité, susceptibilité magnétique et d'effet Hall ont été effectuées sur ces superstructures. Même lorsque le PCCO est dopé à $x = 0,17$, une réduction d'oxygène demeure nécessaire pour rendre les superstructures conductrices. La résistivité des superstructures ayant des couches de PCCO d'épaisseur supérieure à 10 mailles élémentaires montre des transitions supraconductrices. La présence de ces transitions a été confirmée par les mesures de susceptibilité magnétique. Même pour les échantillons ayant subi une réduction plus importante, les superstructures avec une épaisseur des couches de PCCO inférieure à 10 mailles élémentaires ne présentent pas de transition supraconductrice.

Contrairement aux superstructures de LFO/PCO, des mesures d'effet Hall ont pu être effectuées. Des courbes de R_H ont été obtenues pour différentes réductions et plusieurs épaisseurs des couches de PCCO. Le R_H de la majorité des superstructures est négatif et diverge à basse température. Le R_H ne s'approche du comportement attendu pour du PCCO $x = 0,17$ que pour les superstructures ayant des couches de PCCO d'épaisseur supérieure à 10 mailles élémentaires et ayant été réduites à 940°C .

En général, il n'y a aucune trace de transfert de charges, lequel devrait se manifester par un excès d'électrons dans le PCCO à proximité du LFO. Au contraire, il semble y avoir une baisse de la concentration d'électrons. En particulier, la dérivée de la courbe de R_H ne change de signe que pour la superstructure ayant les couches de PCCO les plus épaisses. La majorité des superstructures se comportent donc comme si le PCCO était sous-dopé ou pas suffisamment réduit. De la même manière, l'amplitude du R_H indique que la concentration de porteurs diminue pour des couches très minces.

En plus de ces observations, l'amplitude de la résistivité et du R_H indique que le courant est confiné dans la couche supérieure de la superstructure. Pour mieux isoler les effets aux interfaces, la fabrication et l'étude de bicouches de PCCO/LFO serait préférable.

Chapitre 5

Bicouches de PCCO/LFO

Comme expliqué précédemment, supposant un comportement des couches de PCCO dans les superstructures similaire à celui des monocouches, l'ordre de grandeur de la résistance et du coefficient de Hall indique que le courant injecté ne se propage que dans les couches superficielles des échantillons. Donc, puisqu'il était supposé que les propriétés de transport étaient mesurées sur l'épaisseur totale de PCCO, les valeurs calculées à partir des mesures sont erronées. De plus, le comportement de la résistivité et du coefficient de Hall selon la température semble indiquer que le PCCO était soit sous-dopé ou insuffisamment réduit avec une forte dépendance du dopage apparent avec l'épaisseur de chaque couche de PCCO constituant la superstructure.

Pour mieux comprendre ce qui contrôle réellement les propriétés électroniques de ces superstructures, tout particulièrement près des interfaces, une série de bicouches de LFO/PCCO a été fabriquée en utilisant les mêmes conditions de dépôt que pour les superstructures. Le LFO a été déposé directement sur le STO, puis le PCCO a été déposé sur le dessus. Une épaisseur variable de 5 à 50 mailles élémentaires de PCCO a été déposée tandis qu'une épaisseur constante d'environ 20 mailles élémentaires de LFO a été visée, ce qui est une épaisseur comparable à celle des couches de LFO dans les superstructures de LaFeO_3 et Sm_2CuO_4 [1]. Comme pour les superstructures, une pause de 30 secondes a été préservée entre le dépôt des deux couches pour permettre à l'interface de se reconstruire. Comme pour les superstructures, le but premier était d'observer le comportement du PCCO en fonction de son épaisseur, l'influence des interfaces étant plus importante pour des couches plus minces.

Après le dépôt, toutes les bicouches ont été exposées au vide à 940°C . Le degré de réduction d'oxygène en résultant a été augmentée comparativement aux superstructures.

Puisqu'il est supposé que le degré de cette réduction est proportionnelle au ratio t_R/d^2 , d étant l'épaisseur totale de l'échantillon incluant le PCCO et le LFO, un temps de réduction plus court est suffisant même pour obtenir une réduction plus importante. En effet, un temps de réduction de 16 secondes pour une bicouche de 20 mailles élémentaires de LFO et 20 mailles élémentaires de PCCO devrait être similaire à une réduction de 10 minutes pour une superstructure contenant 15 répétitions de 10 mailles élémentaires de PCCO et 4 mailles élémentaires de LFO. Des temps de réduction de 15 secondes à 5 minutes ont donc été utilisés. Le PCCO dans les bicouches a ainsi subi des réductions plus importantes que la couche supérieure de PCCO dans les superstructures tout en ayant été exposé au vide pour une plus courte période de temps. S'il y a une désagrégation du PCCO durant la réduction, cette dernière serait donc moins importante que dans les superstructures.

Ceci étant dit, il est important de souligner que les rapports t_R/d^2 d'une superstructure et d'une bicouche ne sont pas équivalents. Les géométries des deux types d'échantillons étant complètement différentes, les lacunes d'oxygène se propagent différemment durant la réduction. Ceci doit être pris en considération lorsque les mesures effectuées sur les superstructures seront comparées plus bas à celles des bicouches.

Comme pour les échantillons précédents, ces bicouches ont été caractérisées par la diffraction des rayons X. Des mesures de résistivité, susceptibilité magnétique et d'effet Hall ont également été effectuées. Tout au long de ce chapitre, certaines mesures faites sur les superstructures qui ont été discutées plus tôt sont présentées avec les mesures sur les bicouches à titre comparatif.

De plus, afin d'évaluer l'impact réel des contraintes provoquées par le désaccord de maille entre le substrat et les couches, des bicouches ont été déposées sur d'autres substrats que du STO, soit du LSAT et du SLGO. Lors de la croissance de ces bicouches, trois substrats différents ont été collés sur la même plaque de saphir et trois bicouches ont été déposées en même temps. De cette manière, la seule différence dans les conditions de dépôt de ces bicouches était le substrat. L'effet des différents substrats est discuté à la fin de ce chapitre et contribuera de façon significative aux conclusions de cette thèse sur l'impact possible d'un transfert de charges ou de l'antiferromagnétisme du LFO sur les propriétés électroniques du PCCO.

5.1 Analyse de la diffraction des rayons X

Comme illustrée dans la figure 5.1, les spectres de diffraction 2θ des rayons X des bicouches de PCCO et de LFO présentent les pics attendus pour les deux composantes. À

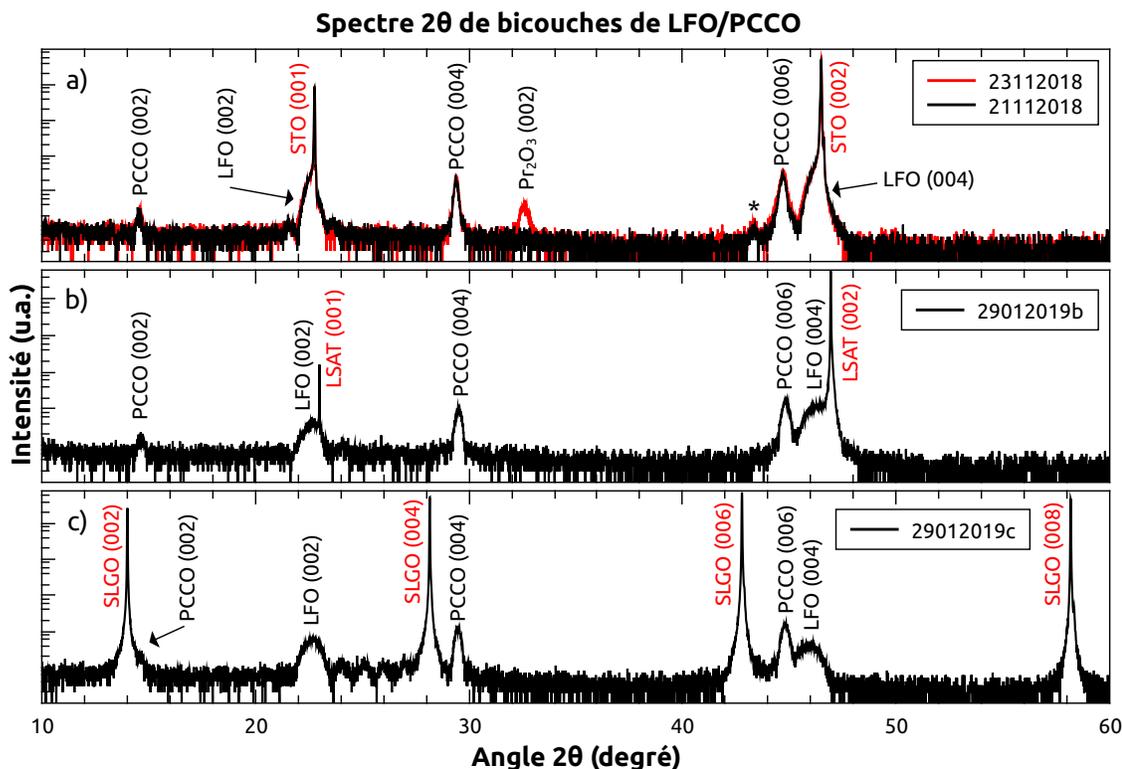


FIGURE 5.1 Spectres 2θ typiques des bicouches de LFO/PCCO pour des substrats de STO(a), LSAT(b) et SLGO(c). En rouge, le spectre de l'échantillon 23112018 montre la présence d'une phase parasite de $(\text{Pr,Ce})_2\text{O}_3$ [60]. Le pic parasite à $43,5^\circ$ est causé par le diffractomètre.

l'exception d'un échantillon (23112018), aucune phase parasite n'a été détectée. En prenant en compte l'ensemble des bicouches, les paramètres structuraux obtenus sont de $c_{\text{LFO}} = 7,85 \pm 0,01 \text{ \AA}$ et $c_{\text{PCCO}} = 12,15 \pm 0,02 \text{ \AA}$ pour la première série et $c_{\text{LFO}} = 7,84 \pm 0,02 \text{ \AA}$ et $c_{\text{PCCO}} = 12,14 \pm 0,04 \text{ \AA}$ pour les bicouches déposées sur différents substrats. Les paramètres structuraux obtenus pour chaque bicouche sont donnés dans l'annexe B.

L'épaisseur de ces couches a été déterminée en utilisant les mêmes procédures qui ont été utilisées pour calibrer les monocouches de PCO et de LFO dans la section 3.1. Les données et l'analyse complète sont présentées dans l'annexe B. Comme dans les spectres de diffraction des couches de calibration étudiées dans la section 3.1, les oscillations d'épaisseur du LFO sont clairement visibles pour tous les échantillons. Dans le cas des pics de PCCO, les premières oscillations sont également visibles lorsque les pics sont suffisamment intenses. Ceci indique la bonne qualité de ces bicouches, ce qui n'est pas surprenant puisque les conditions de croissance de ces bicouches ont permis de fabriquer des superstructures.

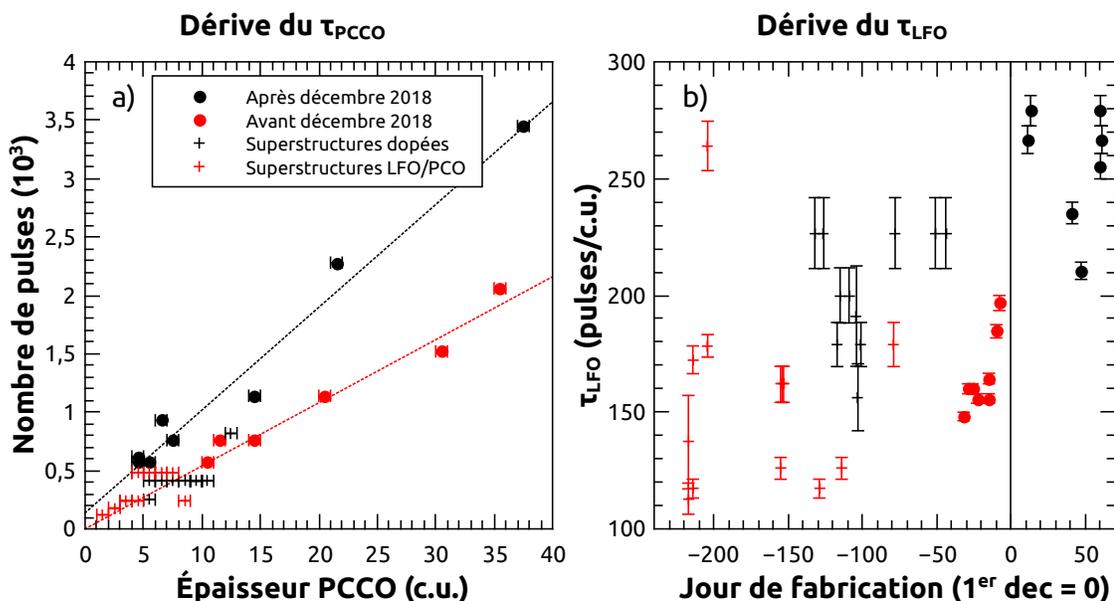


FIGURE 5.2 Variation des taux de dépôt du PCCO et LFO. a) Nombre de pulses selon l'épaisseur des couches de PCCO et PCO pour les bicouches (cercles) et superstructures (croix). Les points suivent une ligne (rouge), ce qui indique un τ_{PCCO} constant. Il y a par contre une baisse importante de τ_{PCCO} après le 1er décembre (ligne noire). b) Taux de dépôt du LFO selon le jour de fabrication de l'échantillon. Le τ_{LFO} varie dramatiquement avec une baisse notable après le 1er décembre.

Un résumé des dimensions et des conditions de réduction de l'ensemble des bicouches est donné dans le tableau 5.1. Les taux de dépôt calculés pour chaque couche y sont également donnés. Ces valeurs sont présentées sous la forme d'intervalles en raison de l'incertitude sur l'épaisseur des couches, laquelle est déterminée comme étant de l'ordre d'une maille élémentaire dans l'annexe B.

5.1.1 Variation des taux de dépôt

Tout au long de la fabrication des superstructures et des bicouches, les conditions de dépôt ont été gardées constantes dans la mesure du possible, que ce soit la température, la pression et l'intensité du laser. Malgré tout, les épaisseurs des bicouches données dans le tableau 5.1 montrent une baisse du taux de dépôt pour le PCCO et le LFO durant la fabrication de la série de bicouches.

Comme illustré dans la figure 5.2, laquelle contient les taux de dépôt pour l'ensemble des superstructures et bicouches, le taux de dépôt du LFO a varié substantiellement tout au long de ce projet. Il semble que des variations minimales des conditions de croissance causent ces

Échantillon	Substrat	n_{LFO}	τ_{LFO} (cps/n)	n_{PCCO}	τ_{PCCO} (cps/n)	Réduction (secondes)	t_R/d^2 (s/nm ²)
31102018	STO	20-20,5	150-146	6-7*	N/A	15	0,03
02112018	STO	18,5-19	162-158	11-12	69-63	15	0,02
05112018	STO	18,5-19	162-158	14-15	54-51	15	0,01
08112018	STO	19-19,5	158-154	30-31	51-49	30	0,01
16112018a	STO	19-19,5	158-154	20-21	57-54	120	0,07
16112018b	STO	18-18,5	167-162	10-11	57-52	30	0,04
21112018	STO	16-16,5	188-182	35-36	59-57	150	0,05
23112018	STO	15-15,5	200-194	48-49	72-70	300	0,06
11122018	STO	11-11,5	273-261	37-38	93-91	300	0,10
13122018a	STO	10,5-11	286-273	4-5	143-114	30	0,16
13122018b	STO	N/A	N/A	5-6	114-95	30	0,67
10012019	STO	12,5-13	240-231	7-8	109-95	30	0,08
16012019a	STO	14-14,5	214-207	14-15	81-76	120	0,14
16012019b	LSAT	14-14,5	214-207	11-12	104-95	120	0,19
16012019c	SLGO	14,5-15	207-200	11-12	104-95	120	0,18
29012019a	STO	11,5-12	261-250	21-22	109-104	270	0,22
29012019b	LSAT	12-12,5	250-240	22-23	104-99	270	0,20
29012019c	SLGO	12-12,5	250-240	21-22	109-104	270	0,21
29012019d	STO	10,5-11	286-273	4-5	155-130	30	0,16
29012019e	LSAT	10-10,5	300-286	4-5	155-130	30	0,16
29012019f	SLGO	11-11,5	273-261	4-5*	N/A	30	0,15
30012019a	STO	11-11,5	273-261	6-7	155-133	120	0,43
30012019b	LSAT	12-12,5	250-240	6-7	155-133	120	0,39
30012019c	SLGO	12-12,5	250-240	6-7*	N/A	120	0,39

TABLE 5.1 Nombre de mailles élémentaires des bicouches de LFO/PCCO déterminées par diffraction des rayons X, taux de dépôt des deux composantes et conditions de réduction.

*Pour certains échantillons minces, les pics de PCCO n'ont pas pu être analysés et des taux de dépôt similaires aux couches déposées simultanément ou peu de temps après ont été utilisés.

variations importantes du taux de dépôt. Une sensibilité extrême a été observée pour le LFO alors que son taux de dépôt semble être affecté par la proximité d'un seuil de température du substrat ou d'intensité du laser (sous lequel, le taux de dépôt chute dramatiquement). Mis à part les variations d'un échantillon à l'autre, il y a aussi des grandes tendances. Le taux de dépôt du LFO est d'environ 150 pulses par maille élémentaire pour les superstructures de LFO/PCO, environ 200 pour les superstructures dopées, 150 pour la première moitié des bicouches et 250 pour la seconde moitié. La hausse importante du taux de dépôt observée lors de la fabrication des premières bicouches correspond au remplacement du mélange de KrF dans le laser.

Par contre, dans le cas du PCCO et du PCO, le taux de dépôt est moins variable et correspond à environ 54 pulses par maille élémentaire pour la majorité de ce projet, ce qui est près du taux habituellement observé pour des cuprates dans le système de PLD utilisé. Cette relation est indiquée par la ligne rouge dans la figure 5.2. Ceci indique donc que le taux de dépôt est constant selon l'épaisseur, et donc qu'il n'y a pas de phase parasite à l'interface entre le LFO et le PCCO. En effet, si les premiers atomes déposés s'organisaient de manière chaotique avant que la structure cristalline du PCCO ne commence à se former, la courbe du nombre de pulses par maille élémentaire n'aurait pas une valeur nulle à zéro. Or, le fait que des superstructures présentant un patron de diffraction mesurable aient été obtenues indiquait déjà que l'interface entre le LFO et le PCCO devait être de bonne qualité.

Comme illustré dans la figure 5.2, le taux de dépôt du PCCO a changé subitement durant la fabrication des bicouches. À partir de décembre 2018, le nombre de pulses par maille élémentaire a presque été doublé. Comme illustré par la ligne noire dans la figure 5.2, les taux de dépôt du PCCO obtenus pour les derniers échantillons sont d'environ 88 pulses par maille élémentaire. Cette baisse du taux de dépôt correspond au τ_{LFO} de 250 observé pour le LFO.

Ce changement a aussi été observé par d'autres utilisateurs du système de PLD et est probablement causé par une contamination de la chambre. Une cause probable est l'accumulation de LFO sur la face interne de la fenêtre de la chambre de PLD. Le LFO seul est transparent dans les longueurs d'onde visibles, mais semble bloquer les UV produits par le laser. Ce problème est réglé en nettoyant régulièrement la fenêtre.

Pour ce qui est de l'effet de ce changement sur la qualité des bicouches, la régression des taux de dépôt après le premier décembre donne une valeur non-nulle à zéro. Or, l'incertitude est importante et, de plus, la qualité des spectres de diffraction des rayons X n'a pas été affectée et les tendances observées dans les propriétés de transport avant et après le changement sont en accord. L'épaisseur du LFO n'est par contre pas constantes d'une bicouche à l'autre,

variant de 20 mailles élémentaires à 10.

Quoi qu'il en soit, la diffraction des rayons X confirme la croissance de bicouches de LFO/PCCO de qualité. Les épaisseurs de PCCO varient de 5 à 50 mailles élémentaires tandis que le LFO varie de 10 à 20 mailles élémentaires. La croissance de ces bicouches est aussi confirmée sur du LSAT et du SLGO, mais ces échantillons sont discutés plus en détail dans la section 5.3.

5.1.2 Contraintes aux interfaces

Comme expliqué plus tôt, le paramètre structurel c_{PCCO} mesuré est d'environ $12,15\text{\AA}$ pour toutes les bicouches. Par contre, comme illustré dans la figure 5.3a, laquelle trace le c_{PCCO} en fonction du nombre de mailles élémentaires n_{PCCO} et le compare au paramètre c_{PCCO} attendu pour un dopage de $x = 0,17$, les plus grandes déviations sont observées pour les couches les plus minces. En effet, les mailles élémentaires de PCCO semblent se dilater selon l'axe z pour des épaisseurs inférieures à 10 mailles élémentaires. Comme illustré dans la figure 5.3b, cette déformation se manifeste par un décalage des pics de diffraction (dans ce cas (004)) vers des plus petits angles. Comme expliqué dans la section méthodologique, l'amincissement d'une couche mince cause nécessairement l'élargissement des pics de diffraction, ce qui est observé ici.

Cette déformation est possiblement causée par une contrainte à l'interface entre le PCCO et le LFO. Le LFO ayant des paramètres structuraux plus petits dans le plan, les paramètres a_{PCCO} et b_{PCCO} devraient être comprimés à l'interface, ce qui causerait la dilatation de c_{PCCO} . Par contre, il faut noter que le désaccord de maille entre le PCCO et le LFO n'est que de 0,5%.

Il est également possible que les contraintes du substrat sur le LFO affectent l'interface entre le LFO et le PCCO en se propageant à travers le LFO jusqu'au PCCO. Dans cette situation, des variations de l'épaisseur de la couche de LFO causeraient des variations des contraintes avec le PCCO. Avec un paramètre de $3,905\text{\AA}$ (désaccord de 1,2% avec le PCCO), le STO compresserait davantage le PCCO à travers le LFO.

Comme expliqué précédemment, une épaisseur constante de LFO a été visée, mais le taux de dépôt instable a fait en sorte que l'épaisseur de la couche varie de 10 à 20 mailles élémentaires. La figure 5.3c montre le paramètre structurel c_{PCCO} selon l'épaisseur de la couche de LFO. Les paramètres c_{PCCO} les plus grands sont obtenus pour les couches de LFO les plus minces, ce qui semble indiquer que le PCCO subit des contraintes du substrat à travers la couche de LFO.

Ces contraintes devraient être également observables dans le LFO. Les pics de diffraction du LFO étant superposés à ceux du STO, il n'est pas possible de déterminer directement les paramètres structuraux. Le paramètre c_{LFO} peut par contre être déduit à partir des oscillations d'épaisseur, lesquelles sont facilement observables pour le LFO. La figure 5.3d montre la dépendance entre l'épaisseur de la couche de LFO et le paramètre c_{LFO} . Contrairement au PCCO, il ne semble pas y avoir de corrélation évidente entre l'épaisseur et le paramètre structurel.

L'effet des contraintes dues au substrat est exploré plus en détail dans la section discutant des bicouches déposées sur différents substrats.

5.2 Propriétés de transport

5.2.1 Mesures de résistivité

Les résistivités mesurées pour les bicouches de LFO/PCCO déposées sur STO sont présentées dans les figures 5.4 et 5.5. En premier lieu, des transitions supraconductrices complètes ont été systématiquement obtenues pour des échantillons d'épaisseur supérieure à 15 mailles élémentaires de PCCO. Des débuts de transition sont également visibles pour plus de 10 mailles élémentaires de PCCO. De plus, l'ordre de grandeur de ces résistivités correspond à ce qui est attendu pour le PCCO $x = 0,17$. Cela confirme donc que le courant dans les superstructures présentées dans la section 4.2 était effectivement confiné dans la couche supérieure.

Une autre observation faite dans les superstructures qui est répétée dans les bicouches est la hausse de la résistivité accompagnant l'amincissement des couches de PCCO, laquelle est illustrée dans la figure 4.3b. Comme illustré dans la figure 5.5, il y a une corrélation claire entre l'épaisseur de la couche de PCCO et la résistivité, cette dernière divergeant pour des couches très minces. En particulier, deux bicouches ayant 4-5 mailles élémentaires de PCCO ont été fabriquées ; l'une d'elle (29012019d) est l'échantillon le plus résistif affiché dans les figures 5.4 et 5.5 tandis que l'autre (13122018a) était trop résistive pour être mesurée.

Par contre, l'amplitude de la résistivité dépend à la fois de l'épaisseur de la couche de PCCO et du degré de réduction. La figure 5.4 regroupe les résistivités selon l'épaisseur du PCCO tout en indiquant leur degré de réduction. Comme expliqué dans la section sur les superstructures dopées, le ratio entre le temps de réduction et l'épaisseur totale de l'échantillon au carré t_R/d^2 est utilisé pour caractériser le degré de réduction. Pour des

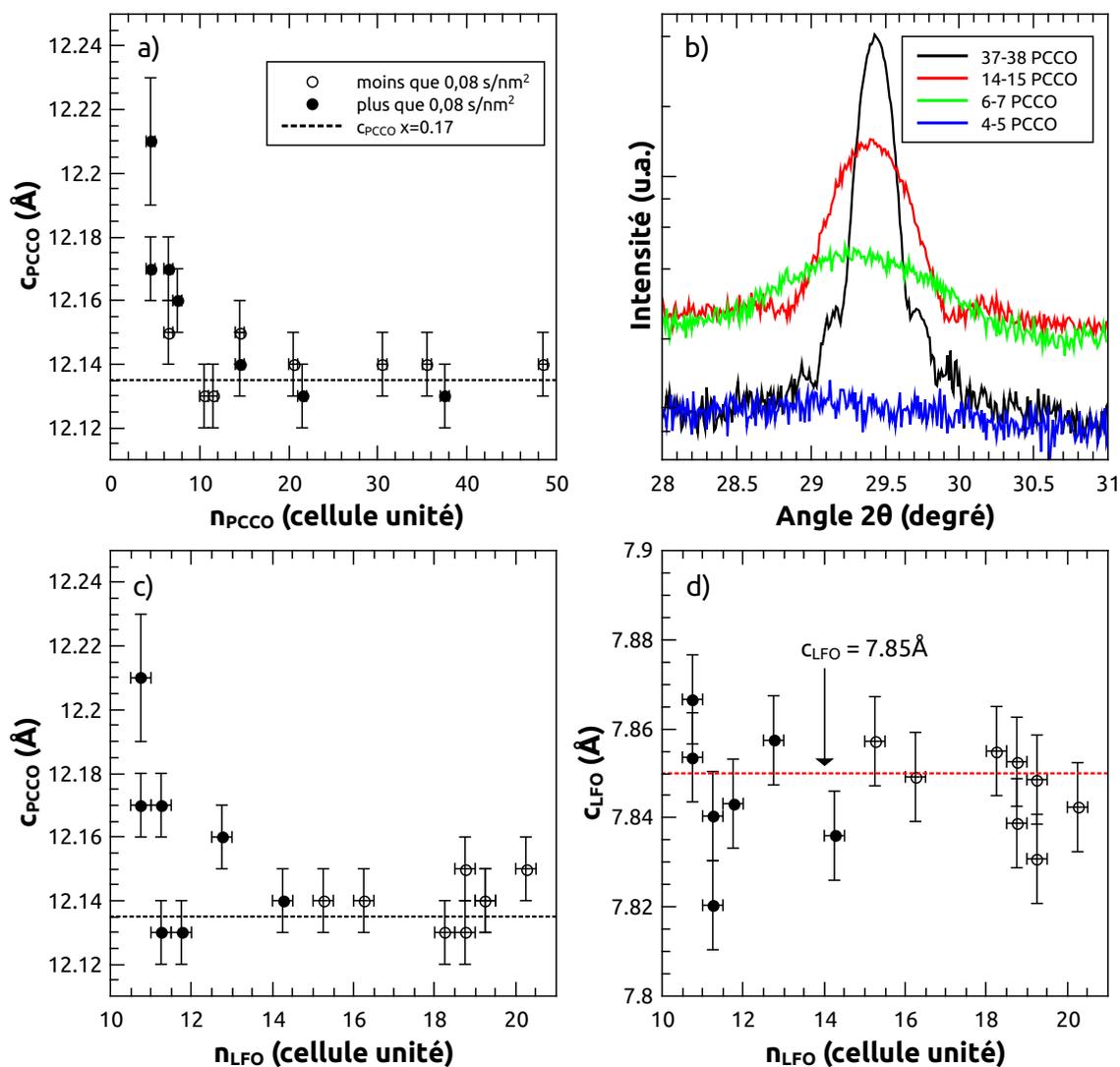


FIGURE 5.3 a) Variation de c_{PCCO} selon n_{PCCO} . b) Déplacement du pic (004) de PCCO selon l'épaisseur de la couche. c) Variation de c_{PCCO} selon n_{LFO} . d) Variation de c_{LFO} selon n_{LFO} . Les c_{PCCO} mesurés sont comparés au c_{PCCO} attendu pour un dopage de $x = 0,17$, tel qu'illustré dans la figure 1.15.

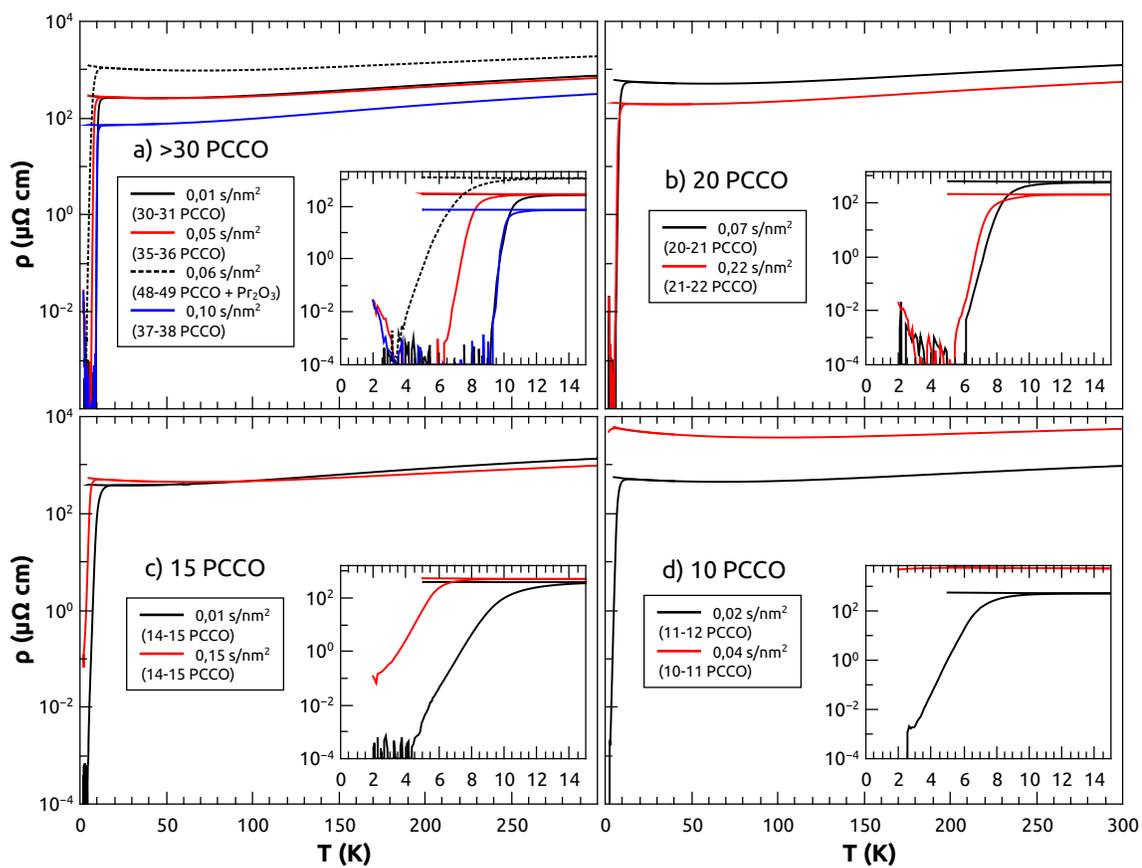


FIGURE 5.4 Résistivité des bicouches de PCCO/LFO sur STO pour différentes épaisseurs de la couche de PCCO et différents ratios de réduction.

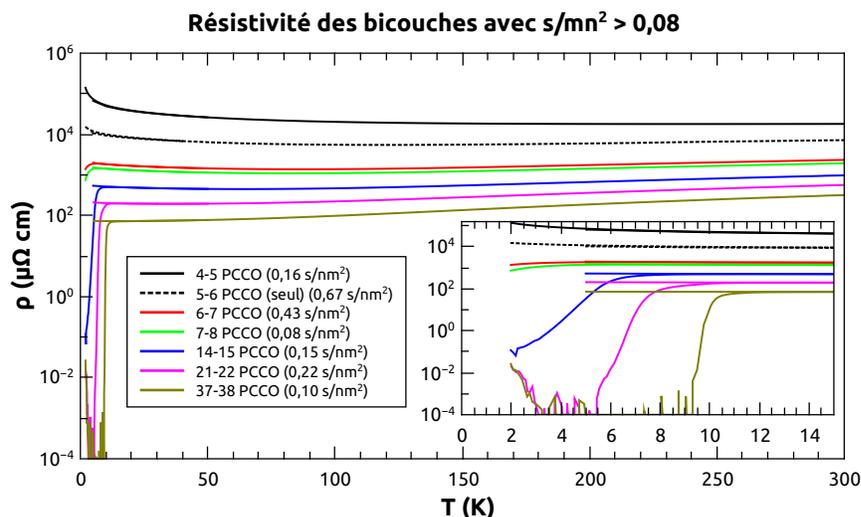


FIGURE 5.5 Résistivité des bicouches de PCCO/LFO sur STO pour différentes épaisseurs de la couche de PCCO avec détails des transitions supraconductrices en encart. Les échantillons présentés ici ont subi une réduction supérieure à $0,08s/nm^2$.

couches d'épaisseur supérieure à 30 mailles élémentaires (5.4a), la plus basse résistivité est observée pour l'échantillon le plus réduit. La même chose est observée pour des couches d'environ 20 mailles élémentaires (5.4b).

Pour des couches plus minces, l'influence de variations minimales de l'épaisseur de la couche de PCCO sur la résistivité devient plus important que celle de la réduction. Pour des couches de 15 mailles élémentaires (5.4c), la différence importante de réduction ($0,01s/nm^2$ comparé à $0,15s/nm^2$) ne semble pas avoir un effet significatif sur l'amplitude de la résistivité. Pour des échantillons de 10 mailles élémentaires (5.4d), une variation de l'ordre d'une maille élémentaire de l'épaisseur cause la hausse de la résistivité malgré une réduction plus importante.

En résumé, la réduction cause une baisse de la résistivité et l'amincissement des couches de PCCO cause une hausse. L'influence de l'épaisseur devient plus importante que celle de la réduction sous 15 mailles élémentaires. De plus, la résistivité des couches de 5 mailles élémentaires est à la limite de ce qui peut être mesuré. En effet, les échantillons de 4-5 mailles élémentaires mentionnés plus tôt ont subi la même forte réduction de $0,16s/nm^2$, n'empêchant pas la résistivité élevée.

Prenant la réduction en compte, les résistivités des échantillons ayant subi une réduction supérieure à $0,08s/nm^2$ ont été groupées dans la figure 5.5. Pour ces échantillons, les variations de réduction ne semblent pas avoir un effet tandis que la résistivité dépend clairement

de l'épaisseur du PCCO. Pour cette raison, il a été conclu que l'effet de la réduction sature pour des t_R/d^2 supérieurs à environ $0,08s/nm^2$.

En plus des bicouches ayant subi une réduction optimale, la figure 5.5 présente également la résistivité d'une monocouche de PCCO directement sur le substrat de STO (sans couche de LFO), cette dernière étant représentée par la courbe en pointillé. Cette monocouche a été déposée après que la dépendance entre l'épaisseur de la couche de PCCO et la résistivité de la bicouche ait été observée. Le but de cet échantillon était de vérifier si le comportement observé était causé par un phénomène d'interface avec le LFO ou si c'était principalement une conséquence de l'épaisseur de la couche de PCCO. Cette monocouche a une épaisseur de 5-6 mailles élémentaires de PCCO – à la limite de ce qui peut être mesuré – et a été exposée à une réduction de $0,67s/nm^2$. Si la hausse de la résistivité et l'inhibition de la phase supraconductrice étaient causées par un transfert de charge entre le LFO et le PCCO, ces effets devraient disparaître avec l'absence de LFO. Or, comme illustré dans la figure 5.5, cette monocouche est très résistive et ne présente aucune transition supraconductrice. De plus, la résistivité obtenue est à mi-chemin entre celles des bicouches comportant des couches de PCCO sur LFO de 4-5 et de 6-7 mailles élémentaires. Ceci semble indiquer que la hausse de résistivité observée tout au long de cette section dépend principalement de l'épaisseur du PCCO et n'est pas causée par un transfert de charges entre le LFO et le PCCO. S'il y a un transfert de charges, cet effet est très secondaire comparativement à l'impact de l'épaisseur.

5.2.2 Susceptibilité magnétique

La susceptibilité magnétique des bicouches présentant une transition supraconductrice a été mesurée. Les parties réelles(a) et imaginaires(b) de la susceptibilité sont présentées dans les figures 5.6, 5.7 et 5.8. Ces bicouches possèdent une susceptibilité magnétique réelle négative à basse température (a), ce qui correspond à la réponse diamagnétique d'un supraconducteur. Des mesures ont également été effectuées sur des échantillons dont la résistivité ne présente aucune trace de transition. Les susceptibilités obtenues pour ces bicouches sont constantes pour toutes températures et ne montrent aucune réponse diamagnétique. Ces mesures confirment donc que les baisses de résistivité à basse température observées pour les échantillons d'épaisseur supérieure à 10 mailles élémentaires (figures 5.4 et 5.5) correspondent à des transitions supraconductrices.

Comme illustré dans les figures 5.6a et 5.8a, l'amincissement de la couche de PCCO cause une baisse de la température de transition. Ce comportement est clairement visible pour les bicouches ayant subi une réduction supérieure à $0,08s/nm^2$ dans la figure 5.8a. Les températures de transition $T_{c,\chi}$ les plus élevées sont obtenues pour des échantillons

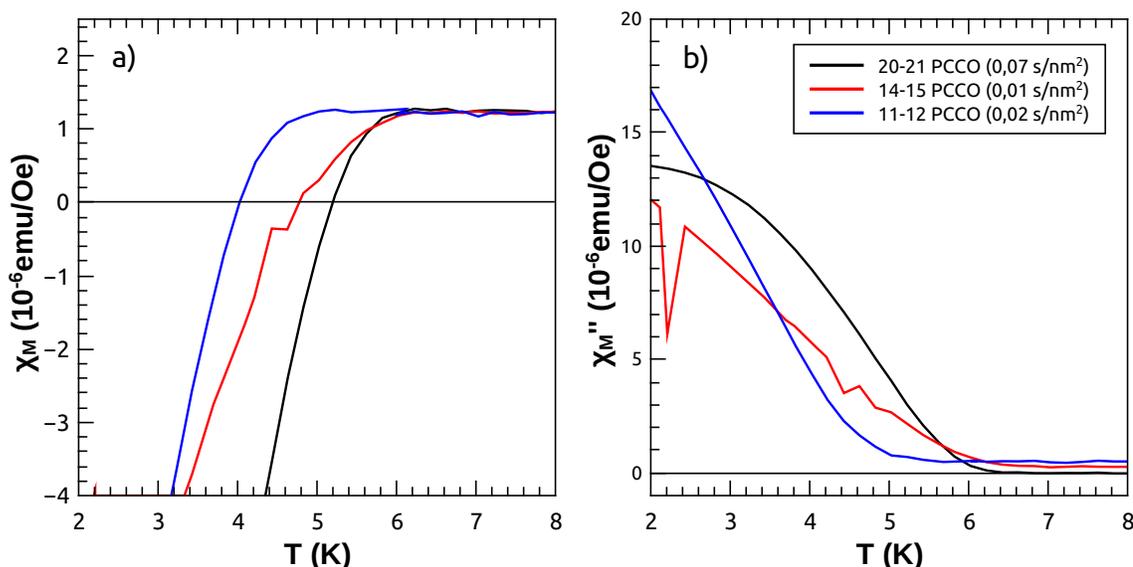


FIGURE 5.6 Susceptibilité magnétique de bicouches de LFO/PCCO, pour une épaisseur variable et une réduction inférieure à $0,08s/nm^2$. Mesures effectuées sous un champ de $0,1Oe$.

d'épaisseur supérieure à 20 mailles élémentaires, lesquels sont présentés dans la figure 5.7a. Les meilleures bicouches présentent un $T_{c,\chi}$ de 10 K tandis que, comme il est également visible dans la figure 5.4a, la présence de phases parasites inhibe la transition.

Pour ce qui est de la partie imaginaire (b), cette dernière indique la présence du pic de dissipation attendu autour de la température de transition pour les échantillons supraconducteurs. Pour des couches de PCCO suffisamment épaisses (5.7b), la susceptibilité imaginaire prend la forme d'un pic. Une susceptibilité imaginaire nulle pour toutes températures à l'exception d'un seul pic indique que la température critique $T_{c,\chi}$ est uniforme dans la bicouche. Or, les mesures obtenues montrent que la susceptibilité ne redevient pas nulle sous la température critique. Comme expliqué dans la section 2.3.4, l'étalement du pic vers les plus basses températures peut être causé par un champ magnétique appliqué trop élevé pour mesurer la susceptibilité. En effet, en raison de la faible épaisseur des échantillons étudiés, le champ de désaimantation [69] peut avoir un effet important. En réduisant l'intensité du champ, la susceptibilité imaginaire devrait tendre vers zéro pour des températures sous la transition supraconductrice. Cependant, nous opérons aux limites de champ appliqué et de détectabilité pour le montage du PPMS.

Les figures 5.9 et 5.10 montrent la susceptibilité magnétique mesurée pour différentes intensités de champ magnétique pour des bicouches sur STO et LSAT. Pour des grands champs, la partie imaginaire augmente sous la température de transition et atteint sa valeur

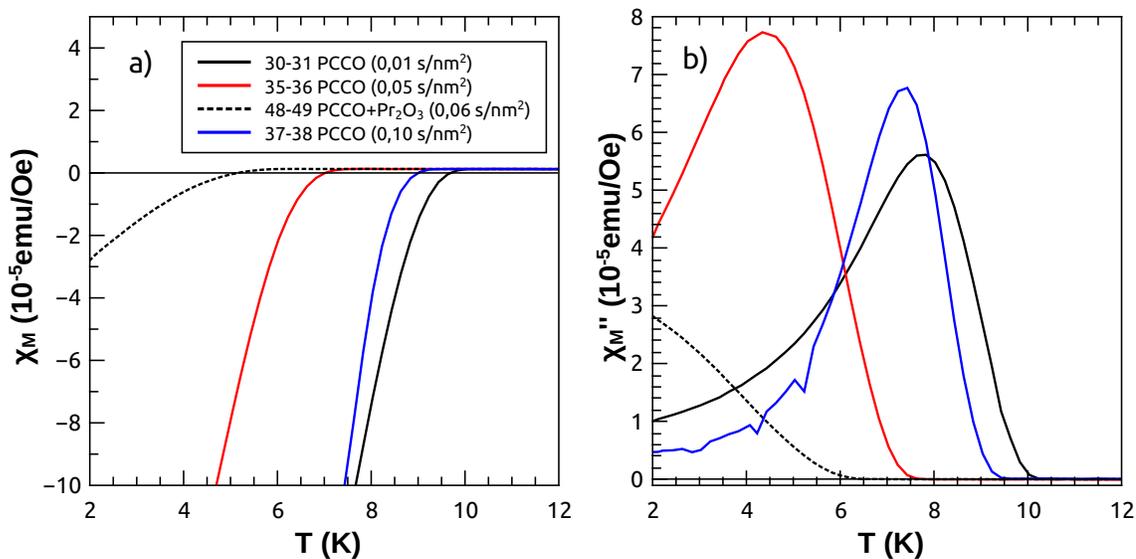


FIGURE 5.7 Susceptibilité magnétique de bicouches de LFO/PCCO pour des épaisseurs de 30 mailles élémentaires et plus. Mesures effectuées sous un champ de $0,1Oe$.

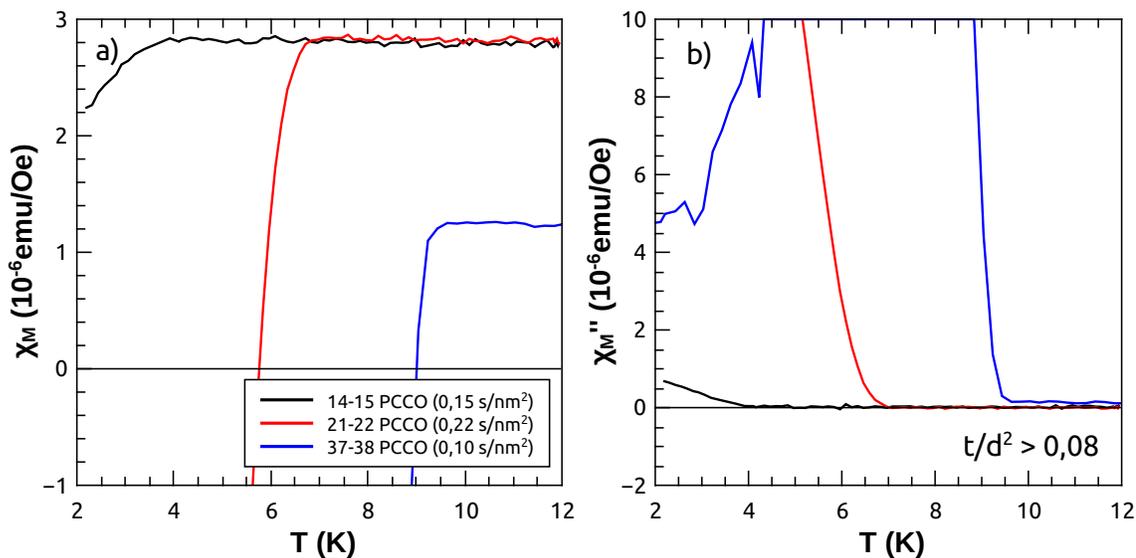


FIGURE 5.8 Susceptibilité magnétique de bicouches de LFO/PCCO pour une épaisseur variable et une réduction supérieure à $0,08s/nm^2$. Mesures effectuées sous un champ de $0,1Oe$.

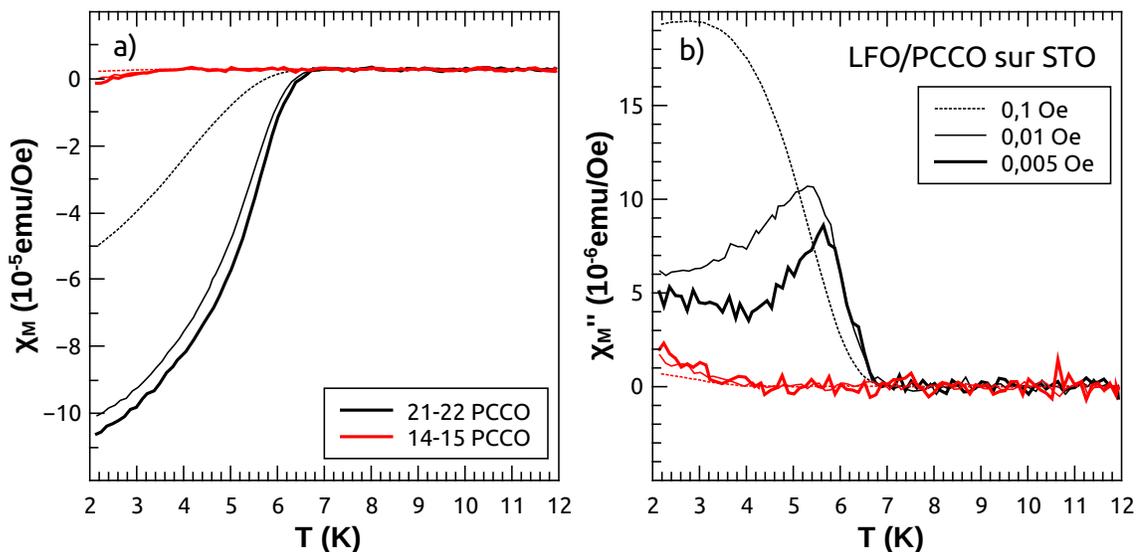


FIGURE 5.9 Susceptibilité magnétique normalisée sur le champ appliqué pour des bicouches de LFO/PCCO déposées sur du STO. Le champ appliqué était 0,1Oe pour les courbes pointillées, 0,01Oe pour les courbes continues et 0,005Oe pour les courbes grasses.

maximale à la plus basse température mesurable. Lorsque les mesures sont effectuées avec de plus petits champs, la susceptibilité imaginaire présente un maximum près de la transition et diminue pour des températures plus basses. De la même manière, la partie réelle est décalée vers des plus basses températures pour des champs croissants. Comme expliqué dans la section 2.3.4, c'est le comportement attendu.

La présence d'un pic dans la partie imaginaire de la susceptibilité semble indiquer que la transition supraconductrice se produit à une température critique unique pour la totalité du volume de l'échantillon. Ces mesures ne présentent pas de trace de variabilité de la $T_{c,\chi}$, que ce soit dans le plan ou – de manière plus importante pour ce projet – selon l'épaisseur. En effet, en présence d'un transfert de charges, il devrait y avoir un gradient de dopage selon l'épaisseur. Ce gradient se traduirait par une température de transition variable selon la distance avec l'interface. Ceci devrait être visible dans la susceptibilité imaginaire où, peu importe l'intensité du champ appliqué, la χ'' présenterait un plateau au lieu d'un pic. Il est important de souligner que ces mesures ne prouvent pas l'absence d'un gradient de $T_{c,\chi}$, mais ne présentent pas de signature visible. S'il y a un tel gradient de la $T_{c,\chi}$, celui-ci doit se produire sur une très courte distance comparée à l'épaisseur totale de la couche de PCCO.

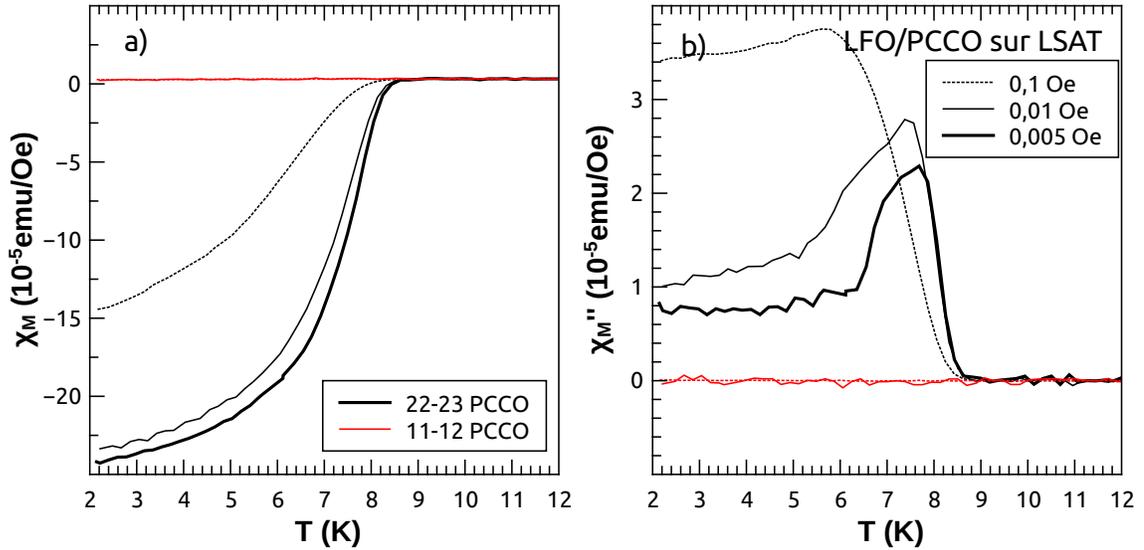


FIGURE 5.10 Susceptibilité magnétique normalisée sur le champ appliqué pour des bicouches de LFO/PCCO déposées sur du LSAT. Le champ appliqué était de 0,1Oe pour les courbes pointillées, 0,01Oe pour les courbes continues et 0,005Oe pour les courbes grasses.

5.2.3 Transition supraconductrice

En utilisant les mesures de résistivité et de susceptibilité présentées dans les sections précédentes, les températures critiques $T_{\rho=0}$ et les températures de début de transition T_{onset} ont été déterminées. En raison de la résistivité résiduelle sous la température critique observée pour certains échantillons, la $T_{\rho=0}$ n'a pas pu être déterminée de façon systématique. Pour cette raison, il a été considéré que la $T_{\rho=0}$ était équivalente à la température critique $T_{c,\chi}$ déterminée à partir des mesures de susceptibilité magnétique. Pour la température T_{onset} , la résistivité des bicouches a également été mesurée sous un champ magnétique de 9 Tesla. Le T_{onset} correspond au point où les deux mesures de résistivités s'écartent. Certaines bicouches présentent des transitions incomplètes. Dans ce cas, un T_{onset} a tout de même été déterminé et leur $T_{\rho=0}$ est supposée comme étant nulle. Dans le cas des bicouches ne présentant aucune trace de transition, les deux températures critiques sont nulles. Les comportements de $T_{\rho=0}$ et de T_{onset} sont tracés selon le ratio de réduction (a) et l'épaisseur de la couche de PCCO (b) dans la figure 5.11.

Dans le cas du ratio de réduction (5.11a), que ce soit pour les superstructures ou les bicouches, il n'y a aucune corrélation entre t_R/d^2 et les températures $T_{\rho=0}$ et T_{onset} . En effet, pour des t_R/d^2 de $0,001s/nm^2$ à $1s/nm^2$, les $T_{\rho=0}$ des échantillons les plus épais se situent entre 5 K et 10 K tandis que les échantillons minces ont un $T_{\rho=0}$ nul quelle que soit la

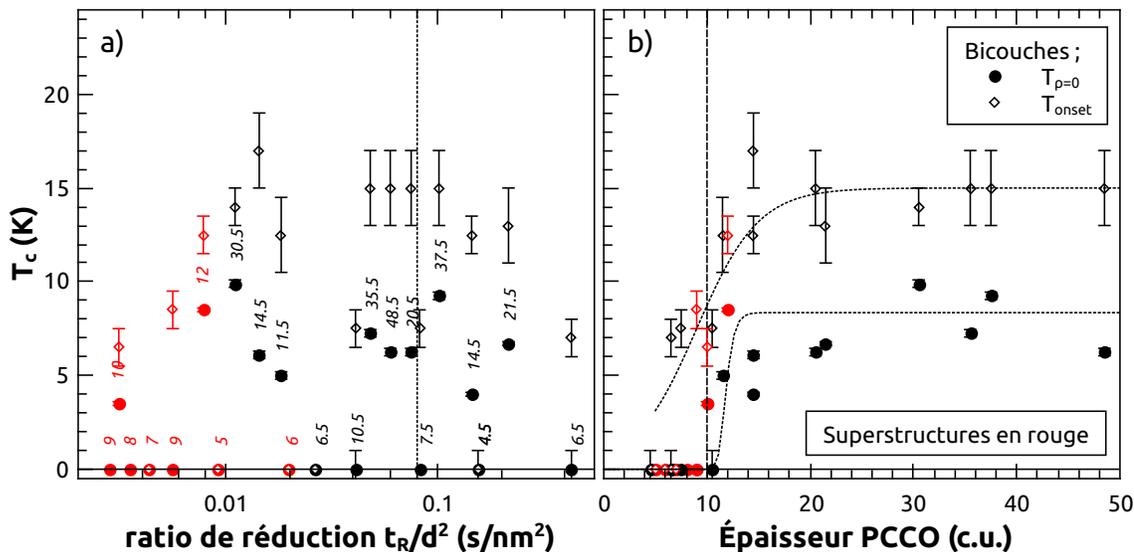


FIGURE 5.11 Températures critiques $T_{\rho=0}$ et T_{onset} pour les bicouche (en noir) et les superstructures (en rouge) de PCCO/LFO sur STO selon le ratio de réduction t_R/d^2 (a) et l'épaisseur de la couche de PCCO (b). La réduction $0,08s/nm^2$ est indiquée par la ligne pointillée dans la figure a.

réduction. La réduction étant nécessaire pour qu'il y ait une transition supraconductrice, cela signifie donc qu'il n'y a plus de variations importantes de $T_{\rho=0}$ pour l'intervalle de réduction considéré. De la même manière, la majorité des T_{onset} se regroupent autour de 15 K pour toutes les réductions.

Lorsque ces valeurs sont tracées selon l'épaisseur de la couche de PCCO (5.11b), les comportements de $T_{\rho=0}$ et de T_{onset} deviennent évidents. Au-dessus de 10 mailles élémentaires de PCCO, les $T_{\rho=0}$ sont d'environ 8 K tandis que les T_{onset} se maintiennent autour de 15 K. Ces températures critiques diminuent lorsque l'épaisseur s'approche de 10 mailles élémentaires. Aucun $T_{\rho=0}$ non nul n'a été observée sous 10 mailles élémentaires. De la même manière, tous les échantillons d'épaisseur supérieure à 10 mailles élémentaires sont supraconducteurs. Il y a également une chute de T_{onset} autour de 10 K. Des débuts de transition sous 10 K sont observés pour quelques échantillons ayant une épaisseur entre 10 et 5 mailles élémentaires. Comme expliqué plus tôt, 5 mailles élémentaires est l'épaisseur limite sous laquelle les couches sont trop résistives pour être mesurables.

Comme expliqué dans la figure 4.4, s'il y a un transfert de charges entre le PCCO $x = 0,17$ et le LFO, l'un des effets de cette injection d'électrons serait une baisse de la température critique près de l'interface. Par contre, ceci devrait également être accompagné d'une baisse de résistivité, ce qui n'est pas observé, et d'une hausse de la concentration de porteurs que

nous étudions dans la prochaine sous-section.

5.2.4 Coefficient de Hall

Les coefficients de Hall en fonction de la température des bicouches sont présentés dans les figures 5.12, 5.13, 5.14, 5.15 et 5.16. Ces figures regroupent les mesures d'effet Hall de la même manière que les mesures de résistivité, c'est-à-dire des échantillons d'épaisseurs semblables (10, 15, 20 et plus que 30 mailles élémentaires) ayant subi des réductions différentes et des échantillons d'épaisseur variable ayant été réduits pour plus de $0,08s/nm^2$. Les panneaux *b* de toutes ces figures présentent la dérivée de R_H ou, dans les cas où le R_H est trop bruyant, la dérivée d'un lissage du coefficient de Hall. Les nuages de points dans les panneaux *b* correspondent à la dérivée calculée directement à partir de R_H . La dérivée de R_H permet de voir clairement l'inflexion en fonction de la température, dont la position est reliée au dopage [46] [47].

Premièrement, l'amplitude de R_H dans les bicouches est un ordre de grandeur plus petite que dans les superstructures. En particulier, le R_H à basse température des superstructures est de l'ordre de $10^{-8}m^3/C$ tandis que le coefficient de la majorité des bicouches ne dépasse pas $1 * 10^{-9}m^3/C$. Ceci confirme encore une fois que le courant dans les superstructures était confiné dans la couche supérieure.

De plus, le comportement en température de R_H pour les couches les plus épaisses correspond à ce qui est attendu pour le PCCO $x = 0,17$. Bien que le coefficient de Hall ne change de signe que pour quelques échantillons, la majorité des bicouches présente une inflexion de R_H . Cette inflexion caractéristique pour les dopés aux électrons sur-dopés est claire pour tous les échantillons d'épaisseur supérieure à 30 mailles élémentaires (5.15a), dans lesquelles elle se situe à proximité de 100 K, la température attendue pour du PCCO $x = 0,17$.

Pour des couches plus minces de PCCO, la température de l'inflexion diminue avec l'épaisseur du PCCO, ce qui est similaire à ce qui est observé lorsque le dopage diminue dans les couches épaisses [46]. Comme illustré pour des réductions supérieures à $0,08s/nm^2$ dans la figure 5.16, l'inflexion disparaît sous 10 mailles élémentaires de PCCO. De plus, l'amplitude de R_H augmente avec l'amincissement des couches.

Le comportement de R_H est résumé dans la figure 5.17, où les valeurs du R_H à 300 K (5.17a) et à 10 K (5.17b) sont tracées selon l'épaisseur de la couche de PCCO. Les valeurs de R_H obtenues pour les superstructures y sont divisées par 15 pour prendre en compte

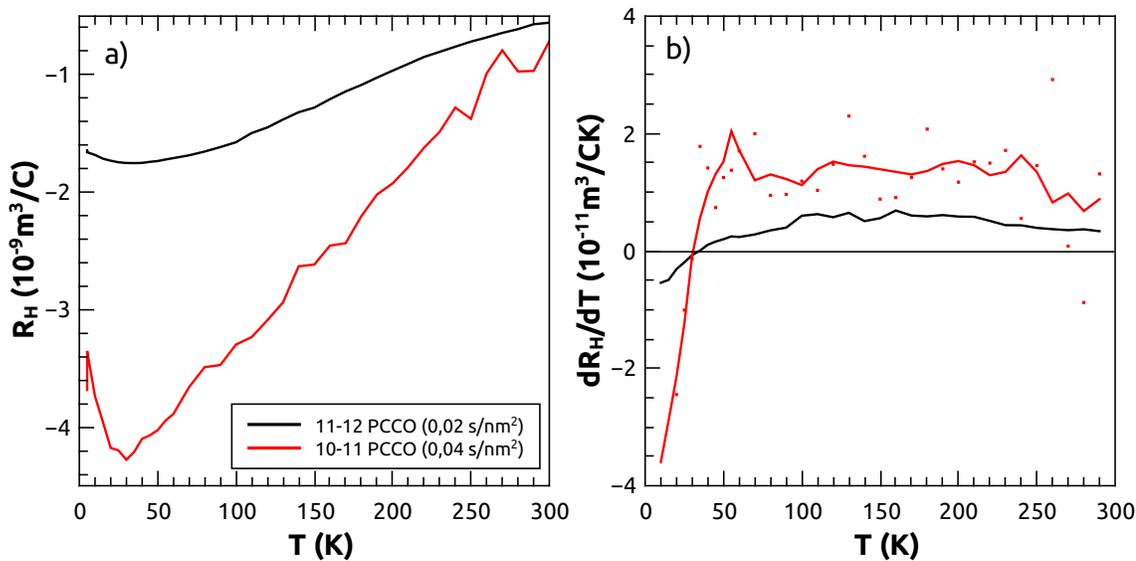


FIGURE 5.12 a) Coefficient de Hall d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO pour des couches de près de 10 mailles élémentaires de PCCO. b) Dérivée du coefficient de Hall selon la température.

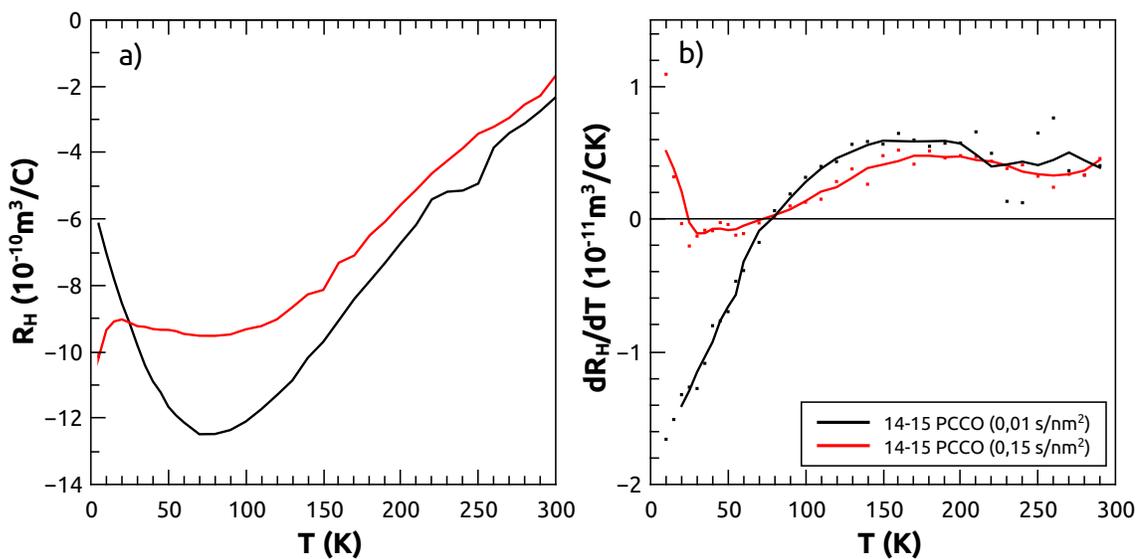


FIGURE 5.13 a) Coefficient de Hall d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO pour des couches de 15 mailles élémentaires de PCCO. b) Dérivée du coefficient de Hall selon la température.

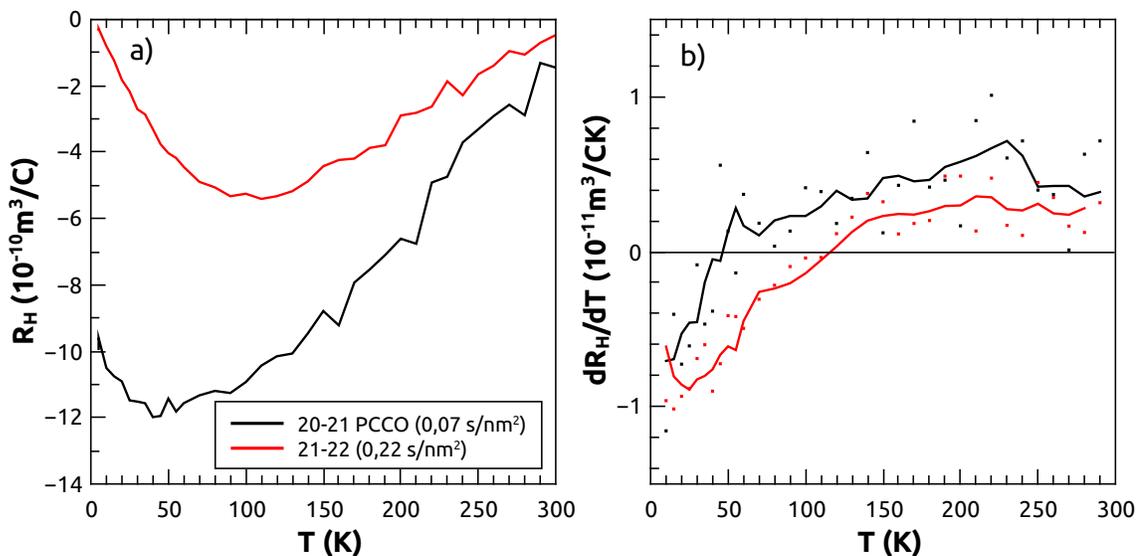


FIGURE 5.14 a) Coefficient de Hall d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO pour des couches de 20 mailles élémentaires de PCCO. b) Dérivée du coefficient de Hall selon la température.

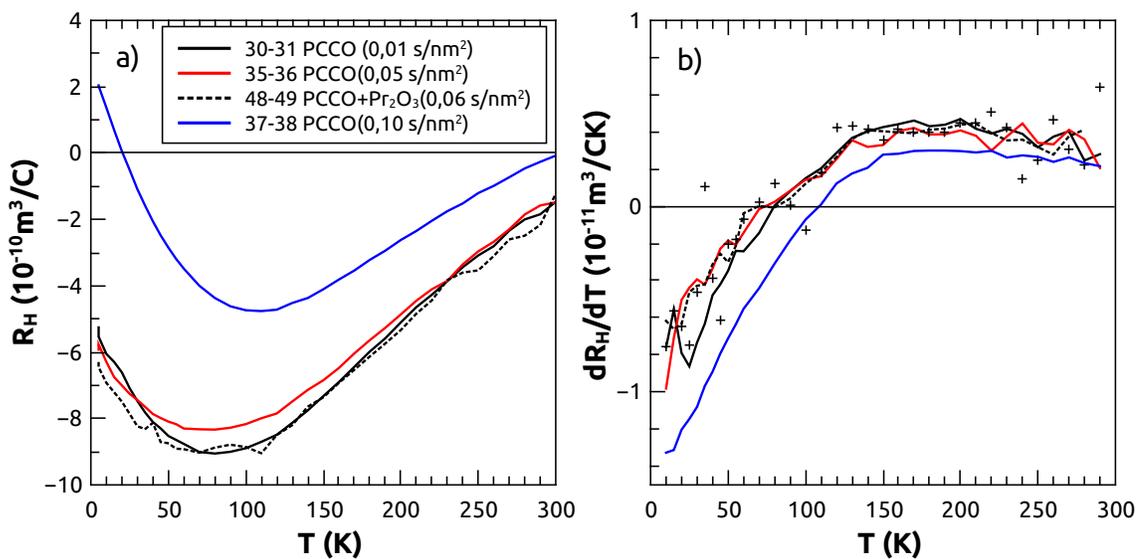


FIGURE 5.15 a) Coefficient de Hall d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO pour des couches de plus de 30 mailles élémentaires de PCCO. b) Dérivée du coefficient de Hall selon la température.

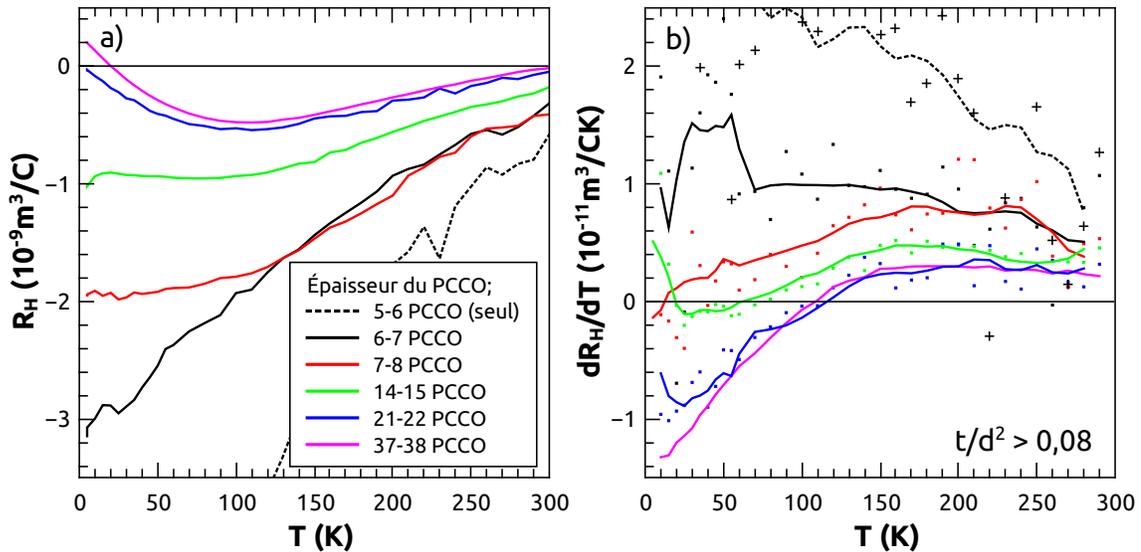


FIGURE 5.16 a) Coefficient de Hall d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO pour différentes épaisseurs de la couche de PCCO. b) Dérivée du coefficient de Hall selon la température.

le fait que le courant était confiné dans la couche supérieure. Les coefficients de Hall pour les bicouches déposées sur d'autres substrats y sont également présentées. Les bicouches déposées sur LSAT et SLGO ont toutes été réduites pour plus de $0,08s/nm^2$.

Quelles que soient la réduction et la température, le R_H est constant pour des épaisseurs supérieures à 15 mailles élémentaires de PCCO. Par contre, l'amplitude de R_H dépend de la réduction [47]. Les bicouches réduites pour plus que $0,08s/nm^2$ ont un R_H à 300 K plus petit que $-1 * 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$ et présentent des valeurs positives à 10 K. Les bicouches réduites pour moins que $0,08s/nm^2$ présentent une plus petite concentration de porteurs avec un R_H d'environ $-7 * 10^{-10} \text{ m}^3/\text{C}$.

Cet effet de la réduction a été observé plus tôt dans les superstructures. Par exemple, comme il a été illustré dans la figure 4.8, une superstructure avec 6 mailles élémentaires de PCCO ayant une réduction de $0,002s/nm^2$ a une plus grande concentration de porteurs qu'une superstructure avec 7 mailles élémentaires réduite pour $0,0004s/nm^2$. Le même comportement est visible dans la figure 5.17, où les bicouches réduites pour moins que $0,08s/nm^2$ sont indiquées par les symboles vides tandis que les autres bicouches correspondent aux symboles pleins. Pour les mêmes épaisseurs, les bicouches réduites pour plus de $0,08s/nm^2$ ont une amplitude de R_H plus petites que celle des autres.

Cette variation est par contre négligeable comparée à celle causée par l'épaisseur de la

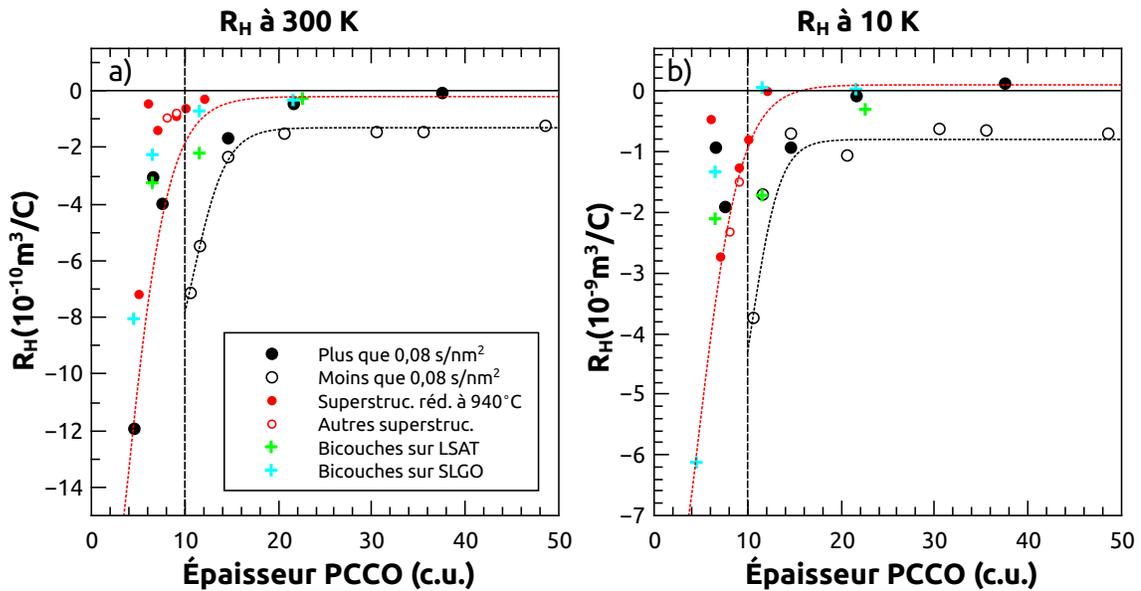


FIGURE 5.17 Coefficient de Hall à 300 K (a) et à 10 K (b) d'une bicouche de PCCO/LFO sur STO pour différentes épaisseurs de PCCO. Les lignes pointillées correspondent aux tendances pour un ratio de réduction inférieur (ligne noire) et supérieur (ligne rouge) à $0,08 \text{ s/nm}^2$.

couche de PCCO. Pour moins que 15 mailles élémentaires de PCCO, la concentration de porteurs commence à diminuer, puis s'écroule sous 10 mailles élémentaires. L'épaisseur exacte pour laquelle la concentration de porteurs diminue semble dépendre de la réduction. En effet, pour les échantillons réduits pour plus de $0,08 \text{ s/nm}^2$, l'épaisseur critique s'approche davantage de 7 mailles élémentaires.

Le comportement du $T_{dR_H/dT=0}$ est également illustré selon l'épaisseur et la réduction dans la figure 5.18. Pour de grandes épaisseurs, cette valeur est d'environ 105 K pour les bicouche réduites pour plus de $0,08 \text{ s/nm}^2$ et 80 K pour les autres. L'inflexion se décale vers 0 K pour des épaisseurs inférieures à 10 mailles élémentaires de PCCO. La disparition de l'inflexion pour des faibles épaisseurs de PCCO ne dépend pas de la réduction. Pour du PCCO sur-dopé, le déplacement de cette inflexion vers de plus hautes températures est associé à une plus grande concentration de porteur [46] [47]. Ces résultats indiqueraient donc qu'il y a une plus petite concentration de porteurs près de l'interface.

En résumé, le coefficient de Hall semble indiquer une baisse de la concentration de porteurs dans le PCCO à proximité de l'interface avec le LFO. Cette zone est d'une épaisseur d'environ 10 mailles élémentaires, c'est-à-dire près de 10 nm. De plus, la température du changement de signe de la dérivée de R_H , laquelle augmente avec le dopage pour du PCCO

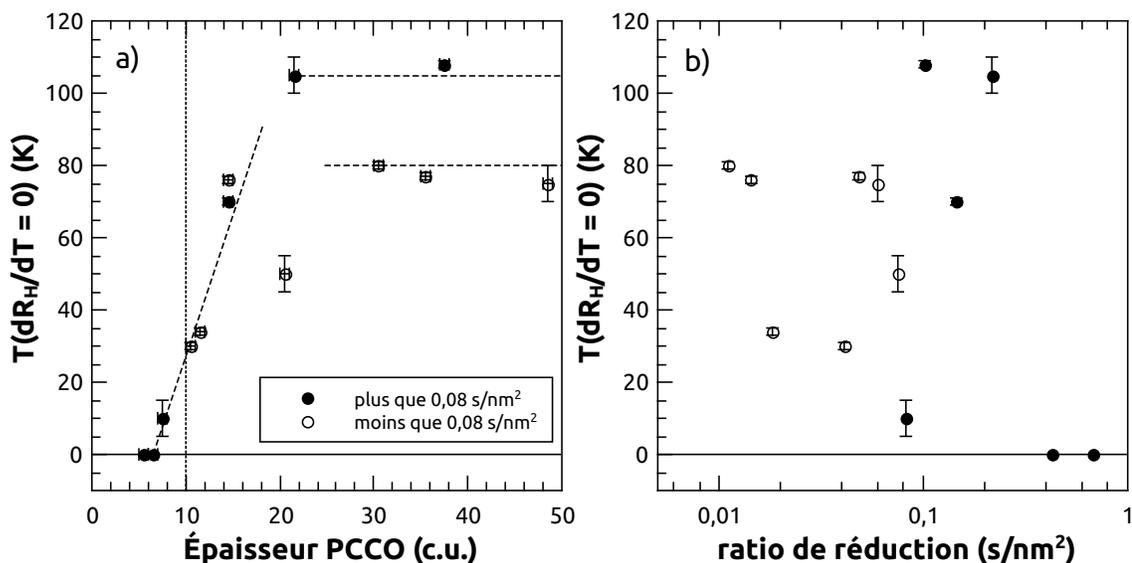


FIGURE 5.18 $T_{dR_H/dT=0}$ d'une bicouche de PCCO/LFO pour différentes épaisseurs (a) et différents ratios de réduction (b).

sur-dopé, diminue de la même manière. Toutes les mesures d'effet Hall indiquent une baisse de la concentration de porteurs à l'interface, sur des épaisseurs correspondant aussi à l'intervalle où la supraconductivité disparaît. Notamment, le même effet est observé pour une monocouche de PCCO déposée directement sur le substrat.

5.3 Bicouches sur différents substrats

Les effets observés jusqu'à maintenant, que ce soit la baisse de la température critique, la haute résistivité, la hausse de l'amplitude de R_H et le décalage de $T(dR_H/dT = 0)$ vers zéro, étaient confinés dans une région d'environ 10 mailles élémentaires de PCCO à l'interface avec le LFO. Les propriétés étaient virtuellement inchangées pour les régions plus éloignées de l'interface. Dans le cas d'une interaction entre deux composantes en contact, c'est ce qui devrait être observé. Par contre, comme expliqué précédemment, les effets d'interface observés ne correspondent pas à ce qui avait été prévu dans le cas d'un transfert d'électrons du LFO au PCCO. D'autres causes doivent donc être considérées, l'une d'elles étant l'impact des contraintes dues au désaccord de maille entre le LFO, le PCCO et le substrat.

Le LFO et le PCCO possèdent des paramètres structuraux dans le plan très proches, mais pas exactement les mêmes. De la même manière, le STO a été choisi comme substrat en raison de ses paramètres structuraux similaires à ceux du PCO et du LFO. Tout cela

minimise les contraintes structurales, mais le désaccord n'est pas inexistant. Dans le cas d'une couche mince, il est attendu que les contraintes à l'interface se relâchent, soit par une relaxation progressive de la structure cristalline selon la distance avec l'interface ou par la formation de défauts. Cela signifie que, pour une couche d'épaisseur croissante, la structure cristalline s'approche de celle d'un monocristal tandis qu'une couche très mince présente des déformations s'étendant sur toute son épaisseur.

Comme il a été précédemment illustré dans la figure 5.3a, une dilatation selon l'axe z a été observée dans le PCCO. De plus, ces déformations structurelles apparaissent pour des couches d'épaisseur inférieure à 10 mailles élémentaires, ce qui est l'épaisseur critique observée tout au long de ce projet. Additionnellement, comme illustré dans la figure 5.3c, cette déformation semble être plus importante pour des couches de LFO plus minces. Cet effet est notable, car des contraintes en compression dans le plan causent une baisse de la température critique pour les cuprates dopés aux électrons [73].

Par contre, comme il a été expliqué dans la section 4.2, l'épaisseur critique d'environ 10 mailles élémentaires a aussi été observée dans les superstructures. Puisque seule la couche supérieure était mesurée, l'effet des contraintes dues au substrat sur les propriétés de transport devraient probablement être négligeables. Or, en supposant le cas inverse, les mesures de diffraction des rayons X sur les superstructures ne permettent pas de vérifier si les contraintes se propagent à travers la superstructure jusqu'à la couche supérieure. En effet, s'il y avait une dilatation de c_{PCCO} dans les superstructures, cette dernière était trop petite pour pouvoir être détectée dans l'analyse des patrons de superstructures. En particulier, la méthode d'analyse des spectres de superstructure ne permet pas d'isoler des variations minimales de c_{PCCO} de celles de c_{LFO} .

Il faut donc déterminer si les contraintes aux interfaces sont la cause des effets observés ou si la dilatation de c_{PCCO} pour des épaisseurs inférieures à 10 mailles élémentaires est une coïncidence. Dans ce but, une série de bicouches a été déposée sur différents substrats, c'est-à-dire STO, LSAT et SLGO. Ces derniers ont des paramètres dans le plan de $3,905\text{\AA}$, $3,868\text{\AA}$ et $3,84\text{\AA}$, respectivement. Donc, en supposant que les contraintes compressives dues au STO sont à l'origine de la baisse de T_c et de la concentration de porteurs à l'interface, cet effet devrait être encore plus important pour des substrats ayant des paramètres structuraux dans le plan plus petits. Des plus grandes résistivités devraient donc être obtenues pour des bicouches sur SLGO. Ces mêmes bicouches devraient présenter aussi les plus petits T_c . Les échantillons déposés sur LSAT devraient également présenter un comportement intermédiaire entre ceux observés pour le STO et le SLGO.

Pour effectuer ces dépôts, trois substrats différents ont été collés sur la même plaque

de saphir et les trois échantillons ont été déposés simultanément. En théorie, cela signifie que, pour chaque trio de bicouches, la seule source de différence dans leurs propriétés structurales et de transport est le substrat. En pratique, malgré des taux de dépôt similaires sur les trois substrats, des variations imprévisibles de l'épaisseur des couches de PCCO et de LFO ont été observées. Or, comme affiché dans le tableau 5.1, l'épaisseur de la couche de LFO est presque la même pour chaque trio. Les mesures de transport effectuées pour les bicouches sur STO ont déjà été présentées dans les sections précédentes. Toutes ces bicouches ont été réduites pour plus que $t_R/d^2 = 0,08s/nm^2$.

5.3.1 Mesures des déformations structurales

Avant d'étudier l'effet des contraintes sur les propriétés de transport, la présence de ces contraintes doit d'abord être confirmée. En particulier, il faut vérifier si la couche tampon de LFO dissipe complètement les contraintes dues au substrat. Il faut également déterminer la forme que prennent ces contraintes et l'effet des différents substrats sur ces dernières. Des mesures de diffraction des rayons X en mode 2θ ont été effectuées sur toutes les bicouches. Dans le cas des couches de PCCO les plus épaisses, les pics étaient suffisamment intenses pour également permettre des mesures de diffraction $\theta - \omega$, ce qui permet d'observer les déformations dans le plan. L'analyse détaillée de la diffraction 2θ des bicouches est présentée dans l'annexe B. Toutes les données obtenues par diffraction $\theta - \omega$ sont affichées dans la figure 5.20.

Diffraction 2θ du LFO

En ce qui concerne le LFO, l'usage de différents substrats permet d'effectuer des mesures qui ne peuvent pas être faites sur des échantillons déposés sur STO. En effet, les paramètres structuraux du LSAT et du SLGO font en sorte que les pics de diffraction du substrat ne sont pas superposés à ceux du LFO. En particulier, la structure cristalline du SLGO fait en sorte que les pics du LFO sont complètement isolés. Ceci permet donc d'analyser les pics par transformée de Fourier et par régression d'un sinus cardinal sur les oscillations d'épaisseur. Le tableau B.4 présente les paramètres c_{LFO} et l'épaisseur des couches obtenus en utilisant les deux méthodes sur tous les échantillons déposés sur SLGO. Les paramètres c_{LFO} obtenus par les deux méthodes correspondent exactement tandis que les épaisseurs présentent des différences inférieures à une maille élémentaire.

Pour ce qui est de l'analyse des pics (002) des couches de LFO sur LSAT, le pic (001) du LSAT est significativement plus étroit que celui du STO. De plus, comme illustré dans la

figure B.13, le pic central du LFO est significativement moins déformé comparé à ce qui est observé pour les couches sur STO. Les mesures des paramètres c_{LFO} sur SLGO et LSAT sont donc très précises.

Comme montré dans la figure 5.19a, pour l'intervalle d'épaisseur de LFO étudié, les paramètres c_{LFO} sur SLGO sont plus petits que sur LSAT. Pour ce qui est des paramètres c_{LFO} sur STO, les valeurs mesurées sont extrêmement variables et, comme il a déjà été illustré dans la figure 5.3c, aucune tendance n'est observable. Ces observations sont probablement dues au pic (001) du STO, qui interfère par proximité avec le pic (002) du LFO en le déformant.

Ignorant les bicouches obtenues sur STO, les données présentées dans la figure 5.19a révèlent deux déformations du LFO. En premier lieu, le paramètre c_{LFO} diminue avec l'épaississement des couches. Un comportement similaire a été rapportée pour du BiFeO_3 sur STO et est causée par la relaxation des contraintes compressives dues au substrat [77]. Il y a donc une contrainte compressive à l'interface entre le substrat et le LFO tel qu'attendu.

Or, ceci est en contradiction apparente avec la figure 5.19a, laquelle montre également que c_{LFO} est plus petit pour des substrats qui devraient imposer une compression en plan plus importante. Le désaccord de maille étant plus grand avec le SLGO qu'avec le LSAT, un comportement inverse de c_{LFO} devrait être observé.

Il est par contre important de souligner que l'intervalle d'épaisseur de LFO dans la figure 5.19a est de moins de 5 mailles élémentaires. Une épaisseur constante de LFO ayant été visée, le comportement de c_{LFO} pour des épaisseurs inférieures à 10 mailles élémentaires n'a pas été étudié. En particulier, il a été rapporté que la relaxation des contraintes dues au substrat peut se réaliser sur des plus petites épaisseurs pour des désaccords de maille plus importants [78]. À l'inverse, le BiFeO_3 sur STO présente une relaxation pour des épaisseurs largement supérieures à une centaine de mailles élémentaires [77].

En supposant que les couches de LFO sur SLGO subissent des contraintes compressives plus grandes que celles sur LSAT, mais que ces contraintes se relaxent sur des épaisseurs plus faibles, le paramètre c_{LFO} serait plus grand sur SLGO que sur LSAT pour des couches de LFO plus minces. Quoi qu'il en soit, ces mesures montrent que les couches de LFO subissent des contraintes dues aux substrats.

Diffraction 2θ du PCCO

Dans le cas de la diffraction 2θ pour le PCCO sur d'autres substrats que le STO, le problème inverse se présente. Les pics du SLGO se rapprochent de ceux du PCCO. En

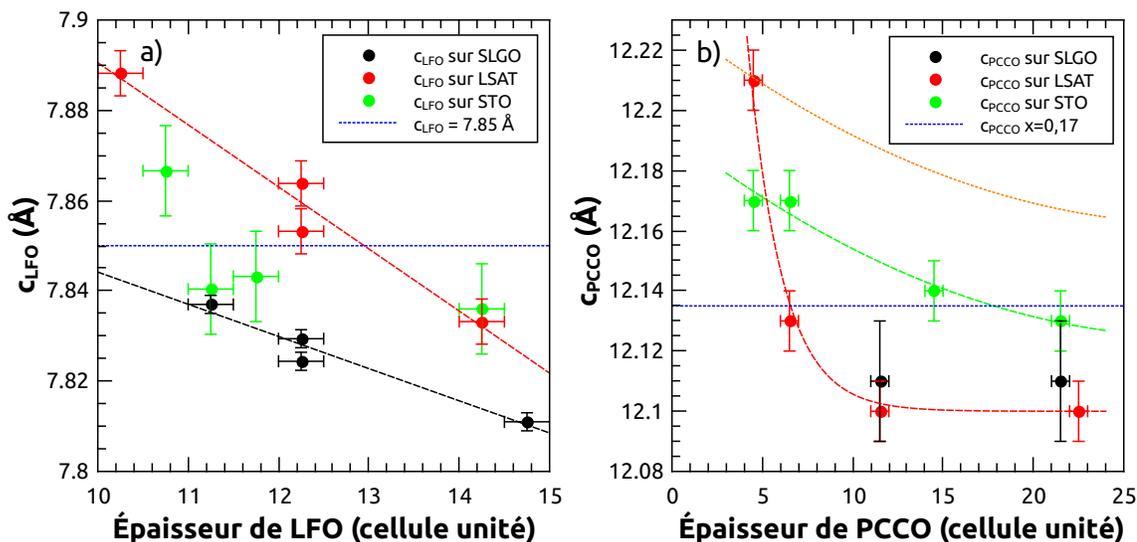


FIGURE 5.19 a) Paramètres c_{LFO} selon l'épaisseur de la couche de LFO pour les trois substrats. b) Paramètres c_{PCCO} selon l'épaisseur de la couche de PCCO pour les trois substrats. La ligne orange correspond approximativement au comportement attendu sur LSAT si c_{PCCO} se relaxait au même rythme que sur STO. Les lignes bleues correspondent aux paramètres de maille attendus pour du LFO et du PCCO dopé à $x = 0,17$ et non-réduit (tel que donné dans la figure 1.15).

particulier, le pic (004) du SLGO est à moins de 2 degrés du pic (004) du PCCO. Comme illustré dans la figure 5.1c, les pics de SLGO ne sont pas clairement définis comme ceux du LSAT, mais présentent un profil similaire à ceux du STO. Tout ceci complique l'analyse du PCCO sur SLGO. Les pics des couches les plus minces sont couverts par les pics de SLGO tandis que les pics des couches plus épaisses sont déformés. De plus, contrairement aux pics de LFO sur STO, les oscillations d'épaisseur ne sont visibles que pour les angles supérieures au pic. En effet, comme illustré dans la figure B.26, le pic de SLGO se superpose à l'autre moitié des oscillations.

Malgré tout, la diffraction 2θ permet d'obtenir de bonnes mesures de c_{PCCO} pour les bicouches sur STO et LSAT. La figure 5.19b présentent ces paramètres selon l'épaisseur de la couche de PCCO. La dilatation de c_{PCCO} pour des couches d'épaisseur inférieure à 10 mailles élémentaires observée pour les bicouches sur STO est également présente sur LSAT.

Pour ce qui est de l'effet du substrat, un comportement de la relaxation similaire à ce qui a précédemment été proposé pour le c_{LFO} est visible dans la figure 5.19b. Pour la majorité des épaisseurs, c_{PCCO} est plus grand pour les couches sur STO que pour celles sur LSAT. Or, c'est l'inverse sous 5 mailles élémentaires d'épaisseur.

Si les couches de PCCO sur LSAT se relaxaient au même rythme que les couches sur

STO, le c_{PCCO} suivrait un comportement similaire à la courbe orange dans la figure 5.19b. Selon ce scénario, c_{PCCO} serait plus grand sur LSAT que sur STO pour toutes les épaisseurs. Or, les mesures illustrées dans la figure 5.19b montrent clairement que le mode de relaxation du PCCO est différent sur les deux substrats. Sur LSAT, le c_{PCCO} est relaxé à une valeur de $12,1\text{\AA}$ pour des épaisseurs supérieures à 10 mailles élémentaires tandis que, pour les couches sur STO, le c_{PCCO} ne s'est pas encore stabilisé pour une épaisseur de 20 mailles élémentaires.

Comme expliqué précédemment, le c_{PCCO} n'a pas pu être mesuré pour les couches très minces sur SLGO et présente une plus grande incertitude pour les couches plus épaisses. Malgré cela, les valeurs de c_{PCCO} sur SLGO présentées dans la figure 5.19b sont cohérentes avec le fait que le PCCO sur SLGO est aussi relaxé pour des épaisseurs de 10 mailles élémentaires et plus.

En général, ces observations indiquent que l'épaisseur sur laquelle **la relaxation se produit est plus petite pour un plus grand désaccord de maille**. Ceci implique également la présence d'une couche contrainte à l'interface entre le PCCO et le LFO, laquelle est plus épaisse sur STO et diminue en épaisseur pour LSAT et probablement SLGO. Ceci devrait avoir des conséquences importantes sur les propriétés de transport.

Diffraction $\theta - \omega$ du PCCO

Alors que les pics de diffraction 2θ du SLGO se superposent à ceux du PCCO, ce n'est pas le cas pour la diffraction $\theta - \omega$. Le pic de diffraction $\theta - \omega$ (109) du PCCO est isolé, ce qui permet d'extraire à la fois c_{PCCO} et a_{PCCO} . Pour les couches de PCCO les plus épaisses (environ 22 mailles élémentaires), ce pic est suffisamment intense pour permettre une analyse. L'intensité en fonction des paramètres structuraux a et c est donnée dans les figures 5.20a, b et c pour les trois substrats.

Les observations du pic (109) effectuées pour les trois substrats sont résumées dans la figure 5.20d. Il y a un déplacement du pic en fonction du substrat, correspondant à une contraction de la structure moyenne du PCCO pour une diminution de paramètre a du substrat. Cette contraction apparaît étonnamment à la fois dans le plan et perpendiculairement au plan. L'écart type du pic (présenté dans le tableau 5.2) est aussi plus petit pour le STO, ce qui indique une variabilité plus petite des paramètres c_{PCCO} et a_{PCCO} sur ce substrat.

À première vue, ces observations semblent contre-intuitives. En premier lieu, le paramètre a_{PCCO} montre une compression plus importante pour des substrats plus compacts.

	Substrat	n_{PCCO}	a (Å)	σ_a	c (Å)	σ_c	ρ_{ac}
29012019a	STO	21-22	3,9717	0,0655	12,148	0,043	-0,215
29012019b	LSAT	22-23	3,9601	0,0736	12,135	0,058	-0,151
29012019c	SLGO	21-22	3,9515	0,0792	12,129	0,063	-0,155

TABLE 5.2 Paramètres structuraux du PCCO dans une bicouche tel que déterminés à partir des pics (109) illustrés dans la figure 5.20. Le coefficient de corrélation de Pearson ρ_{ac} a aussi été déterminés. Ces trois couches de PCCO ont été déposées sur une couche d'environ 12 mailles élémentaires de LFO.

Une contrainte compressive dans le plan devrait effectivement causer une diminution de a , mais cette contraction du plan devrait également provoquer une extension de c . Or, l'inverse est observé.

Par contre, il a déjà été déterminé que c_{PCCO} varie selon c sur toute l'épaisseur de la couche. De plus, le pic (109) révèle la distribution de c et a pour toute la couche, le centre du pic étant la valeur moyenne. En prenant ceci en compte, il est apparent que ces mesures de c_{PCCO} par diffraction $\theta - \omega$ sont en accord avec ce qui a été précédemment observé par diffraction 2θ . En effet, comme illustré dans la figure 5.19b, bien que le c_{PCCO} soit plus grand sur le LSAT que sur le STO pour des couches très minces, le c_{PCCO} moyen est plus grand pour les couches sur STO que pour celles sur LSAT en raison de la longueur de relaxation des contraintes plus grande sur STO que sur LSAT. Selon ce raisonnement, le fait que le c_{PCCO} sur SLGO mesuré à partir du pic (109) soit plus petit que celui sur LSAT indique que la longueur de relaxation des contraintes sur SLGO est plus courte que sur LSAT.

De plus, comme illustré dans la figure 5.20d, l'étalement des pics (109) selon a est plus grand pour les substrats présentant le plus grand désaccord de maille. La limite maximale de a_{PCCO} est aussi relativement constante d'un substrat à l'autre tandis que la valeur minimale est plus petite pour les $a_{substrat}$ les plus petits. **L'étalement des pics (109) selon a présente donc la distribution de ce paramètre structural selon l'épaisseur, limité au plus bas par le $a_{substrat}$ et au plus haut par la valeur relaxée de a_{PCCO} .**

De plus, une autre particularité notable des pics (109) présentés dans la figure 5.20 est qu'ils sont visiblement inclinés. Ceci indique une corrélation entre les deux dimensions du pic, dans ce cas c et a . Pour analyser la forme des pics, le coefficient de corrélation de Pearson ρ_{ac} [79] a été calculé en utilisant les coordonnées c_{PCCO} et a_{PCCO} avec l'intensité de la diffraction $\theta - \omega$. Le ρ_{ac} obtenu est donné dans le tableau 5.2. Ce dernier a une valeur négative d'environ $-0,2$. Ce coefficient caractérise la corrélation linéaire entre deux variables et sa norme varie de 0 à 1. Une valeur de 1 correspondant à une ligne parfaite et 0 indiquant

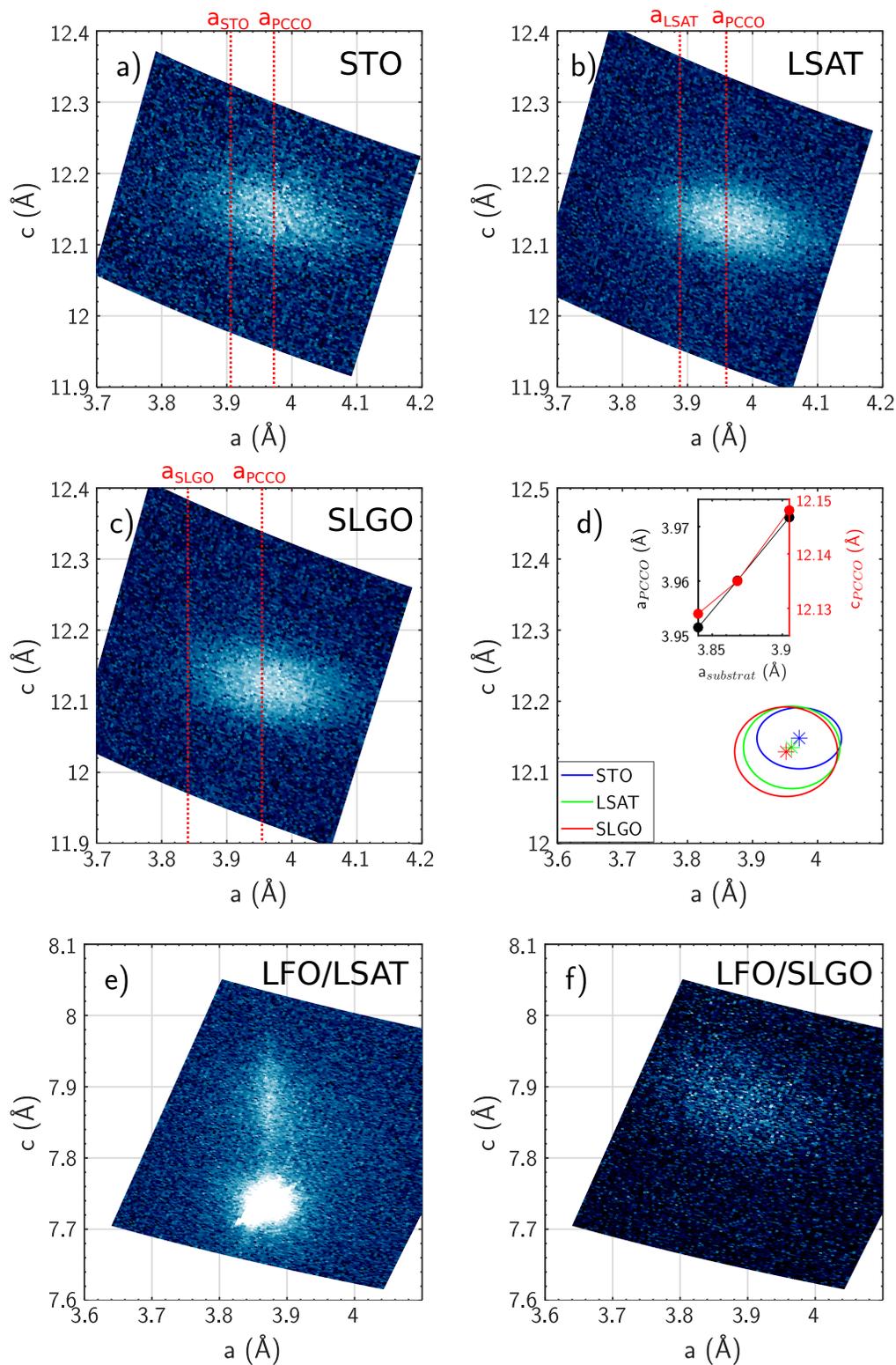


FIGURE 5.20 Spectre $\theta - \omega$ de bicouches sur différents substrats. Pic (109) du PCCO sur a)STO, b)LSAT et c)SLGO. d)superposition des pics (109). Le contour des pics correspond aux écarts-type donnés dans le tableau 5.2. Les paramètres a et c du PCCO selon le paramètre a du substrat sont donnés dans l'encadré. Des traces du pic (106) du LFO apparaissent sur e)LSAT et f)SLGO.

l'absence totale de corrélation linéaire. Un signe négatif indique une anti-corrélation [79].

Dans ce cas, le coefficient de Pearson indique que, dans le même échantillon, les paramètres c_{PCCO} et a_{PCCO} ne sont pas constants. En fait, il y a une contraction du plan a qui est corrélée avec une dilatation du paramètre c et vice versa. Considérant la dilatation de c_{PCCO} déjà observée pour des couches très minces, ceci devrait donc indiquer que cette dilatation de c est accompagnée d'une contraction de a_{PCCO} à proximité de l'interface. À mesure que les contraintes se relaxent en s'éloignant de l'interface, c_{PCCO} diminue tandis que a_{PCCO} augmente. Cette observation est une confirmation indéniable que la déformation attendue est bien observée, mais que les contraintes se relâchent plus rapidement (sur une plus courte distance de l'interface) lorsque le désaccord de maille est plus important. Ceci explique le résultat d'apparence contradictoire dans l'encadré de la figure 5.20d.

Diffraction $\theta - \omega$ du LFO

Des mesures de diffraction des rayons X $\theta - \omega$ du pic (106) du LFO ont également pu être effectuées. Ce pic, lequel est couvert par le pic (109) du STO, est visible à proximité du pic (109) du LSAT (5.20e) et est isolé pour le LSGO (5.20f). La couche de LFO étant mince, l'intensité de ces pics est très faible. Puisque le pic est superposé à celui du STO alors qu'il est à proximité de celui du LSAT mais qu'il s'est avéré très faible sur SLGO, une analyse similaire à celle effectuée pour le PCCO n'est pas possible. Par contre, ce pic est situé à la position attendue, ce qui confirme d'une autre manière le dépôt adéquat de LFO avec $a_{LFO} = 3,93\text{\AA}$.

Malgré ces limitations, le pic (106) sur LSAT (5.20e) est relativement clair. Ce dernier est particulièrement étroit selon l'axe a , indiquant un paramètre structural de $a_{LFO} = 3,88\text{\AA}$ qui s'approche davantage du paramètre du substrat $a_{LSAT} = 3,868\text{\AA}$ que de la valeur attendue de $3,93\text{\AA}$ pour le LFO. Le LFO est donc contraint dans le plan par le substrat. Le pic s'étend également selon c , ce qui indique une variation de c_{LFO} . Ceci est en accord avec la baisse de c_{LFO} selon l'épaisseur de la couche de LFO qui est observée dans la figure 5.19a.

En raison de la proximité du pic de LSAT, il n'est pas possible de calculer le coefficient de Pearson. Par contre, il n'y a pas de corrélation visible entre a_{LFO} et c_{LFO} , possiblement parce que les variations de c_{LFO} sont corrélées avec des variations minimales de a_{LFO} . Ceci signifie que a_{LFO} est relativement constant sur toute l'épaisseur et que les contraintes dans le plan à l'interface entre le LSAT (et possiblement les autres substrats) et le LFO se propagent à travers le LFO jusqu'au PCCO. Sur ce point, il est notable que la couche supérieure de PCCO ne cause pas une dilatation de a_{LFO} à l'interface.

Qualité des surfaces

Afin de caractériser la qualité des couches minces, en particulier leur uniformité latérale, des mesures de microscopie par force atomique (AFM) ont été réalisées. La figure 5.21 présente des mesures effectuées sur les mêmes échantillons qui sont étudiés dans la figure 5.20. Ces mesures ont été traitées avec l'aide du programme d'analyse de microscopie à sonde locale *Gwyddion*. Dans le cas de mesures couvrant des surfaces de l'échelle du nanomètre, tel que présenté dans les figures 5.21a et 5.21b, la surface apparaît complètement uniforme. Comme illustré dans la figure 5.21c, une rugosité de la surface est visible sur des longueurs de l'ordre du μm .

La figure 5.21d présente le profil d'élévation de la surface de la bicouche le long de la ligne bleue apparaissant dans la figure 5.21c. Ce profil montre des variations d'une amplitude de l'ordre du nanomètre, ce qui est comparable aux paramètres structuraux hors-plan c_{PCCO} et c_{LFO} , lesquels sont affichés dans la figure 5.21d. Puisque ces mesures ont été effectuées sur des bicouches dont l'épaisseur est d'environ 12 mailles élémentaires de LFO (tel que montré dans le tableau B.3) et 21 mailles élémentaires de PCCO (tableau 5.2), cela signifie que les variations d'épaisseur sont de l'ordre d'une maille élémentaire pour des épaisseurs d'environ 30 mailles élémentaires. De plus, comme illustré dans la figure 5.21d, ces marches d'une maille élémentaire sont espacées dans le plan par des distances de l'ordre du micromètre. Cela nous indique donc que, pour des distances latérales de l'ordre de milliers de mailles élémentaires (soit environ 2500 mailles élémentaires dans un micromètre), il y a une variation verticale de l'ordre d'une maille élémentaire. Ces mesures montrent donc que les bicouches sont de très bonne qualité, présentant une grande uniformité latérale.

Résumé des déformations

Donc, l'analyse de la diffraction 2θ et des pics (109) du PCCO et (106) du LFO révèle plusieurs déformations structurelles dues au désaccord de maille avec le substrat. Ces dernières sont illustrées de manière exagérée dans la figure 5.22a. Les mesures montrent qu'un désaccord de maille en compression entre le substrat et les couches déposées cause une réduction de a_{LFO} et de a_{PCCO} à proximité des deux interfaces. Cette compression dans le plan est accompagnée d'une dilatation selon l'axe hors plan avec une hausse de c_{PCCO} . Le comportement de c_{LFO} est plus complexe, ce dernier diminuant à mesure que l'épaisseur augmente tandis que les variations possibles de a_{LFO} sont trop petites pour pouvoir être observées. Notamment, toutes les mesures effectuées montrent qu'il y a des contraintes structurelles dans le PCCO dépendant du substrat, en dépit d'une couche tampon de LFO.

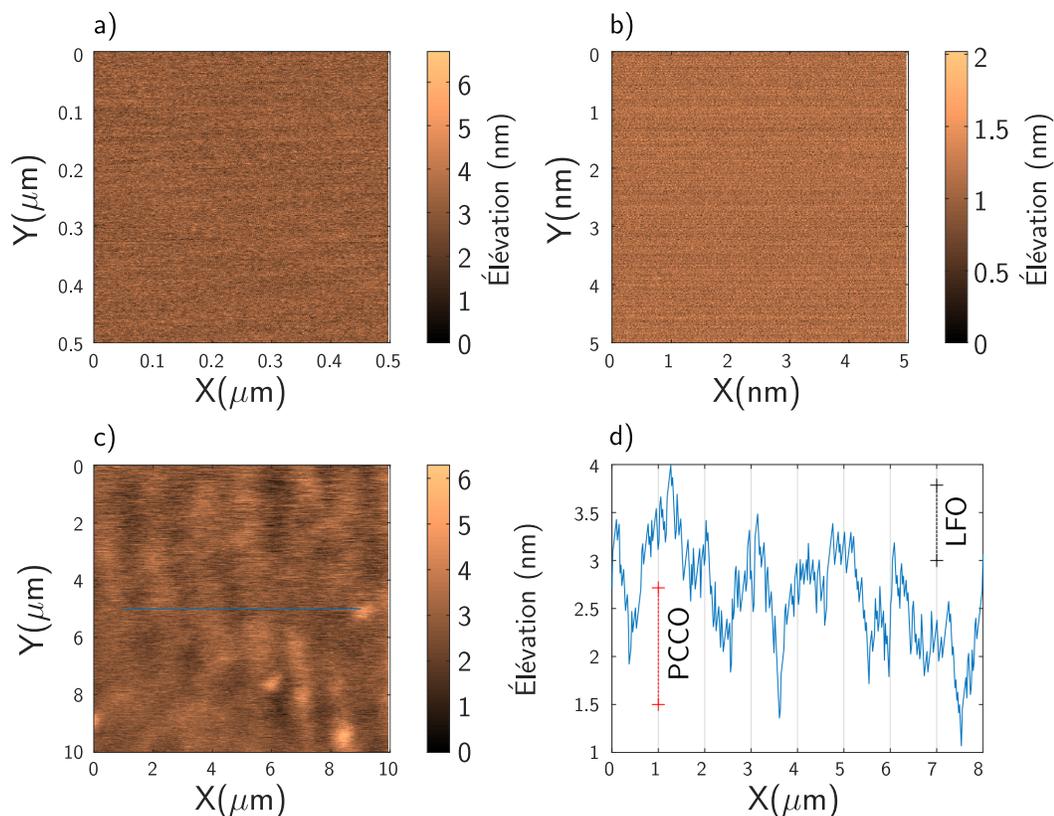


FIGURE 5.21 a) STO b) LSAT c) SLGO d) Profil d'élévation de long de la ligne bleue dans c comparé aux paramètres c_{PCCO} et c_{LFO}

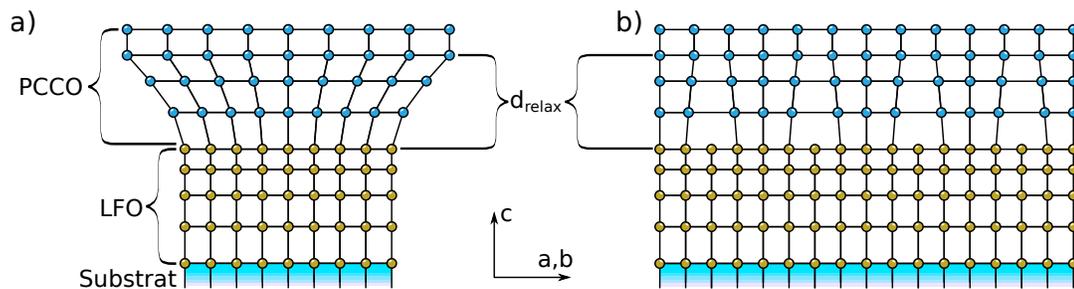


FIGURE 5.22 a) Représentation exagérée des déformations structurales observées dans les bicouches. Le c_{LFO} se contracte en s'éloignant du substrat tandis que a_{LFO} reste relativement constant. Le a_{PCCO} est comprimé à l'interface entre le PCCO et le LFO et se relaxe selon c . Ceci est accompagné d'une contraction de c_{PCCO} . La relaxation du PCCO se produit sur une longueur d_{relax} , laquelle dépend du désaccord de maille avec le substrat. b) En plus de la longueur de relaxation, le désaccord se manifeste probablement par des défauts à l'interface.

Ceci indique que malgré une variation de c_{LFO} selon l'épaisseur, les contraintes dans le plan dues au substrat ne sont pas relaxées par le LFO en raison du a_{LFO} effectivement constant.

De plus, les mesures de microscopie par force atomique montrent une surface de haute qualité, avec des marches de l'ordre de la maille élémentaire se produisant sur des périodes de l'ordre du micromètre. Ceci est significatif car les contraintes peuvent se manifester par la croissance de couches minces rugueuses. Dans ce cas, la faible rugosité de la surface des bicouches montre que les contraintes sont relaxées à l'interface, soit par la déformation des mailles élémentaires ou la formation de dislocations à l'interface [80].

Pour les deux composantes, la structure se relaxe progressivement selon l'épaisseur, ce qui se manifeste par une diminution du paramètre c . Dans le cas du PCCO, la variation de c est plus abrupte pour les désaccords de maille plus importants avec le substrat et vice versa. La longueur de relaxation d_{relax} est plus grande sur STO que sur LSAT et est présumée plus petite sur SLGO. Ceci a comme conséquence que le c moyen est plus grand pour les substrats présentant le plus petit désaccord de maille. La longueur de relaxation d_{relax} indique également la présence d'une couche contrainte à l'interface entre le LFO et le PCCO. La figure 5.22b présente la structure possible d'une bicouche contrainte. Le désaccord de maille provoque l'apparition de défauts à l'interface en plus d'une relaxation progressive sur une longueur de d_{relax} . Des défaut similaires ont été rapportés précédemment par notre équipe [81]. Un plus grand désaccord de maille causerait un plus grand nombre de défauts, ce qui pourrait réduire d_{relax} .

5.3.2 Propriétés de transport selon le substrat

Des mesures de résistivité ont été effectuées sur ces bicouches et sont présentées dans la figure 5.23. Dans cette figure, chaque graphe présente la résistivité d'échantillons déposés simultanément sur différents substrats à l'exception des courbes en pointillés dans le premier graphique. Ces deux courbes correspondent par contre à deux autres échantillons minces déposés simultanément, la couche de 4-5 mailles élémentaires de PCCO sur LSAT s'est avérée trop résistive pour pouvoir être mesurée.

Le comportement de la résistivité selon l'épaisseur de la couche de PCCO observé dans ces mesures est similaire à ce qui a été observé dans les sections précédentes pour les bicouches et les superstructures. La résistivité diminue lorsque l'épaisseur de la couche est augmentée, convergeant vers $10^2 \mu\Omega cm$, l'ordre de grandeur typique des cuprates dopés optimalement en électrons (PCCO $x = 0,15$ par exemple). La résistivité augmente à basse température pour des couches très minces tandis que des couches d'épaisseur supérieure à

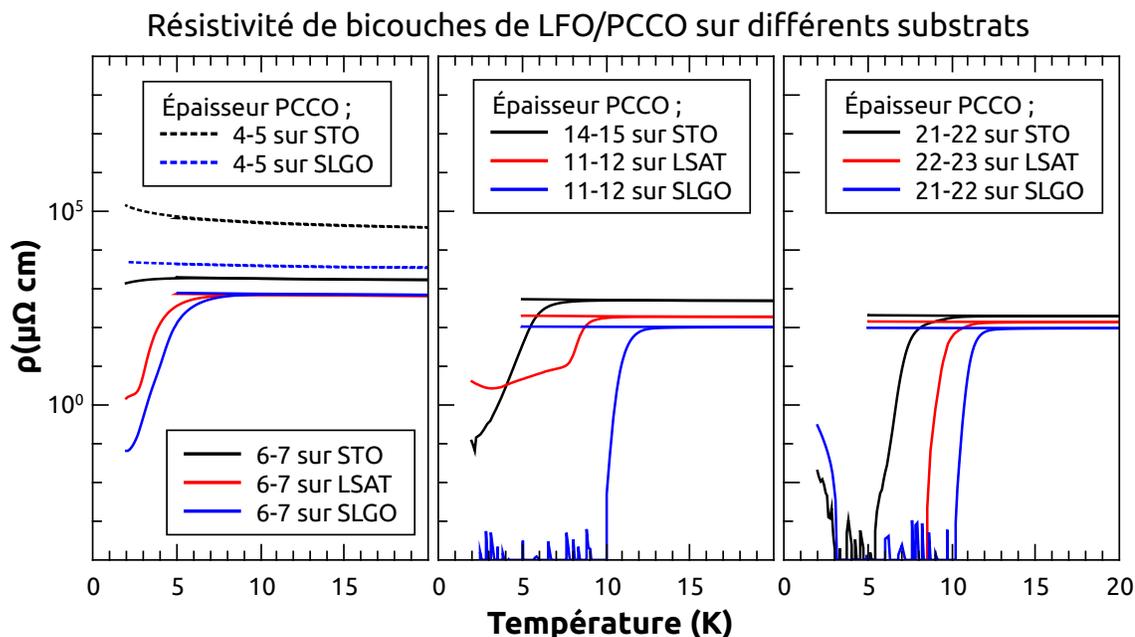


FIGURE 5.23 Résistivité d'une bicouche de PCCO/LFO sur différents substrats pour différentes épaisseurs de la couche de PCCO. Les symboles pleins ont été utilisés pour tracer les courbes.

10 mailles élémentaires présentent des transitions supraconductrices. Pour ce qui est des phases supraconductrices, certains échantillons présentent une résistance résiduelle sous la température critique, ceci est due à un chauffage accidentel durant l'application des contacts. Des mesures de susceptibilité discutées plus loin confirment la présence de transitions complètes.

Étonnamment, la résistivité des bicouches déposées sur SLGO est systématiquement plus petite que celle des bicouches déposées sur STO, les échantillons déposés sur LSAT présentant un comportement intermédiaire. Naïvement, on pourrait penser que le désaccord de maille le plus important entre SLGO et PCCO, même en bicouche, devrait avoir l'impact le plus fort et ainsi mener à des plus grandes résistivités. C'est l'inverse qui est observé. De la même manière, la transition supraconductrice se produit à une plus haute température pour le SLGO, confirmant l'impact du désaccord de maille moins fort malgré le plus grand désaccord.

Les mesures de coefficient de Hall présentées dans la figure 5.24 montrent le même comportement qui a été observé pour les bicouches sur STO. Le comportement du R_H s'approche de celui attendu pour du PCCO $x = 0,17$ pour des couches épaisses, ce qui inclut l'inflexion à environ 100 K. Pour des couches d'environ 20 mailles élémentaires de PCCO, le

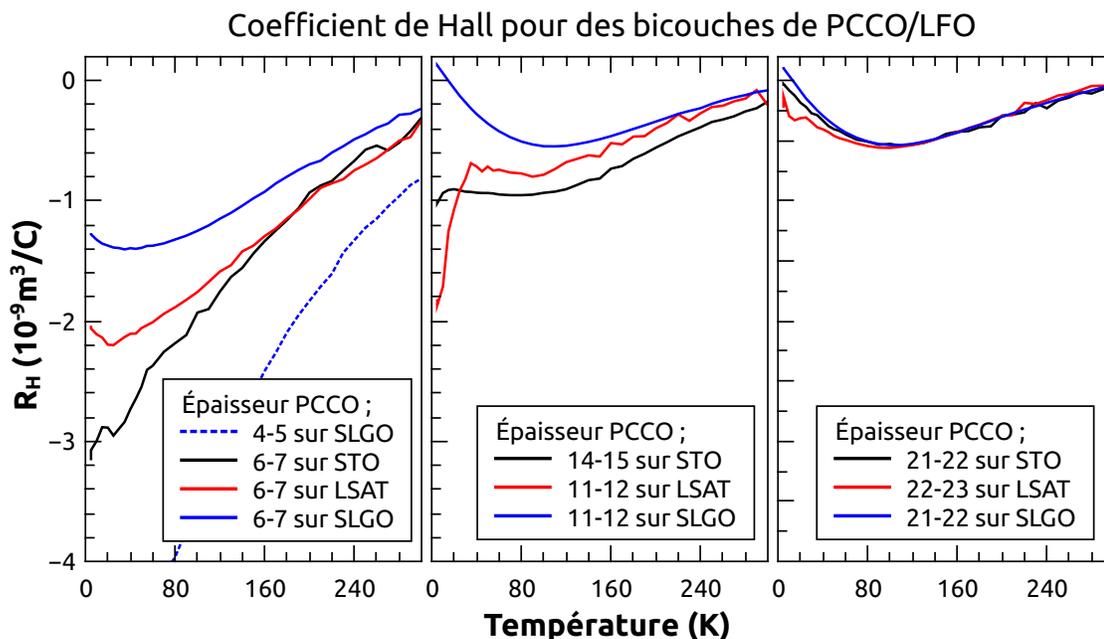


FIGURE 5.24 Coefficient de Hall d'une bicouche de PCCO/LFO sur différents substrats pour différentes épaisseurs de la couche de PCCO.

substrat ne cause aucune différence notable. Pour des épaisseurs plus petites, l'inflexion se déplace vers des températures plus basses et la concentration de porteurs diminue à basse température, le R_H augmentant négativement. Dans le cas des couches les plus minces, l'amplitude du R_H des couches sur SLGO est systématiquement plus petite que celle sur STO, le LSAT présentant encore une fois un comportement intermédiaire. Pour les couches les plus minces, seul le R_H sur SLGO a pu être mesuré, car la résistivité élevée faisait en sorte que le bruit sur $\Delta R(\Omega)$ était trop important pour les autres substrats.

Le fait que les propriétés de transport convergent avec l'épaississement des couches tandis qu'elles diffèrent selon le substrat à faible épaisseur indique la présence d'une couche résistive à l'interface entre le PCCO et le LFO. Cette situation peut être approximée par un modèle simpliste où les couches de PCCO sont considérées comme étant formées d'une couche très résistive d'épaisseur d_{res} et d'une couche d'épaisseur variable ayant la résistivité ρ_{PCCO} . Cette résistivité ρ_{PCCO} correspond à ce qui serait mesuré dans une couche épaisse de PCCO. Par analogie avec ce qui a été observé dans les superstructures, où le courant était confiné dans la couche supérieure, la relation entre la résistivité mesurée ρ et l'épaisseur

totale d de la couche de PCCO est la suivante ;

$$\rho = \rho_{PCCO} \left(\frac{d}{d - d_{res}} \right) \quad (5.1)$$

Ceci permet d'obtenir la relation linéaire suivante ;

$$\frac{d}{\rho} = \frac{d}{\rho_{PCCO}} - \frac{d_{res}}{\rho_{PCCO}} \quad (5.2)$$

Où d/ρ est nul lorsque l'épaisseur d est la même que l'épaisseur de la couche fortement résistive d_{res} .

Encore une fois, il est important de souligner qu'il s'agit là d'une interprétation grossière. En réalité, la résistivité varie progressivement selon l'épaisseur. Malgré tout, en traçant les d/ρ pour des grandes épaisseurs et en faisant une régression linéaire, il est possible d'obtenir une épaisseur approximative de la couche très résistive. La figure 5.25 illustre les d/ρ obtenus pour les bicouches sur différents substrats. Les résistivités à température pièce ont été utilisées. Les mesures obtenues se comportent donc comme s'il y avait une couche très résistive à l'interface entre le LFO et le PCCO. L'épaisseur de cette couche dépend du substrat, étant plus mince pour les échantillons sur SLGO et plus épaisse sur STO, les bicouches sur LSAT présentant un comportement intermédiaire. Ce comportement suit celui de d_{relax} étudié dans la section 5.3.1 et clairement illustré par le comportement de c_{PCCO} dans la figure 5.19b. En prenant en compte de cette couche résistive, la structure des bicouches est donc similaire à ce qui est illustré dans la figure 5.26.

Il est important de noter que, bien qu'il y ait une corrélation entre d_{res} et d_{relax} , ce ne sont pas les mêmes épaisseurs. La valeur d_{res} est l'épaisseur approximative de la couche très résistive tandis que d_{relax} est la longueur sur laquelle les contraintes d'interface se relaxent. Considérant que, d'après la position des transitions supraconductrices dans la figure 5.23, la supraconductivité est encore en partie inhibée pour des épaisseurs d'environ 20 mailles élémentaires sur le LSAT et STO, d_{relax} est significativement plus grand que d_{res} . Qualitativement, cela semble indiquer que la supraconductivité est beaucoup plus sensible aux contraintes que la résistivité.

Additionnellement, des mesures de susceptibilité magnétique ont été effectuées sur les bicouches dont la résistivité présentait des transitions supraconductrices complètes ou partielles. Ces susceptibilités sont présentées dans les figures 5.9, 5.10 et 5.27. Ces mesures confirment la présence d'une transition supraconductrice pour les échantillons présentant

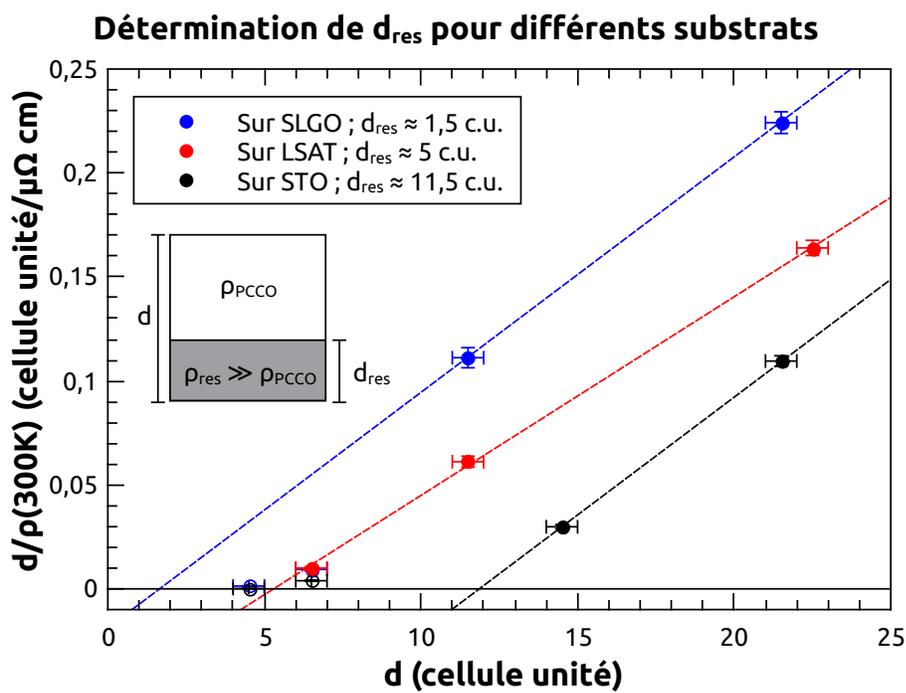


FIGURE 5.25 Détermination de d_{res} en utilisant le rapport $d/\rho(300K)$ des bicouches en fonction de l'épaisseur d de la couche de PCCO. S'il est considéré que la couche de PCCO est composée d'une couche de résistivité ρ_{PCCO} d'épaisseur $d - d_{res}$ et d'une couche fortement résistive d'épaisseur d_{res} , les d/ρ suivent une relation linéaire qui croise l'abscisse à d_{res} pour des épaisseurs d suffisamment grandes. Les symboles vides ont été ignorés pour la régression linéaire puisque leur d est proche ou inférieure à d_{res} .

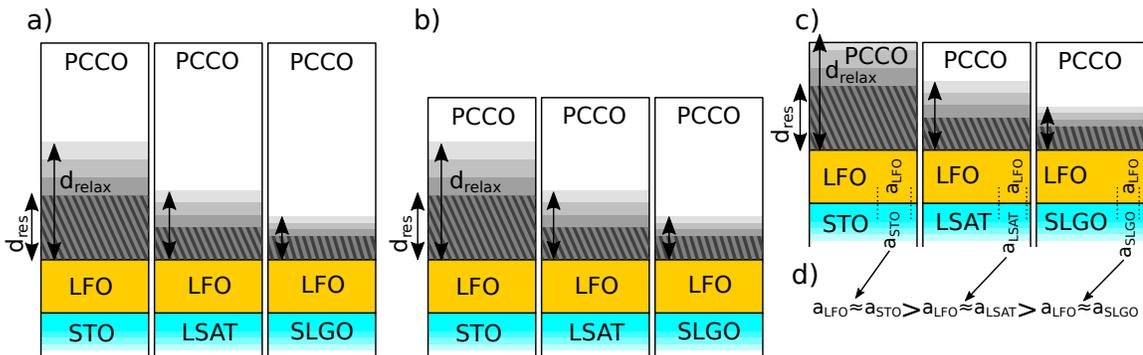


FIGURE 5.26 Position et épaisseur de la couche contrainte d'épaisseur d_{relax} (en gris) et de la couche résistive d'épaisseur d_{res} (hachurée) de PCCO dans les bicouches. a) L'épaisseur d_{res} de la couche résistive évolue de manière similaire à d_{relax} , laquelle dépend du substrat. À mesure que la couche de PCCO est amincie de (a) à (c) en passant par (b), la couche résistive occupe une plus grande proportion de l'épaisseur totale de PCCO, et a un effet croissant sur les propriétés de transport. d) La couche de LFO est contrainte dans le plan par le substrat de manière à ce que a_{LFO} soit équivalent à $a_{substrat}$.

une résistivité résiduelle dans la figure 5.23.

La susceptibilité magnétique montre une transition irrégulière pour le LSAT et le SLGO. Dans le cas des couches sur LSAT, le pic de la partie imaginaire de la susceptibilité (figure 5.10b) présente un coude sur le côté à basse température. L'irrégularité de la transition est clairement visible dans le cas des échantillons déposés sur SLGO, pour lesquels plusieurs pics sont présents dans la partie imaginaire de la susceptibilité (figure 5.27b). Ceci est associé avec une transition supraconductrice se produisant à une température critique variable selon la position dans la couche, révélant une inhomogénéité des propriétés. En considérant que la haute résistance à proximité de l'interface soit causée par le désaccord de maille avec le substrat, la présence de multiple transitions pourrait être causée par une relaxation irrégulière des contraintes, que ce soit selon l'axe z ou dans le plan. Ceci causerait la formation d'un certain nombre de régions subissant des contraintes variables à proximité avec le LFO et d'une couche relaxée à la surface de l'échantillon. Les régions contraintes du PCCO auraient une épaisseur totale de d_{relax} tandis que la couche relaxée comporterait l'ensemble du PCCO additionnel.

Les deux températures critiques les plus claires dans la figure 5.27b sont 7,9 K et 9,2 K. L'intensité relative des pics associés à ces deux températures critiques varie selon l'épaisseur de la couche. Pour des couches de 11-12 mailles élémentaires, la transition à 9,2 K est la plus intense. Pour des épaisseurs de 21-22 mailles élémentaires, la transition à 7,9 K devient plus intense. Ceci semble indiquer que la transition à 9,2 K est associée à une couche contrainte

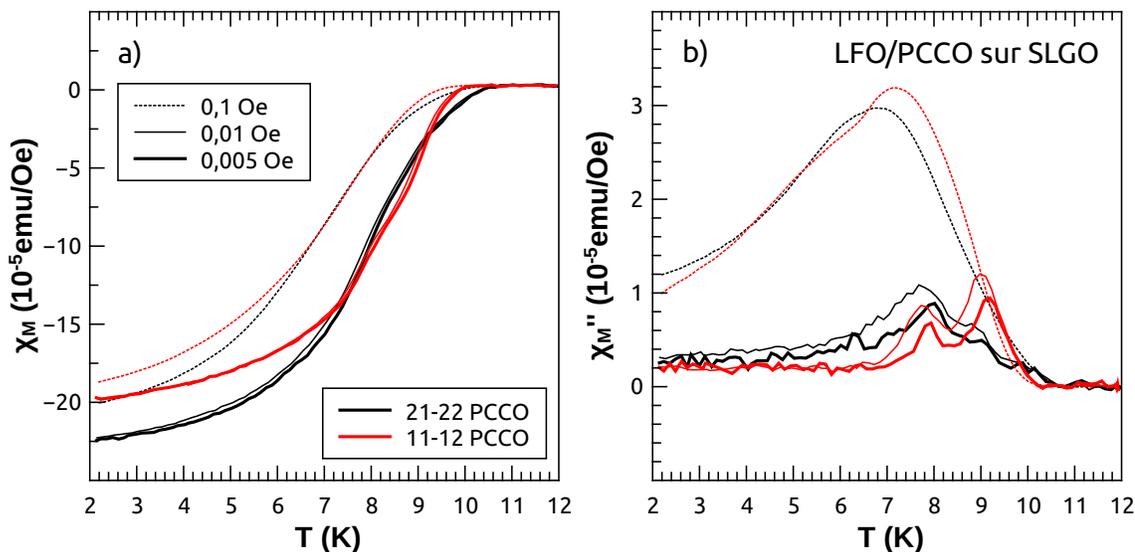


FIGURE 5.27 Susceptibilité magnétique normalisée sur le champ appliqué pour des bicouches de LFO/PCCO déposées sur du SLGO. Le champ appliqué était de 0,1Oe pour les courbes pointillées, 0,01Oe pour les courbes continues et 0,005Oe pour les courbes grasses.

d'épaisseur fixe de PCCO tandis que la transition à 7,9 K provient de la couche supérieure, mais une interprétation plus complète de ces pics demanderait plus d'échantillons et fort possiblement l'utilisation d'une sonde locale telle que la TEM pour confirmer la stratification des propriétés électroniques dans de telles couches.

En fin de compte, l'observation à retenir est que la transition supraconductrice, telle qu'observée par mesure de susceptibilité magnétique, est plus complexe pour les substrats ayant le plus grand désaccord de maille. Si l'inhibition de la supraconductivité à proximité de l'interface est causée par les contraintes dues au substrat, une telle complexité est prévisible considérant le désaccord de maille entre le PCCO et le SLGO de 2,9%, comparé à 1,2% pour le STO. Ce plus grand désaccord ferait en sorte qu'il y ait plus de dislocations aux interfaces sur SLGO que sur les autres substrats. Ces dislocations ont un effet crucial sur la relaxation des contraintes.

Donc, toutes les mesures de transport indiquent qu'il y a une baisse de la concentration de porteurs et une hausse de la résistivité à proximité de l'interface et que ces effets sont corrélés avec des déformations structurelles. De plus, ces déformations dépendent des paramètres structuraux du substrat et sont donc probablement causées par des contraintes dues à un désaccord de maille. En particulier, un désaccord de maille plus important entre le substrat et le PCCO fait en sorte que la longueur sur laquelle ces contraintes se relaxent soit

plus courte, probablement en raison de la présence d'une plus grande densité de défauts structuraux à l'interface LFO/PCCO.

5.4 Effet des contraintes sur l'oxygénation

Tout au long de ce projet, que ce soit dans les superstructures ou les bicouches, une région présentant une supraconductivité inhibée, une haute résistivité et une faible concentration de porteurs a été observée à l'interface entre le PCCO et le LFO. Puisque l'épaisseur de cette région est corrélée avec les déformations structurelles présentes à proximité de l'interface et que cette dernière peut être contrôlée en changeant le substrat, il est raisonnable de conclure que ces effets d'interface soient causés par des contraintes compressives dans le plan. De plus, en raison de l'inhibition de la supraconductivité observée pour une couche mince de PCCO déposée directement sur le substrat (ligne pointillée dans la figure 5.5), le LFO semble uniquement agir en tant que couche tampon entre le substrat et le PCCO, mais ne réduisant les contraintes que de manière minimale.

Or, comme rapporté dans la section 1.2.4, des comportements similaires ont été rapportés dans la littérature pour des cuprates [41] [42] [44] [45] exposés à différentes contraintes dues au substrat et à différentes conditions d'oxygénation. Dans ces cas, l'épaisseur sur laquelle l'effet se manifeste dépend du désaccord de maille à l'interface, un désaccord plus important résultant en une relaxation des contraintes sur une plus petite distance et une couche isolante plus mince [41]. Il a été rapporté que les variations des propriétés de transport à proximité de l'interface sont causées par l'effet des contraintes sur la formation des lacunes d'oxygène et la mobilité des atomes d'oxygène [41] [42]. De la même manière, une analyse approfondie utilisant l'isotope d'oxygène ^{18}O dans l'oxyde complexe $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ a montré que des contraintes dans le plan en compression inhibe la propagation des atomes d'oxygène [43].

S'il est supposé que les cuprates se comportent de manière similaire à $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ [43], il est possible de penser que les régions en compression aux interfaces entre le LFO et le PCCO soient plus difficiles à réduire. Ceci expliquerait donc les résultats obtenus durant ce projet. Le fait que cet effet ait été observé pour des monocouches, que ce soit pour $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [44], le $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ [45] ou pour PCCO comme illustré par la courbe en pointillée dans la figure 5.5, ne corrobore pas la présence d'un transfert de charges entre le LFO et le PCCO. Du moins, ce n'est certainement pas la seule source de perturbation des propriétés à l'interface. La hausse de la résistivité et l'inhibition de la supraconductivité à l'interface pourraient donc avoir été causées par une réduction insuffisante à proximité de l'interface résultant de contraintes compressives. En effet, il a été souligné à plusieurs

reprises durant ce projet que les couches très minces se comportaient comme si elles n'avaient pas été suffisamment réduites. Selon ce scénario, tout comme les contraintes en extension encouragent la formation de lacunes d'oxygène dans les oxydes, les contraintes compressives ralentiraient leur formation, empêchant une réduction adéquate du PCCO pour induire une phase supraconductrice.

5.4.1 Retour sur les travaux de Bruno *et al.*

Le but premier de ce projet était d'explorer des méthodes inédites pour contrôler le dopage dans les cuprates supraconducteurs. En particulier, ce projet s'est concentré sur l'approfondissement de l'étude des interactions à l'interface entre un cuprate dopé aux électrons et du LFO. L'utilisation de ces matériaux spécifiques a été motivée par les résultats originalement présentés par Bruno *et al.* Or, les observations rapportées dans les sections précédentes sont contraires à ces résultats [1]. En effet, cette équipe a rapporté une baisse de la résistivité et une hausse de la concentration de porteurs à l'interface entre du LaFeO_3 et du Sm_2CuO_4 , ce qu'ils ont expliqué par un transfert d'électrons du LaFeO_3 au Sm_2CuO_4 .

Devant cette contradiction apparente, il est important de souligner la multitude de variables influençant les propriétés des oxydes. Dans le cas des échantillons étudiés au cours de ce projet, il a été observé que les contraintes en compression présentes à l'interface entre le PCCO et le LFO – ou le PCCO et le substrat – empêchent la formation de lacunes d'oxygène, ce qui cause l'effet observé.

Alors qu'il est possible que Bruno *et al.* aient observé un transfert de charges, l'effet duquel serait ainsi négligeable dans nos échantillons comparé à l'effet de l'oxygénation, nous présentons ici une interprétation alternative de leurs résultats. En effet, ces derniers pourraient être causés par les mêmes principes à l'origine de nos observations, soit la réduction de la mobilité d'oxygène en présence de contraintes en compression. Il faut par contre noter qu'une étude plus poussée de l'effet de la méthode de fabrication utilisée par Bruno *et al.* serait nécessaire pour confirmer cette interprétation.

Différences dans les méthodes de fabrication

En premier lieu, il faut mettre l'emphase sur les différences entre la méthode de croissance utilisée durant ce projet et celle de Bruno *et al.* En particulier, leurs échantillons ont été déposés par pulvérisation cathodique. De plus, contrairement à ce qui a été fait durant le présent projet, Bruno *et al.* n'ont pas effectué de réduction d'oxygène. Après le dépôt,

leurs échantillons ont été exposés à une haute pression (675 Torr) d'oxygène à 750°C, une température à mi-chemin entre celles utilisées pour déposer le LFO et le Sm_2CuO_4 . Ce recuit a duré 10 minutes. De la même manière, le dépôt des superstructures a été effectué sous 2,1 Torr d'oxygène, une pression élevée pour un dépôt par pulvérisation cathodique. Ces conditions d'oxygénation ont été utilisées à la fois pour les superstructures et pour des monocouches de Sm_2CuO_4 et de LaFeO_3 [1].

De tels recuits sous oxygène sont utilisées après la fabrication de couches minces de cuprates dopés aux électrons par pulvérisation cathodique dans le but de combler les lacunes d'oxygène s'y étant formées durant le dépôt [82]. Ceci est en accord avec la résistivité de la monocouche de 15 mailles élémentaires de Sm_2CuO_4 de Bruno *et al.*, laquelle est affichée dans la figure 1.10a. En effet, la résistivité à 300 K est d'un ordre de grandeur similaire à ce qui est observé pour des monocristaux de Nd_2CuO_4 n'ayant subi aucune réduction [10]. En présence de lacunes d'oxygène, le Sm_2CuO_4 devrait être moins résistif.

En fin de compte, les superstructures de Bruno *et al.* se sont révélées moins résistives que leurs monocouches et une plus grande concentration de porteurs y a été observée. De plus, ce comportement des superstructures a été obtenu avec des couches de Sm_2CuO_4 très minces (de 2 à 4 mailles élémentaires). La résistivité moins élevée pourrait aussi être expliquée par une plus grande concentration de porteurs.

À l'opposé, tout au long du présent projet, les superstructures de PCCO et de LFO se sont avérées extrêmement résistives. À moins de les chauffer sous vide après le dépôt, aucune mesure de transport ne pouvait être effectuée. Même lorsque les superstructures avaient subi une réduction, la résistivité demeurait trop élevée pour effectuer les mesures désirées. En fin de compte, du PCCO $x = 0,17$ a dû être utilisé pour obtenir des échantillons mesurables (i.e. conducteurs). Or, même dans ce cas, une réduction d'oxygène était encore nécessaire pour atteindre un régime métallique et observer de la supraconductivité. De plus, les couches de PCCO des mêmes épaisseurs que les couches de Sm_2CuO_4 de Bruno *et al.* étaient trop résistives pour réaliser la moindre mesure. Les couches devaient avoir une épaisseur supérieure à environ 10 mailles élémentaires pour présenter de la supraconductivité.

Tout ceci pointe vers une différence importante de la concentration de porteurs entre ce projet et les recherches de Bruno *et al.*. Par contre, considérant les différences entre les conditions de fabrication, il y a probablement une différence d'oxygénation entre les échantillons de Bruno *et al.* et ceux produits durant ce projet.

Interprétation du spectre EELS

Dans le cas des superstructures de Sm_2CuO_4 et de LFO de Bruno *et al.*, l'épaisseur de la couche de Sm_2CuO_4 a été gardée relativement constante et toutes les mesures de concentrations de porteurs, que ce soit les spectres EELS (*electron energy loss spectroscopy*) et les mesures d'effet Hall, ont été effectuées sur des superstructures comportant des couches de 4 mailles élémentaires de Sm_2CuO_4 . Pour cette raison, il n'est pas possible d'analyser leurs données en fonction de l'épaisseur du Sm_2CuO_4 comme il a été fait pour le PCCO durant le présent projet.

En fait, la méthode utilisée par Bruno *et al.* pour déterminer la présence d'un transfert de charge à l'interface est la mesure du spectre EELS selon l'axe c dans les superstructures, ce résultat étant présenté dans la figure 1.11. Pour déterminer la concentration de porteurs, les spectres EELS obtenus dans la superstructure ont été comparés à ceux obtenus avec du $\text{Sm}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ pour différents dopages. Les spectres EELS de référence sont aussi présentés dans la figure 1.11a.

Les structures observées autour de 530 eV dans le spectre EELS sont associées aux interactions inélastiques entre le faisceau d'électrons incident et les orbitales de cœur des atomes d'oxygène (soit $1s$ ou K selon la notation). Pour des énergies inférieures à cette région, il n'y a aucune excitation des orbitales $1s$ tandis que c'est le contraire pour des plus grandes énergies. La région du spectre EELS à proximité de 530 eV (le K -edge) correspond à l'énergie minimale nécessaire pour exciter les orbitales $1s$. Cette région présente des oscillations qui sont observées à la fois pour les dopés aux trous et aux électrons. Entre autres, ces dernières comportent un pic principal à 537 eV et un pic secondaire à 528 eV.

L'intensité de ce pic secondaire dépend du dopage. En effet, dans le cas des dopés aux trous, l'ajout de cérium augmente l'intensité du pic à 528 eV [83] [84]. Pour les dopés aux électrons, la relation est inverse, l'intensité du pic diminuant progressivement à mesure que la concentration de cérium x est augmentée [84]. Cette relation entre le dopage et la concentration de cérium a également été confirmée par Bruno *et al.* en effectuant des mesures de EELS sur des poudres Sm_2CuO_4 et $\text{Sm}_{1,84}\text{Ce}_{0,16}\text{CuO}_4$. Dans ce cas, le pic à 528 eV est moins intense pour $x = 0,16$ [1]. Ce sont ces mesures qui ont été utilisées pour analyser les spectres EELS des superstructures et pour estimer la concentration de porteurs.

Par contre, l'intensité du pic à 528 eV dépend également de la réduction d'oxygène. Contrairement à la concentration de cérium, l'ajout de lacunes d'oxygène diminue l'intensité du pic à 528 eV à la fois pour les dopés aux électrons et les dopés aux trous. Dans du $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, une hausse de δ est associée à une suppression du pic [85] [84]. De la même

manière, pour dopage nul ($x = 0$), le pic à 528 eV disparaît complètement pour $\delta = 0,5$ dans le cas du $\text{Nd}_2\text{CuO}_{4-\delta}$ [86]. En plus d'une réduction d'intensité, la réduction peut également décaler le pic vers des plus grandes énergies [87].

En fait, les effets de la réduction d'oxygène ne se limitent pas qu'à une variation de l'amplitude du pic EELS à 528 eV. Comme il a été observé pour le PCCO durant ce projet, l'ajout de lacunes d'oxygène augmente la concentration de porteurs, diminue l'amplitude de R_H [72] et réduit la résistivité. En particulier, en présence d'une réduction suffisante, la résistivité d'un cuprate sous-dopé peut présenter un comportement métallique [88] et même devenir supraconducteur sans le moindre dopage de cérium [89].

Une variation de l'intensité du pic à 528 eV selon le substrat a également été observé pour les couches minces de LSCO présentées dans la figure 1.7, ce dernier étant moins intense pour les couches minces comportant la plus grande concentration de lacunes d'oxygène [42]. Puisque l'intensité du pic à 528 eV dépend à la fois du dopage en cérium et de la concentration de lacunes d'oxygène, et que la réduction peut avoir un effet similaire au dopage en cérium, il est important de garder les conditions d'oxygénation constantes si l'intensité de ce pic est utilisée pour caractériser le dopage. Or, la monocouche de 15 mailles élémentaires de Sm_2CuO_4 utilisée comme référence par Bruno *et al.* n'était probablement pas exposée aux mêmes contraintes structurales que les couches de 4 mailles élémentaires utilisées dans les superstructures. En général, on ne peut donc pas assumer que, pour les mêmes conditions, les recuits d'une superstructure et d'une monocouche soient équivalents.

Interprétation

Pour expliquer notre incapacité à produire des échantillons présentant un comportement similaire à ceux de Bruno *et al.*, il faut donc considérer l'ensemble du procédé de fabrication, que ce soit les contraintes entre les composants et les manipulations destinées à contrôler l'oxygénation.

En premier lieu, le Sm_2CuO_4 et le LFO sont déposés sur le substrat, dans ce cas du STO. Le paramètre structural dans le plan du Sm_2CuO_4 est de $a_{\text{SCO}} = 3,915 \text{ \AA}$ [10]. Ceci se traduit par des contraintes en compression avec le substrat de STO ($a_{\text{STO}} = 3,905 \text{ \AA}$). Le désaccord de maille entre le substrat et le Sm_2CuO_4 est donc de 0,3%. Bien que ce désaccord de maille soit petit, ce dernier est équivalent à celui entre le LSCO et le LAO. Or, comme illustré dans la figure 1.6, ce désaccord se traduit par une couche résistive de 80 nm dans le LSCO.

En effet, comme expliqué dans la section 1.2.4, les contraintes structurales influencent la mobilité des atomes d'oxygène dans les couches minces d'oxydes. La mobilité de l'oxygène

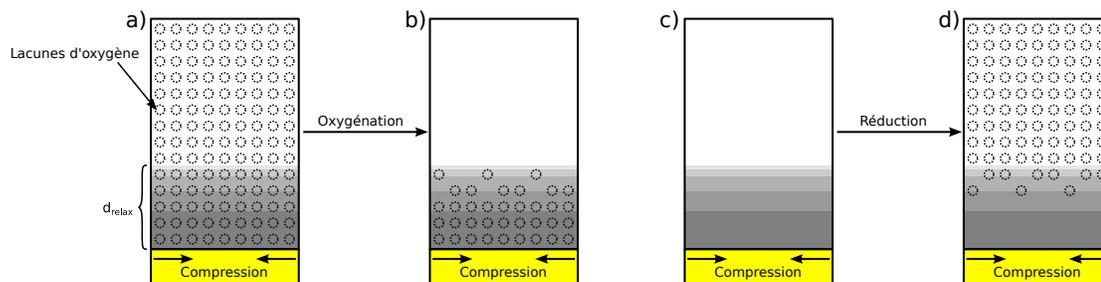


FIGURE 5.28 Effet de la réduction et de l’oxygénation en présence de contraintes en compression. Dans le cas d’une couche déposée avec des lacunes d’oxygène (a), l’oxygénation comble les lacunes sur toute l’épaisseur sauf à proximité de l’interface (b). Pour une couche déposée sans lacunes (c), la réduction d’oxygène cause la formation de lacunes d’oxygène sauf à proximité de l’interface (d).

est diminuée en présence d’une compression dans le plan. Comme illustré dans la figure 5.28, ceci fait en sorte qu’il est plus difficile de réduire **et** d’oxygéner une couche mince sous compression.

Cet effet explique la présence d’une couche résistive dans le PCCO. Dans ce cas, les couches de PCCO déposées par PLD ne comportaient pas de lacunes d’oxygène (figure 5.28c) et devaient être réduites. La réduction fait en sorte que les couches suffisamment épaisses de PCCO deviennent conductrices ou même supraconductrices. Or, en raison de la couche contrainte d’épaisseur d_{relax} à l’interface, peu ou pas de lacunes d’oxygène n’ont été formées à proximité avec le LFO (figure 5.28d). Ainsi, pour ce projet, la couche résistive à l’interface est due à une réduction insuffisante.

De la même manière, les observations de Bruno *et al.* pourraient être expliquées par l’effet inverse. Les couches de Sm_2CuO_4 déposées par pulvérisation cathodique comportent des lacunes d’oxygène (figure 5.28a) et doivent être oxygénées pour obtenir des couches stœchiométriques. Dans le cas d’une couche suffisamment épaisse, le Sm_2CuO_4 se comporte comme un cuprate dopé aux électrons sans dopage et sans réduction. C’est ce qui est observé pour les échantillons de référence utilisés par Bruno *et al.*. Les monocouches (résistivité) et les poudres (spectres EELS pour dopage nul et $x = 0,16$) ne comportent pas de lacunes d’oxygène. Par contre, dans les superstructures, les lacunes d’oxygène à proximité des interfaces ne sont pas comblées (figure 5.28b) en raison des contraintes en compression. En raison de la faible épaisseur des couches de Sm_2CuO_4 dans les superstructures (4 mailles élémentaires), la totalité du Sm_2CuO_4 est probablement contrainte.

Ceci fait en sorte que le Sm_2CuO_4 dans les superstructures est plus réduit comparative-ment au Sm_2CuO_4 utilisé comme référence. Les lacunes d’oxygène ajoutant des porteurs

de type électron, les superstructures sont donc nécessairement moins résistives et ont une plus grande concentration de porteurs que la monocouche de Sm_2CuO_4 . Comme expliqué précédemment, ce dopage par lacunes d'oxygène se manifeste de la même manière que le dopage par cérium dans le spectre EELS et le coefficient de Hall. Les mesures de Bruno *et al.* ne permettent donc pas de prouver la présence d'un transfert d'électrons entre le LFO et le Sm_2CuO_4 .

Il faut par contre noter que le scénario présenté ici suppose que les contraintes structurales dans le plan sur le LFO se relaxent sur de grandes épaisseurs. Les superstructures de Bruno *et al.* étaient formées de 6 alternances de 14 mailles élémentaires de LFO et de 4 mailles élémentaires de Sm_2CuO_4 : des contraintes en compression devraient être présentes sur l'épaisseur totale. En effet, le LFO ayant un paramètre de $a_{\text{LFO}} = 3,93\text{\AA}$, un LFO relaxé devrait causer des contraintes en extension sur le Sm_2CuO_4 , ce qui causerait l'effet inverse.

Or, pour le LFO dans les superstructures, l'équipe de Bruno *et al.* a observé des paramètres de $a_{\text{LFO}} = 3,91 \pm 0,01\text{\AA}$ et de $c_{\text{LFO}} = 3,96 \pm 0,01\text{\AA}$, ce qui se traduit par une compression dans le plan et une dilatation hors plan. De la même manière, un paramètre de $a_{\text{SCO}} = 3,91 \pm 0,01\text{\AA}$ a été observé pour le Sm_2CuO_4 . En raison de ces observations, Bruno *et al.* ont conclu que le Sm_2CuO_4 et le LFO étaient complètement contraints dans leurs superstructures, ayant le paramètre structurel dans le plan du STO. [1]

5.5 Résumé

Des bicouches de LFO et PCCO $x = 0,17$ ont été fabriquées afin d'étudier plus en détails et comprendre la relation entre l'épaisseur des couches de PCCO et les propriétés de transport des superstructures observées dans la section 4.2. Leurs propriétés structurales ont été déterminées par la diffraction des rayons X. Des oscillations d'épaisseur ont été observées pour les deux composantes, ce qui confirme la haute qualité de ces bicouches. La mesure du paramètre structurel c_{PCCO} révèle une dilatation de la maille élémentaire de PCCO pour des couches d'épaisseur inférieure à 10 mailles élémentaires, ce qui indique la présence de contraintes structurales à l'interface avec le LFO. La relation entre l'épaisseur de la couche de LFO et c_{PCCO} semble également indiquer que les déformations causées par les contraintes entre le substrat et le LFO se propagent jusqu'à l'interface entre le PCCO et le LFO.

La résistivité, l'effet Hall et la susceptibilité ont été mesurés pour ces bicouches. Les résultats obtenus montrent une hausse de la résistivité pour des couches de PCCO d'épaisseur inférieure à 10 mailles élémentaires. Des transitions supraconductrices complètes sont

observées pour toutes les couches de PCCO d'épaisseur supérieure à 10 mailles élémentaires et pour aucune des couches plus minces, illustrant un changement abrupt des propriétés électroniques. Ces phases supraconductrices ont été observées par des mesures de résistivité et de susceptibilité magnétique. Le coefficient de Hall indique que les porteurs sont des électrons et que la concentration de porteurs diminue pour des couches de PCCO d'épaisseur inférieure à 10 mailles élémentaires. Conformément, la température du changement de signe de la dérivée de la courbe de $R_H(T)$ se déplace vers zéro pour des couches très minces de PCCO sur LFO.

De plus, il y a été observé que la réduction d'oxygène cause une baisse de la résistivité et une hausse de la concentration de porteurs pour les couches épaisses. Pour les couches de PCCO s'approchant de 10 mailles élémentaires et moins, l'épaisseur a un effet plus important que la réduction suggérant un impact important des contraintes sur l'habilité à provoquer une diffusion d'oxygène adéquate pour obtenir de la supraconductivité.

Toutes ces mesures indiquent que non seulement il n'y a pas de transfert d'électrons du LFO au PCCO à l'interface, mais que l'effet inverse semble se produire. Le PCCO à l'interface se comporte comme s'il était sous-dopé ou insuffisamment réduit.

En raison de la dilatation de c_{PCCO} pour les couches d'épaisseur inférieure à 10 mailles élémentaires, la possibilité que ces effets d'interface soient causés par des contraintes structurales a également été considérée. Afin d'étudier l'effet de ces contraintes, des bicouches ont aussi été déposées sur du LSAT et du SLGO. Ces substrats ayant des paramètres dans le plan plus petits que le STO, ils devraient appliquer des contraintes compressives plus grandes.

La présence de déformations structurales dues au substrat a été confirmée par diffraction des rayons X en mode 2θ et $\theta - \omega$. Les paramètres a du LFO et du PCCO sont comprimés dans le plan. Le paramètre structural c_{PCCO} se relaxe selon z sur une épaisseur d_{relax} qui dépend du désaccord de maille avec le substrat. Un désaccord de maille plus important se traduit par un d_{relax} plus petit. Ce comportement est en accord avec la littérature et est probablement le résultat d'un mode de relaxation plus rapide causé par une plus grande concentration de défauts près de l'interface LFO/PCCO pour un désaccord de maille plus important. L'analyse du LFO est compliquée par la position et la faible intensité des pics $\theta - \omega$. Par contre, il a été observé pour une bicouche sur LSAT que le a_{LFO} ne variait pas de manière observable selon l'épaisseur. L'analyse structurale du PCCO indique que les contraintes dues au substrat atteignent le PCCO à travers la couche de LFO.

Le comportement observé dans les bicouches sur STO est également présent pour les

échantillons sur SLGO et LSAT. Par contre, la couche résistive est plus mince pour les désaccords de maille plus important. L'épaisseur de la couche résistive est donc corrélée avec l'épaisseur d_{relax} , ce qui indique que des contraintes en compression dues aux substrat sont à l'origine des observations faites durant ce projet.

Or, des observations similaires ont été faites dans des couches minces de cuprates dopés aux électrons. Dans ce cas, il a été déterminé que les contraintes en compression et en extension affectent la mobilité de l'oxygène. En prenant cela en compte, les contraintes en compression devraient inhiber la réduction du PCCO à proximité des interfaces avec le LFO, ce qui causerait le comportement observé.

Dans le cas des observations de Bruno *et al.*, la méthode de croissance produirait du Sm_2CuO_4 déjà réduit et les contraintes en compression dues au substrat fixeraient les lacunes d'oxygène. En effet, non seulement la présence de contraintes en compression a été observée par Bruno *et al.*, mais les mesures qu'ils ont utilisés pour confirmer un transfert de charge pourraient également être expliquées par la présence de lacunes d'oxygène.

Conclusion

Le but premier de ce projet était de reproduire les résultats que Bruno *et al.* [1] avaient obtenus dans des hétéro-structures composées du cuprate dopé aux électrons Sm_2CuO_2 et du composé antiferromagnétique $LaFeO_3$. On visait par la suite d'approfondir la compréhension de ce système pour induire de la supraconductivité par transfert de charge. D'après Bruno *et al.*, l'alignement des bandes de valence et de conduction de ces deux composés est tel qu'un transfert d'électrons du $LaFeO_3$ au Sm_2CuO_2 serait possible. Ceci permettrait de contrôler la concentration de porteurs dans les cuprates dopés aux électrons sans y introduire du désordre par dopage au cérium. En effet, l'équipe de Bruno *et al.* a rapporté des résultats expérimentaux qui semblaient confirmer la présence d'un tel transfert de charge.

En premier lieu, des hétéro-structures de $LaFeO_3$ et de Pr_2CuO_2 ont été fabriquées par ablation par laser pulsé. Les conditions de dépôt ont été optimisées afin de permettre le dépôt simultané de ces deux composés sans avoir à changer les conditions dans la chambre. La haute qualité des monocouches de ces deux matériaux a été confirmée par diffraction des rayons X. En effet, des oscillations d'épaisseur ont été observées à proximité des pics de diffraction, indiquant la qualité des couches. Deux méthodes ont été élaborées afin de déterminer l'épaisseur des monocouches et le taux de dépôt des deux composés, l'une d'elle régressant un sinus cardinal sur les oscillations d'épaisseur et l'autre utilisant la transformée de Fourier du pic.

Une fois les conditions de dépôt optimisées, des superstructures de $LaFeO_3$ et de Pr_2CuO_2 ont été fabriquées. La qualité de ces superstructures a été confirmée à nouveau par diffraction des rayons X, le patron de diffraction attendu pour des superstructures ayant été observé. De plus, un programme simulant le spectre de diffraction d'une superstructure a également été écrit. Il a ensuite été observé que la position et l'intensité des pics mesurés et simulés pour les structures ciblées correspondaient, confirmant ainsi le dépôt des composés voulus dans une superstructure.

Par contre, contrairement à Bruno *et al.*, une hausse de la résistivité a été observée dans

les superstructures. Les échantillons devaient subir un recuit sous vide important pour que la résistivité devienne mesurable. Une relation directe entre le degré de réduction d'oxygène et la résistivité a été observée. Malgré cette réduction, la résistivité des superstructures de $LaFeO_3$ et de Pr_2CuO_2 est restée trop élevée pour que des mesures d'effet Hall soient effectuées.

Pour permettre des mesures de résistivité et d'effet Hall, la concentration de porteurs a été augmentée en utilisant du PCCO dopé à $x = 0,17$. Malgré le dopage en cérium, lequel cause du désordre structurel, le patron de diffraction attendu pour des superstructures a tout de même été observé. Les superstructures ainsi fabriquées se sont avérées moins résistantes que celles de $LaFeO_3$ et de Pr_2CuO_2 . Malgré tout, une réduction d'oxygène était toujours nécessaire pour réduire davantage la résistivité. En fin de compte, des mesures de résistivité et d'effet Hall ont pu être effectuées de 300 K à 2 K. Ces mesures ont été effectuées sur des échantillons présentant différentes épaisseurs de la couche de PCCO et différents niveaux de réduction. Pour caractériser le degré relatif de réduction d'oxygène pour des échantillons de dimensions différentes, le rapport t_R / d^2 a été utilisé (t_R étant le temps de réduction et d étant l'épaisseur totale de l'échantillon). Il a ainsi été observé que la conductivité augmente avec la réduction et diminue avec l'amincissement des couches de PCCO. Le même comportement a été observé avec la concentration de porteurs. La résistivité augmente rapidement pour des couches de PCCO d'épaisseur inférieure à 10 mailles élémentaires. De la même manière, des transitions supraconductrices ont été obtenues pour des épaisseurs supérieures à 10 mailles élémentaires tandis qu'aucune supraconductivité n'est obtenue pour des couches plus minces.

En général, le comportement de la résistivité et de l'effet Hall en fonction de l'épaisseur de la couche de PCCO n'indique pas un transfert de charges à l'interface. En fait, il semble y avoir une chute de la concentration de porteurs à proximité de l'interface entre le PCCO et le LFO. L'explication de cette chute a été l'objectif principal des travaux de cette thèse.

De plus, même pour les superstructures contenant les couches de PCCO les plus épaisses, la résistivité et le coefficient de Hall étaient au moins un ordre de grandeur plus élevés que ce qui aurait dû être mesuré. Cette anomalie est causée par une distribution inhomogène du courant dans les superstructures. En effet, puisque les contacts étaient posés à la surface de l'échantillon, le courant doit traverser un nombre croissant de couches très résistives de LFO pour atteindre les couches de PCCO situées plus profondément dans une superstructure. La propagation du courant dans une telle superstructure a été simulée avec l'aide d'un modèle simple. D'après ce modèle, dans le cas de Bruno *et al.*, le courant devient confiné à la couche supérieure de Sm_2CuO_2 pour des températures inférieures à environ 150 K. En fait, une hausse rapide de la résistivité a d'ailleurs été observé par Bruno *et al.*. Dans le cas des

superstructures fabriquées durant ce projet, le courant semble avoir été confiné aux couches supérieures même à la température pièce.

Parce que le courant se propageait uniquement dans la couche supérieure et pour étudier avec plus de précision la relation entre l'épaisseur de la couche de PCCO et les propriétés de transport, des bicouches de LFO et PCCO ont ensuite été fabriquées. Dans ce cas, les échantillons étaient formés d'une couche de LFO déposées directement sur le substrat et d'une couche superficielle de PCCO. Les conditions de croissance qui ont été utilisées pour les superstructures ont été maintenues.

Ces bicouches, déposées dans les mêmes conditions permettant la croissance de superstructures, se sont avérées de très bonne qualité. Des oscillations d'épaisseurs sont visibles pour les deux composés. Ceci a permis de déterminer avec précision l'épaisseur des couches et les paramètres structuraux. Une dilatation de c_{PCCO} a été observée pour des couches d'épaisseur inférieure à 10 mailles élémentaires. De la même manière, le comportement en fonction de l'épaisseur et de la réduction observé dans les superstructures a été confirmé. Un seuil du paramètre normalisé de réduction optimal de $t_R/d^2 = 0,08$ a été déterminé, le R_H et le ρ diminuant pour des réductions inférieures et se stabilisant pour des réductions plus importantes.

Une hausse de la résistivité et une baisse de la concentration de porteurs avec l'amincissement des couches de PCCO ont été observées de manière systématique. Pour un paramètre normalisé de réduction supérieure à $t_R/d^2 = 0,08$, une relation directe entre l'épaisseur et les propriétés de transport est observable. Pour des couches d'épaisseur supérieure à 10 mailles élémentaires, des transitions supraconductrices complètes ont été observées par mesure de résistivité et de susceptibilité magnétique. La phase supraconductrice disparaît pour des couches plus minces. Toutes ces informations pointent donc vers la formation d'une couche très résistive avec une plus faible densité de porteurs (plus faible dopage effectif) dans le PCCO à proximité de l'interface avec le LFO, l'épaisseur de cette couche étant corrélée avec une dilatation de c_{PCCO} . Cette haute résistivité et la basse concentration de porteurs a d'ailleurs été reproduite dans une monocouche de 5-6 mailles élémentaires de PCCO. Ceci semble donc indiquer qu'il n'y a pas de transfert d'électrons entre le LFO et le PCCO, mais qu'il y a tout de même un effet d'interface possiblement d'origine structurale.

Afin de vérifier l'effet des contraintes structurelles sur les propriétés électroniques, des bicouches ont été déposées sur différents substrats. Elles ont été en fait déposées simultanément sur du STO, du LSAT et du SLGO afin de réduire la variabilité des conditions de dépôt autres que le substrat. Ces substrats causaient des contraintes en compression, le désaccord de maille croissant de STO à LSAT à SLGO. Une déformation structurale a été observée

pour les trois substrats. De plus, l'épaisseur d_{relax} sur laquelle les contraintes se relaxent dépend du désaccord de maille entre le PCCO et le substrat. En effet, il a été observé que l'épaisseur sur laquelle c_{PCCO} est dilatée est plus mince pour les échantillons sur LSAT que sur STO.

Ce comportement apparaît également dans les propriétés de transport. Pour des couches de PCCO suffisamment épaisses, les échantillons sur STO, LSAT et SLGO se comportent de manière identique. Par contre, lorsque la couche de PCCO est amincie, la résistivité augmente plus lentement pour le SLGO et le LSAT. Les bicouches sur SLGO, lesquelles subissent le plus grand désaccord de maille entre le PCCO et le substrat, sont systématiquement moins résistives que celles sur STO et présentent une transition supraconductrice pour des plus petites épaisseurs. Les bicouches sur LSAT présentent un comportement intermédiaire. Ainsi, tout ceci pointe vers la présence d'une couche résistive dont l'épaisseur dépend des contraintes structurelles.

Les résultats obtenus dans ce projet vont à l'encontre de ceux rapportés par Bruno *et al.* Par contre, une revue de la littérature révèle également une inhibition de la supraconductivité dans des couches très minces de cuprates. En particulier, des couches très minces de cuprates dopés aux trous déposées sur différents substrats présentent des couches très résistives à proximité de l'interface lorsqu'elles sont déposées sous une oxygénation insuffisante, puis oxygénées après la fabrication [41] [42]. L'épaisseur de cette couche dépend du désaccord de maille avec le substrat, étant plus mince pour des désaccords en compression plus grands. Dans ce cas, la couche résistive est causée par la présence de lacunes d'oxygène à l'interface, ce qui cause une baisse de la concentration de porteurs et une hausse de la résistivité dans les cuprates dopés aux trous. En effet, il a été rapporté que les contraintes en compression réduisent la mobilité de l'oxygène [43] [45], empêchant ainsi l'oxygénation des régions à proximité des interfaces. Ce comportement explique ce qui a été observé durant ce projet. Les contraintes en compression empêchent la réduction du PCCO à proximité avec le LFO. L'épaisseur de cette région correspond également avec l'épaisseur de relaxation des contraintes. Même si les résultats de Bruno *et al.* sont l'inverse de ce qui a été observé durant le projet de cette thèse, l'effet des contraintes peut également les expliquer. En effet, les superstructures de Bruno *et al.* ont été déposées par pulvérisation cathodique et sous des conditions de croissance différentes. Le comportement observé par Bruno *et al.* est cohérent avec la formation de lacunes d'oxygène durant le dépôt, lesquelles sont stabilisées par les contraintes en compression dues au substrat. De telles contraintes en compression ont d'ailleurs été rapportées par Bruno *et al.*. De plus, les mesures utilisées par Bruno *et al.* pour confirmer la présence d'un transfert de charges pourraient également être expliquées par la présence de lacunes d'oxygène.

Ces observations ont des implications importantes concernant la croissance de superstructures de cuprates ainsi que d'oxydes en général. En effet, pour la fabrication d'hétérostructures, il est généralement pris pour acquis que minimiser le désaccord de maille entre les différentes composantes est préférable. En effet, avec des différences minimales de paramètres structuraux, les interfaces présentent moins de défauts. Or, comme il a été expliqué précédemment, ceci fait aussi en sorte que les contraintes se relaxent de manière plus progressive sur de plus grandes épaisseurs. Dans le cas des oxydes, ces contraintes influencent également la mobilité de l'oxygène. Pour des contraintes en compression, minimiser le désaccord de maille peut ainsi maximiser l'épaisseur sur laquelle la mobilité de l'oxygène est diminuée. Or, comme dans le cas des cuprates, des variations minimales de l'oxygénation peuvent avoir des effets importants sur les propriétés de transport des oxydes.

Ce comportement est également dépendant de l'oxygénation des couches durant le dépôt. Ceci varie selon les conditions de dépôt et la méthode de croissance. Dans le cas d'une hétéro-structure d'oxydes, les lacunes peuvent également se déplacer d'un oxyde à l'autre durant le dépôt dépendamment des différences de mobilité de l'oxygène entre les différentes composantes [90] [91]. Tous ces paramètres peuvent nuire à la reproductibilité des résultats d'une équipe à l'autre et, comme dans le cas de Bruno *et al.*, présenter un comportement qui pourrait s'expliquer par la présence d'un transfert d'électrons. Il est ainsi crucial de prendre en compte de la méthode exacte de croissance et de la géométrie des hétéro-structures.

Annexe A

Transfert de charge à l'interface

Lorsque deux composés différents sont mis en contact, il y a une discontinuité du potentiel chimique à l'interface. Dans cette situation, les charges vont naturellement se reconfigurer pour établir un équilibre des potentiels chimiques loin de l'interface. Dans le cas où ces composés sont des semi-conducteurs, ce déplacement de charges cause une variation de l'énergie des bandes et une redistribution des porteurs à proximité de l'interface [2].

C'est ce transfert de charge à l'interface qui, selon Bruno *et al.* [1], cause le dopage d'un cuprate lorsque mis en contact avec du LFO. Comme illustré dans la figure A.2a, l'alignement des potentiels chimiques et des bandes des cuprates dopés aux électrons et du LFO est tel qu'il devrait y avoir un transfert d'électrons du LFO au PCO et un transfert de trous dans la direction inverse. Ce transfert de charge dépend du potentiel chimique des deux composantes, de leur constante diélectrique et de leurs bandes de valence et de conduction.

Pour déterminer la position relative de ces énergies pour deux matériaux, des mesures expérimentales sont nécessaires. La différence de potentiel à l'interface peut être mesurée en déterminant l'énergie minimale nécessaire pour qu'il y ait un courant dans une diode formée avec les deux composantes [92]. De plus, la position relative des bandes de deux matériaux peut être déduite en utilisant des mesures effectuées avec un autre matériau. Dans le cas des cuprates dopés aux électrons et du LFO, des mesures de transport aux interfaces avec du SrTiO_3 dopé au niobium ($\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$) sont disponibles pour les deux matériaux.

En prenant en compte la différence de potentiel à l'interface et des constantes diélectriques différentes des deux côtés de la jonction, la longueur de la zone d'appauvrissement des deux côtés de l'interface est donnée par l'expression suivante tirée de la théorie classique

des jonctions $p - n$ des semi-conducteurs [2] ;

$$d_{a,d} = \left(\frac{\Delta\phi}{2\pi e} \frac{\epsilon_{a,d}^2 (N_d/N_a)^{\pm 1}}{(N_a\epsilon_d + N_d\epsilon_a)} \right)^{1/2} = 105 \left(\frac{[e\Delta\phi]_{eV}}{10^{-18}} \frac{\epsilon_{r(a,d)}^2 (N_d/N_a)^{\pm 1}}{(N_a\epsilon_{rd} + N_d\epsilon_{ra})} \right)^{1/2} \text{ \AA} \quad (\text{A.1})$$

Où ϵ_a et ϵ_d sont les constantes diélectriques statiques ($\epsilon_0\epsilon_{r(a,d)}$), $\Delta\phi$ est la différence de potentiel à l'interface, e est la charge d'un électron et N_d et N_a sont les concentrations de donneurs et d'accepteurs des deux composantes. La deuxième formulation de d dans l'équation A.1 est particulièrement utile car la différence de potentiel est remplacée par une différence d'énergie en eV , ce qui est les unités généralement utilisées dans les structures de bandes disponibles dans la littérature. Cette formulation utilise des densités en cm^{-3} et retourne une longueur en Ångström [2].

Il est important de souligner que ce modèle décrit une jonction entre deux semi-conducteurs dopés et ne prend pas en compte les interactions entre électrons [2]. Dans le cas des composants utilisés durant ce projet, des isolants de Mott, ces interactions ne sont pas négligeables et pourraient mener à des comportements non-classiques aux interfaces [93]. Les résultats obtenus à partir de ce modèle pour les cuprates et le LFO doivent donc être traités comme étant approximatifs.

Dans le cas des composés $\text{Ln}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$, la constante diélectrique statique est d'environ $\epsilon_r \sim 30$ [94]. Pour la densité de porteurs, cette valeur peut être déterminée à partir des mesures d'effet Hall. En utilisant les données présentées dans la figure 1.17 [46], des concentrations de porteurs à température nulle de $9 * 10^{20} cm^{-3}$ et $1 * 10^{22} cm^{-3}$ sont obtenues pour $x = 0,05$ et $x = 0,17$, respectivement. Dans le cas du PCO ($x = 0$), une concentration de porteurs de l'ordre de $10^{18} cm^{-3}$ est supposée.

Pour ce qui est du LFO, une concentration de porteurs de $1,14 * 10^{17} cm^{-3}$ a été observée [95]. Par contre, la réduction d'oxygène augmente la concentration de trous [75]. Ainsi, en causant la formation de lacunes d'oxygène, des n_d variant de $2,4 * 10^{17} cm^{-3}$ à $1,9 * 10^{18} cm^{-3}$ ont été observées dans du BiFeO_3 , un composé similaire au LFO [96]. Une constante diélectrique statique relative ϵ_r d'environ 220 est rapportée dans les couches minces de LFO à température pièce [97].

A.0.1 Structure de bande du PCCO

Des jonctions $p - N$ et $n - N$ ont été obtenues à l'interface entre du Nb :SrTiO₃ et des isolants de Mott, ce qui inclut les composés Ln_2CuO_4 . En mesurant la capacitance de ces jonctions selon le voltage appliqué, la différence de potentiel $\Delta\phi$ à l'interface peut être déterminée. Ces mesures permettent de déterminer l'énergie relative des bandes de valence et de conduction. Cette valeur peut également être obtenue en effectuant des mesures de photoémission sur ces jonctions. Dans ce cas, l'énergie minimale pour qu'il y ait un photocourant varie de E_{gap} à $\Delta\phi + \Delta E_c$ selon la configuration des bandes [92].

Dans le cas des composés parents de cuprates dopés aux électrons, un gap de $1,27eV$ est observé. Ce gap est situé entre l'orbitale $2p$ de l'oxygène (bande de valence) et la bande de Hubbard supérieure (UHB) causée par l'ouverture d'un gap dans la bande associée aux orbitales $3d$ du cuivre. Le niveau de Fermi est situé $0,5eV$ sous la UHB. Les mesures effectuées sur des jonctions de Nb :SrTiO₃ et de Sm₂CuO₄ révèlent une différence de $1,16eV$ entre les niveaux de Fermi des deux composés [92]. En raison des différences minimales entre les différents cuprates dopés aux électrons, ces propriétés ont été utilisées pour le Pr₂CuO₄ durant ce projet. La structure de bande du PCO est illustrée dans la figure A.2a.

Au court de ce projet, les hétéro-structures de LFO et PCO se sont avérées trop résistives pour effectuer les mesures désirées. Pour réduire la résistivité, du PCCO dopé à $x = 0,17$ a été utilisé. Ce dopage a par contre un effet sur le potentiel chimique et la structure des bandes de valence et de conduction. L'évolution du potentiel chimique selon le dopage a été caractérisée par des mesures de photoémission sur du Nd_{2-x}Ce_xCuO₄ (NCCO), un composé proche du PCCO [98]. Comme illustré dans la figure A.1a, ces mesures montrent une dérive du potentiel chimique. Pour un dopage de $x = 0,17$, le potentiel chimique augmenterait de $0,2eV$ par rapport au dopage nul.

Le dopage cause également la formation d'une bande au centre du gap [99]. Comme observé dans la figure A.1b, le dopage fait en sorte que la limite supérieure de la bande de valence s'étend dans le gap, puis forme un pic au centre du gap. Ceci a pour effet de réduire la largeur du gap du PCCO. La structure de bande du PCCO dopé à $x = 0,17$ est illustrée dans la figure A.2a.

A.0.2 Structure de bande du LFO

Des couches minces de LFO ont également été déposées sur du Nb :SrTiO₃ et une différence de potentiel chimique d'environ $0,3eV$ a été observée [101] [1]. Prenant en compte

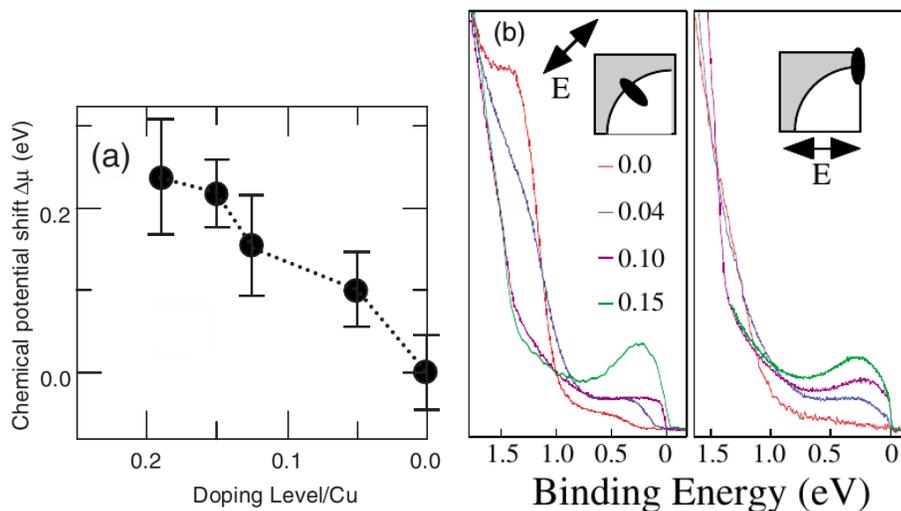


FIGURE A.1 a) Dérive du potentiel chimique en fonction du dopage pour le NCCO [100].
b) Courbes de densité électronique du NCCO pour différents dopages [99].

la différence de niveau de Fermi entre le Nb :SrTiO₃ et le PCO, cela indique que le niveau de Fermi du LFO se situe 0,86eV au-dessus de celui du PCO [1].

Comme expliqué dans la section 1.4.2, le LFO possède une bande interdite d'une largeur de 2eV et plus dépendamment de la méthode de croissance et de mesure. La nature de la structure de bande est similaire à ce qui est observé dans le PCO. La bande de valence est associée aux orbitales 2p des oxygènes tandis que la bande de conduction est la UHB. Dans ce cas, les bandes de Hubbard sont originaires des orbitales 3d du fer. Des largeurs de bande interdite de 2eV [102] [75], 2,09eV [57], 2,2eV [58] et 2,34eV [103] sont rapportées dans la littérature.

En l'absence de réduction d'oxygène, le niveau de Fermi du LFO est situé au milieu de la bande interdite [104]. La structure de bande du LFO ainsi obtenue est affichée dans la figure A.2a, où elle est comparée à celle du PCO.

L'une des applications possibles du LFO est son utilisation dans la fabrication de senseurs de gaz (O₂ [53] et NO₂ [105]) pouvant opérer à hautes températures. Le LFO et les composés semblables absorbent et désorbent rapidement de l'oxygène selon l'atmosphère à laquelle ils sont exposés, atteignant un état d'équilibre en une dizaine de secondes à haute température [53]. Pour cette raison, la réduction des superstructures et bicouches de LFO/PCCO a nécessairement un effet sur le LFO. Ceci peut influencer le transfert de charges à l'interface avec le PCCO.

En effet, la position du niveau de Fermi peut varier de manière importante. Dans certaines

conditions, la E_F peut n'être qu'à environ $0,3eV$ de la bande de valence [57]. La distance entre la bande de valence et E_F dépend de l'oxygénation. Ainsi, la formation de lacunes d'oxygènes change l'état d'oxydation des atomes de fer de $3+$ à $2+$ et augmente la concentration de trous. Ceci est accompagné d'un déplacement de E_F vers la bande de valence. Une différence d'énergie variant de $0,8eV$ (environ au milieu de la bande interdite) à $0,55eV$ entre la bande de valence et E_F a été observée dans des couches minces de LFO déposées par PLD [75]. Une plus petite différence d'énergie ($0,55eV$) a été obtenue après une réduction de 30 minutes sous $4 * 10^{-2} mTorr$ de O_2 [75].

Ainsi, en prenant en compte de ces informations, une structure de bande du LFO réduit a été approximée. Cette dernière est affichée dans la figure A.2b. Encore une fois, il est important de souligner qu'il s'agit là d'une approximation. De plus, les échantillons de LFO (et $BiFeO_3$) les plus affectés par la réduction sont des couches poreuses ou des nanoparticules [57] [96]. En ce qui concerne ce projet, le LFO a été déposé sous la forme de couche épitaxiale de haute qualité et était toujours couvert d'au moins une couche de PCCO rendant difficile la réduction ou l'oxygénation du LFO.

A.0.3 Différentes interfaces étudiées

Au court de ce projet, les échantillons ont présentés des interfaces entre du LFO non-réduit et réduit, du PCO et du PCCO $x = 0,17$. En prenant en compte les structures de bandes affichées dans la figure A.2, des longueurs d'appauvrissement dans le LFO d'environ 4000\AA à 1500\AA ont été obtenues pour $\Delta\phi = 0,86eV$ et $\Delta\phi = 0,11eV$, respectivement. Contrairement à la différence de potentiel à l'interface $\Delta\phi$, la concentration de porteurs dans le PCCO a un effet négligeable sur l'épaisseur de la zone d'appauvrissement dans le LFO.

De l'autre côté de l'interface, la longueur d'appauvrissement dans le PCCO est significativement plus petite, variant de 60\AA à 20\AA pour le PCO. Des zones d'appauvrissement plus petites que la maille élémentaire ont été obtenues pour du PCCO $x = 0,17$.

Dans tous les cas, le transfert de charges est limité à proximité de l'interface dans le cuprate tandis que la longueur d'appauvrissement est très grande dans le LFO. En pratique, cela signifie que le dopage en électrons par effet de proximité devrait être confiné dans les mailles élémentaires directement adjacentes au LFO. Il devrait donc y avoir une hausse de la concentration de porteurs pour des couches de PCCO très minces.

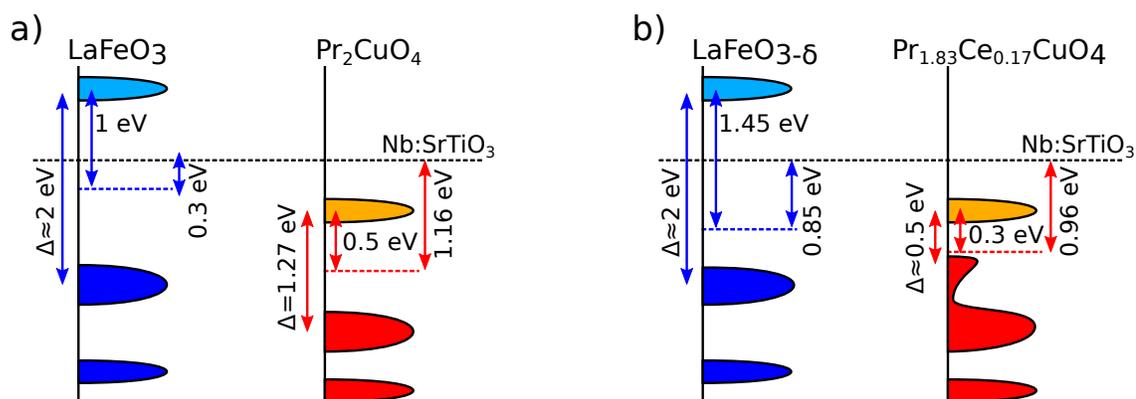


FIGURE A.2 Structure de bande du LFO (en bleu foncé et pâle) et PCCO (en rouge et orange) lorsque non-dopé et non-réduit (a) et lorsque dopé et réduit (b) [1] [100] [99] [75]. Les bandes de conduction (UHB) sont pâles tandis que les bandes remplies sont foncées. Les lignes pointillées sont les niveaux de Fermi.

Annexe B

Mesures d'épaisseur des couches

Comme expliqué dans la section 2.2.4, dans le cas d'un échantillon de dimensions limitées, tel que des grains ou une couche mince, la géométrie de ce dernier cause un élargissement des pics de diffractions des rayons X et l'apparition d'oscillations d'épaisseur autour de ceux-ci [64] [65]. En analysant la forme de ces pics, il est donc possible de déterminer la taille moyenne des cristallites d'un échantillon polycristallin ou – dans le cas concerné par ce projet – l'épaisseur d'une couche mince.

Pour déterminer l'épaisseur d'une monocouche ou de l'une des couches dans une bicouche, deux méthodes ont été utilisées. La première consiste à effectuer une régression non-linéaire entre un pic du spectre de diffraction des rayons X et un sinus cardinal centré sur ce pic. Cette méthode est utile lorsqu'un patron d'oscillations d'épaisseur est visible, même si seulement les premières oscillations sont présentes. Dans ce cas, la fréquence d'oscillation dans l'espace k du sinus cardinal correspond à l'épaisseur de la couche.

La deuxième méthode consiste à effectuer une transformée de Fourier sur un pic de diffraction. Le spectre de diffraction des rayons X correspondant à l'intensité de la diffraction selon la fréquence spatiale du cristal, sa transformée de Fourier correspond donc à l'intensité de la diffraction selon la distance entre les points du cristal diffusant les rayons X causant cette diffraction. Comme illustré dans la figure 2.7b, ceci implique que la transformée de Fourier soit nulle pour des longueurs supérieures à l'épaisseur de la couche. Les propriétés dans la couche sont donc obtenues en régressant la transformée sur l'équation 2.22. Il est important de noter que le bruit dans la mesure du spectre de diffraction des rayons X se manifeste dans la transformée de Fourier pour des épaisseurs nulles. Les faibles épaisseurs sont donc ignorées durant cette régression.

Cette deuxième méthode permet d'estimer l'épaisseur même en l'absence d'oscillations visibles et pour des pics de faible intensité. Par contre, cette dernière nécessite un pic isolé. Lorsque deux pics sont à proximité, que ce soit des pics de couche ou de substrat, leurs patrons d'oscillations se superposent et la transformée de Fourier devient impossible à interpréter.

Durant ce projet, les mesures d'épaisseurs se sont concentrées sur deux pics ; le pic (002) du LFO à $22,6^\circ$ et le pic (004) du PCCO à $29,4^\circ$. La partie la plus intense du spectre rayons X est dans les alentours de $2\theta = 45^\circ$. Or, cette section du spectre comporte les pics (002) de deux substrats utilisés ($46,51^\circ$ et $46,94^\circ$, pour STO et LSAT, respectivement), le pic (004) du LFO à $46,14^\circ$ et le pic (006) du PCCO à $44,75^\circ$. Cette superposition de trois pics dans les bicouches rend cette région du spectre inutilisable. De plus, le pic parasite à $43,5^\circ$ illustré dans la figure 2.14 provenant du porte-échantillon, lequel n'a pas pu être éliminé, se situe également dans cette région.

À l'exception des échantillons déposés sur SLGO, le pic (004) du PCCO est isolé et peut être analysé en détail avec la méthode utilisant la transformée de Fourier. Dans le cas du pic (002) du LFO, ce dernier est superposé avec les pics (001) du STO et LSAT. Or, ses oscillations d'épaisseur sont clairement visibles et ne se mêlent pas avec celles du PCCO comme pour le pic (004). Ce pic a donc été ajusté par régression avec un sinus cardinal.

Ces procédures ont d'abord été utilisées pour obtenir l'épaisseur des monocouches de PCO (D_{PCO}) et de LFO (D_{LFO}), lesquelles ont été fabriquées afin de calibrer les conditions de dépôt de ces deux composantes. Les résultats pour ces couches sont présentés dans la section 3.1. Certaines superstructures de PCO/LFO ont également été déposées sur une couche tampon de LFO, laquelle a produit des oscillations d'épaisseur visibles pour certains échantillons. L'analyse de ces couches tampons est donnée dans la section 3.2.1.

Les données présentées dans cette annexe correspondent à l'analyse systématique des bicouches discutées dans le chapitre 5, lesquelles sont groupées en deux séries d'échantillons. Dans le cas de la deuxième série, trois bicouches ont été déposées en même temps sur trois substrats différents.

Échantillon	Nb cps	c_{LFO} (Å)	D_{LFO} (Å)	n_{LFO}	τ_{LFO} (cps/n)
31102018	3000	7,8424	159,69	20-20,5	150-146
02112018	3000	7,8388	147,67	18,5-19	162-158
05112018	3000	7,8526	146,12	18,5-19	162-158
08112018	3000	7,8308	152,64	19-19,5	158-154
16112018a	3000	7,8486	152,8	19-19,5	158-154
16112018b	3000	7,8550	143,58	18-18,5	167-162
21112018	3000	7,8492	126,01	16-16,5	188-182
23112018	3000	7,8572	118,09	15-15,5	200-194
11122018	3000	7,8204	88,523	11-11,5	273-261
13122018a	3000	7,8536	83,937	10,5-11	286-273
13122018b	0	N/A	N/A	N/A	N/A
100012019	3000	7,8574	98,559	12,5-13	240-231

TABLE B.1 Propriétés des couches de LFO dans les bicouches extraites en régressant un sinus cardinal sur le pic (002). Les valeurs données ici sont celles correspondant aux courbes rouges simulées dans la figure B.1. Les paramètres c_{LFO} et D_{LFO} sont les valeurs exactes obtenues par la régression et n'indiquent pas une précision réelle.

B.1 Bicouches de PCCO/LFO

B.1.1 Couche de LFO

Les mesures de diffraction 2θ des pics (002) du LFO dans les bicouches sont présentées dans la figure B.1. Un sinus cardinal a été ajusté par régression sur ces mesures et ce dernier est affiché en rouge. À noter qu'une monocouche de PCCO (13122018b) a aussi été fabriquée en même temps que cette série de bicouches. La diffraction 2θ de cette monocouche est présentée avec celles des bicouches et ne montre aucune trace de LFO.

Les propriétés de ces couches sont décrites dans le tableau B.1. Comme une pause de 30 secondes a été observée entre le dépôt de la couche de LFO et celui du PCCO, le taux de dépôt a été calculé de la même manière que cela a été fait pour les superstructures. Le paramètre structural $c_{LFO} = 7,85 \pm 0,01 \text{Å}$ est la valeur attendue pour le LFO et le taux de dépôt τ_{LFO} est du même ordre de grandeur que dans les superstructures. Ces derniers restent par contre très variables.

Pic (002) du LFO dans des bicouches

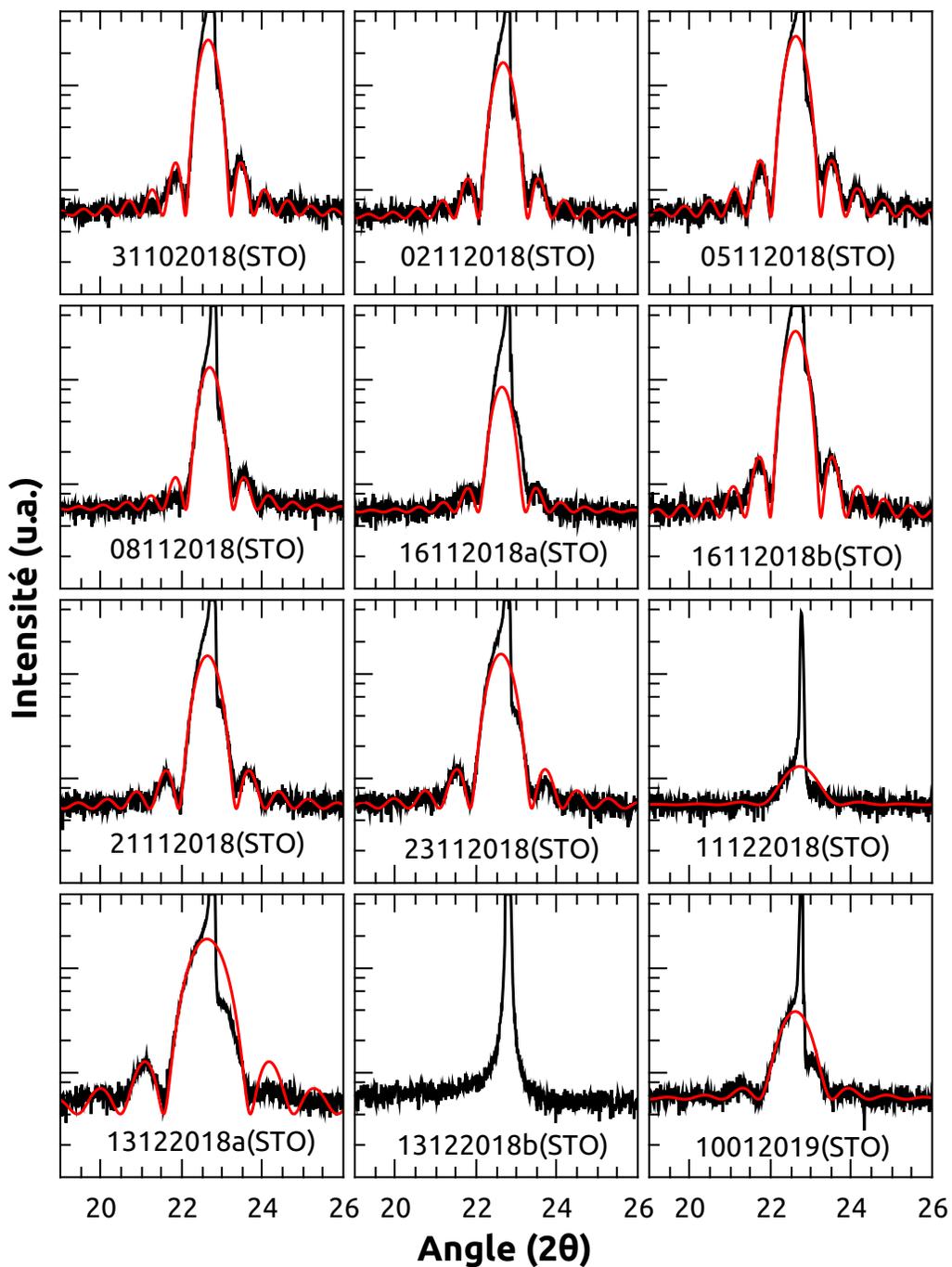


FIGURE B.1 En noir, le pic (002) du LFO dans des bicouches de PCCO/LFO déposées sur STO. Les courbes en rouge correspondent à un sinus cardinal ajusté par régression sur les données. Les propriétés de la simulation sont données dans le tableau B.1. Le pic (001) du substrat de STO a été exclu de la régression. Aussi, l'échelle verticale est logarithmique.

B.1.2 Couche de PCCO

Dans le cas du pic (004) du PCCO, les premières oscillations d'épaisseur sont visibles dans quelques échantillons, ce qui indique une haute qualité de cette couche malgré le fait qu'elle soit déposée sur le LFO. L'analyse de chaque couche est donnée dans les figures B.2 à B.12, les échantillons étant présentés dans l'ordre où ils ont été déposés. Les couches les plus minces présentent des pics moins bien définis, mais les taux de dépôt obtenus pour ces couches sont cohérents avec ceux obtenus pour des couches plus épaisses.

Il est important de noter que la courbe rouge dans le panneau de gauche n'est pas une courbe directement ajustée par régression sur les données expérimentales comme le sont les courbes rouges dans le tableau B.1. Cette courbe est tracée à partir de la courbe rouge dans le panneau de droite, laquelle est obtenue par régression sur la transformée de Fourier des données expérimentales. Le fait que les propriétés extraites en utilisant la transformée de Fourier permettent de tracer un pic en fonction de l'angle 2θ suivant la théorie présentée à la section 2.2.4 et équivalant aux mesures expérimentales montre la validité de cette méthode.

Un résumé des propriétés des couches est donné dans le tableau B.2. Le paramètre de réseau c_{PCCO} est près de celui attendu et le taux de dépôt est du même ordre de grandeur que celui obtenu dans les superstructures. Il semble par contre y avoir une baisse graduelle du taux de dépôt en fonction du temps, ce qui est discuté plus en détail dans la section 5.1.1. Par contre, cette tendance ne dépend pas de l'épaisseur des couches.

B.2 Bicouches de PCCO/LFO sur substrat variable

B.2.1 Couche de LFO

Comme pour la première série de bicouches, l'épaisseur des couches de LFO a été déterminée en ajustant à un sinus cardinal le pic (002) du LFO, lequel présente des oscillations d'épaisseur claires. Les mesures expérimentales et les courbes régressées sont données dans la figure B.13 et les propriétés de ces couches sont affichées dans le tableau B.3.

Une particularité de cette série de couches est le fait que, dans le cas des échantillons déposés sur SLGO, le pic (002) est isolé des autres pics tout en présentant des oscillations d'épaisseur claires. Dans le cas des échantillons déposés sur SLGO, il est donc possible d'utiliser les deux méthodes pour analyser le même pic. Ceci permet donc d'observer la variation des propriétés obtenues selon la méthode d'analyse. L'analyse par transformée de

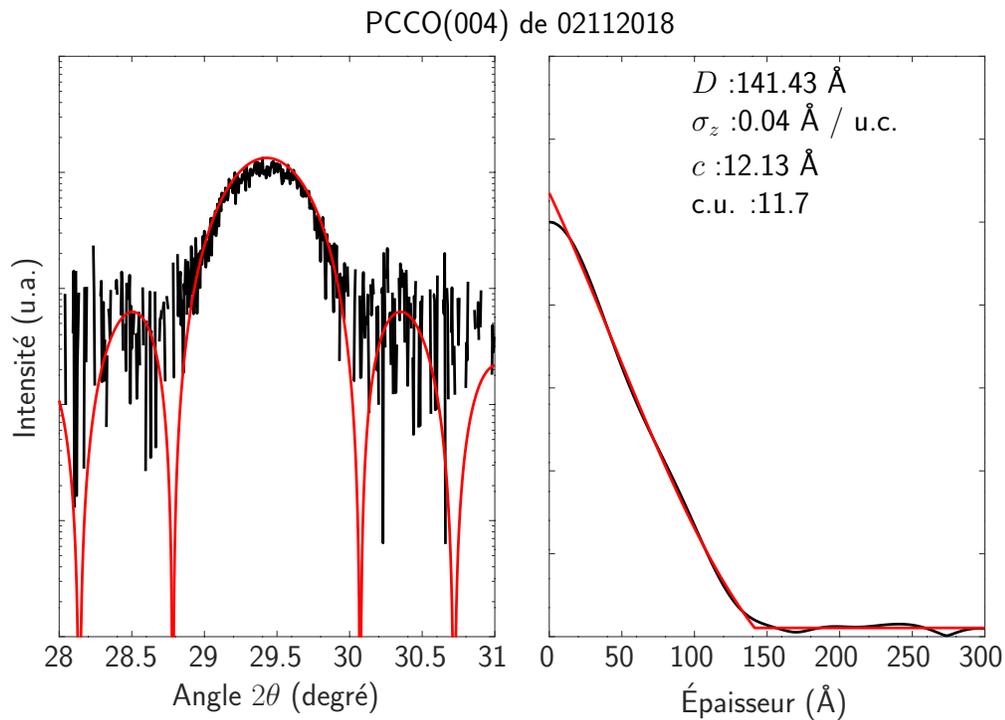


FIGURE B.2 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 02112018.

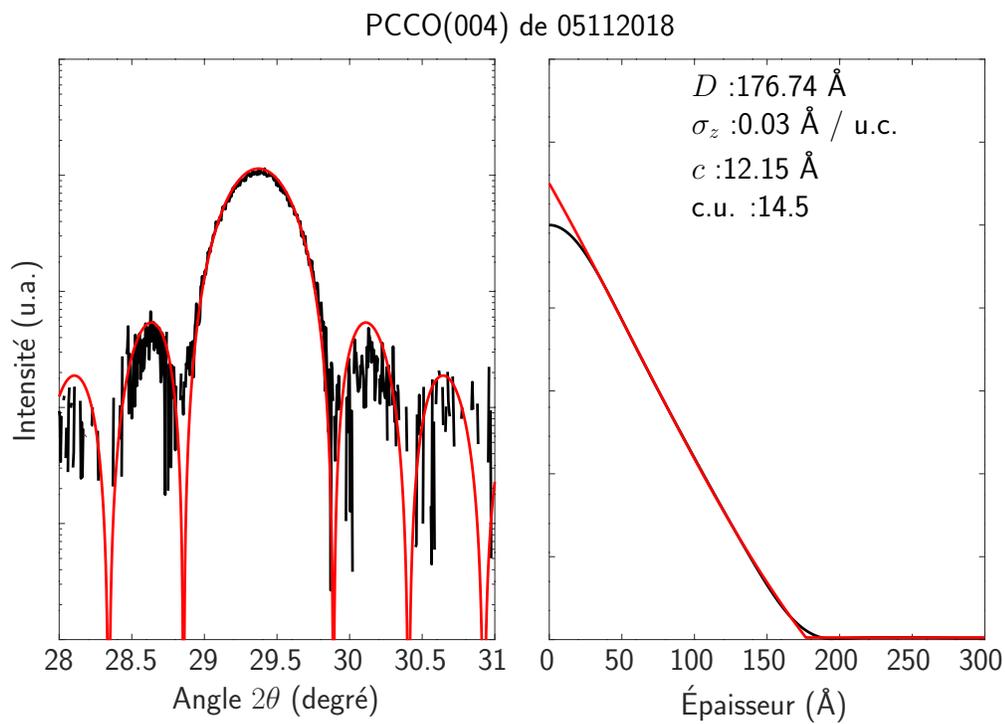


FIGURE B.3 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 05112018.

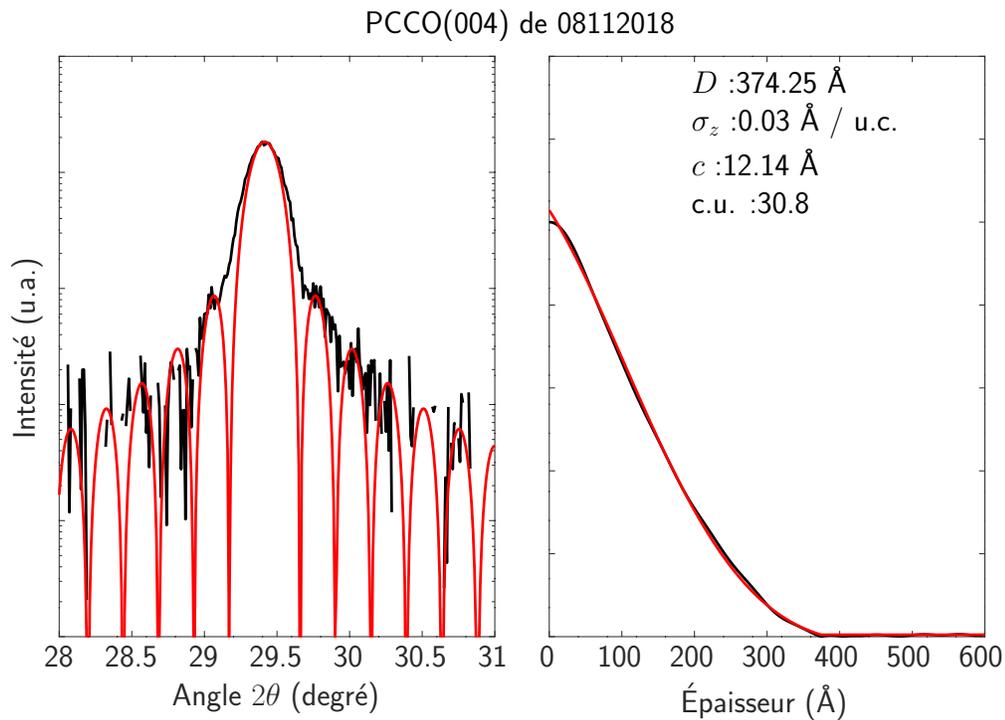


FIGURE B.4 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 08112018.

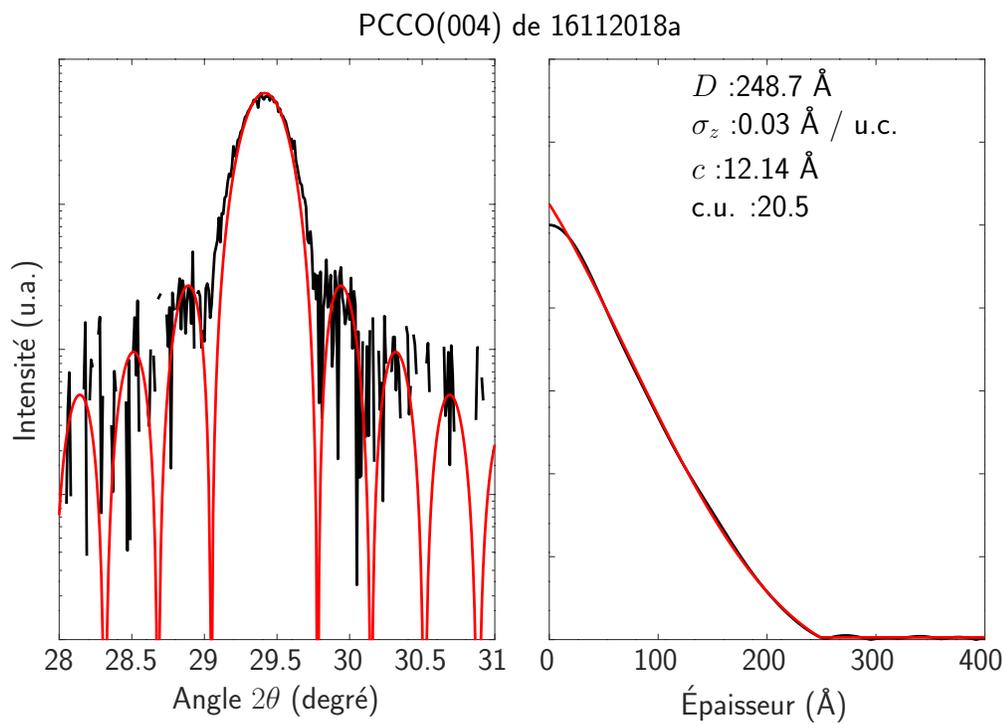


FIGURE B.5 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 16112018a.

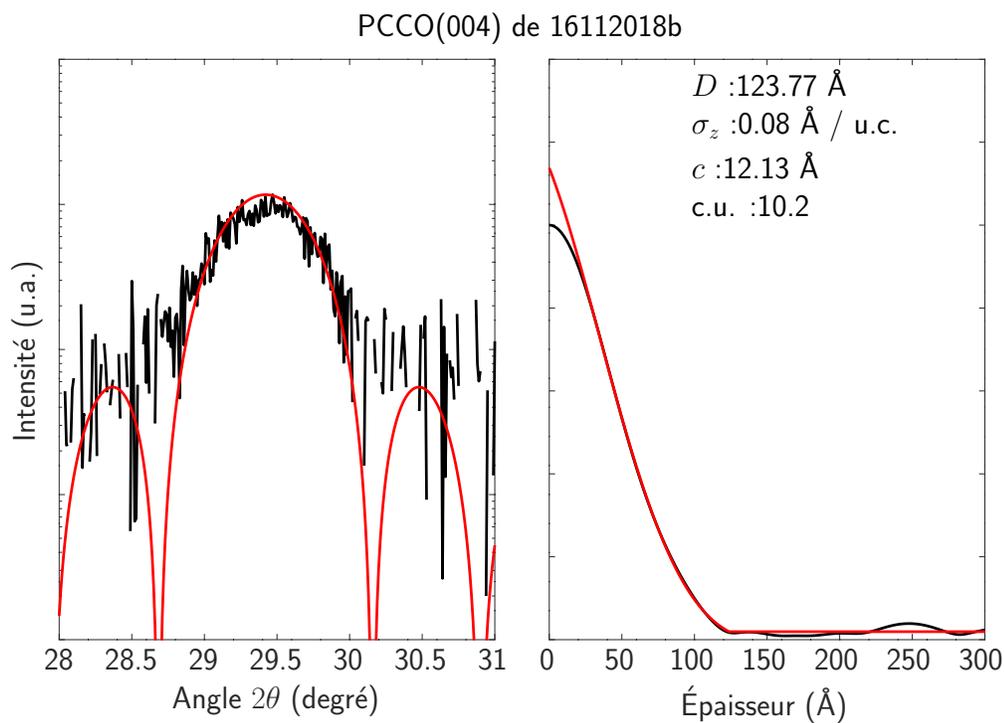


FIGURE B.6 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 16112018b.

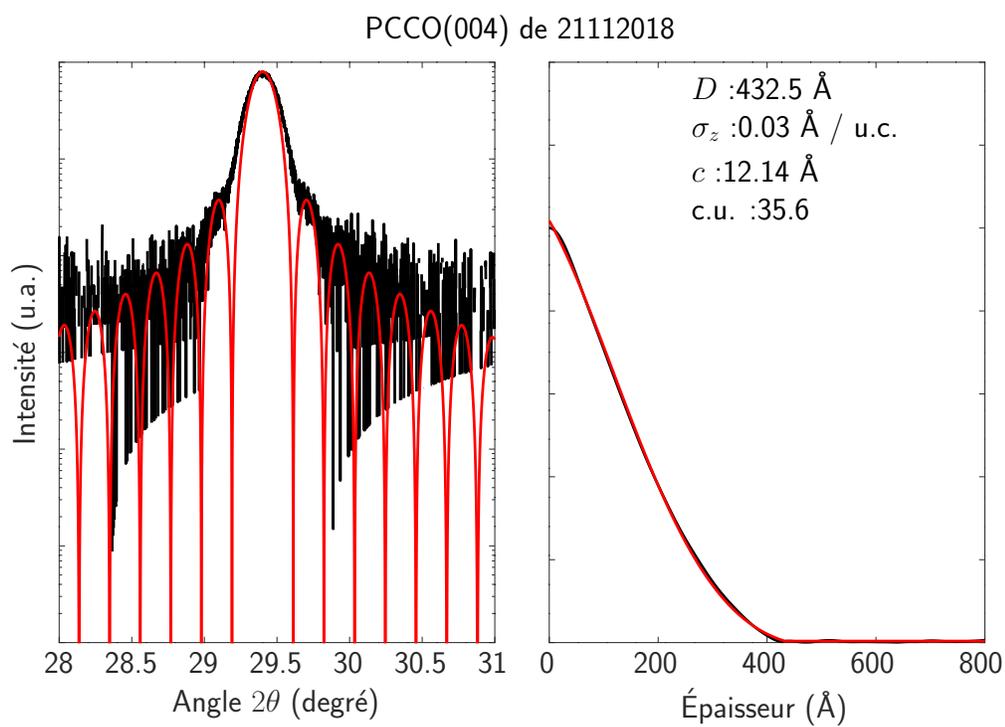


FIGURE B.7 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 21112018.

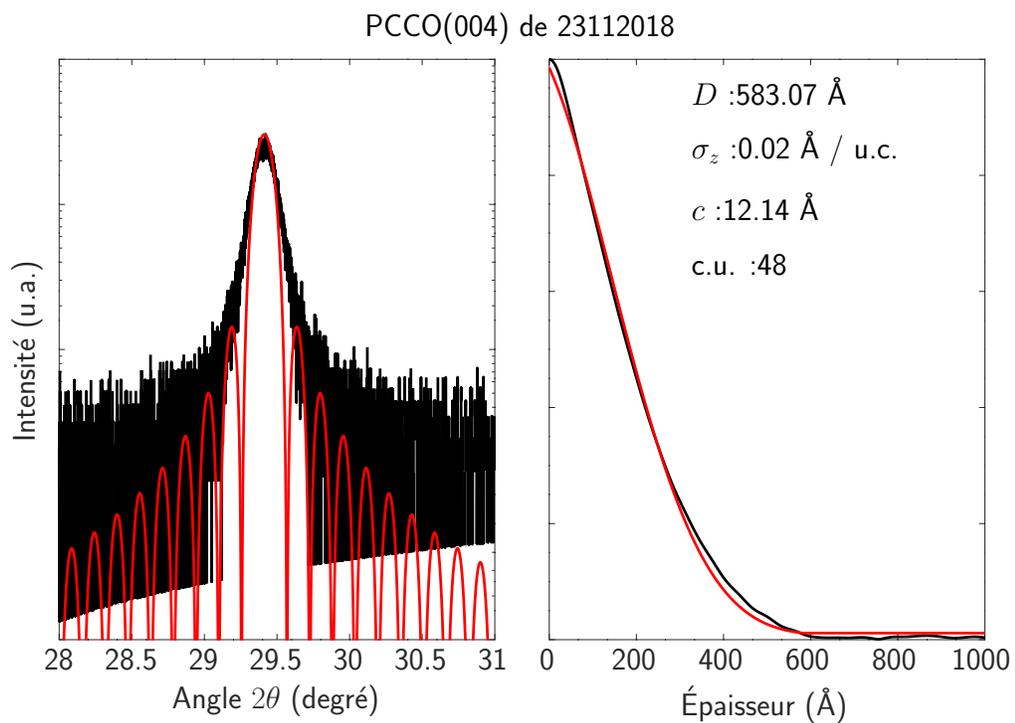


FIGURE B.8 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 23112018.

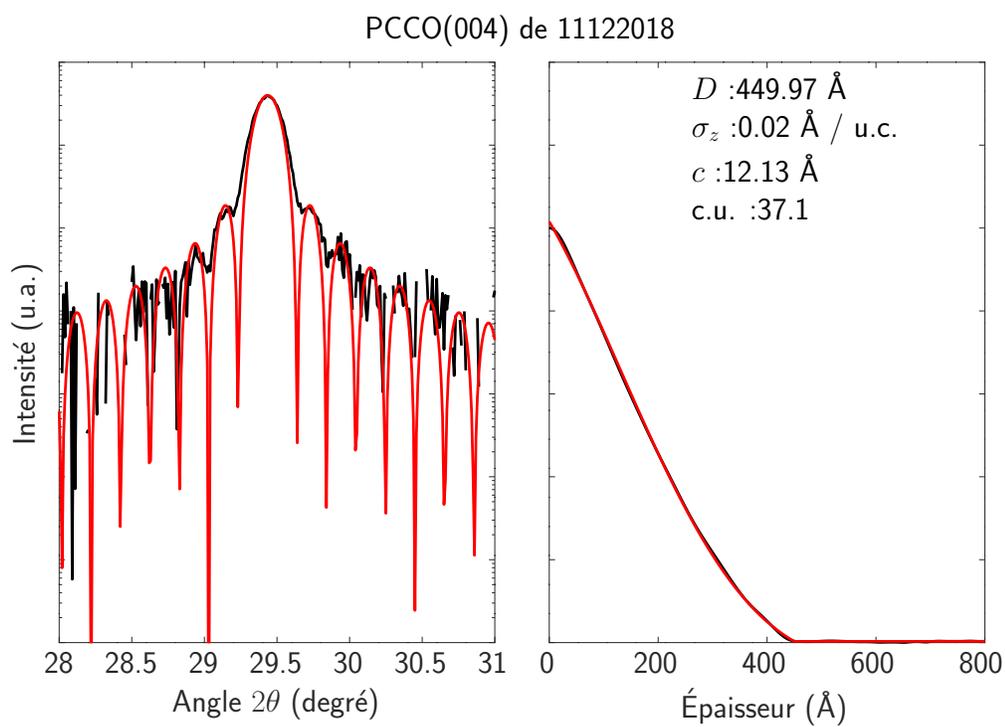


FIGURE B.9 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 11122018.

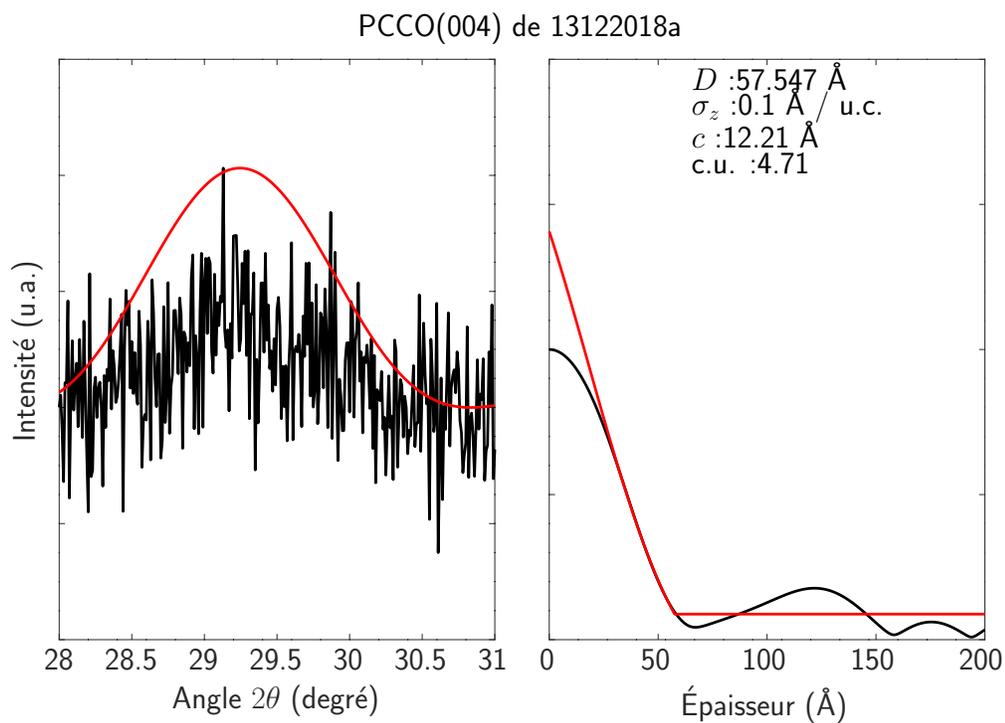


FIGURE B.10 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 13122018a.

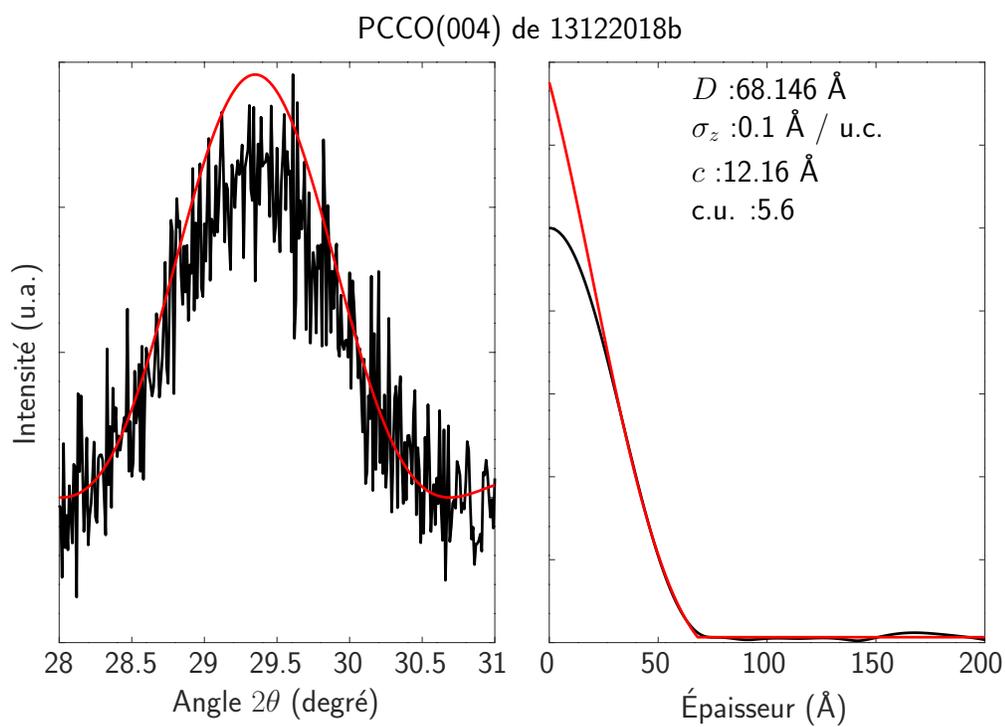


FIGURE B.11 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 13122018b.

Échantillon	Nb cps	c_{PCCO} (Å)	D_{PCCO} (Å)	n_{PCCO}	τ_{PCCO} (cps/n)
31102018	380	12,15*	82,5*	6-7*	56*
02112018	760	12,13	141,43	11-12	69-63
05112018	760	12,15	176,74	14-15	54-51
08112018	1520	12,14	374,25	30-31	51-49
16112018a	1140	12,14	248,7	20-21	57-54
16112018b	570	12,13	123,77	10-11	57-52
21112018	2060	12,14	432,5	35-36	59-57
23112018	3450	12,14	583,07	48-49	72-70
11122018	3450	12,13	449,97	37-38	93-91
13122018a	570	12,21	57,547	4-5	143-114
13122018b	570	12,16	68,146	5-6	114-95
10012019	760	12,16	86,666	7-8	109-95

TABLE B.2 Propriétés des couches de PCCO dans les bicouches extraites par transformée de Fourier du pic (004). Les paramètres c_{PCCO} et D_{PCCO} sont les valeurs exactes obtenues par la régression et n'indiquent pas une précision réelle. *À noter que le pic de l'échantillon 31102018 était trop faible pour être analysé et que les valeurs données sont déduites à partir des taux de dépôt de 02112018 à 21112018.

Échantillon	Substrat	Nb cps	c_{LFO} (Å)	D_{LFO} (Å)	n_{LFO}	τ_{LFO} (cps/n)
16012019a	STO	3000	7,8360	112,62	14-14,5	214-207
16012019b	LSAT	3000	7,8332	110,63	14-14,5	214-207
16012019c	SLGO	3000	7,8110	115,65	14,5-15	207-200
29012019a	STO	3000	7,8432	90,253	11,5-12	261-250
29012019b	LSAT	3000	7,8532	95,089	12-12,5	250-240
29012019c	SLGO	3000	7,8294	95,822	12-12,5	250-240
29012019d	STO	3000	7,8666	85,479	10,5-11	286-273
29012019e	LSAT	3000	7,8882	80,746	10-10,5	300-286
29012019f	SLGO	3000	7,8370	88,588	11-11,5	273-261
30012019a	STO	3000	7,8404	88,195	11-11,5	273-261
30012019b	LSAT	3000	7,8638	96,267	12-12,5	250-240
30012019c	SLGO	3000	7,8244	97,431	12-12,5	250-240

TABLE B.3 Propriétés des couches de LFO dans les bicouches sur substrat variable extraites en traçant un sinus cardinal sur le pic (002). Les échantillons de même épaisseur ont été déposés simultanément sur trois substrats, ce qui est indiqué en groupant les échantillons. Les valeurs données ici sont celles correspondant aux courbes simulées dans la figure B.13. Les paramètres c_{LFO} et D_{LFO} sont les valeurs exactes obtenues par la régression et n'indiquent pas une précision réelle.

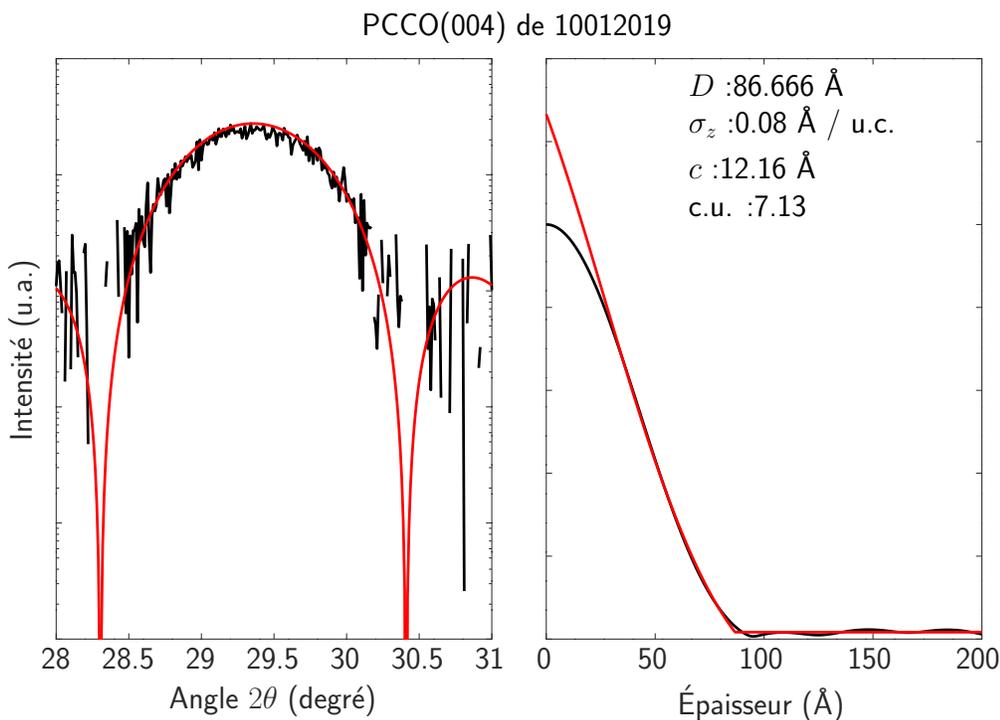


FIGURE B.12 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 10012019.

Fourier du LFO pour les bicouches déposées sur SLGO est présentée dans les figures B.14 à B.17.

Les propriétés de la couche de LFO obtenues en utilisant les deux méthodes sont présentées dans le tableau B.4. Le paramètre de réseau c_{LFO} étant obtenu à partir de la position du pic pour les deux méthodes, les valeurs sont identiques. Par contre, l'épaisseur totale de la couche obtenue en utilisant la méthode par transformée de Fourier est systématiquement plus grande que celle obtenue en régressant la courbe sur un sinus cardinal. La différence d'épaisseur est de l'ordre d'une maille élémentaire.

Cette différence est probablement causée par une erreur systématique due à la méthode d'analyse. Il est possible que la régression d'un sinus cardinal sous-estime l'épaisseur de la couche tandis que la transformée de Fourier la surestime. En particulier, dans le cas de la transformée de Fourier, l'épaisseur est obtenue en régressant la transformée sur l'équation 2.22. Cette équation prend en compte à la fois de l'épaisseur d et des déformations σ_c . Une surestimation de σ_c causerait une sous-estimation de d .

Durant ce projet, il a été observé que la régression de l'équation 2.22 sur la transformée de Fourier était extrêmement sensible aux valeurs initiales fournies à la fonction de régression.

Pic (002) du LFO dans des bicouches

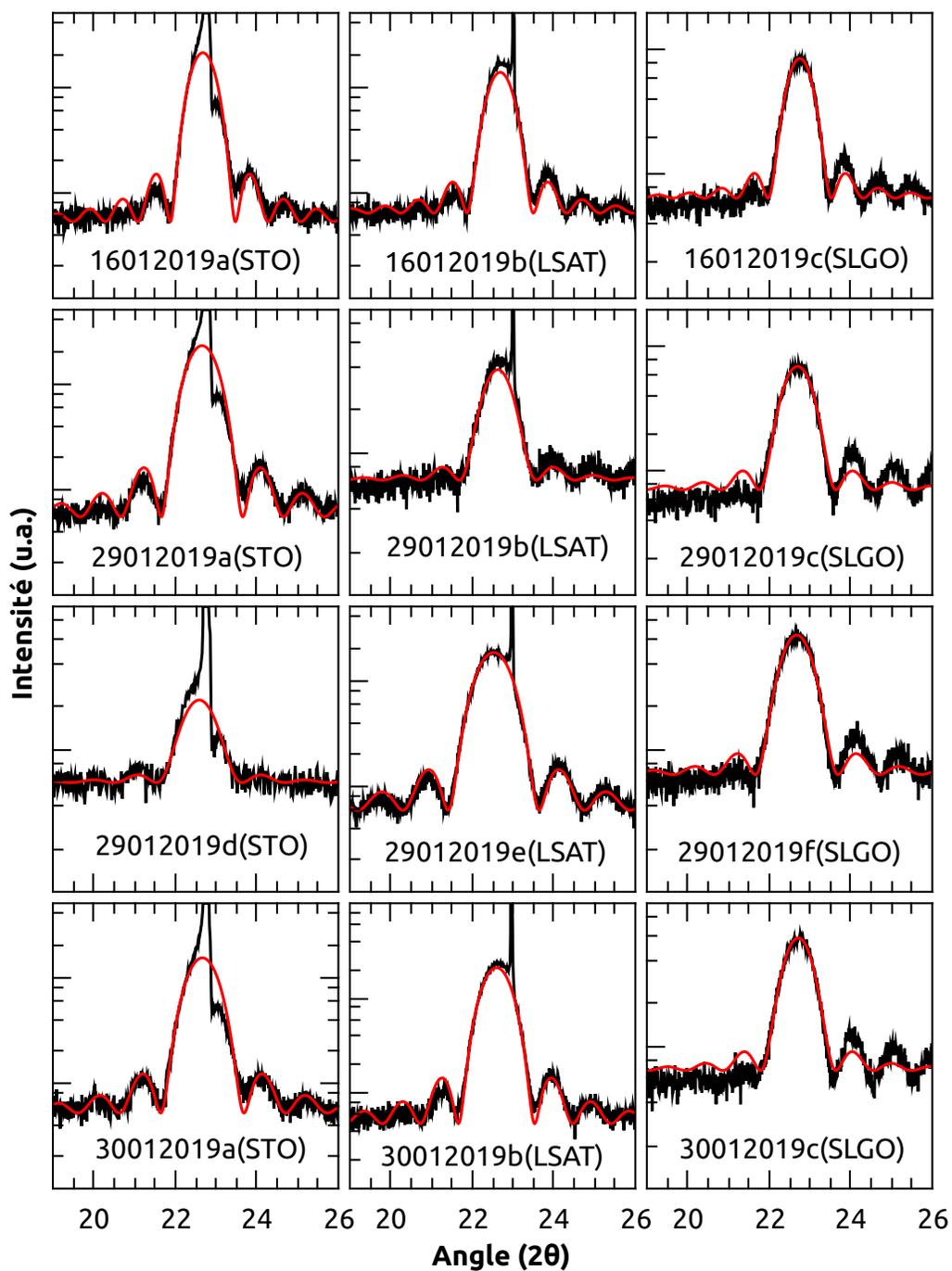


FIGURE B.13 Pic (002) du LFO déposé sur un substrat variable (STO,LSAT,SLGO).

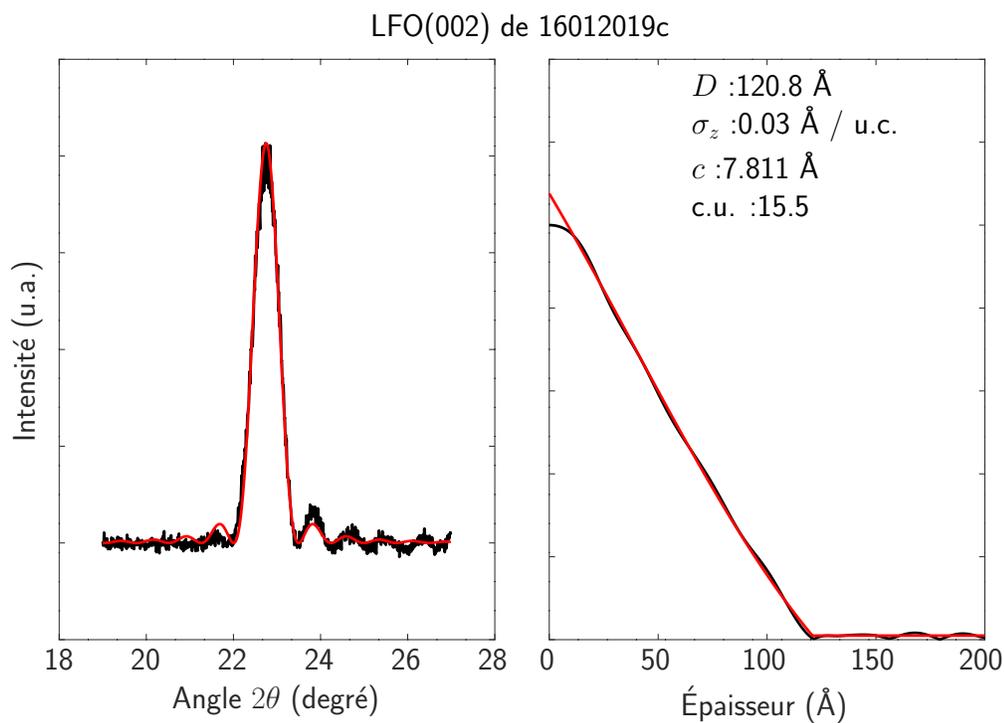


FIGURE B.14 Pic (002) du LFO déposé sur SLGO pour l'échantillon 16012019c.

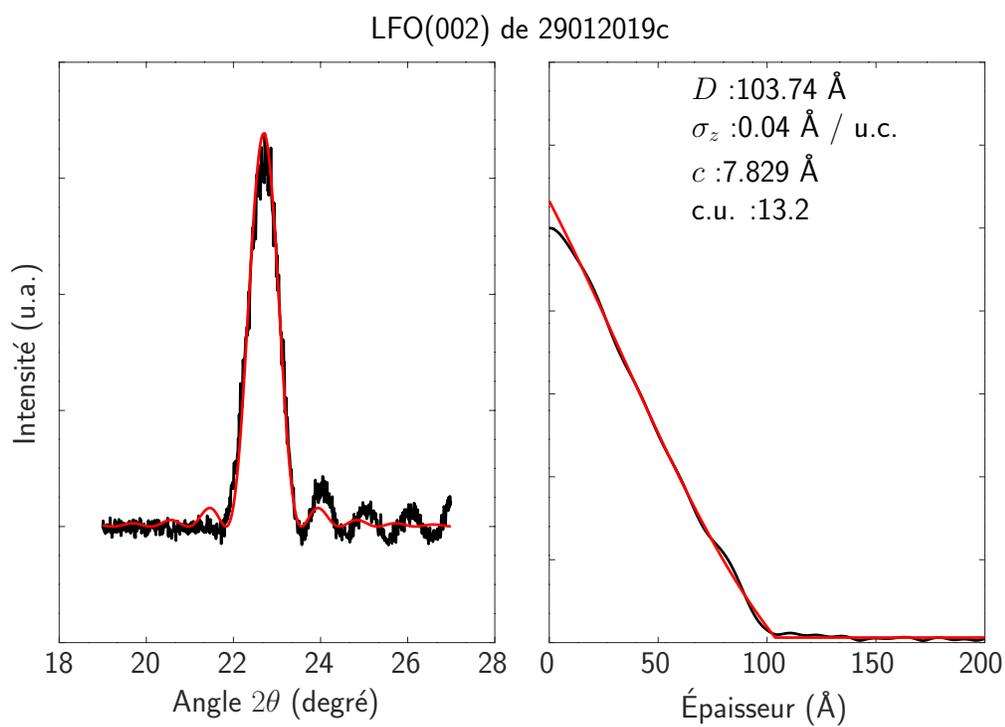


FIGURE B.15 Pic (002) du LFO déposé sur SLGO pour l'échantillon 29012019c.

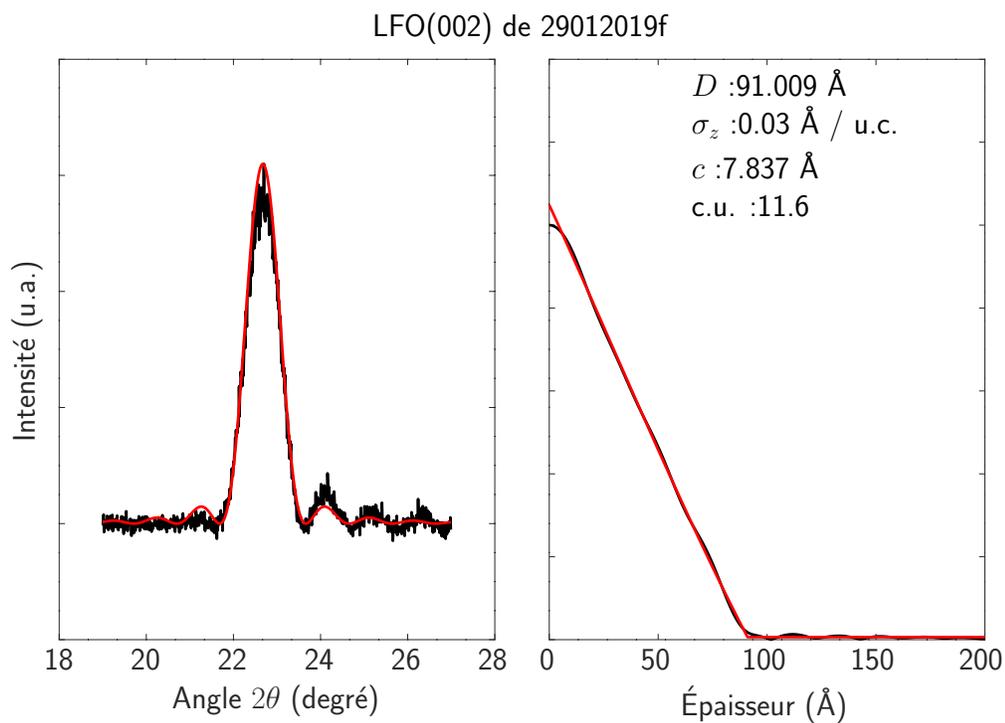


FIGURE B.16 Pic (002) du LFO déposé sur SLGO pour l'échantillon 29012019f.

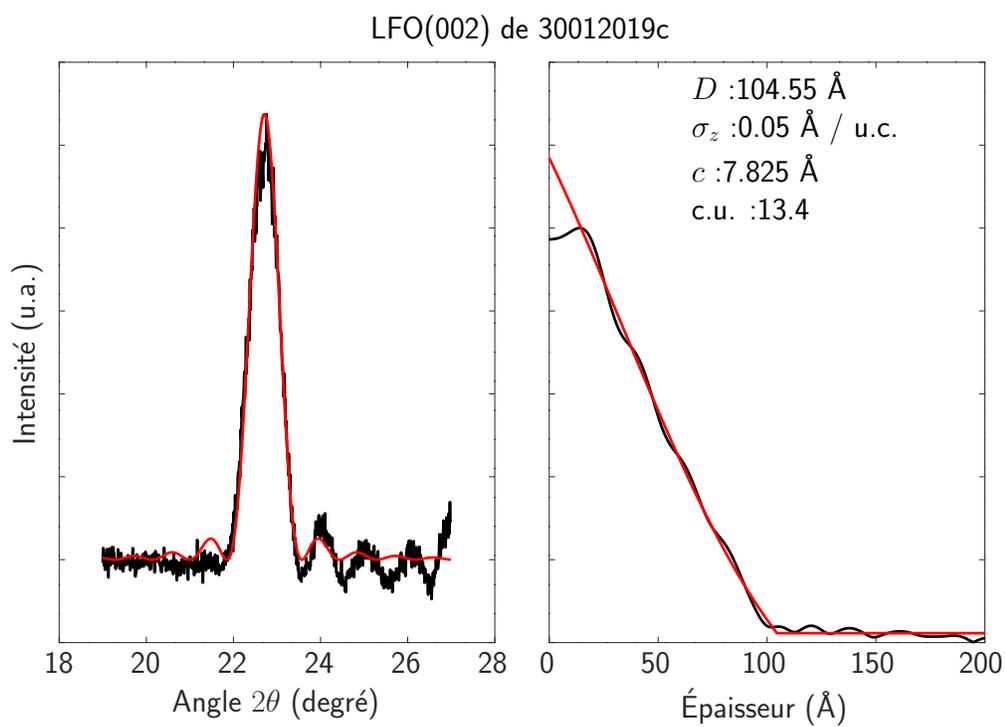


FIGURE B.17 Pic (002) du LFO déposé sur SLGO pour l'échantillon 30012019c.

Échantillons	Régression d'un sinus cardinal ;		Transformée de Fourier ;	
	c_{LFO} (Å)	D_{LFO} (Å)	c_{LFO} (Å)	D_{LFO} (Å)
16012019c	7,8110	115,65	7,811	120,8
29012019c	7,8294	95,822	7,829	103,74
29012019f	7,8370	88,588	7,837	91,009
30012019c	7,8244	97,431	7,825	104,55

TABLE B.4 Comparaison des propriétés des couches de LFO déposées sur SLGO obtenues par régression et transformée de Fourier

Les résultats obtenus étaient soit similaires à ceux présentés précédemment ou étaient évidemment absurdes. Cette instabilité est causée par le bruit présent dans la transformée de Fourier, ce qui cause une valeur non-nulle au-dessus de d . En effet, comme présenté dans la figure 2.7b, l'épaisseur d correspond au point où la transformée devient nulle. En raison du bruit, cette valeur nulle n'est pas observée dans les données expérimentales. En tentant d'ajuster par régression l'équation 2.22, une meilleure correspondance peut être obtenue en surestimant légèrement l'épaisseur et le désordre.

Pour tenter de régler ce problème, quelques tests ont été effectués en fixant $\sigma_c = 0$. Des résultats satisfaisants n'ont été obtenus que lorsqu'une valeur constante correspondant au bruit était ajoutée à l'équation 2.22, ce qui réintroduisait le problème.

Quoi qu'il en soit, la différence entre les épaisseurs obtenues avec les deux méthodes montre une précision de l'ordre de la maille élémentaire. C'est cette incertitude qui a été utilisée durant l'étude des propriétés de transport des bicouches selon l'épaisseur.

B.2.2 Couche de PCCO

L'analyse du pic (004) du PCCO pour des bicouches déposées sur du LSAT a été effectuée de la même manière que pour un substrat de STO tel qu'illustré aux figures B.18 à B.25. Par contre, dans le cas du SLGO, le pic (004) de ce substrat est positionné à $27,72^\circ$, soit à proximité du pic (004) du PCCO. Il n'est donc pas possible de déterminer l'épaisseur de la couche de PCCO en faisant la transformée de Fourier du pic.

Or, des oscillations d'épaisseur sont visibles pour le pic (004) du PCCO dans les bicouches 16012019c et 29012019c. L'analyse de ces oscillations est présentée dans la figure B.26.

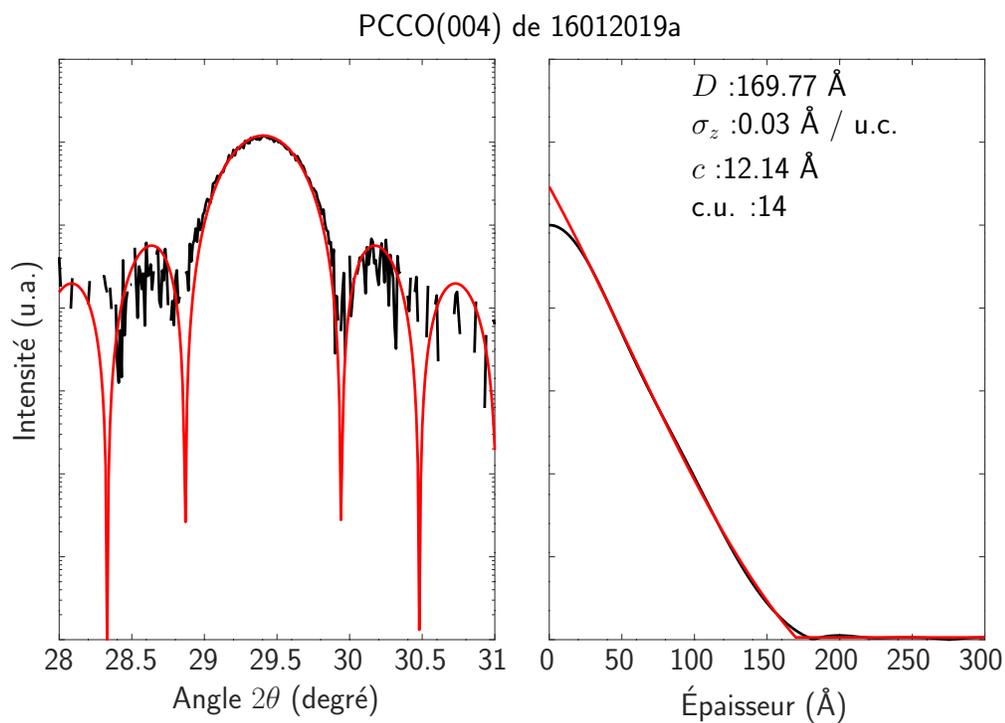


FIGURE B.18 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 16012019a.

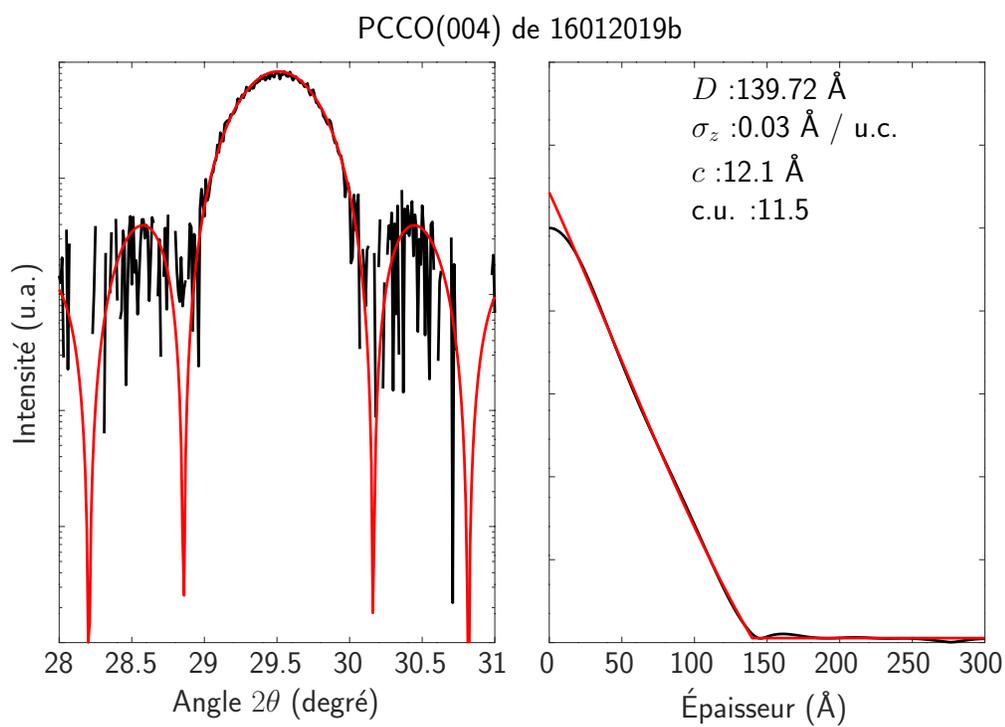


FIGURE B.19 Pic (004) du PCCO déposé sur LSAT pour l'échantillon 16012019b.

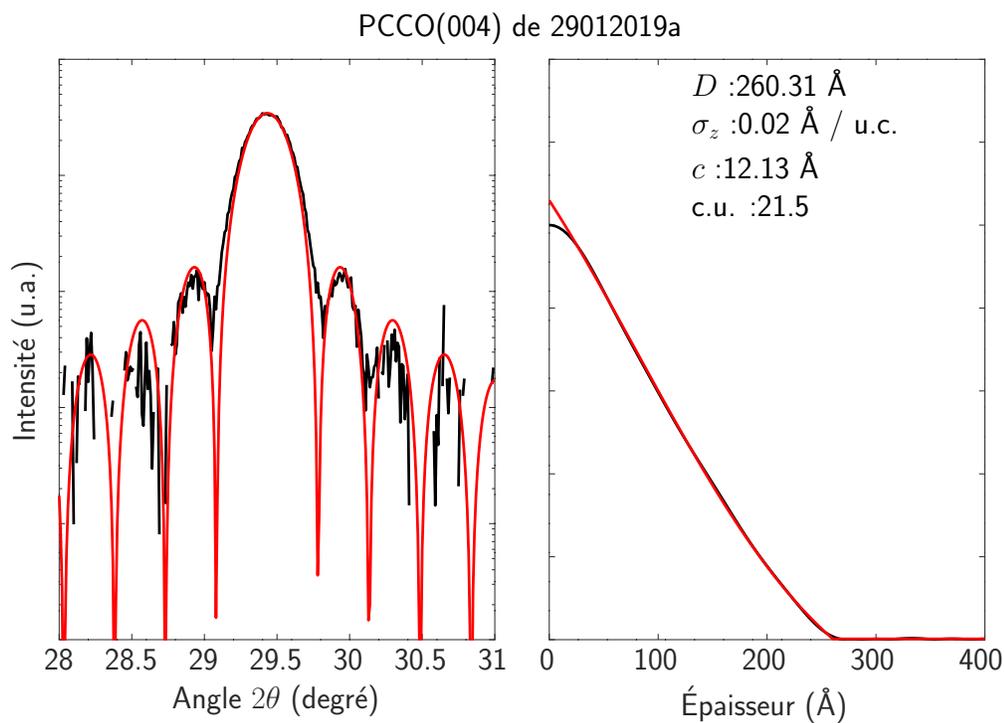


FIGURE B.20 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 29012019a.

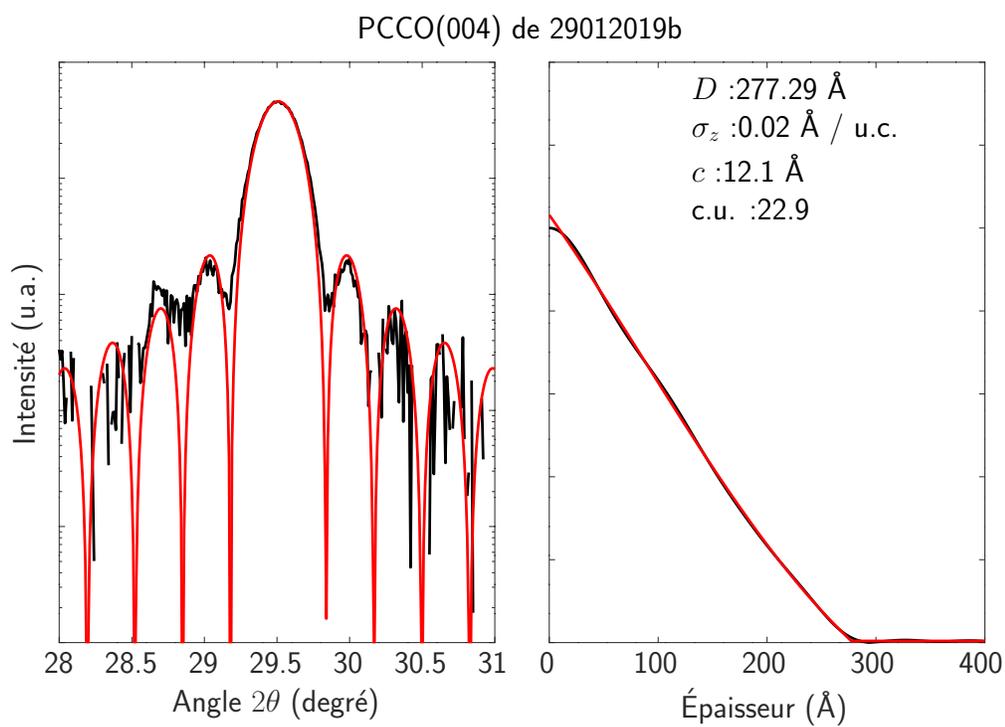


FIGURE B.21 Pic (004) du PCCO déposé sur LSAT pour l'échantillon 29012019b.

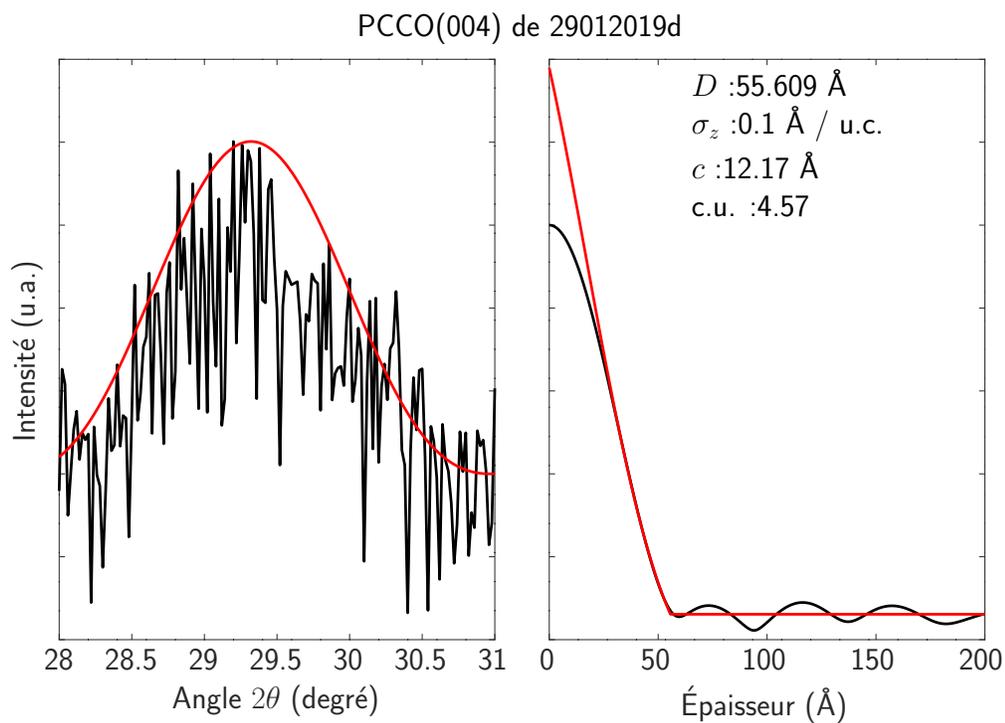


FIGURE B.22 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 29012019d.

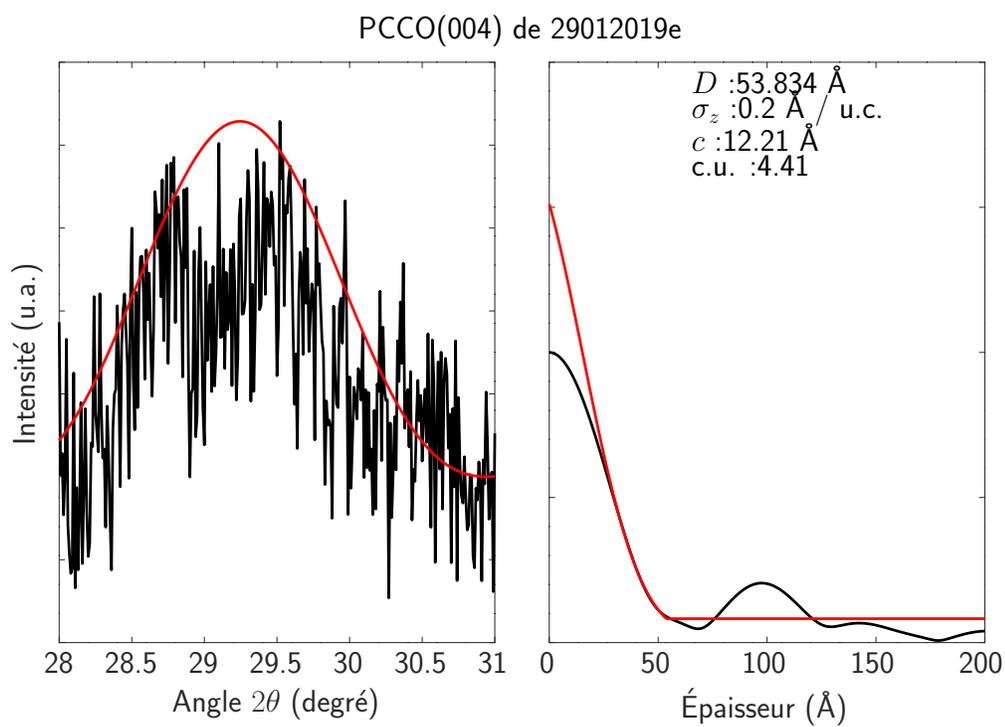


FIGURE B.23 Pic (004) du PCCO déposé sur LSAT pour l'échantillon 29012019e.

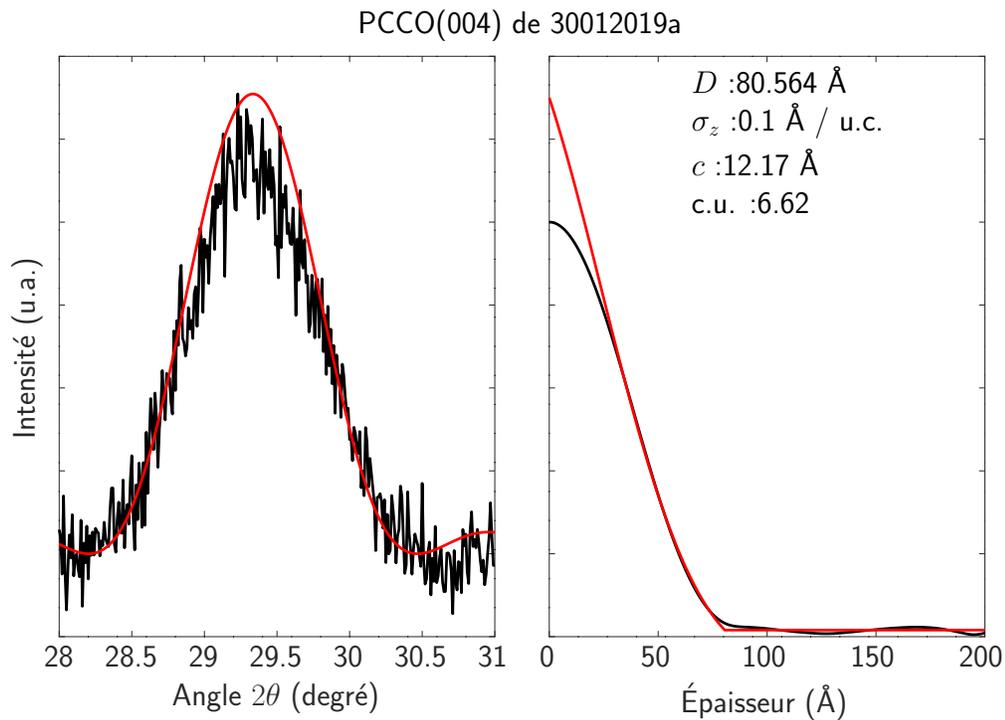


FIGURE B.24 Pic (004) du PCCO déposé sur STO pour l'échantillon 30012019a.

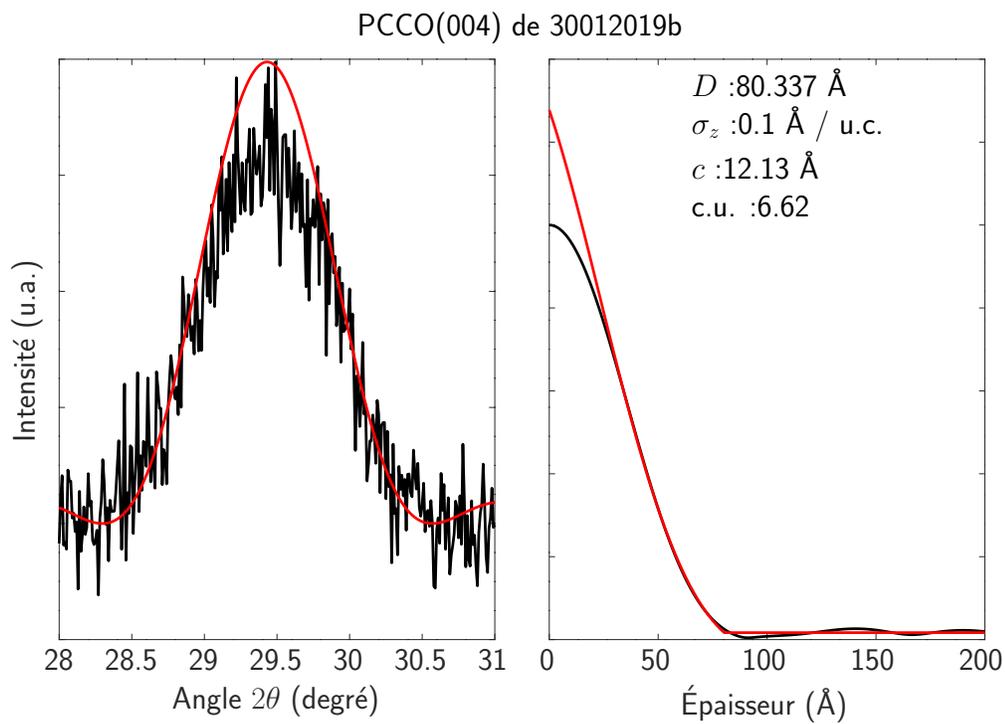


FIGURE B.25 Pic (004) du PCCO déposé sur LSAT pour l'échantillon 30012019b.

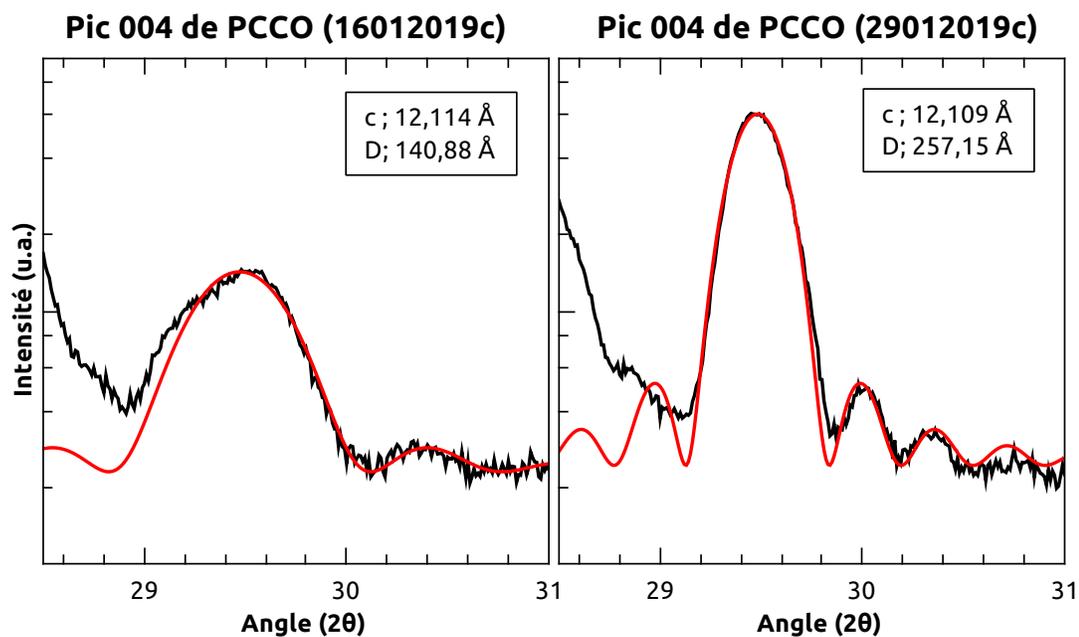


FIGURE B.26 Pic (004) du PCCO déposé sur SLGO.

Pour deux couches déposées sur SLGO, les oscillations d'épaisseur du pic (004) sont visibles. Cela a permis de déterminer l'épaisseur de ces couches. Leurs épaisseurs, données dans la figure B.26, sont comparables à celles des échantillons déposés en même temps sur les deux autres substrats.

Échantillon	Substrat	Nb cps	c_{PCCO} (Å)	D_{PCCO} (Å)	n_{PCCO}	τ_{PCCO}
16012019a	STO	1140	12,14	169,77	14-15	81-76
16012019b	LSAT	1140	12,10	139,72	11-12	104-95
16012019c	SLGO	1140	12,114	140,88	11-12	104-95
29012019a	STO	2280	12,13	260,31	21-22	109-104
29012019b	LSAT	2280	12,10	277,29	22-23	104-99
29012019c	SLGO	2280	12,109	257,15	21-22	109-104
29012019d	STO	620	12,17	55,609	4-5	155-130
29012019e	LSAT	620	12,21	53,834	4-5	155-130
29012019f	SLGO	620	12,15*	55*	4-5*	N/A
30012019a	STO	930	12,17	80,564	6-7	155-133
30012019b	LSAT	930	12,13	80,337	6-7	155-133
30012019c	SLGO	930	12,15*	80*	6-7*	N/A

TABLE B.5 Propriétés des couches de PCCO dans des bicouches sur différents substrats extraites à partir du pic (004). Les paramètres c_{PCCO} et D_{PCCO} sont les valeurs exactes obtenues par la transformée de Fourier et n'indiquent pas une précision réelle. Les échantillons 16012019c et 29012019c ont été analysés par régression sur un sinus cardinal comme présenté dans la figure B.26. *Les propriétés des échantillons 29012019f et 30012019c sont supposées à partir des bicouches déposées

Annexe C

Simulation des spectres rayons X

Comme expliqué dans la section 2.2, l'intensité de la diffraction des rayons X dépend du facteur de forme donné par l'équation 2.4. Ce terme dépend du vecteur \mathbf{K} , lequel correspond à la différence entre le vecteur de propagation des rayons X incidents et des rayons X réfléchis. Dans le cas d'un réseau cristallin, le terme $S_{\mathbf{K}}$ présente des maxima pour des vecteurs \mathbf{K}_{hkl} correspondant au réseau réciproque du cristal. Pour simplifier l'analyse, le terme $f_m(\mathbf{K})$ est considéré constant.

Pour simuler le spectre de diffraction d'un groupe d'atomes arbitraire, il suffit donc d'effectuer la sommation donnée dans l'équation 2.4 en utilisant les \mathbf{R}_m associés à chaque atome. Par la suite, l'intensité de la diffraction est donnée par le terme $S_{\mathbf{K}}$ ainsi obtenu, le vecteur \mathbf{K} contenant l'orientation du rayon incident vis-à-vis le cristal et l'angle entre la source de rayons X et le détecteur.

En principe, pour simuler un échantillon complet, il faudrait effectuer une somme sur tous les atomes formant cet échantillon. En pratique, un nombre limité de termes de $S_{\mathbf{K}}$ est suffisant. En effet, le terme $\mathbf{K} \cdot \mathbf{R}_m$ fait en sorte que seul la position des atomes dans l'axe parallèle à \mathbf{K} a un effet sur $S_{\mathbf{K}}$. Pour simuler la diffraction 2θ d'une couche mince de N mailles élémentaires d'épaisseur et d'orientation (001), il suffit donc de prendre en compte une colonne de N mailles élémentaires selon l'axe z . Les mailles élémentaires elles-mêmes peuvent être simplifiées en ne considérant que les atomes les plus massifs.

Comme illustré dans la figure 2.7a, cette méthode peut être utilisée pour simuler les pics de diffraction rayons X d'une couche mince. Dans ce cas, le terme $S_{\mathbf{K}}$ est calculé en sommant un nombre limité de mailles élémentaires qui correspond à l'épaisseur de la couche. Ceci cause naturellement l'apparition des oscillations d'épaisseur décrites dans la section

2.2.4. Comme expliqué dans la section 2.2.6, pour obtenir un spectre simulé s'approchant davantage des mesures expérimentales, du désordre peut également être pris en compte. L'effet du désordre sur les oscillations d'épaisseur simulées est affiché dans la figure 2.10.

Cette méthode est particulièrement intéressante dans le cas des superstructures. En effet, tandis que la période de la superstructure permet de déterminer l'espacement entre les pics du patron de diffraction, déterminer l'intensité de ces pics est plus complexe. En calculant le $S_{\mathbf{K}}$ d'une superstructure, le spectre simulé comporte la position des pics et leur intensité. Tout au long de cette thèse, des spectres de superstructures expérimentaux et simulés sont comparés. L'intensité des pics simulés s'approche des mesures expérimentales. Comme illustré dans la figure 3.5, ceci inclut des intervalles d'angle 2θ pour lesquels les spectres simulés et expérimentaux ont une intensité nulle. Il a également été observé que l'intensité des pics dépend non seulement des dimensions des mailles élémentaires des composantes, mais aussi de la structure interne de celles-ci (leur structure cristalline). Les spectres simulés présentent une forme différente pour des composantes de structure simple ou à corps centré. Ces différences sont en accord avec les mesures expérimentales.

En pratique, cette méthode peut également être utilisée pour simuler la diffraction $\theta - \omega$. Une telle simulation est présentée pour un petit angle α dans la figure 2.13. Cette simulation a été obtenue en sommant les mailles élémentaires dans un plan contenant le vecteur \mathbf{K} .

Les simulations de spectres de superstructure présentées tout au long de cette thèse ont été obtenues avec l'aide d'un script *GNU Octave*, un logiciel libre de calcul numérique équivalent à *MATLAB* et utilisant la même syntaxe. Pour simuler ces spectres, trois propriétés par composantes ont été considérées ; le paramètre structurel hors plan c_n , le nombre de mailles élémentaires n_n par répétition et le système cristallin du composé t_n , qu'il soit simple (c), T' (T) ou à corps centrée (ccc). Dans le cas du PCCO, la structure cristalline est de type T' et l'espacement entre les terres rares a été spécifiée [106] séparément des paramètres de maille. En plus de ces valeurs, le nombre de répétitions rep de la superstructure est aussi utilisé.

Ces variables permettent de fabriquer une version simplifiée de la structure complète de la superstructure. Donc, pour la diffraction des rayons X en mode 2θ d'une superstructure de deux composantes de structure tétragonale, la structure est formulée de la manière suivante ;

#n1, n2 ; Nombre de mailles elementaires des deux composantes dans chaque repetition.

```

#c1, c2 ; Parametre structurel c des deux composantes (en Angstrom)
#t1, t2 ; System cristallin des deux composantes ; "c","T" ou "ccc".
#rep ; Nombre de repetitions.

gamma=n1*c1 + n2*c2 ; #Periode de la superstructure.
structure = [] ;

#Structure atomique d'une couche de la composante 1
nlist = [0 :(n1-1)]' ;
n_one = ones(n1,1) ;
if strcmp(t1,"c")
    unit = [ n_one*[ 0 , 0 ] , nlist*c1 ] ;
elseif strcmp(t1,"ccc")
    unit = [ n_one*[ 0 , 0 ] , nlist*c1 ] ;
    unit = [ unit ; n_one*[ 1/2 , 1/2 ] , ((nlist+1/2)*c1) ] ;
elseif strcmp(t1,"T")
    offset = 0.1482 ;#Position des terres rares
    unit = [ n_one*[ 1/2 , 1/2 ] , ((nlist+offset)*c1) ] ;
    unit = [ unit ; n_one*[ 0 , 0 ] , ((nlist+1/2 - offset)*c1) ] ;
    unit = [ unit ; n_one*[ 0 , 0 ] , ((nlist+1/2 + offset)*c1) ] ;
    unit = [ unit ; n_one*[ 1/2 , 1/2 ] , ((nlist+1-offset)*c1) ] ;
end

#Ajout de la structure atomique d'une couche de la composante 2
nlist = [0 :(n2-1)]' ;
n_one = ones(n2,1) ;
if strcmp(t2,"c")
    unit = [ unit ; n_one*[ 0 , 0 ] , (n1*c1 + nlist*c2) ] ;
elseif strcmp(t2,"ccc")
    unit = [ unit ; n_one*[ 1/2 , 1/2 ] , (n1*c1 +(nlist+1/2)*c2) ] ;
elseif strcmp(t2,"T")
    offset = 0.1482 ;#Position des terres rares
    unit = [ unit ; n_one*[ 1/2 , 1/2 ] , (n1*c1 +(nlist+offset)*c2) ] ;
    unit = [ unit ; n_one*[ 0 , 0 ] , (n1*c1 +(nlist+1/2 - offset)*c2) ] ;
    unit = [ unit ; n_one*[ 0 , 0 ] , (n1*c1 +(nlist+1/2 + offset)*c2) ] ;
    unit = [ unit ; n_one*[ 1/2 , 1/2 ] , (n1*c1 +(nlist+1-offset)*c2) ] ;
end

#Les deux couches n1 et n2 sont repetees pour former la superstructure.
for rp = [0 :(rep-1)]
    structure = [ structure ; unit + [0,0,rp*gamma]] ;
end

```

```
#Les atomes sont arranges en z croissant ;
structure = sortrows(structure,3) ;
```

Le script précédent produit la variable *structure*, laquelle prend la forme d'un tableau de trois colonnes. Ces trois colonnes correspondent respectivement aux positions x , y et z des atomes de la superstructure. Ces positions sont données en termes du paramètre structurel a pour les axes x et y et en Angström pour l'axe z . Pour la diffraction 2θ , seule la colonne z compte.

Pour prendre en compte du désordre cumulatif, chaque atome est présenté par une gaussienne centrée sur sa position d'équilibre. La largeur de cette gaussienne correspond à l'incertitude sur la position de cet atome. L'incertitude étant cumulative selon l'épaisseur de la superstructure, l'incertitude associée à un atome prend en compte d'une incertitude de base et de l'incertitude sur la position de l'atome inférieure. Donc, cela correspond à ce que la gaussienne associée à chaque atome soit la convolution d'une gaussienne de base et de la gaussienne de l'atome inférieur. Or, la convolution de deux gaussiennes est une gaussienne dont la largeur est la somme des deux gaussiennes. La position des atomes est donc remplacée par une série de gaussienne dont la largeur augmente avec z .

En pratique, cette opération transforme la variable *structure*, qui est originalement une série de positions ponctuelles d'atomes, en une distribution continue selon l'axe z . Un exemple de cette distribution est illustrée dans la figure 2.10a.

```
#structure ; Position exacte des atomes dans la structure ideale.
#sigma ; Ecart-type de la position de la premiere couche d'atome.

#Largeur des gaussiennes selon z pour chaque atome
sigalist = (sigma^2)*[1 :length(structure(:,3))]' ; #Desordre croissant selon z

#Position selon l'axe z dans la superstructure avec une resolution de 0.005
    angstrom.
#Cette resolution est arbitraire.
cdist = [0 :0.005 :gamma*rep] ;

#Distribution (sommées de gaussiennes centrees sur la position de chaque atome)
fdist = 0*cdist ;
for i = [1 :length(structure(:,3))]
    fdist =
        fdist+exp(-((cdist-structure(i,3)).^2)./(2*alist(i)))/sqrt(2*pi*alist(i)) ;
```

end

Le script précédent retourne les variables *cdist* et *fdist*. Il s'agit de deux vecteurs de la même longueur. La variable *cdist* correspond à une position selon l'axe *z* dans la superstructure et *fdist* est l'intensité des rayons X diffracté par cette position. La figure 2.10a illustre ces deux variables.

Le spectre est ensuite calculé pour un intervalle d'angle 2θ prédéterminé. À ce point, il suffit tout simplement d'appliquer l'équation 2.4 pour calculer S_K en fonction de K_{hkl} . Le terme *cdist* correspond à R_m tandis que *fdist* est f_m . Dans le cas d'une diffraction 2θ sur un film d'orientation (001), le vecteur K_{hkl} est parallèle à l'axe *l*. Les paramètres *degmin* et *degmax* correspondent à l'intervalle de 2θ pour lequel le spectre va être simulé. Ces deux valeurs donnent les normes maximale et minimale du vecteur K_{00l} .

```
#degmin, degmax ; Limites de l'intervalle d'angles 2theta a calculer.
#lrate ; Resolution des variations du vecteur K.

#Calcul de l'intervalle de normes du vecteur K
lmin=floor((2*gamma/1.5406)*sind(degmin/2));
lmax=ceil(2*gamma/1.5406)*sind(degmax/2);
K = [lmin :lrate :lmax]'/gamma;

#Calcul de SK ;
SK = 0*K;
for i = [1 :length(cdist)]
    SK = SK + fdist(i)*exp(-2*pi*j*(cdist(i)*K));
end

#Calcul du spectre 2theta a partir de K et SK ;
spectre = [ 2*asind((gamma*K)*1.5406/(2*gamma)) , abs(SK).^2 ];
```

La variable *spectre* est un tableau à deux colonnes. La première colonne est l'angle 2θ tandis que la seconde est l'intensité du spectre. C'est cette variable qui est comparée aux mesures expérimentales tout au long de ce projet.

Cette méthode est très simplifiée. Il est supposé que la structure cristalline des deux composantes est tétragonale avec $a_1 = a_2$. Aucune déformation dans le plan de la structure n'a été prise en compte. La structure cristalline est remplacée par des structures idéalisées

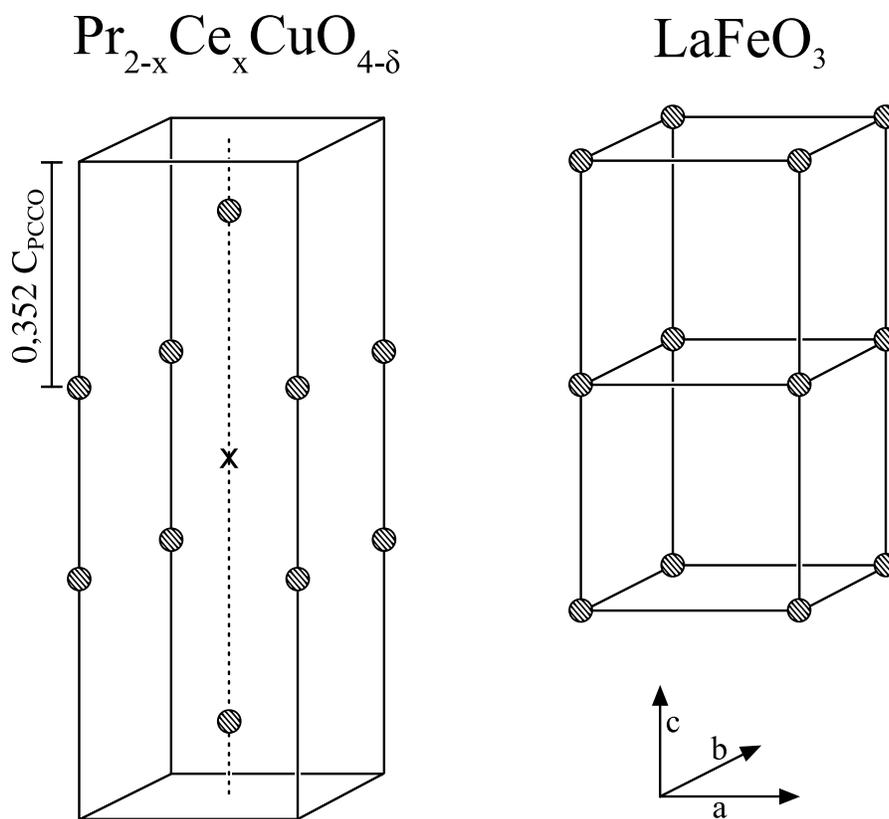


FIGURE C.1 Structure cristalline utilisée durant la simulation pour le PCCO et le LFO. Le paramètre $a = b$ est considéré égal pour les deux composés. La maille élémentaire du LFO est équivalente à deux mailles cubiques d'environ $c = 3,9\text{\AA}$ empilées. Lorsque seul l'axe x est considéré, le LFO se comporte comme une figure cubique corps centré d'environ $c = 7,85\text{\AA}$. Dans le cas du PCCO, seuls les atomes de Pr et Ce sont considérés, lesquelles sont situés selon l'axe z $0,352c_{\text{PCCO}}$ de part et d'autre des atomes de cuivre [106]. Pour le LFO, seuls les atomes de La sont pris en compte.

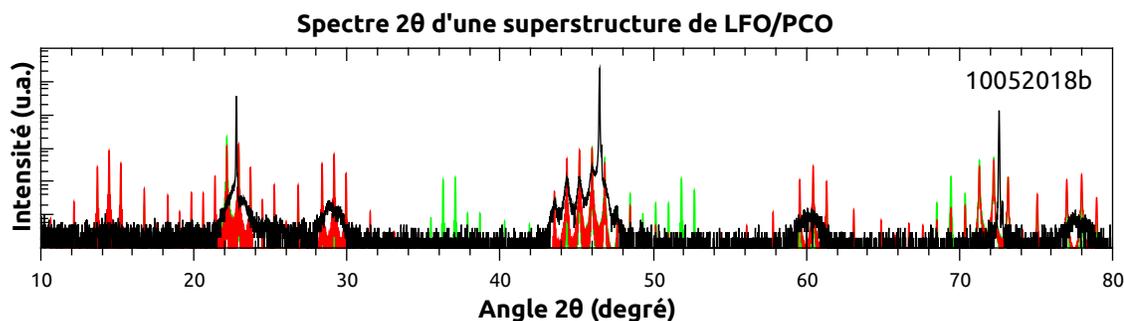


FIGURE C.2 Comparaison d'un spectre de diffractions des rayons X 2θ simulé sans prendre en compte de la structure corps centré du PCCO (en vert) et en prenant compte de cette symétrie (en rouge). La courbe noire est un spectre expérimental.

telle qu'illustrée dans la figure C.1. Malgré tout, les spectres simulés correspondent aux mesures, reproduisant la position et l'intensité relative des pics.

Par contre, spécifier le système cristallin des composantes s'avère important. Tel qu'illustré dans la figure C.2, la simulation prédit des pics à proximité de 37° et 52° lorsque le système cristallin tétragonal corps centré du PCCO n'est pas pris en compte. Lorsque ceci est pris en compte, la simulation prédit des régions vides du spectre de 31° et 43° et de 49° et 58° . Ceci correspond aux observations.

Annexe D

Diffractions des rayons X de superstructures

De la même manière que les superstructures de LFO/PCO, les dimensions des superstructures de LFO/PCCO ont pu être déterminées à partir de la diffraction des rayons X 2θ . Les spectres de diffractions de ces superstructures sont donnés dans les figures D.1 et D.2. Les courbes rouges dans ces figures correspondent aux spectres simulés correspondant le mieux aux mesures expérimentales. Les dimensions de ces superstructures et les taux de dépôt qui en ont été déduits sont affichés dans le tableau D.1.

En raison, entre autres, du désordre intrinsèque du PCCO dû au dopage en cérium [70] [71], les pics de superstructure sont élargis, ce qui en complique l'interprétation. Dans certains cas, seule la position du pic de superstructure le plus intense pouvait être déterminée. Dans cette situation, il a d'abord été supposé que les taux de dépôt étaient les mêmes que ceux obtenus pour les superstructures présentant un spectre clair. Des variations étaient ensuite apportées pour obtenir un spectre simulé correspondant le mieux aux pics observés et à la forme de l'arrière-plan.

Comme pour l'analyse des superstructures de LFO/PCO, les spectres simulés ont été contraints à un nombre entier de mailles élémentaires de PCCO et demi-entier de LFO. Contrairement aux superstructures de LFO/PCO, les spectres n'étaient pas suffisamment clairs pour expérimenter avec des variations des paramètres c . Des paramètres de $c_{LFO} = 7,85\text{\AA}$ et $c_{PCCO} = 12,15\text{\AA}$ ont été déterminés à partir des spectres de meilleure qualité et il a été supposé que les paramètres structuraux étaient les mêmes pour tous les autres échantillons.

L'intensité des patrons de diffraction des superstructures étant très faible, le pic parasite à $43,5^\circ$ présente une amplitude du même ordre de grandeur, ce qui complique davantage l'analyse. Les simulations prédisent des pics d'intensité maximale autour de 45° , des pics diminuant en intensité pour les angles supérieures et une absence de pics pour les angles plus petits. Une partie de l'amplitude de l'arrière-plan pour les angles inférieurs à 44° est due à ce pic parasite.

En général, l'intensité relative des pics simulés correspond au spectre observé. Une exception sont les échantillons 23072018 et 29072018 illustrés dans la figure D.2g et h. Les spectres simulés pour ces deux échantillons ont été déterminés à partir des taux de dépôt moyens et de la position du pic le plus clair. Or, d'après la simulation le pic le plus intense devrait être situé à 45° alors que le pic principal des spectres expérimentaux est situé à $44,3^\circ$. En fait, dans le cas de l'échantillon 29072018, le pic à 45° ne peut pas être discerné de l'arrière-plan.

Une première explication considérée pour cette différence entre les simulations et les mesures était que le désordre avait permis la formation de régions où une couche continue d'une des composantes s'était déposée à la place de la superstructure. Par exemple, une section de l'échantillon où aucun LFO ne se serait déposé aurait causé une monocouche de PCCO. Un tel défaut causerait l'apparition du spectre de diffraction du PCCO. Or, ce pic n'étant pas situé à $44,75^\circ$ (le pic (006) du PCCO), la présence d'une telle anomalie est exclue.

L'échantillon 07082018 (figure D.1a) présentant une tendance similaire à 23072018 et 29072018, il se peut que cette différence entre les mesures et la simulation est tout simplement due à un effet du désordre structural qui n'est pas pris en compte par la simulation.

Quoi qu'il en soit, la position du pic le plus intense correspond à la position d'un pic prévu par la simulation et les taux de dépôt dérivés par cette analyse sont relativement constants. Conclure la présence d'une superstructure est donc raisonnable.

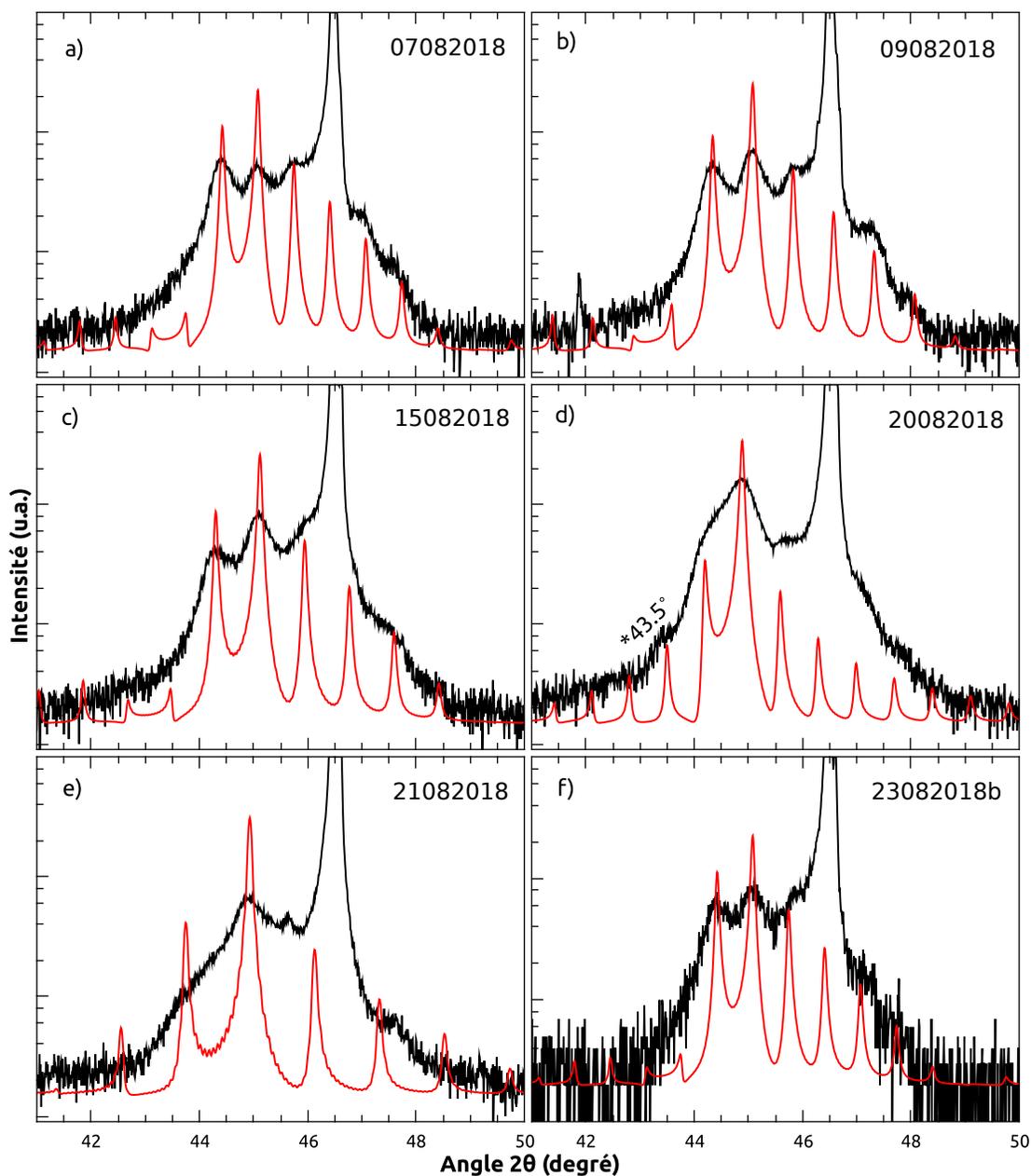


FIGURE D.1 Spectre rayons X des superstructures de LFO/PCCO dans l'intervalle de 40 à 50 degrés. Les lignes rouges correspondent aux spectres simulés correspondant le mieux aux spectres expérimentaux. Les détails sur ces structures sont donnés dans le tableau D.1.

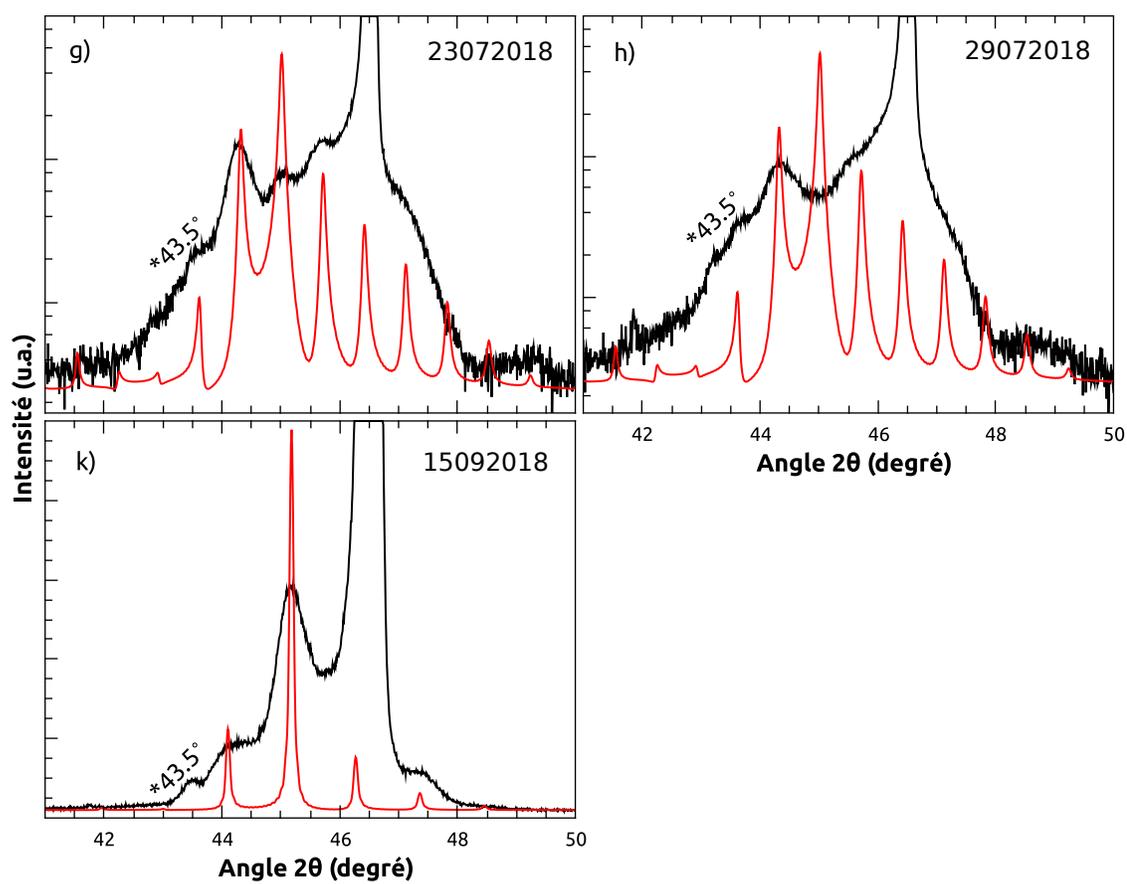


FIGURE D.2 Spectre rayons X des superstructures de LFO/PCCO avec spectres simulés en rouge. Les détails sur ces structures sont donnés dans le tableau D.1.

	Échantillon	c_{psPCCO}	n_{PCCO}	τ_{PCCO} (cps/n)	c_{psLFO}	n_{LFO}	τ_{LFO} (cps/n)	Réduction
g)	23072018	410	9	46-41	850	3,5	243-213	2 min. à 800°C
h)	29072018	410	9	46-41	850	3,5	243-213	Non réduit
a)	07082018	410	9	46-41	850	4,5	189-170	2,5 min. à 900°C
b)	09082018	410	8	51-46	850	4	213-189	2,5 min. à 920°C
c)	15082018	410	7	59-51	850	4	213-189	2,5 min. à 940°C
d)	20082018	410	10	41-37	430	2	215-172	2,5 min. à 940°C
e)	21082018	250	5	50-42	430	2,5	172-143	2,5 min. à 940°C
f)	23082018b	410	9	46-41	850	4,5	189-170	5 min. à 940°C
k)	15092018	410	5	82-68	850	3,5	243-213	0 min. à 940°C
	12102018	410	6	68-59	850	3,5	243-213	8,5 min. à 940°C
	19102018	820	12	68-63	850	3,5	243-213	10 min. à 940°C

TABLE D.1 Dimensions des superstructures de LFO/PCCO déterminées à partir de la diffractogramme 2θ des rayons X. À partir de ces dimensions et du nombre de pulses déposés, les taux de dépôt τ_{PCCO} et τ_{LFO} ont pu être déterminés. À noter que des paramètres structuraux de $c_{PCCO} = 12,15\text{\AA}$ et $c_{LFO} = 7,85\text{\AA}$ sont observés ou supposés (dépendamment de la clarté des pics) pour tous les échantillons.

Annexe E

Mesures de transport dans une superstructure

Lorsque des mesures de transport sont effectuées, que ce soit des mesures de résistivité ou d'effet Hall, des contacts sont utilisés pour injecter un courant dans l'échantillon et mesurer une différence de potentiel. La configuration de ces contacts peut avoir un effet important sur les mesures. Ainsi, comme expliqué dans la section méthodologie, une méthode de mesure par quatre points est utilisée sur les couches minces pour éliminer la résistance des contacts. Dans un tel cas, la résistivité est donnée par ;

$$\rho = \left(\frac{V}{I}\right) \frac{wD}{L} \quad (\text{E.1})$$

Où V , I , w , D et L sont, respectivement, la différence de potentiel mesurée, le courant appliqué, la largeur du canal de conduction, l'épaisseur de l'échantillon mesuré et la longueur du canal. Dans le cas de l'effet Hall, le coefficient R_H est donné par ;

$$R_H = \left(\frac{V_H}{I}\right) \frac{D}{B} \quad (\text{E.2})$$

Où V_H est la différence de potentiel mesurée perpendiculairement au canal de conduction lorsqu'un champ B est appliqué, l'orientation de ce champ étant perpendiculaire au courant I et au voltage V_H . Ces expressions supposent que le courant circule uniformément sur toute l'épaisseur D de l'échantillon.

Dans le cas d'une couche mince, l'épaisseur D de l'échantillon mesuré est supposée

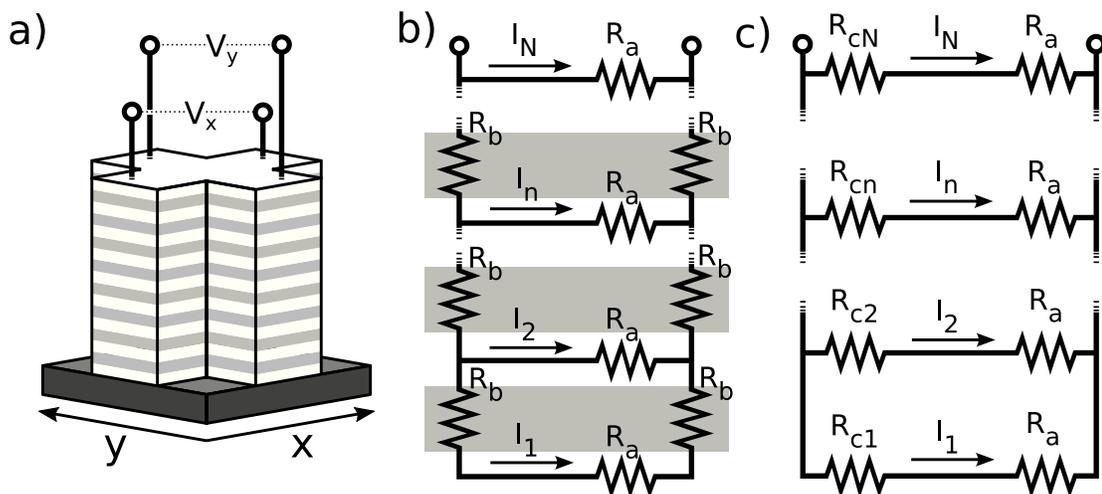


FIGURE E.1 a) Superstructure composée d'une alternance de couches conductrices (blanc) et résistives (gris) avec des contacts sur la surface du dessus. Des voltages sont mesurés selon deux axes perpendiculaires (x et y). b) Circuit équivalent avec la résistance dans les plans conducteurs R_a et entre ces plans R_b . c) Circuit parallèle équivalent.

comme étant équivalente à l'épaisseur totale de la couche mince et les données sont traitées en prenant cela en compte. Cette hypothèse est raisonnable dans le cas d'une monocouche car l'échantillon présente une composition uniforme. Par contre, la situation devient plus compliquée lorsque des échantillons plus complexes sont étudiés. Dans ce cas, le courant n'est plus nécessairement distribué uniformément dans l'échantillon.

Cette section étudie le cas d'une superstructure formée d'une alternance de couches isolantes et conductrices où les contacts sont posés à la surface du dessus. Un tel système est illustré dans la figure E.1a. Dans cette situation, la différence de résistivité entre les deux composés est telle que le courant se propageant dans le plan est considéré négligeable dans les couches résistives comparé aux couches conductrices. Pour cette raison, les couches résistives sont prises en compte uniquement sous la forme de résistances perpendiculaires aux plans entre les couches conductrices.

En raison de la position des contacts, le courant est injecté directement dans la couche du dessus et doit traverser un nombre croissant de couches isolantes pour atteindre les couches conductrices situées plus profondément dans la structure. Intuitivement, la proportion de courant se propageant dans les couches inférieures devrait être plus petite que dans les couches supérieures, ce qui aurait un impact sur les mesures.

Un modèle jouet de ce système a été développé en se basant sur l'article de Arnaudov *et*

al. [107]. Comme illustré dans la figure E.1b, l'échantillon est simulé par un circuit prenant en compte de la résistance dans les plans conducteurs R_a et la résistance hors-plan entre ces couches R_b . Lorsqu'un courant est appliqué sur les deux contacts, chaque résistance R_a est traversée par un courant I_n , n étant l'indice de la couche conductrice ; la couche $n = 1$ est la première couche déposée (sur le substrat) tandis que la couche N est la dernière. Le courant total est donc $I^{tot} = \sum_{n=1}^N I_n$ tandis que la différence de potentiel dans chaque couche est de $V_n = R_a I_n$.

Pour faciliter l'analyse du système, le circuit présenté dans la figure E.1b est remplacé par un circuit parallèle équivalent illustré dans la figure E.1c. Dans ce circuit, toutes les résistances R_a sont traversées par le courant I_n , lequel est le même courant que dans le circuit E.1b. Par contre, ces résistances sont maintenant en parallèles l'une avec l'autre tout en étant en série avec des résistances de correction R_{cn} . Dans ce circuit, le courant traversant chaque couche peut donc être exprimé par l'expression suivante ;

$$I_n = \frac{V_{x,y}}{R_a + R_{cn}} = \frac{V_n}{R_a} \quad (\text{E.3})$$

Où $V_{x,y}$ est la différence de potentiel mesurée entre les deux contacts selon l'axe x ou y . La relation suivante entre la différence de potentiel sur une couche et celle mesurée entre les deux contacts est ainsi obtenue ;

$$V_n = V_{x,y} \frac{R_a}{R_a + R_{cn}} = V_{x,y} t_{nx,y} \quad (\text{E.4})$$

Le terme $t_{nx,y}$ a une valeur maximale de 1 pour $R_{cn} = 0$ et tend vers zéro pour des R_{cn} plus élevées. Si ce terme est connu, il est donc possible de déterminer $V_{x,y}$ à partir de la différence de potentiel V_n d'une seule couche et vice versa.

E.1 Détermination des courants I_n et des termes t_n

Pour calculer la distribution du courant, un courant arbitraire I_1 est d'abord considéré. La valeur exacte n'est pas importante puisque c'est la proportion du courant qui est recherchée. L'unité est utilisée pour simplifier les calculs. Ce courant traverse la couche $n = 1$ de résistance R_a . Comme illustré dans la figure E.1b, cette couche est en série avec deux résistances R_b et en parallèle avec la couche $n = 2$, laquelle est traversée par le courant I_2 .

La différence de potentiel est donnée par $I_1(R_a + 2R_b)$, et donc le courant I_2 traversant la deuxième couche est $I_2 = I_1(R_a + 2R_b)/R_a$.

Ce développement est poursuivi en ajoutant une couche aux résistances déjà considérées. En fin de compte, des termes I_n proportionnels au courant se propageant dans chaque couche peuvent être calculés à partir de l'équation récursive suivante en considérant que I_1 est une valeur arbitraire ;

$$I_n = \frac{(\sum_{i=n-1}^1 I_i)(2R_b + R_{n-1}^{tot})}{R_a} \quad (E.5)$$

Où R_{n-1}^{tot} est la résistance de toutes les couches sous la couche n . À l'exception du cas $R_1^{tot} = 2R_b + R_a$, ceci implique que la résistance R_n^{tot} est donnée par l'expression suivante ;

$$R_n^{tot} = \left[\frac{1}{R_a} + \frac{1}{R_{n-1}^{tot}} \right]^{-1} \quad (E.6)$$

Où le terme $R_{n=N}^{tot}$ correspond à la résistance totale de la superstructure entre les deux contacts.

Pour effectuer ces calculs, il faut d'abord déterminer les valeurs de R_a et R_b . Ces valeurs dépendent de la résistivité des composantes et des dimensions des canaux de conduction. De plus, la résistivité du PCCO et du LFO dépendent de la température, **ce qui signifie que la distribution du courant dans la superstructure varie aussi selon la température.**

Dans le cas des échantillons étudiés durant ce projet, les mesures ont été effectuées selon deux canaux ; le canal de conduction x et le canal de Hall y . Pour le canal x , les deux contacts de voltage étaient espacés en moyenne de 1,5 mm tandis que le canal lui-même avait une largeur d'environ 0,5 mm. L'épaisseur d'une résistance R_a était évidemment celle d'une seule couche de PCCO. Pour ce qui est du canal y , les dimensions étaient du même ordre de grandeur et des valeurs identiques ont été utilisées pour simplifier les calculs.

Pour ce qui est des résistances R_b , une colonne de dimension similaire aux contacts (environ 0,25 mm de largeur) a été utilisée. Lorsque le courant s'enfonce perpendiculairement aux plans au lieu de se propager dans le plan, il doit donc traverser selon c la couche de PCCO puis la couche de LFO avant d'atteindre une autre couche de PCCO. Pour cette raison, la résistance R_b est deux résistances en séries correspondant à l'épaisseur du PCCO et du LFO. De plus, la résistivité des cuprates dopés aux électrons présentant une anisotropie

importante, la résistivité hors-plan est jusqu'à 10 mille fois plus grande que celle dans le plan $a - b$ [10].

Pour déterminer R_b et R_a , la résistivité en fonction de la température d'une couche mince de PCCO $x = 0,17$ donnée par Charpentier *et al.* [46] et la résistivité du LFO donnée par Bruno *et al.* [1] ont été utilisées. La transition supraconductrice a été ignorée pour le PCCO. Dans le cas du LFO, la résistivité utilisée est interpolée à partir de mesures effectuées sur une couche mince de 21 mailles élémentaires sur un intervalle de 200 à 300 Kelvin. Le LFO est hautement résistif et la majorité des mesures de conductance disponibles dans la littérature sont effectuées à haute température. De plus, la résistivité du LFO rapportée par Bruno *et al.* pour 300 K est plutôt basse. La valeur rapportée à 300 K est similaire à ce qui est rapporté à 500 K par une autre équipe [108]. Pour cette raison, une résistivité plus élevée pour le LFO a aussi été utilisée.

Une fois les résistances R_b et R_a déterminées, la distribution du courant I_n peut être calculées en fonction de la température. La proportion de courant dans chaque couche de PCCO est donnée dans la figure E.2. La superstructure simulée correspondait à 16 répétitions de 10 mailles élémentaires de PCCO et 4 mailles élémentaires de LFO, une structure similaire à ce qui a été fabriqué durant ce projet. À température pièce, la proportion de courant dans chaque couche est équivalente. À mesure que la température diminue, une plus grande proportion du courant se propage dans la couche supérieure N , jusqu'à ce que le courant dans les autres couches devienne négligeable. L'intervalle de température sur lequel ce changement se produit s'élargit et se présente à plus haute température lorsque R_b (la résistance du LFO) augmente.

À partir des I_n , la relation suivante est obtenue pour les termes de correction R_{cn} ;

$$R_{cn} = \frac{R^{tot} \sum_{i=1}^N I_i}{I_n} - R_a \quad (E.7)$$

Ce qui permet donc de déterminer la valeur du terme t_n introduit dans l'équation E.4 ;

$$t_n = \frac{V_n}{V_{x,y}} = \frac{R_a I_n}{R^{tot} \sum_{i=1}^N I_i} \quad (E.8)$$

Comme expliqué précédemment, le paramètre t_n donne la relation entre le voltage dans une couche n et le voltage mesuré entre les deux contacts sur la surface supérieure.

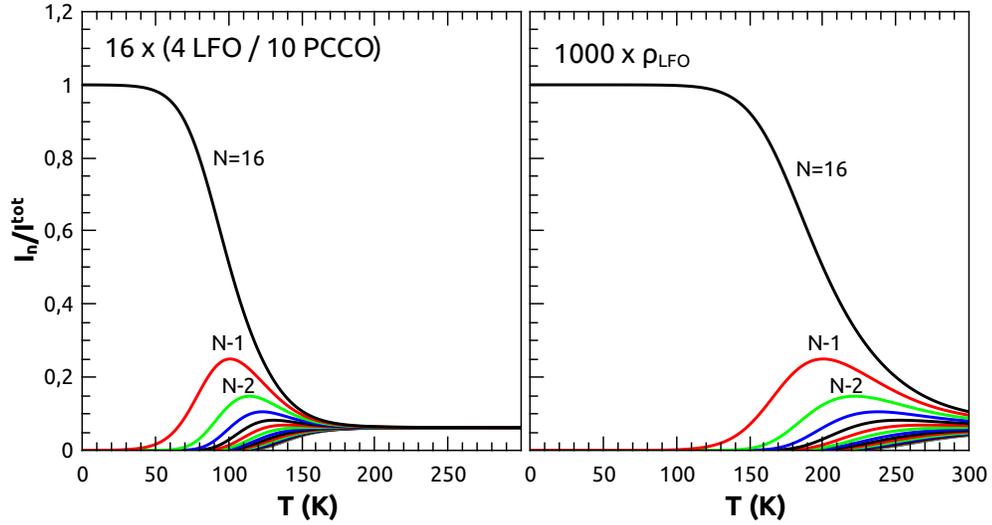


FIGURE E.2 Proportion du courant dans chaque couche d'une superstructure. Dans le graphe de droite, la résistivité du LFO a été multipliée par mille. À noter que $N = 16$ est la couche supérieure.

E.2 Mesures de résistivité

Lorsqu'une mesure de résistivité est effectuée avec le PPMS, une différence de potentiel est mesurée entre les deux contacts et est divisée par le courant total appliqué. Donc, la résistance mesurée $R_{x,y}$ prend la forme suivante ;

$$R_{x,y} = \frac{V_{x,y}}{\sum_{i=1}^N I_i} = \frac{V_n}{t_n \sum_{i=1}^N I_i} = \frac{R_a I_n}{t_n \sum_{i=1}^N I_i} \quad (\text{E.9})$$

Dans ce cas, le choix de la couche n n'importe pas, car le résultat est le même pour chaque couche.

Cette relation fait en sorte que, dans le cas où la totalité du courant se propage dans la couche N (la couche supérieure), $R_{x,y} = R_a$. Or, comme l'épaisseur totale de la superstructure est considérée durant le traitement des données, la résistivité obtenue est $\rho_{x,y} = N\rho_a$. La résistivité calculée est donc N fois plus grande que la valeur réelle. Dans le cas inverse où le courant est distribué uniformément sur toute l'épaisseur de la superstructure, le ratio est de $1/N$ et la résistivité calculée à partir de l'épaisseur totale correspond donc à la valeur réelle.

E.3 Mesures d'effet Hall

Dans le cas de l'effet Hall, il est important de se rappeler ce qui est réellement mesuré. Le PPMS retourne une résistance, laquelle est calculée à partir d'une différence de potentiel selon l'axe y divisée par le courant selon l'axe x . Pour une différence de champ magnétique appliqué de ΔB , le coefficient de Hall R_H est donc donné par ;

$$R_H = \frac{Nd}{\Delta B} \left(\frac{V_{H(+\Delta B/2)}}{\sum_{i=1}^N I_{xi}} - \frac{V_{H(-\Delta B/2)}}{\sum_{i=1}^N I_{xi}} \right) \quad (\text{E.10})$$

Où les V_{HB} sont les voltages de Hall mesurés entre les deux bornes pour un certain champ B et Nd est l'épaisseur totale de PCCO. Comme expliqué plus haut, le paramètre t_{yn} donne une relation directe entre le voltage V_{HB} et le voltage causé par l'effet Hall sur une seule couche V_{HnB} . L'expression du coefficient de Hall devient donc ;

$$R_H = \frac{Nd}{t_{yn}\Delta B \sum_{i=1}^N I_{xi}} (V_{Hn(+\Delta B/2)} - V_{Hn(-\Delta B/2)}) \quad (\text{E.11})$$

Puisque $V_{HnB} = R_{Hn} I_{xn} B / d$, la relation suivante entre le coefficient de Hall mesuré et le coefficient de Hall d'une couche d'épaisseur d est obtenue ;

$$R_H = \frac{Nd}{t_{yn}\Delta B \sum_{i=1}^N I_{xi}} \frac{R_{Hn} I_{xn}}{d} (\Delta B) = N \frac{I_{xn}}{t_{yn} \sum_{i=1}^N I_{xi}} R_{Hn} \quad (\text{E.12})$$

Dans le cas où le courant est distribué uniformément, le coefficient de Hall mesuré correspond à celui d'une couche isolée. C'est la valeur réelle pour le PCCO.

$$R_H = N \frac{1}{N} R_{Hn} = R_{Hn} \quad (\text{E.13})$$

Dans le cas inverse, où le courant est confiné dans la couche superficielle, le coefficient de Hall mesuré est N fois plus grand que la valeur réelle ;

$$R_H = NR_{Hn} \quad (\text{E.14})$$

La valeur du R_{Hn} correspond au coefficient de Hall observé dans une monocouche de PCCO.

E.4 Comparaison avec les mesures

La figure 4.10 montre la résistivité et l'effet Hall simulés pour une superstructure de 16 répétitions de 10 mailles de PCCO et 4 mailles de LFO comparés aux mesures expérimentales effectuées sur deux échantillons de dimensions similaires. Les courbes noires ont été obtenues pour des monocouches tandis que les lignes rouges sont les résultats faussés par la distribution irrégulière du courant.

Ainsi, selon ces simulations, la résistivité et le coefficient de Hall mesurés devraient varier de $\rho(T)$ à $N\rho(T)$ et de $R_H(T)$ à $NR_H(T)$ à mesure que la température diminue. La transition entre les deux régimes se produit à plus hautes températures et sur un plus grand intervalle à mesure que la résistance R_b est augmentée.

Comparé à ces simulations, les résultats expérimentaux semblent indiquer que, pour les superstructures étudiées durant ce projet, le courant est entièrement confiné dans la couche supérieure, le comportement du R_H expérimental étant qualitativement similaire à ce qui est attendu dans cette situation. De plus, les résistivités sont aussi significativement plus grandes que ce qui devrait être observé lorsque le courant se propage uniquement dans la couche supérieure.

Il semble donc que les résistivités utilisées pour les simulations sont incorrectes. Une cause probable est que le LFO qui a été déposé durant ce projet soit significativement plus résistif que ce qui a été rapporté par Bruno *et al.*. Une autre possibilité est qu'une couche fortement résistive se forme à l'interface entre le LFO et le PCCO, que ce soit dans le LFO, le PCCO ou les deux. En effet, il a été observé dans les bicouches que la résistivité du PCCO augmente pour les couches très minces.

Annexe F

Alignement du diffractomètre

Comme illustré dans la figure 2.5, le faisceau de rayons X incident frappe l'échantillon avec un angle θ et les rayons X diffusés sont captés à un angle ω . Dans le cas des mesures de diffraction en mode 2θ , ces deux angles doivent être égaux. Avant d'effectuer une mesure de diffraction, il faut par contre s'assurer que les plans atomiques de l'échantillon soient horizontaux. Si l'échantillon n'est pas correctement aligné, les mesures vont être faussées.

Comme illustré dans la figure F.1, le porte échantillon peut être pivoté autour des axes x , y et z pour des angles de ϕ , ζ et ξ , respectivement. Le porte échantillon peut également être déplacé verticalement selon l'axe z et horizontalement (en x et y). L'alignement de l'échantillon consiste à s'assurer qu'un pic de diffraction 2θ soit observé pour les mêmes angles θ quel que soit l'angle ϕ .

Pour aligner un échantillon, les angles θ de la source et du détecteur sont d'abord mis à zéro. Dans cette configuration, le faisceau rayon-X devrait être dirigé directement vers le détecteur. L'absorbeur sélectif est mis à un facteur d'atténuation d'au moins 80 pour protéger le détecteur de dommages dus à la source.

La hauteur de l'échantillon est variée selon des valeurs croissantes z . L'intensité observée reste la même jusqu'à ce que l'échantillon s'élève dans le faisceau. Une marche est donc observée. La valeur de z correspondant à la mi-hauteur de cette marche est sélectionnée comme alignement préliminaire de z .

Une fois la position en z de l'échantillon déterminée, les angles θ de la source et du détecteur sont configurés pour mesurer un pic de diffraction 2θ du substrat. Pour tous les substrats, le pic (002) a été utilisé, ce qui correspond à $\theta = 23,235^\circ$ pour le STO, $\theta = 23,47^\circ$ pour le LSAT et $\theta = 23,65^\circ$ pour le SLGO.

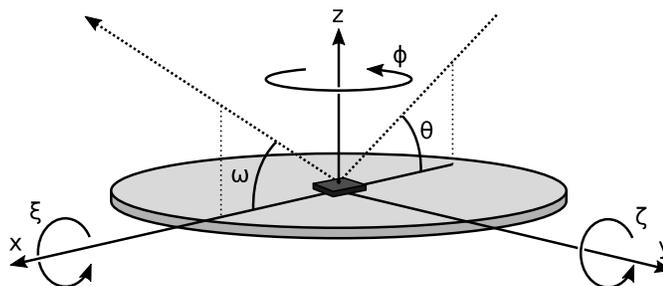


FIGURE F.1 Schéma des axes de rotation du porte échantillon. Le faisceau rayon X est en pointillé.

Des mesures de balancement ont ensuite été effectuées. Cela consiste à conserver l'angle 2θ constant en faisant varier α tel que montré dans la figure 2.5. L'angle α n'est par contre varié que sur un intervalle de quelques degrés autour de zéro. Le but de cette mesure est de détecter l'inclinaison des plans (001) du substrat.

Des courbes en balancement sont mesurées pour $\phi = 0^\circ, 90^\circ, -90^\circ$ et -180° . Le but est que le pic du substrat mesuré coïncide pour toutes ces orientations. Pour déplacer les pics pour $\phi = 0^\circ$ et -180° , l'angle ζ doit être modifié. Pour 90° et -90° , c'est l'angle ζ qui doit être corrigé. Pour déterminer la correction, la différence en angle entre les pics est mesurée et divisée par deux. Si le pic à $\phi = 0^\circ$ doit être à un plus grand angle pour être superposé au pic à $\phi = -180^\circ$, le terme de correction doit être ajouté à ζ . Si son angle est trop élevé, le terme est soustrait. La même procédure est répétée avec les pics $\phi = 90^\circ$ et -90° , mais la correction affecte ζ . Cette procédure est répétée jusqu'à ce que la précision soit satisfaisante, révélée par une superposition des pics observés pour $\phi = 0^\circ, 90^\circ, -90^\circ$ et -180° .

Une fois cet alignement terminé, l'émetteur et le détecteur sont placés de manière à mesurer le pic (002) du substrat et un balayage en z est effectué. L'intensité devrait suivre un pic. Le z correspondant à la valeur maximale est sélectionné, ce qui termine l'alignement.

Cette procédure a été effectuée avant toutes mesures de diffraction des rayons X, quel que soit le mode.

Dans le cas des mesures de diffraction en mode $\theta - \omega$, un alignement selon l'angle ϕ a également été effectuée. Le but de cet alignement supplémentaire était de s'assurer que les rayons X incidents soient parallèles à l'un des axes dans le plan de la structure cristalline de l'échantillon. Dans ce cas, les angles θ et ω étaient positionnés afin de mesurer l'un des pics de diffraction en mode $\theta - \omega$ et l'intensité de la diffraction a été mesurée en variant l'angle ϕ (souvent appelé un "phi-scan"). L'angle ϕ correspondant à l'intensité maximale a ensuite été utilisé pour les mesures. Cette étape est nécessaire pour les mesures en mode

$\theta - \omega$, mais pas en mode 2θ .

Bibliographie

- [1] Flavio Y. Bruno, Rainer Schmidt, Maria Varela, Javier Garcia-Barriocanal, Alberto Rivera-Calzada, Fabian A. Cuellar, Carlos Leon, Pardeep Thakur, Julio C. Cezar, Nicholas B. Brookes, Mar Garcia-Hernandez, Elbio Dagotto, Stephen J. Pennycook et Jacobo Santamaria. Electron doping by charge transfer at $\text{LaFeO}_3/\text{Sm}_2\text{CuO}_4$ epitaxial interfaces. *Advanced Materials* **25**, 1468 (2013). doi :10.1002/adma.201203483.
- [2] Neil W. Ashcroft et N. David Mermin. *Physique des solides*. EDP Sciences, (2002).
- [3] Charles Kittel. *Physique de l'état solide*. Dunod, (2007).
- [4] J. Nagamatsu, N. Nakagawa et T. Muranaka. Superconductivity at 39 K in magnesium diboride. *Nature* **410**, 63 (2001). doi :10.1038/35065039.
- [5] R. Hackl. Superconductivity in copper-oxygen compounds. *Zeitschrift für Kristallographie Crystalline Materials* **226**, 323 (2011). doi :10.1524/zkri.2011.1385.
- [6] R. Peng, X. P. Shen, X. Xie, H. C. Xu, S. Y. Tan, M. Xia, T. Zhang, H. Y. Cao, X. G. Gong, J. P. Hu, B. P. Xie et D. L. Feng. Measurement of an enhanced superconducting phase and a pronounced anisotropy of the energy gap of a strained FeSe single layer in FeSe/Nb:SrTiO₃/KTaO₃ heterostructures using photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **112**, 107001 (2014). doi :10.1103/PhysRevLett.112.107001.
- [7] Jian-Feng Ge, Zhi-Long Liu, Canhua Liu, Chun-Lei Gao, Dong Qian, Qi-Kun Xue, Ying Liu et Jin-Feng Jia. Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃. *Nature Materials* **14**, 285 (2015). doi :10.1038/nmat4153.
- [8] A. Drozdov, M. Erements et I. Troyan. Conventional superconductivity at 203 kelvin at high pressures in the sulfur hydride system. *Nature* **525**, 73 (2015). doi :10.1038/nature14964.
- [9] A. P. Drozdov, P. P. Kong et V. S. Minkov. Superconductivity at 250 K in lanthanum hydride under high pressures. *Nature* **569**, 528 (2019). doi :10.1038/s41586-019-1201-8.
- [10] N. P. Armitage, P. Fournier et R. L. Greene. Progress and perspectives on electron-doped cuprates. *Rev. Mod. Phys.* **82**, 2421 (2010). doi :10.1103/RevModPhys.82.2421.
- [11] Tom Timusk et Bryan Statt. The pseudogap in high-temperature superconductors : an experimental survey. *Reports on Progress in Physics* **62**, 61 (1999). doi :10.1088/0034-4885/62/1/002.
- [12] Takeshi Hatano, Keikichi Nakamura, Hideo Narita, Jun ichi Sato, Shozo Ikeda et Akira Ishii. Uniformly layered mixtures of the $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{Ca}_{n-1}\text{Cu}_n\text{O}_{n+4}$ phases formed in

- artificially layered films—structural analysis and superconducting properties. *Journal of Applied Physics* **75**, 2141 (1994). doi :10.1063/1.356984.
- [13] Akira Iyo, Yasumoto Tanaka, Hijiri Kito, Yasuharu Kodama, Parasharam M. Shirage, Dilip D. Shivagan, Hirofumi Matsuhata, Kazuyasu Tokiwa et Tsuneo Watanabe. T_c vs n relationship for multilayered high- T_c superconductors. *Journal of the Physical Society of Japan* **76**, 094711 (2007). doi :10.1143/JPSJ.76.094711.
- [14] Hae-Young Kee. Effect of doping-induced disorder on the transition temperature in high- T_c cuprates. *Phys. Rev. B* **64**, 012506 (2001). doi :10.1103/PhysRevB.64.012506.
- [15] A. G. Khachatryan, S. V. Semenovskaya et J. W. Morris. Phase diagram of the superconducting oxide $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$. *Phys. Rev. B* **37**, 2243 (1988). doi :10.1103/PhysRevB.37.2243.
- [16] Xia Zhao, Xuefeng Sun, Xiaojuan Fan, Wenbin Wu, Xiao-Guang Li, Shuquan Guo et Zhongxian Zhao. Correlation between T_c and ns/m^* in $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$ single crystals. *Physica C : Superconductivity* **307**, 265 (1998). doi :10.1016/S0921-4534(98)00504-8.
- [17] M. Smith, A. Manthiram, J. Zhou et *et al.* Electron-doped superconductivity at 40 K in the infinite-layer compound $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{CuO}_2$. *Nature* **351**, 549 (1991). doi :10.1038/351549a0.
- [18] N. Ikeda, Z. Hiroi, M. Azuma, M. Takano, Y. Bando et Y. Takeda. Synthesis and superconducting properties of the infinite-layer compounds $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$). *Physica C : Superconductivity* **210**, 367 (1993). doi :10.1016/0921-4534(93)90979-Z.
- [19] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano et *et al.* Superconductivity at 110 K in the infinite-layer compound $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$. *Nature* **356**, 775 (1992). doi :10.1038/356775a0.
- [20] H. Shaked, Y. Shimakawa, B. A. Hunter, R. L. Hitterman, J. D. Jorgensen, P. D. Han et D. A. Payne. Superconductivity in the Sr-Ca-Cu-O system and the phase with infinite-layer structure. *Phys. Rev. B* **51**, 11784 (1995). doi :10.1103/PhysRevB.51.11784.
- [21] D. P. Norton, B. C. Chakoumakos, J. D. Budai, D. H. Lowndes, B. C. Sales, J. R. Thompson et D. K. Christen. Superconductivity in $\text{SrCuO}_2 - \text{BaCuO}_2$ superlattices : Formation of artificially layered superconducting materials. *Science* **265**, 2074 (1994). doi :10.1126/science.265.5181.2074.
- [22] Xiaomin Li, Tomoji Kawai et Shichio Kawai. Superconductivity in artificially layered Ba-Ca-Cu-O thin films. *Japanese Journal of Applied Physics* **33**, L18 (1994). doi :10.1143/jjap.33.l18.
- [23] G. Balestrino, C. Ferdeghini, S. Gariglio, D. Marrè, P.G. Medaglia, G. Petrocelli et A.S. Siri. Magnetization and magnetoresistivity measurements on $[(\text{BaCuO}_2)_2/(\text{CaCuO}_2)_2]_N$ high t_c superconducting superlattices. *Solid State Communications* **108**, 499 (1998). doi :10.1016/S0038-1098(98)00373-1.
- [24] D. P. Norton, J. D. Budai, D. H. Lowndes et B. C. Chakoumakos. $\text{SrCuO}_2/(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2$ superlattice growth by pulsed-laser deposition. *Applied Physics Letters* **65**, 2869 (1994). doi :10.1063/1.112519.
- [25] C. Aruta, G. Balestrino, R. Desfeux, S. Martellucci, A. Paoletti et G. Petrocelli. Pulsed laser deposition of $\text{SrCuO}_2/\text{CaCuO}_2$ superlattices. *Applied Physics Letters* **68**, 926 (1996). doi :10.1063/1.116233.

- [26] Shen Zhu, D. P. Norton, J. E. Chamberlain, F. Shahedipour et H. W. White. Evidence of apical oxygen in artificially superconducting $\text{SrCuO}_2 - \text{BaCuO}_2$ thin films : A raman characterization. *Phys. Rev. B* **54**, 97 (1996). doi :10.1103/PhysRevB.54.97.
- [27] S. Colonna, F. Arciprete, A. Balzarotti, G. Balestrino, P.G. Medaglia et G. Petrocelli. Exafs study of the $[\text{BaCuO}_2]_2/[(\text{Ca}, \text{Sr})\text{CuO}_2]_n$ artificial superconducting superlattices. *Physica C : Superconductivity* **334**, 64 (2000). doi :10.1016/S0921-4534(99)00630-9.
- [28] F. Arciprete, G. Balestrino, S. Martellucci, P. G. Medaglia, A. Paoletti et G. Petrocelli. Electrical transport properties of artificially layered films of $[\text{BaCuO}_2]_2/[(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CuO}_2]_n$. *Applied Physics Letters* **71**, 959 (1997). doi :10.1063/1.119923.
- [29] J.L. Allen, B. Mercey, W. Prellier, J.F. hamet, M. Hervieu et B. Raveau. The first superconducting thin film oxycarbonates coherent intergrowth of several members of a new structural series $(\text{CaCuO}_2)_m(\text{Ba}_2\text{CuO}_2\text{CO}_3)_n$. *Physica C : Superconductivity* **241**, 158 (1995). doi :10.1016/0921-4534(94)02356-5.
- [30] D. Di Castro, M. Salvato, A. Tebano, D. Innocenti, C. Aruta, W. Prellier, O. I. Lebedev, I. Ottaviani, N. B. Brookes, M. Minola, M. Moretti Sala, C. Mazzoli, P. G. Medaglia, G. Ghiringhelli, L. Braicovich, M. Cirillo et G. Balestrino. Occurrence of a high-temperature superconducting phase in $(\text{CaCuO}_2)_n/(\text{SrTiO}_3)_m$ superlattices. *Phys. Rev. B* **86**, 134524 (2012). doi :10.1103/PhysRevB.86.134524.
- [31] D. Di Castro, S. Caramazza, D. Innocenti, G. Balestrino, C. Marini, P. Dore et P. Postorino. Raman spectroscopy study of the interface structure in $(\text{CaCuO}_2)_n/(\text{SrTiO}_3)_m$ superlattices. *Applied Physics Letters* **103**, 191903 (2013). doi :10.1063/1.4828358.
- [32] D. Samal, Haiyan Tan, H. Molegraaf, B. Kuiper, W. Siemons, Sara Bals, Jo Verbeeck, Gustaaf Van Tendeloo, Y. Takamura, Elke Arenholz, Catherine A. Jenkins, G. Rijnders et Gertjan Koster. Experimental evidence for oxygen sublattice control in polar infinite layer SrCuO_2 . *Phys. Rev. Lett.* **111**, 096102 (2013). doi :10.1103/PhysRevLett.111.096102.
- [33] N. Reyren, S. Thiel, A. D. Caviglia, L. Fitting Kourkoutis, G. Hammerl, C. Richter, C. W. Schneider, T. Kopp, A.-S. Rüetschi, D. Jaccard, M. Gabay, D. A. Muller, J.-M. Triscone et J. Mannhart. Superconducting interfaces between insulating oxides. *Science* **317**, 1196 (2007). doi :10.1126/science.1146006.
- [34] J. Biscaras, N. Bergeal, A. Kushwaha, T. Wolf, A. Rastogi, R. C. Budhani et J. Lesueur. Two-dimensional superconductivity at a Mott insulator/band insulator interface $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$. *Nature Communications* **1**, 89 (2010). doi :10.1038/ncomms1084.
- [35] J. Biscaras, N. Bergeal, S. Hurand, C. Grossetête, A. Rastogi, R. C. Budhani, D. LeBoeuf, C. Proust et J. Lesueur. Two-dimensional superconducting phase in $\text{LaTiO}_3/\text{SrTiO}_3$ heterostructures induced by high-mobility carrier doping. *Phys. Rev. Lett.* **108**, 247004 (2012). doi :10.1103/PhysRevLett.108.247004.
- [36] I. M. Dildar, D. B. Boltje, M. H. S. Hesselberth, J. Aarts, Q. Xu, H. W. Zandbergen et S. Harkema. Non-conducting interfaces of $\text{LaAlO}_3/\text{SrTiO}_3$ produced in sputter deposition : The role of stoichiometry. *Applied Physics Letters* **102**, 121601 (2013). doi :10.1063/1.4798828.

- [37] S. Smadici, J. C. T. Lee, S. Wang, P. Abbamonte, G. Logvenov, A. Gozar, C. Deville Cavellin et I. Bozovic. Superconducting transition at 38 K in insulating-overdoped $\text{La}_2\text{CuO}_4 - \text{La}_{1.64}\text{Sr}_{0.36}\text{CuO}_4$ superlattices : Evidence for interface electronic redistribution from resonant soft x-ray scattering. *Phys. Rev. Lett.* **102**, 107004 (2009). doi :10.1103/PhysRevLett.102.107004.
- [38] J. Wu, O. Pelleg, G. Logvenov, A. T. Bollinger, Y-J. Sun, G. S. Boebinger, M. Vanevic, Z. Radovic et I. Bozovic. Anomalous independence of interface superconductivity from carrier density. *Nature Materials* **12**, 877 (2013). doi :10.1038/nmat3719.
- [39] S. Yunoki, A. Moreo, E. Dagotto, S. Okamoto, S. S. Kancharla et A. Fujimori. Electron doping of cuprates via interfaces with manganites. *Phys. Rev. B* **76**, 064532 (2007). doi :10.1103/PhysRevB.76.064532.
- [40] K. Kawashima, G. Christiani, G. Logvenov et H.-U. Habermeier. Superconductivity in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-d}/\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{MnO}_3$ bilayers ($x = 0.3, 0.45, 0.55$ and 0.8). *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism* **28**, 1993 (2015). doi :10.1007/s10948-015-3014-9.
- [41] T. L. Meyer, L. Jiang, S. Park, T. Egami et H. N. Lee. Strain-relaxation and critical thickness of epitaxial $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$ films. *APL Materials* **3**, 126102 (2015). doi :10.1063/1.4937170.
- [42] T. L. Meyer, R. Jacobs et D. Lee. Strain control of oxygen kinetics in the ruddlesden-popper oxide $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$. *Nature Communications* **9**, 92 (2018). doi :10.1038/s41467-017-02568-z.
- [43] Markus Kubicek, Zhuhua Cai, Wen Ma, Bilge Yildiz, Herbert Hutter et Jürgen Fleig. Tensile lattice strain accelerates oxygen surface exchange and diffusion in $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ thin films. *ACS Nano* **7**, 3276 (2013). doi :10.1021/nn305987x.
- [44] Shin ichi Karimoto et Michio Naito. Electron-doped infinite-layer thin films with t_c over 40 K grown on DyScO_3 substrates. *Applied Physics Letters* **84**, 2136 (2004). doi :10.1063/1.1688979.
- [45] B X Wu, K Jin, J Yuan, H B Wang, T Hatano, B R Zhao et B Y Zhu. Thickness-induced insufficient oxygen reduction in $\text{La}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ thin films. *Superconductor Science and Technology* **22**, 085004 (2009). doi :10.1088/0953-2048/22/8/085004.
- [46] S. Charpentier, G. Roberge, S. Godin-Proulx, X. Béchamp-Laganière, K. D. Truong, P. Fournier et P. Rauwel. Antiferromagnetic fluctuations and the hall effect of electron-doped cuprates : Possibility of a quantum phase transition at underdoping. *Phys. Rev. B* **81**, 104509 (2010). doi :10.1103/PhysRevB.81.104509.
- [47] 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 $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ thin films. *Phys. Rev. B* **75**, 024424 (2007). doi :10.1103/PhysRevB.75.024424.
- [48] 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**, 157002 (2007). doi :10.1103/PhysRevLett.99.157002.

- [49] Michio Naito, Yoshiharu Krockenberger, Ai Ikeda et Hideki Yamamoto. Reassessment of the electronic state, magnetism, and superconductivity in high- T_c cuprates with the Nd_2CuO_4 structure. *Physica C : Superconductivity and its Applications* **523**, 28 (2016). doi :10.1016/j.physc.2016.02.012.
- [50] P. Richard, G. Riou, I. Hetel, S. Jandl, M. Poirier et P. Fournier. Role of oxygen nonstoichiometry and the reduction process on the local structure of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$. *Phys. Rev. B* **70**, 064513 (2004). doi :10.1103/PhysRevB.70.064513.
- [51] E. Maiser, P. Fournier, J.-L. Peng, F. M. Araujo-Moreira, T. Venkatesan, R. L. Greene et G. Czjzek. Pulsed-laser deposition of $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ thin films and the effect of high-temperature post-annealing. *Physica C : Superconductivity* **297**, 15 (1998). doi :10.1016/S0921-4534(97)01858-3.
- [52] Zhen Zhu, Hartwin Peelaers et Chris G. Van de Walle. Electronic and protonic conduction in LaFeO_3 . *J. Mater. Chem. A* **5**, 15367 (2017). doi :10.1039/C7TA04330A.
- [53] I. Hole, T. Tybell, J.K. Grepstad, I. Wærnhus, T. Grande et K. Wiik. High temperature transport kinetics in heteroepitaxial LaFeO_3 thin films. *Solid-State Electronics* **47**, 2279 (2003). doi :10.1016/S0038-1101(03)00214-4. Proceedings of the 9th International Workshop on Oxide Electronics.
- [54] Yane Zheng, Kongzhai Li, Hua Wang, Dong Tian, Yuhao Wang, Xing Zhu, Yonggang Wei, Min Zheng et Yongming Luo. Designed oxygen carriers from macroporous LaFeO_3 supported CeO_2 for chemical-looping reforming of methane. *Applied Catalysis B : Environmental* **202**, 51 (2017). doi :10.1016/j.apcatb.2016.08.024.
- [55] Pengfa Xu, Wei Han, Philip M. Rice, Jaewoo Jeong, Mahesh G. Samant, Katayoon Mohseni, Holger L. Meyerheim, Sergey Ostanin, Igor V. Maznichenko, Ingrid Mertig, Eberhard K. U. Gross, Arthur Ernst et Stuart S. P. Parkin. Reversible formation of 2D electron gas at the $\text{LaFeO}_3/\text{SrTiO}_3$ interface via control of oxygen vacancies. *Advanced Materials* **29**, 1604447 (2017). doi :10.1002/adma.201604447.
- [56] Kevin J. May, David P. Fenning, Tian Ming, Wesley T. Hong, Dongkyu Lee, Kelsey A. Stoerzinger, Michael D. Biegalski, Alexie M. Kolpak et Yang Shao-Horn. Thickness-dependent photoelectrochemical water splitting on ultrathin LaFeO_3 films grown on $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 977 (2015). doi :10.1021/acs.jpcllett.5b00169.
- [57] Qian Liang, Jie Jin, Changhai Liu, Song Xu et Zhongyu Li. Constructing a novel p-n heterojunction photocatalyst $\text{LaFeO}_3/\text{g} - \text{C}_3\text{N}_4$ with enhanced visible-light-driven photocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds* **709**, 542 (2017). doi :10.1016/j.jallcom.2017.03.190.
- [58] J. E. Kleibecker, Z. Zhong, H. Nishikawa, J. Gabel, A. Müller, F. Pfaff, M. Sing, K. Held, R. Claessen, G. Koster et G. Rijnders. Electronic reconstruction at the isopolar $\text{LaTiO}_3/\text{LaFeO}_3$ interface : An x-ray photoemission and density-functional theory study. *Phys. Rev. Lett.* **113**, 237402 (2014). doi :10.1103/PhysRevLett.113.237402.
- [59] Michael J. Aziz. Film growth mechanisms in pulsed laser deposition. *Applied Physics A* **93**, 579 (2008). doi :10.1007/s00339-008-4696-7.

- [60] G. Roberge, S. Charpentier, S. Godin-Proulx, P. Rauwel, K.D. Truong et 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 (2009). doi :10.1016/j.jcrysgro.2009.01.017.
- [61] CrysTec Kristalltechnologie. Data-sheets. <http://crystec.de/datasheets-e.html>.
- [62] Gertjan Koster, Guus J. H. M. Rijnders, Dave H. A. Blank et Horst Rogalla. Imposed layer-by-layer growth by pulsed laser interval deposition. *Applied Physics Letters* **74**, 3729 (1999). doi :10.1063/1.123235.
- [63] B. E. Warren. *X-ray diffraction*. Dover publications, (1990).
- [64] B. E. Warren et B. L. Averbach. The effect of cold-work distortion on X-Ray patterns. *Journal of Applied Physics* **21**, 595 (1950). doi :10.1063/1.1699713.
- [65] B. E. Warren et B. L. Averbach. The separation of cold-work distortion and particle size broadening in X-Ray patterns. *Journal of Applied Physics* **23**, 497 (1952). doi :10.1063/1.1702234.
- [66] Ivan K. Schuller. New class of layered materials. *Phys. Rev. Lett.* **44**, 1597 (1980). doi :10.1103/PhysRevLett.44.1597.
- [67] Quantum Design. Physical property measurement system. <https://www.qdusa.com/products/ppms.html>.
- [68] K. Potzger, J. Osten, A.A. Levin, A. Shalimov, G. Talut, H. Reuther, S. Arpaci, D. Bürger, H. Schmidt, T. Nestler et D.C. Meyer. Defect-induced ferromagnetism in crystalline SrTiO_3 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **323**, 1551 (2011). doi :10.1016/j.jmmm.2011.01.018.
- [69] Stephen Blundell. *Magnetism in Condensed Matter*. Oxford University Press, (2001).
- [70] Jesús Mosqueira, Lucía Cabo et Félix Vidal. Structural and T_c inhomogeneities inherent to doping in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ superconductors and their effects on the precursor diamagnetism. *Phys. Rev. B* **80**, 214527 (2009). doi :10.1103/PhysRevB.80.214527.
- [71] Judith A. McAllister et J. Paul Attfield. Systematic cation disorder effects in $\text{L}_{1.85}\text{M}_{0.15}\text{CuO}_4$ superconductors. *Phys. Rev. Lett.* **83**, 3289 (1999). doi :10.1103/PhysRevLett.83.3289.
- [72] H. Takagi, S. Uchida et Y. Tokura. Superconductivity produced by electron doping in CuO_2 -layered compounds. *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1197 (1989). doi :10.1103/PhysRevLett.62.1197.
- [73] S. N. Mao, X. X. Xi, Qi Li, T. Venkatesan, D. Prasad Beesabathina, L. Salamanca-Riba et X. D. Wu. Superconducting and structural properties of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-y}$ thin films on perovskite and fluorite substrates. *Journal of Applied Physics* **75**, 2119 (1994). doi :10.1063/1.356318.
- [74] Marta Z. Cieplak, M. Berkowski, S. Guha, E. Cheng, A. S. Vagelos, D. J. Rabinowitz, B. Wu, I. E. Trofimov et P. Lindenfeld. Thickness dependence of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ films. *Applied Physics Letters* **65**, 3383 (1994). doi :10.1063/1.112399.
- [75] Jie Wu, Yu Sun, Xiaofeng Wu, Keke Huang et Shouhua Feng. Tune turn-on voltage of $\text{LaFeO}_{3-x}/\text{Nb:SrTiO}_3$ p-n junctions by oxygen vacancy. *Materials Research Express* **4**, 075909 (2017). doi :10.1088/2053-1591/aa7c0a.

- [76] Y. Dagan, M. M. Qazilbash, C. P. Hill, V. N. Kulkarni et R. L. Greene. Evidence for a quantum phase transition in $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ from transport measurements. *Phys. Rev. Lett.* **92**, 167001 (2004). doi :10.1103/PhysRevLett.92.167001.
- [77] J. Wang, J. B. Neaton, H. Zheng, V. Nagarajan, S. B. Ogale, B. Liu, D. Viehland, V. Vaityanathan, D. G. Schlom, U. V. Waghmare, N. A. Spaldin, K. M. Rabe, M. Wuttig et R. Ramesh. Epitaxial BiFeO_3 multiferroic thin film heterostructures. *Science* **299**, 1719 (2003). doi :10.1126/science.1080615.
- [78] K. Kamigaki, H. Terauchi, T. Terashima, Y. Bando, K. Iijima, K. Yamamoto, K. Hirata, K. Hayashi, I. Nakagawa et Y. Tomii. Anomalous misfit strain relaxation in ultrathin $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ epitaxial films. *Journal of Applied Physics* **69**, 3653 (1991). doi :10.1063/1.348513.
- [79] Joseph Lee Rodgers et W. Alan Nicewander. Thirteen ways to look at the correlation coefficient. *The American Statistician* **42**, 59 (1988). doi :10.2307/2685263.
- [80] R Hull, J Gray, C C Wu, S Atha et J A Floro. Interaction between surface morphology and misfit dislocations as strain relaxation modes in lattice-mismatched heteroepitaxy. *Journal of Physics : Condensed Matter* **14**, 12829 (2002). doi :10.1088/0953-8984/14/48/323.
- [81] Maxime Dion. *Interface p-n à base de cuprates supraconducteurs*. Thèse de Doctorat, Université de Sherbrooke, (2017).
- [82] A. Guarino, P. Romano, F. Avitabile, A. Leo, N. Martucciello, G. Grimaldi, A. Ubalini, D. D'Agostino, F. Bobba, A. Vecchione, S. Pace et A. Nigro. Characterization of $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$ ($x = 0$ and 0.15) ultrathin films grown by DC sputtering technique. *IEEE Transactions on Applied Superconductivity* **27**(4), 1–4 (2017). doi :10.1109/TASC.2016.2634319.
- [83] Mitsutaka Haruta, Yoshifumi Fujiyoshi, Takashi Nemoto, Akimitsu Ishizuka, Kazuo Ishizuka et Hiroki Kurata. Atomic-resolution two-dimensional mapping of holes in the cuprate superconductor $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$. *Phys. Rev. B* **97**, 205139 (2018). doi :10.1103/PhysRevB.97.205139.
- [84] Takashi Takahashi, Hiroyoshi Matsuyama, Takanori Watanabe, Hiroshi Katayama-Yoshida, Shigeru Sato, Nobuhiro Kosugi, Akira Yagishita, Shin-Ichi Shamoto et Masatoshi Sato. Oxygen K-absorption spectroscopy of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ($x = 0.0 - 0.5$), $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ($\delta = 0.0 - 0.7$), and $\text{Nd}_{2-y}\text{Ce}_y\text{CuO}_4$ ($y = 0.0 - 0.2$). Dans *Advances in Superconductivity III : Proceedings of the 3rd International Symposium on Superconductivity (ISS '90), November 6–9, 1990, Sendai*, K. Kajimura et H. Hayakawa, 75–78. Springer Japan (2012).
- [85] Yimei Zhu, R. L. Sabatini, Y. L. Wang et M. Suenaga. Effects of ozone oxygenation of $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ thin crystals. *Journal of Applied Physics* **73**, 3407 (1993). doi :10.1063/1.352941.
- [86] P.A. van Aken, W.F. Müller et J. Choisnet. Strong reduction of the electron-doped superconductor $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$: Correlation between crystal and electronic structure. *Physica C : Superconductivity* **211**, 421 (1993). doi :10.1016/0921-4534(93)90149-K.

- [87] A. Galdi, P. Orgiani, C. Sacco, B. Gobaut, P. Torelli, C. Aruta, N. B. Brookes, M. Minola, J. W. Harter, K. M. Shen, D. G. Schlom et L. Maritato. X-ray absorption spectroscopy study of annealing process on $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ electron-doped cuprate thin films. *Journal of Applied Physics* **123**, 123901 (2018). doi :10.1063/1.5021559.
- [88] Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka et Y. Tokura. Doping dependence of pseudogap and related charge dynamics in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$. *Phys. Rev. Lett.* **87**, 217001 (2001). doi :10.1103/PhysRevLett.87.217001.
- [89] M Naito, O Matsumoto, A Utsuki, A Tsukada, H Yamamoto et T Manabe. Undoped cuprate superconductors – band superconductors or oxygen-doped Mott-Hubbard superconductors? *Journal of Physics : Conference Series* **108**, 012037 (2008). doi :10.1088/1742-6596/108/1/012037.
- [90] Nathalie Capron, Peter Broqvist et Alfredo Pasquarello. Migration of oxygen vacancy in HfO_2 and across the $\text{HfO}_2/\text{SiO}_2$ interface : A first-principles investigation. *Applied Physics Letters* **91**, 192905 (2007). doi :10.1063/1.2807282.
- [91] Mark Huijben, Gertjan Koster, Michelle K. Kruize, Sander Wenderich, Jo Verbeeck, Sara Bals, Erik Slooten, Bo Shi, Hajo J. A. Molegraaf, Josee E. Kleibeuker, Sandra van Aert, Jeroen B. Goedkoop, Alexander Brinkman, Dave H. A. Blank, Mark S. Golden, Gustaaf van Tendeloo, Hans Hilgenkamp et Guus Rijnders. Defect engineering in oxide heterostructures by enhanced oxygen surface exchange. *Advanced Functional Materials* **23**, 5240 (2013). doi :10.1002/adfm.201203355.
- [92] Masao Nakamura, Akihito Sawa, Jun Fujioka, Masashi Kawasaki et Yoshinori Tokura. Interface band profiles of Mott-insulator/ $\text{Nb}:\text{SrTiO}_3$ heterojunctions as investigated by optical spectroscopy. *Phys. Rev. B* **82**, 201101 (2010). doi :10.1103/PhysRevB.82.201101.
- [93] M. Charlebois, S. R. Hassan, R. Karan, D. Sénéchal et A.-M. S. Tremblay. Mott p - n junctions in layered materials. *Phys. Rev. B* **87**, 035137 (2013). doi :10.1103/PhysRevB.87.035137.
- [94] C. Y. Chen, R. J. Birgeneau, M. A. Kastner, N. W. Preyer et Tineke Thio. Frequency and magnetic-field dependence of the dielectric constant and conductivity of $\text{La}_2\text{CuO}_{4+y}$. *Phys. Rev. B* **43**, 392 (1991). doi :10.1103/PhysRevB.43.392.
- [95] Qi Peng, Bin Shan, Yanwei Wen et Rong Chen. Enhanced charge transport of LaFeO_3 via transition metal (Mn, Co, Cu) doping for visible light photoelectrochemical water oxidation. *International Journal of Hydrogen Energy* **40**, 15423 (2015). doi :10.1016/j.ijhydene.2015.09.072.
- [96] Sen Wang, Da Chen, Feng Niu, Ning Zhang, Laishun Qin et Yuexiang Huang. Hydrogenation-induced surface oxygen vacancies in BiFeO_3 nanoparticles for enhanced visible light photocatalytic performance. *Journal of Alloys and Compounds* **688**, 399 (2016). doi :10.1016/j.jallcom.2016.07.076.
- [97] Christopher M. Kavanagh, Richard J. Goff, Aziz Daoud-Aladine, Philip Lightfoot et Finlay D. Morrison. Magnetically driven dielectric and structural behavior in $\text{Bi}_{0.5}\text{La}_{0.5}\text{FeO}_3$. *Chemistry of Materials* **24**, 4563 (2012). doi :10.1021/cm302513q.

- [98] N. Harima, J. Matsuno, A. Fujimori, Y. Onose, Y. Taguchi et Y. Tokura. Chemical potential shift in $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$: Contrasting behavior between the electron- and hole-doped cuprates. *Phys. Rev. B* **64**, 220507 (2001). doi :10.1103/PhysRevB.64.220507.
- [99] N. P. Armitage, F. Ronning, D. H. Lu, C. Kim, A. Damascelli, K. M. Shen, D. L. Feng, H. Eisaki, Z.-X. Shen, P. K. Mang, N. Kaneko, M. Greven, Y. Onose, Y. Taguchi et Y. Tokura. Doping dependence of an n-type cuprate superconductor investigated by angle-resolved photoemission spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **88**, 257001 (2002). doi :10.1103/PhysRevLett.88.257001.
- [100] S. Yunoki, A. Moreo, E. Dagotto, S. Okamoto, S. S. Kancharla et A. Fujimori. Electron doping of cuprates via interfaces with manganites. *Phys. Rev. B* **76**, 064532 (2007). doi :10.1103/PhysRevB.76.064532.
- [101] H. Wadati, D. Kobayashi, H. Kumigashira, K. Okazaki, T. Mizokawa, A. Fujimori, K. Horiba, M. Oshima, N. Hamada, M. Lippmaa, M. Kawasaki et H. Koinuma. Hole-doping-induced changes in the electronic structure of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$: Soft x-ray photoemission and absorption study of epitaxial thin films. *Phys. Rev. B* **71**, 035108 (2005). doi :10.1103/PhysRevB.71.035108.
- [102] T. Arima, Y. Tokura et J. B. Torrance. Variation of optical gaps in perovskite-type 3d transition-metal oxides. *Phys. Rev. B* **48**, 17006 (1993). doi :10.1103/PhysRevB.48.17006.
- [103] Mark D. Scafetta, Adam M. Cordi, James M. Rondinelli et Steven J. May. Band structure and optical transitions in LaFeO_3 : theory and experiment. *Journal of Physics : Condensed Matter* **26**, 505502 (2014). doi :10.1088/0953-8984/26/50/505502.
- [104] Ryan Comes et Scott Chambers. Interface structure, band alignment, and built-in potentials at $\text{LaFeO}_3/\text{n} - \text{SrTiO}_3$ heterojunctions. *Phys. Rev. Lett.* **117**, 226802 (2016). doi :10.1103/PhysRevLett.117.226802.
- [105] Enrico Traversa, Shigenori Matsushima, Genji Okada, Yoshihiko Sadaoka, Yoshiro Sakai et Kazuaki Watanabe. NO_2 sensitive LaFeO_3 thin films prepared by r.f. sputtering. *Sensors and Actuators B : Chemical* **25**, 661 (1995). doi :10.1016/0925-4005(95)85146-1. Proceedings of the Fifth International Meeting on Chemical Sensors.
- [106] M.S. Kaluzhskikh, S.M. Kazakov, G.N. Mazo, S.Ya. Istomin, E.V. Antipov, A.A. Gippius, Yu. Fedotov, S.I. Bredikhin, Yi Liu, G. Svensson et Z. Shen. High-temperature crystal structure and transport properties of the layered cuprates Ln_2CuO_4 , $\text{Ln} = \text{Pr, Nd}$ and Sm . *Journal of Solid State Chemistry* **184**, 698 (2011). doi :10.1016/j.jssc.2011.01.035.
- [107] B. Arnaudov, T. Paskova, S. Evtimova, E. Valcheva, M. Heuken et B. Monemar. Multi-layer model for hall effect data analysis of semiconductor structures with step-changed conductivity. *Phys. Rev. B* **67**, 045314 (2003). doi :10.1103/PhysRevB.67.045314.
- [108] Wang Hong-Chao, Wang Chun-Lei, Zhang Jia-Liang, Zhao Ming-Lei, Liu Jian, Su Wen-Bin, Yin Na et Mei Liang-Mo. Cu doping effect on electrical resistivity and seebeck coefficient of perovskite-type LaFeO_3 ceramics. *Chinese Physics Letters* **26**(10), 107301 (2009). doi :10.1088/0256-307x/26/10/107301.