

Étude des propriétés physiques du  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$  en  
couches minces déposées par ablation laser pulsé

par

Laurent Olivier

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

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, 15 janvier 2014

# Composition du jury

*Le 15 janvier 2014*

*le jury a accepté le mémoire de Monsieur Laurent Olivier dans sa version finale.*

Membres du jury

Prof. Patrick Fournier  
Directeur de recherche  
Département de physique

Prof. André-Marie Tremblay  
Membre interne  
Département de physique

Prof. Bertrand Reulet  
Président-rapporteur  
Département de physique

*À mes parents et à ma soeur*

# Sommaire

Les chercheurs savent depuis longtemps que la supraconductivité est engendrée par le couplage de paires d'électrons, appelées paires de Cooper. Par contre, l'origine de l'interaction conduisant à l'attraction effective entre les électrons formant les paires demeure mal comprise pour certains matériaux découverts durant les trente dernières années. Dans ce mémoire, la supraconductivité a été induite dans des cuprates dopés aux électrons faisant partie de la famille des *infinite-layers* (IL), ayant la forme  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . Les IL ne peuvent être déposés en couches minces par la technique d'ablation laser que depuis très récemment. L'étude systématique de ces composés reste donc entièrement à accomplir. Les IL ont également une structure cristalline extrêmement simplifiée qui facilite l'interprétation des phénomènes physiques mesurés en laboratoire.

L'étude des IL est un véritable tour de force. Plusieurs groupes de recherche dans le monde tentent de les synthétiser en couches minces avec beaucoup de difficulté. Ces matériaux sont métastables et d'une sensibilité déconcertante. Obtenir des couches minces exemptes de phases parasites est un travail de longue haleine. Ce défi a non-seulement été relevé, mais il a été possible de réaliser de la microfabrication sur les couches minces crues, rendant toute caractérisation des propriétés de transport beaucoup plus précise. L'ablation laser pulsée est la technique qui a été utilisée pour faire la croissance des couches minces étudiées. La diffraction des rayons-X a permis l'identification des phases de la structure cristalline, mais surtout l'étude des propriétés structurales des couches minces déposées. Une analyse des paramètres en plan (a) et hors plan (c) de la cellule unité de ces couches minces en fonction des conditions de croissance s'est avérée essentielle. Il a été remarqué que le paramètre hors plan joue un rôle limitant dans l'émergence de la supraconductivité. Des mesures de résistivité à très basses températures et sous champs magnétiques intenses ont permis d'établir un lien entre l'apparition de la supraconductivité et la grandeur du paramètre hors plan de la structure cristalline. Une transition

supraconductrice complète ne semble être possible que lorsque le paramètre hors plan se trouve sous une grandeur critique,  $c = 3,41\text{\AA}$ .

Des mesures d'effet Hall en fonction de la température sur des échantillons ayant différentes valeurs du paramètre hors plan ont permis de déterminer l'évolution des porteurs de charges présents en fonction de  $c$ . Les échantillons supraconducteurs suggèrent que la présence de trous comme porteurs de charge est essentielle à l'émergence de la supraconductivité. Leur présence semble diminuer rapidement à partir d'un paramètre hors plan plus grand que  $3,41\text{\AA}$ . Il est possible d'établir un lien fondamental entre le comportement de la densité observé et celui d'une autre famille de supraconducteurs, les dopés aux électrons ayant une structure T'.

Mots-clés: Supraconductivité ; cuprate ; dopé aux électrons ; infinite-layer ; transport ; effet Hall ; résistivité ; rayon-x

# Remerciements

Je remercie tout d'abord mon directeur de recherche, prof. Patrick Fournier, pour m'avoir donné la chance de faire partie de son groupe et de m'avoir fait confiance tout au long de mon projet. Son énergie inépuisable et sa vive curiosité furent pour moi une véritable oasis de motivation où j'ai puisé à quelques reprises la persévérance pour mener mes travaux à terme. Merci pour ton optimisme!

Merci à tous les membres de l'Équipe Fournier : Doom (Dominique Matte) pour ta complicité, Guillaume Hardy pour ton savoir infini sur tellement de sujets, Jonathan Gaudet pour ton sens de l'humour et ta bonne humeur (ainsi que tes chansons à l'occasion) et Maxime Dion pour ton aide et tes conseils. Merci de m'avoir enduré!

Merci aussi à Saphia Ouanani d'avoir eu le courage d'entamer ce beau projet avant moi. Ce fut très agréable de travailler avec toi!

Plusieurs personnes se sont avérées indispensables à la réussite de mon projet : Kim Doan Nguyen Thi pour avoir fabriqué les cibles, Stéphane Pelletier pour le support technique digne d'un magicien et Papa (Keven Parenteau) pour sa précieuse aide en salle propre.

Un merci bien spécial pour celle qui m'a supporté durant tout ce temps, mais surtout qui a partagé ma vie pendant ces deux années, Amélie Millette-Gagnon. Merci pour ton soutien inconditionnel, mais surtout pour avoir cru en moi, pour m'avoir aidé à trouver le meilleur de moi-même et pour m'avoir aidé à trouver ma voie! :)

Merci à mes parents, André et Annie, et à ma soeur, Gabrielle, qui n'ont cessé de m'appuyer peu importe mes projets. Vous avez su me soutenir et m'encourager. C'est en

grande partie grâce à vous que j'ai réussi à me rendre où je suis.

Merci à la promotion Mèzenplus pour tous les moments passés au baccalauréat. Ce fut une aventure éprouvante rendue réalisable grâce à votre présence et notre entraide.

Merci aux membres du jury, prof. Bertrand Reulet et prof. André-Marie Tremblay d'avoir pris le temps de suivre mon cheminement et d'avoir approuvé le résultat de mes efforts.

Finalement, je remercie le Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada (CRSNG) et le Fonds québécois de la recherche sur la nature et les technologies (FRQ-NT) pour le support financier (bourses). Je remercie également la Fondation Canadienne pour l'Innovation et le Gouvernement du Québec pour le financement des infrastructures de recherche que j'ai utilisées.

# Table des matières

<b>Sommaire</b>	<b>iv</b>
<b>Table des matières</b>	<b>viii</b>
<b>Liste des tableaux</b>	<b>x</b>
<b>Table des figures</b>	<b>xi</b>
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>1 Les supraconducteurs à haute température critique</b>	<b>4</b>
1.1 Généralités . . . . .	4
1.2 Aspects structuraux . . . . .	5
1.3 Propriétés électroniques . . . . .	8
1.4 Les dopés aux électrons T' . . . . .	10
1.4.1 Réduction en oxygène . . . . .	12
1.4.2 Propriétés de transport . . . . .	13
1.4.3 Surface de Fermi . . . . .	13
1.5 Les <i>Infinite-Layers</i> . . . . .	17
1.5.1 Les Infinite-Layers dopés aux trous . . . . .	17
1.5.2 Les Infinite-Layers dopés aux électrons . . . . .	18
1.5.3 $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$ . . . . .	22
<b>2 Méthodes expérimentales</b>	<b>25</b>
2.1 Croissance de couches minces par ablation laser pulsé . . . . .	25
2.1.1 La technique . . . . .	26
2.1.2 Épitaxie . . . . .	27

2.1.3	Le montage . . . . .	28
2.1.4	Croissance du $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . . . . .	30
2.2	Diffraction des rayons-X et propriétés structurales . . . . .	32
2.2.1	Généralités structurales . . . . .	32
2.2.2	Balayage $\theta$ - $2\theta$ . . . . .	34
2.2.3	Balayage en bercement ( <i>rocking curve</i> ) . . . . .	35
2.2.4	Cartographie de l'espace réciproque (mapping) . . . . .	39
2.2.5	Balayage en $\phi$ et épitaxie . . . . .	41
2.2.6	Montage . . . . .	42
2.3	Microfabrication . . . . .	43
2.3.1	Principe . . . . .	43
2.3.2	Recette . . . . .	44
2.3.3	Taux de dépôt . . . . .	46
2.4	Propriétés de transport . . . . .	47
2.4.1	Résistivité . . . . .	47
2.4.2	Effet Hall . . . . .	49
2.4.3	Caractérisation à basse température . . . . .	52
<b>3</b>	<b>Analyse structurale et de la résistivité</b> . . . . .	<b>54</b>
3.1	Qualité cristalline . . . . .	54
3.2	Effets de l'épaisseur . . . . .	58
3.2.1	Analyse structurale . . . . .	58
3.2.2	Analyse de la résistivité . . . . .	62
3.2.3	Effets de l'oxygénation . . . . .	66
3.3	Effets de la température de dépôt . . . . .	67
3.4	Résumé . . . . .	72
<b>4</b>	<b>Effet Hall dans des couches minces de <math>\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2</math></b> . . . . .	<b>78</b>
	<b>Conclusion</b> . . . . .	<b>84</b>
	<b>Bibliographie</b> . . . . .	<b>91</b>

# Liste des tableaux

2.1	Liste des angles de diffraction en configuration $\theta$ - $2\theta$ . . . . .	36
2.2	Liste des pics cartographiés dans l'espace réciproque . . . . .	40

# Table des figures

1.1	Évolution de la température critique dans le temps . . . . .	5
1.2	Composantes fondamentales des cuprates . . . . .	6
1.3	Diagramme de phases des supraconducteurs à haute température critique en fonction du dopage (x) . . . . .	7
1.4	Orbitales atomiques . . . . .	8
1.5	Apparition de la structure de bande . . . . .	9
1.6	Apparition d'un gap dans la structure de bande et effets du dopage . . . . .	9
1.7	Comparaison des structures cristallines des Infinite-Layers ( $\text{ACuO}_2$ ), des cuprates dopés aux électrons ( $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ) et leur équivalent le plus similaire dopé aux trous ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ) . . . . .	11
1.8	Coefficient de Hall du PCCO en fonction de la température à différents dopages et différentes concentrations d'oxygène . . . . .	14
1.9	Évolution de la surface de Fermi en fonction du dopage pour les cuprates dopés aux électrons . . . . .	15
1.10	Surface de Fermi mesurée par ARPES de cristaux de $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ à différents dopages . . . . .	16
1.11	Rôle du paramètre hors plan dans l'émergence de la supraconductivité . . . . .	20
1.12	Spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) du $\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{CuO}_2$ . . . . .	21
1.13	Étude de l'effet Hall dans les IL dopés aux électrons . . . . .	22
1.14	Dôme supraconducteur des IL dopés aux électrons . . . . .	23
1.15	Paramètres de maille du SNCO obtenus dans des polycristaux et dans des couches minces d'études antérieures . . . . .	24
2.1	Représentation schématisée du relâchement des contraintes avec l'épaisseur . . . . .	28
2.2	Montage de croissance (PLD) . . . . .	29
2.3	Représentation schématisée du $\text{SrTiO}_3$ . . . . .	31

2.4	Diffraction des rayons-x de la phase long-c . . . . .	32
2.5	Diffraction des rayons-x des phases en compétition avec la phase IL . . . . .	33
2.6	Configuration pour la mesure de diffraction des rayons-X . . . . .	34
2.7	Schéma du système de mesure de DRX en mode $\theta$ - $2\theta$ . . . . .	36
2.8	Schémas montrant l'origine de la texture de surface . . . . .	37
2.9	Schémas du système de mesure de DRX en mode bercement . . . . .	38
2.10	Schéma du système de mesure de DRX en mode de cartographie de l'espace réciproque . . . . .	39
2.11	Cartographie de l'espace réciproque et détermination des paramètres a et c . . . . .	40
2.12	Système de mesure de DRX en mode de balayage en $\phi$ . . . . .	41
2.13	Diffractomètre D8-Discover de Bruker . . . . .	42
2.14	Étapes de gravure chimique . . . . .	44
2.15	Masque de photolithographie . . . . .	45
2.16	Profilomètre . . . . .	46
2.17	Profil du relief d'un échantillon mesuré à l'aide du profilomètre . . . . .	47
2.18	Courbe de résistivité . . . . .	49
2.19	Contacts permettant la mesure de la résistivité et de l'effet Hall . . . . .	50
2.20	Comparaison des configurations à deux et à quatre pointes . . . . .	50
2.21	Photographie d'un échantillon sur lequel est mesuré l'effet Hall . . . . .	52
2.22	Cryostat du Physical Properties Measurement System : PPMS . . . . .	53
3.1	Diffractions des rayons-x en balayage $\theta$ - $2\theta$ des couches de SNCO sur LAO, LSAT et STO . . . . .	55
3.2	Diffraction des rayons-x en $\phi$ des couches minces de SNCO . . . . .	56
3.3	Balayage en bercement des couches minces de SNCO . . . . .	57
3.4	Diffractions des rayons-x en fonction de l'épaisseur . . . . .	58
3.5	Épaisseurs déposées en fonction du nombre de pulses laser . . . . .	59
3.6	Paramètres de maille et volume de la cellule unité . . . . .	60
3.7	Exemple de cartographie de l'espace réciproque . . . . .	61
3.8	Évolution de la position du pic IL (002) en fonction de l'épaisseur . . . . .	61
3.9	Évolution du paramètre c en fonction de l'épaisseur des couches . . . . .	62
3.10	Diffraction des rayons-x d'une couche épaisse (asymétrie du pic) . . . . .	63
3.11	Résistivité en fonction de l'épaisseur . . . . .	64

3.12	Évolution de la largeur à mi-hauteur des balayage en bercement en fonction de l'épaisseur . . . . .	65
3.13	Élargissement de la transition supraconductrice en fonction de l'épaisseur .	66
3.14	Exemples de détermination de la $T_{c \text{ Onset}}$ . . . . .	67
3.15	Dépendance des températures critiques et du paramètre $c$ en fonction de l'épaisseur . . . . .	68
3.16	Paramètre $c$ en fonction de l'épaisseur avec ou sans $O_2$ lors du refroidissement	69
3.17	Diffractions des rayons-x d'échantillons déposés à très basse et très haute température de dépôt . . . . .	70
3.18	Évolution du paramètre $c$ en fonction de la température de dépôt des couches	71
3.19	Résistivité en fonction de la température de dépôt . . . . .	72
3.20	Dépendance de la température critique et du paramètre $c$ en fonction de la température . . . . .	73
3.21	Dépendance des températures critiques en fonction du paramètre hors plan	74
3.22	Impact de la variation du paramètre hors plan sur le recouvrement des orbitales $3d_{z^2}$ . . . . .	75
3.23	Impact possible de la variation du paramètre hors plan sur les bandes . . .	76
4.1	Évolution du coefficient de Hall en fonction de la température pour des échantillons d'épaisseurs différentes et déposés à plusieurs températures . .	79
4.2	Paramètre hors plan et coefficient de Hall à 50K en fonction des conditions de croissance . . . . .	80
4.3	Coupe isotherme (50K) du coefficient de Hall en fonction du paramètre hors plan . . . . .	81

# Introduction

En 1986, G. Bednorz et K. A. Müller publient un article [1] dans lequel ils présentent le premier supraconducteur non-conventionnel faisant partie de la famille des cuprates. Ce composé, le  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ , possède la température critique supraconductrice la plus élevée de l'époque, 40 K, bien supérieure à ce que la théorie conventionnelle de la supraconductivité permet [2]. La découverte de supraconducteurs non-conventionnels suscita un véritable engouement de la part de la communauté scientifique. Bien que la supraconductivité soit, depuis plus de 25 ans, un des sujets les plus étudiés de la physique du solide, aucune théorie ne décrit de façon satisfaisante les mécanismes permettant l'émergence de la supraconductivité dans les supraconducteurs non-conventionnels.

Les premiers supraconducteurs à haute température critique (SHTc) découverts sont dits dopés aux trous, c'est-à-dire que les porteurs de charge de ces matériaux sont positifs [3]. Des composés dopés aux électrons ont été découverts seulement quelques années plus tard [4]. Bien qu'étant constitués des mêmes blocs élémentaires, des plans d'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}_2$ ) qui leur valent leur nom de *cuprates*, ces deux familles de matériaux possèdent plusieurs différences. Les températures critiques des dopés aux électrons sont nettement inférieures à celles de leurs cousins. De plus, les dopés aux électrons sont beaucoup plus difficiles à synthétiser puisque leur dopage est contrôlé par deux atomes [5]. Pour ces raisons, la communauté scientifique s'est beaucoup moins intéressée à ceux-ci. Pourtant, les mécanismes permettant l'émergence de la supraconductivité dans les dopés aux trous et les dopés aux électrons sont certainement liés. L'étude de ces deux familles s'avère donc complémentaire.

Les *Infinite-Layers* (IL) possèdent la structure cristalline la plus simple de tous les SHTc :  $\text{ACuO}_2$  (A est une terre rare). Ces composés sont simplement constitués d'une alternance de plans  $\text{CuO}_2$  et de plans d'alcalino-terreux suivant l'axe  $c$ . À quelques excep-

tions près<sup>1</sup>, ces composés sont métastables et leur synthèse nécessite de fortes pressions et des hautes températures. À ce jour, il est encore impossible d'obtenir des monocristaux de plusieurs matériaux IL. Heureusement, en utilisant des substrats de mêmes paramètres de maille en plan que les IL, il est possible de stabiliser ces matériaux en couches minces grâce à des techniques de dépôt comme l'ablation laser pulsé. L'étude des IL en couches minces est une nouvelle alternative très prometteuse permettant l'étude de la supraconductivité. En effet, ces composés possèdent une structure cristalline extrêmement simplifiée qui devrait faciliter l'interprétation des phénomènes physiques mesurés en laboratoire. Cette simplicité rend ces composés plus faciles à modéliser et réduit le nombre de paramètres nécessaires à l'induction de la supraconductivité.

Une famille d'IL dopés aux électrons de la forme  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$ ) ne peut être déposée en couches minces que depuis très récemment. Ces composés s'avèrent intéressants puisqu'une dépendance entre le paramètre de maille hors plan ( $c$ ) et l'apparition de la supraconductivité a été remarquée dans certaines conditions<sup>2</sup> [6]. Cette dépendance n'est pas encore bien comprise et caractérisée. De plus, d'autres études attribuent l'émergence de la supraconductivité dans ces structures IL dopés aux électrons à d'autres facteurs dont l'épaisseur des couches [7], le ratio  $a/c$  [8] ou la présence d'une phase secondaire ( $\text{Sr}_{n+1}\text{Cu}_n\text{O}_{2n+1+\delta}$ ) [9].

Le but de ce mémoire est donc de tenter d'éclaircir cette dépendance du paramètre hors plan induisant la supraconductivité en explorant les propriétés structurales et de transport électrique (résistivité et effet Hall) du  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$ . Ce composé a été choisi plutôt que le  $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{CuO}_2$  (plus souvent étudié dans le domaine) puisque le Nd possède un rayon atomique inférieur à celui du La<sup>3</sup>, ce qui facilite la diminution du paramètre hors plan de la structure cristalline. Une compréhension profonde de la supraconductivité dans ces structures IL et des cuprates en général pourrait éventuellement permettre la synthèse de supraconducteurs à température pièce engendrant une véritable révolution technologique.

Pour permettre au lecteur de bien se situer, le chapitre 1 consiste en un bref résumé

- 
1.  $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_2$
  2. Cette étude utilise notamment une couche tampon de  $\text{KTaO}_3$  pour réduire les contraintes en plan des couches minces.
  3.  $r_{\text{eff}} = 1.16\text{\AA}$  pour le  $\text{La}^{3+}$  et  $r_{\text{eff}} = 1.11\text{\AA}$  pour le  $\text{Nd}^{3+}$  [10].

du domaine des cuprates, portant une attention particulière aux ILs. Le chapitre 2 décrit les méthodes expérimentales utilisées dans ces travaux. Le chapitre 3 analyse les résultats préliminaires de l'étude (aspects structuraux et résistivité), alors que le chapitre 4 s'intéresse aux résultats d'effet Hall.

# Chapitre 1

## Les supraconducteurs à haute température critique

Ce chapitre survole les propriétés des supraconducteurs à haute température critique (SHTc), en insistant tout particulièrement sur celles des dopés aux électrons. La structure cristalline des cuprates en général ainsi que les propriétés des dopés aux électrons de type T' seront d'abord abordés. Une courte présentation des composés infinite-layers (IL) sera ensuite présentée. L'accent sera porté sur les IL dopés aux électrons et le matériaux étudié dans ce mémoire :  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$ .

### 1.1 Généralités

En 1986, G. Bednorz et K. A. Müller publient un article [1] dans lequel ils présentent le premier supraconducteur non-conventionnel faisant partie de la famille des cuprates. La découverte de la supraconductivité dans ces composés mena l'année suivante à la synthèse d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$ , le premier matériau ayant un caractère supraconducteur au-dessus de la température de liquéfaction de l'azote, ayant une température critique de 93K [3]. Depuis, la température critique n'a cessé d'augmenter, atteignant à ce jour 133K<sup>1</sup> dans le cuprate  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$ . La figure 1.1 montre l'évolution de la température critique depuis la découverte de la supraconductivité en 1911. À l'exception de deux systèmes de

---

1. La température critique la plus élevée à pression ambiante, 133K dans les systèmes Hg-Ba-Ca-Cu-O, peut être nettement augmentée sous l'action de la pression, atteignant 164K sous une pression de 31 GPa [11, 12].

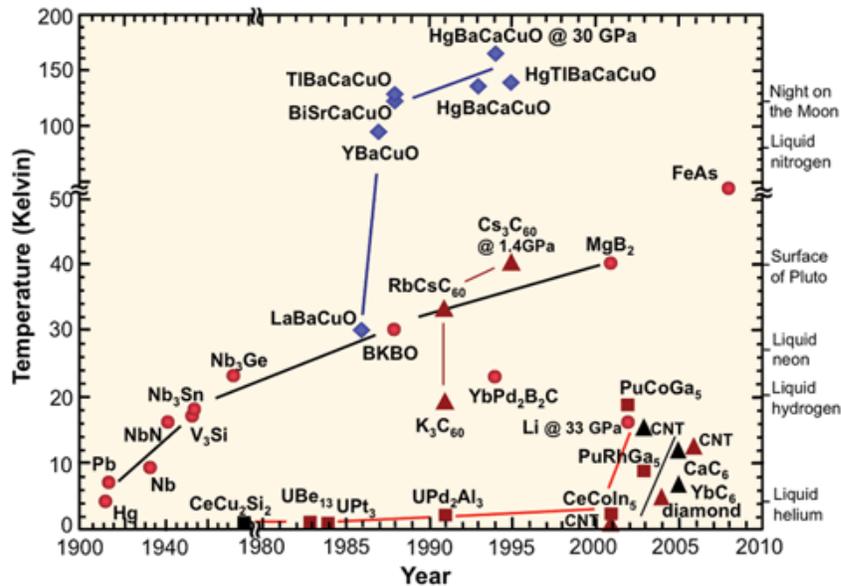


FIGURE 1.1 – Évolution de la température critique dans le temps

Cette image est tirée du site Internet : [www.ccas-web.org/superconductivity](http://www.ccas-web.org/superconductivity).

cuprates, les dopés aux électrons  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  (ayant une structure cristalline T') et les IL  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$ , tous les cuprates supraconducteurs sont dopés aux trous.

## 1.2 Aspects structuraux

Tous les cuprates supraconducteurs possèdent une structure comportant deux composantes fondamentales, non-supraconductrices prises séparément : (1) des plans bidimensionnels de  $\text{CuO}_2$  séparés par (2) un ensemble d'atomes formant un *réservoir de charges* (figure 1.2).

Les plans  $\text{CuO}_2$  (figure 1.2 a) sont formés d'atomes de cuivre divalents ( $\text{Cu}^{2+}$ ) et d'ions d'oxygène ( $\text{O}^{2-}$ ) placés sur un réseau carré (les atomes d'oxygène étant partagés). Ces plans possèdent une charge formelle de  $2^-$  par maille. Bien que l'origine de l'interaction conduisant à l'attraction effective entre les électrons formant des paires de Cooper dans les cuprates demeure mal comprise, il est reconnu que ces paires, responsables de la présence de supraconductivité, se forment dans les plans d'oxyde de cuivre puisque les niveaux électroniques près des niveaux de Fermi dans l'état normal sont formés majori-

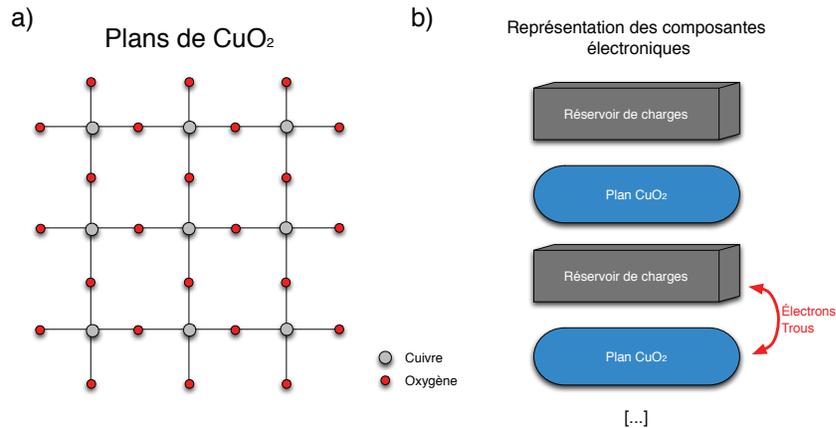


FIGURE 1.2 – Composantes fondamentales des cuprates

a) Plans de  $\text{CuO}_2$  formés de carrés  $\text{CuO}_4$  partageant un oxygène à chaque coin. b) Représentation schématisée des composantes électroniques présentes dans les cuprates (plans  $\text{CuO}_2$  et réservoirs de charges).

tairement par les niveaux hybridés  $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$  et  $\text{O } 2p$ . Les axes cristallins  $a$  et  $b$  sont, la plupart du temps, définis suivant les plans d'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}_2$ ) et l'axe  $c$  leur est perpendiculaire.

Les plans  $\text{CuO}_2$  sont reliés ou isolés entre eux selon la troisième dimension par l'entremise de réservoirs de charges. Ceux-ci contrôlent le nombre d'électrons se trouvant dans les plans  $\text{CuO}_2$  (et assurent la neutralité de la maille dans le cas non-dopé). La supraconductivité est induite dans les plans d'oxyde de cuivre en ajoutant de l'oxygène dans les réservoirs de charges<sup>2</sup> ou en y substituant un atome par un autre ayant une valence différente, c'est ce qui s'appelle *doper*. Par exemple, dans le  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , une température critique de  $\sim 40\text{K}$  peut être atteinte en substituant le  $\text{La}^{3+}$  par du  $\text{Sr}^{2+}$  [14]. Ce type de matériaux est *dopé aux trous* puisque les réservoirs de charges retirent des électrons des plans  $\text{CuO}_2$ . Dans d'autres composés comme le  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ , une température critique de  $40\text{K}$  peut être obtenue en substituant le  $\text{Sr}^{2+}$  par du  $\text{Nd}^{3+}$ , ce qui ajoute des électrons aux plans  $\text{CuO}_2$  [15]. Ce type de matériau est *dopé aux électrons* puisqu'un surplus d'électrons (responsable du transport) se trouve dans les plans  $\text{CuO}_2$ . La supraconductivité apparaît lorsque le cuivre des plans  $\text{CuO}_2$  est oxydé en moyenne de  $+2,05$  à  $+2,25$  pour les dopés aux trous et de  $+1,8$  à  $+1,9$  pour les cuprates dopés aux électrons [16]. La température critique passe par un maximum dans les dopés aux trous et dans

2. Il est possible de rendre  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  supraconducteur ( $T_c \sim 25\text{K}$ ) en lui ajoutant de l'oxygène à l'aide d'un traitement sous oxygène [13].

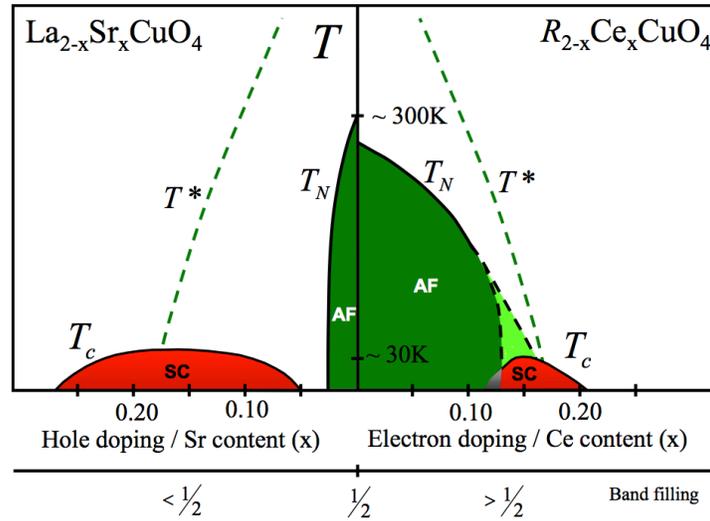


FIGURE 1.3 – Diagramme de phases des supraconducteurs à haute température critique en fonction du dopage ( $x$ )

Les dopés aux trous se trouvent à gauche, alors que les dopés aux électrons se situent à droite. Les dômes anti-ferromagnétique (vert foncé) et supraconducteur (rouge) sont présents des deux côtés. La région pseudo-gap se situe entre les deux dômes, sous la ligne  $T^*$ . La région vert lime montre la portion du dôme antiferromagnétique encore sujette à débats. L'image est tirée de [5].

les dopés aux électrons. Un sous-dopage ou un sur-dopage entraîne la suppression de la supraconductivité dans ces matériaux. Ceci est illustré grâce au diagramme de phases des cuprates (figure 1.3). L'asymétrie de ce diagramme et la coexistence de certaines phases ne sont pas encore claires ou bien comprises et sont encore sujets à débats.

En plus du degré d'oxydation du cuivre, les distances entre les différents atomes composant les plans de  $\text{CuO}_2$  sont importantes. Pour obtenir de la supraconductivité, la distance Cu-O doit être de 0,190 à 0,198 nm et la distance Cu-Cu doit se situer entre 0,380 et 0,395 nm [17]. La température critique peut également être modulée en fonction de la distance entre les réservoirs de charges et les plans  $\text{CuO}_2$  [18]. Il est possible de modifier cette distance en appliquant une forte pression hydrostatique ou en imposant des contraintes épitaxiales. Par exemple, la température critique du  $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$  peut doubler (de 25K à 49K) en imposant des contraintes épitaxiales réduisant le paramètre en plan (la distance Cu-O) et augmentant le paramètre hors plan (la distance entre les plans  $\text{CuO}_2$  et les réservoirs de charges)<sup>3</sup> [19]. La température critique la plus élevée à pression ambiante, 133K dans les systèmes Hg-Ba-Ca-Cu-O, peut être nettement augmentée sous

3. La croissance du  $\text{La}_{1,9}\text{Sr}_{0,1}\text{CuO}_4$  a été faite sur  $\text{SrLaAlO}_4$  ( $a = 3,754\text{\AA}$ ) et  $\text{SrTiO}_3$  ( $a = 3,905\text{\AA}$ ).

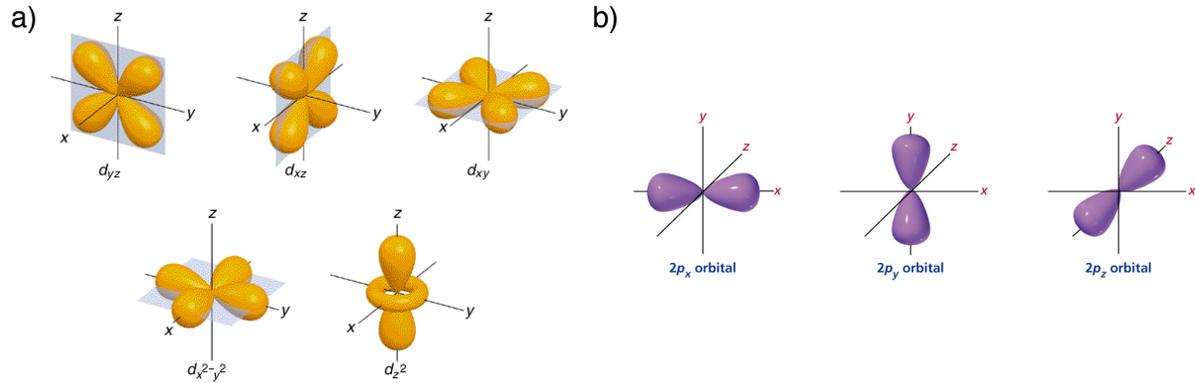


FIGURE 1.4 – Orbitales atomiques

a) Orbitales d. b) Orbitales p. Ces images sont tirées de sites Internet : a) <http://i.stack.imgur.com/wPOjk.gif> b) <http://www.angelfire.com/falcon2/dirgni/p.jpg>

l'action de la pression, atteignant 164K sous une pression de 31 GPa [11, 12]. La distance séparant les plans de  $\text{CuO}_2$  et les réservoirs peut également être influencée par les dimensions des cations des réservoirs. Une augmentation du rayon ionique engendre une distance interplan plus grande. Certaines études démontrent que la température critique augmente avec le rayon ionique des atomes des réservoirs de charges [20]. De plus gros ions augmentent également le paramètre hors plan (la distance entre les plans  $\text{CuO}_2$  et les réservoirs de charges).

Les interactions interplans entre les plans de  $\text{CuO}_2$  sont beaucoup plus faibles que celles à l'intérieur des plans. Ce comportement se manifeste par une forte anisotropie dans l'ensemble des propriétés physiques des cuprates dont la résistivité hors plan ( $\rho_c$ ) qui est plusieurs ordres de grandeurs plus grande que la résistivité en plan ( $\rho_{ab}$ ). Par exemple,  $\frac{\rho_c}{\rho_{ab}}$  dans  $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_{4-\delta}$  peut atteindre 30 000 à basse température [21].

### 1.3 Propriétés électroniques

Les liens covalents, appelés liens cristallins, des plans  $\text{CuO}_2$  sont formés entre les orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  du cuivre et  $2p_{x,y}$  de l'oxygène (figure 1.5 a). Les orbitales  $d_{z^2-r^2}$  du cuivre sont également présentes, mais ne contribuent qu'à 10% des interactions (figure 1.4)[5]. L'hybridation de ces orbitales permet la formation d'une structure de bande s'apparentant à celle d'un métal avec une bande à demi-remplie (figure 1.5 b). Cependant, à cause de la forte interaction de répulsion entre les électrons sur un même site, un gap d'énergie

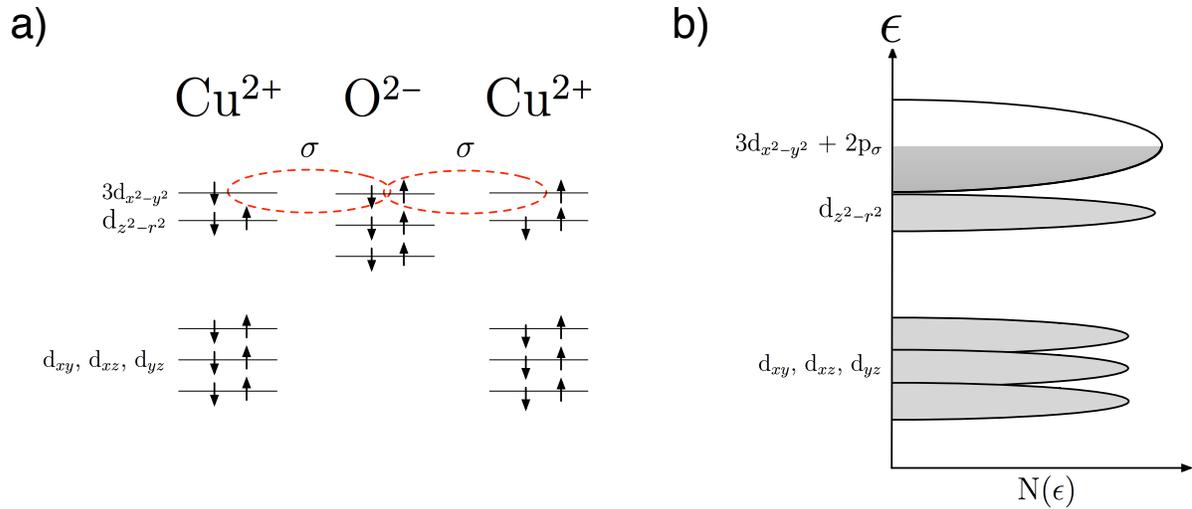


FIGURE 1.5 – **Apparition de la structure de bande**

a) Les liens cristallins ( $\sigma$ ) se forment grâce au recouvrement des orbitales  $3d_{x^2-y^2}$  du cuivre et  $2p_{x,y}$  de l'oxygène. b) L'hybridation de ces orbitales permet la formation d'une structure de bande s'apparentant à celle d'un métal avec une bande à demie-remplie. Les zones grises sont remplies, contrairement aux zones blanches.

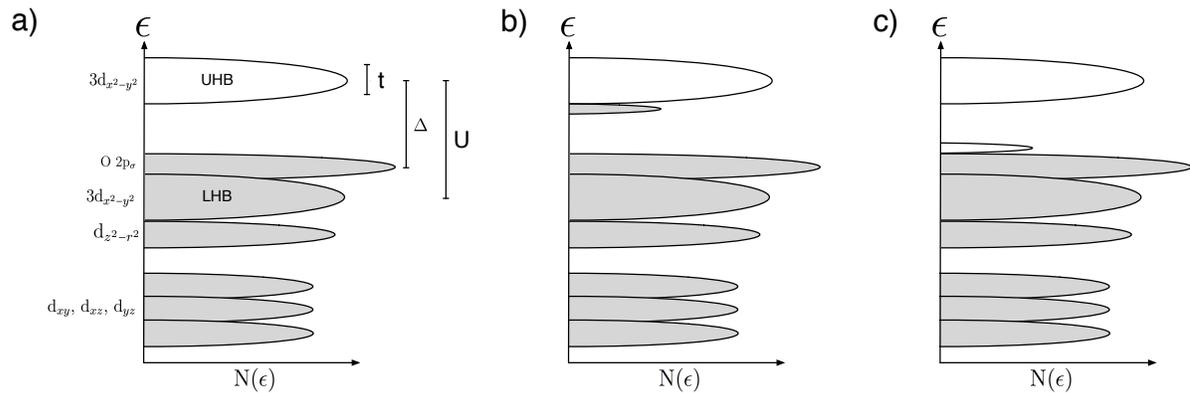


FIGURE 1.6 – **Apparition d'un gap dans la structure de bande et effets du dopage**

Les zones grises sont remplies, contrairement aux zones blanches. a) À cause de la forte interaction de répulsion entre les électrons sur un même site, un gap d'énergie  $U$  apparaît entre la bande du bas, la *lower Hubbard band* (LHB) et la bande du haut, *upper Hubbard band* (UHB). La largeur de chacune de ces bandes est proportionnelle à  $t$ . L'énergie limitante permettant un mouvement d'électrons est la différence de potentiel,  $\Delta_{pd}$ , entre les orbitales  $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$  et  $\text{O } 2p_{x,y}$ . b) En dopant en électrons, de nouveaux états apparaissent près de la UHB. c) En dopant en trous, de nouveaux états disponibles apparaissent près de la LHB.

U apparaît pour les états électroniques  $3d_{x^2-y^2}$  du cuivre produisant une bande inférieure, la bande de Hubbard inférieure (*lower Hubbard band* : LHB), et une bande supérieure, la bande de Hubbard supérieure (*upper Hubbard band* : UHB). La largeur de chacune de ces deux bandes est nommée  $t$ . À demi-remplissage, la LHB est pleine, alors que la UHB est vide (figure 1.6). La structure de bande est celle d'un isolant, dit isolant de Mott. L'énergie limitant les excitations des électrons est la différence de potentiel,  $\Delta_{pd}$ , entre les orbitales Cu  $3d_{x^2-y^2}$  et O  $2p_{x,y}$  (figure 1.6 a). En dopant en électrons, de nouveaux états apparaissent près de la UHB (figure 1.6 b), alors qu'en dopant en trous, de nouveaux états disponibles apparaissent près de la LHB (figure 1.6 c).

Les cuprates sont généralement décrits théoriquement à l'aide du Hamiltonien du modèle de Hubbard à une bande<sup>4</sup> en seconde quantification<sup>5</sup>

$$H = - \sum_{\langle i,j \rangle, \sigma} t_{ij} (c_{i,\sigma}^\dagger c_{j,\sigma} + c_{j,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma}) + U \sum_{i=1}^N n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} \quad (1.1)$$

où  $i, j$  représentent les indices de sites de cuivre,  $\sigma = \uparrow, \downarrow$  est le spin des électrons,  $c^\dagger$  est l'opérateur de création,  $c$  est l'opérateur d'annihilation,  $t_{ij}$  sont les coefficients de saut entre les sites (énergie cinétique) et  $U$  est le coefficient de l'interaction de répulsion sur chaque site entre les électrons (énergie potentielle). Les paramètres  $U$  et  $t_{ij}$  contrôlent les propriétés électroniques et sont intimement liés aux détails de la structure de bande réelle impliquant plusieurs bandes (figure 1.6).

## 1.4 Les dopés aux électrons T'

À ce jour, il n'existe que deux types de cuprates dopés aux électrons : les IL de la forme  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  et les matériaux cristallisant avec la structure T' ( $\text{R}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  où  $\text{R} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$  ou  $\text{Gd}$  et  $\text{M} = \text{Ce}$  ou  $\text{Th}$ ). Depuis leur découverte [4], les matériaux T' ont été beaucoup plus étudiés que leurs cousins IL, plus difficiles à synthétiser. L'ensemble des connaissances acquises jusqu'à maintenant sur les dopés aux électrons proviennent donc de ce type de matériaux.

4. Un modèle à une bande est une approximation d'un modèle multi-bande (3 bandes) qui serait plus approprié, mais plus complexe à résoudre.

5. Contrairement au modèle des bandes généralement utilisé en physique du solide, le modèle de Hubbard considère l'interaction entre électrons.

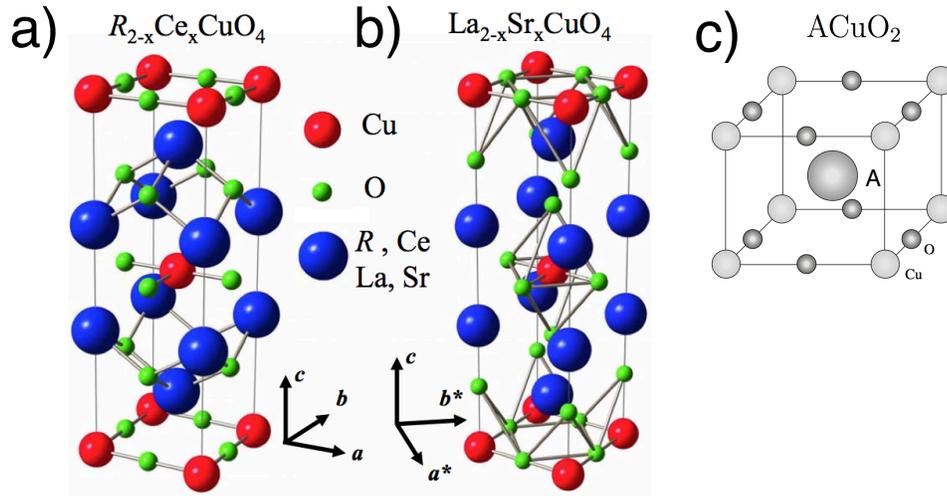


FIGURE 1.7 – Comparaison des structures cristallines des Infinite-Layers ( $\text{ACuO}_2$ ), des cuprates dopés aux électrons ( $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ ) et leur équivalent le plus similaire dopé aux trous ( $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ )

Dans cette illustration, R est une terre rare (Nd, Pr, Sm ou Eu). Contrairement à  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ,  $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  ne possède pas d'atomes d'oxygène en position apicale. A est un atome alcalin (Sr, Ca, Ba) pouvant être substitué par une terre rare. Les composition comme  $\text{Ca}_{0,86}\text{Sr}_{0,14}\text{CuO}_2$  ou  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$  peuvent ainsi être obtenues. Les images a et b sont tirées de [5] et c de [23].

Structurellement, les matériaux T' sont caractérisés par la présence de plans d'oxyde de cuivre ( $\text{CuO}_2$ ) séparés par des plans servant de réservoirs de charges constitués d'atomes d'oxygène et de terres rares (figure 1.7 a). Deux plans  $\text{CuO}_2$  consécutifs sont décalés de  $(a/2, a/2)$ . La structure T' ne comporte pas de site d'oxygène apical au-dessus des plans de  $\text{CuO}_2$ . Chaque cuivre est donc seulement entouré de quatre atomes d'oxygène. Les composés  $\text{R}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  sont tétragonaux. Leurs paramètres de maille sont typiquement  $a = b \sim 3,95\text{\AA}$  et  $c = 12,15\text{\AA}$ . Le composé parent,  $\text{R}_2\text{CuO}_4$ , est un isolant de Mott (section 1.4.2). Il devient un supraconducteur dopé aux électrons suite à une substitution partielle de  $\text{R}^{3+}$  par du  $\text{M}^{4+}$  (où  $\text{R} = \text{Pr, Nd, Sm, Eu}$  ou  $\text{Gd}$  et  $\text{M} = \text{Ce}$  ou  $\text{Th}$ ). Une température critique maximale de  $\sim 23\text{K}$  peut être obtenue, la  $T_c$  optimale dépendant entre autres du rayon ionique de la terre rare R [22].

La structure T' est très similaire à la structure T du  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , un dopé aux trous (figure 1.7 b). La principale différence entre les deux est le positionnement des atomes d'oxygène. Dans une structure T, des atomes d'oxygène du plan de terres rares sont situés au-dessus des atomes de cuivre (oxygène apical), alors que dans une structure T' les

atomes d'oxygène sont placés les uns par dessus les autres (absence d'oxygène apical).

### 1.4.1 Réduction en oxygène

En plus du dopage, l'oxygénation joue un rôle déterminant dans l'émergence de la supraconductivité dans les cuprates dopés aux électrons. Pour qu'un tel composé devienne supraconducteur, il est nécessaire d'effectuer une *réduction en oxygène*. Ce procédé vise à retirer une petite quantité d'oxygène de la structure cristalline (0,1 à 2% [5]). Un supraconducteur dopé aux électrons n'ayant pas subi de réduction n'exprimera pas son caractère supraconducteur.

Une réduction en oxygène consiste la plupart du temps simplement en un recuit sous vide à haute température. Une réduction trop prononcée (trop de temps à haute température sous vide par exemple) peut engendrer une décomposition de la structure cristalline. Cette réduction modifie drastiquement les propriétés physiques des composés. Sans réduction, les dopés aux électrons sont typiquement antiferromagnétiques et possèdent une température de Néel au-dessus de 100K (à  $x = 0,15$ ) [24]. Avec une réduction, l'antiferromagnétisme est affaibli pour laisser émerger la phase supraconductrice.

Bien que la réduction en oxygène joue un rôle très important dans l'émergence de la supraconductivité, il n'existe pas de consensus quant au mécanisme de ce procédé. Trois principaux scénarios sont encore débattus :

- Les ions d'oxygène retirés occupent des sites *apicaux* (O(2)), hors des plans  $\text{CuO}_2$ , ne faisant pas partie de la structure cristalline idéale [25]. Ces atomes interstitiels agiraient comme des centres de diffusion où les paires de Cooper sont brisées. La réduction en oxygène permettrait de retirer ces défauts.
- Les ions d'oxygène retirés occupent des sites dans les plans de  $\text{CuO}_2$  (O(1)) plutôt que les sites apicaux [26, 27].
- Le recuit permettrait aux atomes de cuivre de se déplacer dans la structure cristalline et de combler des lacunes en cuivre (sites où les paires se brisent) [28]<sup>6</sup>.

---

6. Ce scénario semble avoir été invalidé [29]. Les propriétés supraconductrices sont inchangées en l'absence de la phase parasite, ce qui suggère que la migration des atomes de cuivre n'est pas nécessaire à l'obtention de supraconductivité.

### 1.4.2 Propriétés de transport

D'après la théorie des bandes, les composés parents ( $x = 0$ ) des cuprates, comme  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$ , devraient posséder un comportement métallique, les bandes étant à demi remplissage. Cependant, à cause de fortes interactions électroniques, ces composés sont plutôt des isolants de Mott antiferromagnétiques (AF) [30]. Dans cet état de la matière, la conductivité est bloquée par la répulsion Coulombienne (interaction électron-électron). Pour minimiser l'énergie potentielle du système, un ordre magnétique antiferromagnétique émerge. En augmentant le dopage, le caractère isolant disparaît graduellement et l'ordre anti-ferromagnétique est supprimé.

À des températures plus élevées que la transition supraconductrice, les composés  $\text{R}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  ont un comportement en résistivité quadratique en fonction de la température<sup>7</sup>  $\rho(T) = \rho_0 + AT^2$  (où  $\rho_0$  et  $A$  dépendent de la concentration du dopant et de l'oxygénation), en contraste avec le comportement linéaire des dopés aux trous [32].

Des mesures de l'effet Hall montrent que des trous et des électrons contribuent au transport dans les composés  $T'$  à certains dopages [33, 32]. Le coefficient de Hall peut être expliqué grossièrement dans ces systèmes grâce à un modèle à deux porteurs. Le dopage affecte le remplissage des bandes, ce qui modifie le comportement du coefficient de Hall sur toute la gamme des températures (figure 1.8 a). La réduction dans ces composés augmente la mobilité des trous, ce qui rend le coefficient de Hall plus positif seulement à de basses températures [32].

### 1.4.3 Surface de Fermi

Une présentation de l'évolution de la surface de Fermi des dopés aux électrons en fonction du dopage et de l'oxygénation s'avère utile à l'analyse des données obtenues par des mesures d'effet Hall (analysées au chapitre 4). Étant donné la forte anisotropie des cuprates et le faible couplage entre les plans d'oxyde de cuivre, la relation de dispersion transverse aux plans de  $\text{CuO}_2$  est pratiquement inexistante. La surface de Fermi de ces composés est donc cylindrique. Dans les explications qui suivent, le terme *surface de Fermi* désigne une section bidimensionnelle de ce cylindre. Tous les points de la zone de

---

7. Les travaux du groupe de Greene montrent qu'une composante linéaire en fonction de la température est présente pour les dopages où la supraconductivité apparaît [31].

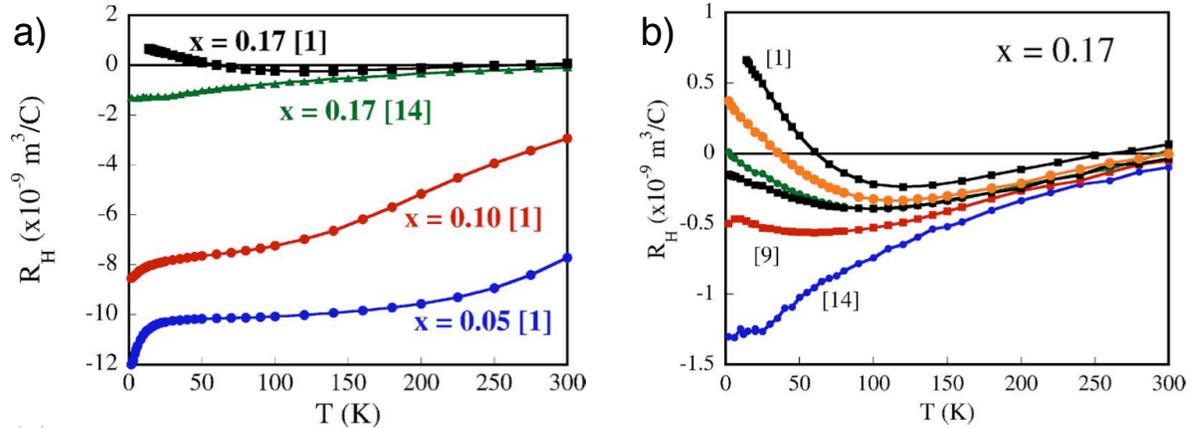


FIGURE 1.8 – Coefficient de Hall du PCCO en fonction de la température à différents dopages et différentes concentrations d’oxygène

a) Coefficient de Hall en fonction de la température pour des couches minces de différents dopages de PCCO. b) Coefficient de Hall en fonction de la température pour différentes concentration d’oxygène de couches de PCCO dopées  $x = 0,17$ . La concentration augmente de [1] à [14]. Ces figures sont tirées de [32].

Brillouin sont en unités de  $1/a$ .

À dopage nul, les cuprates dopés aux électrons sont des isolants de Mott et ne possèdent aucune surface de Fermi. À faible dopage, des états apparaissent centrés en  $(\pi, 0)$  et  $(0, \pi)$  de la zone de Brillouin et forment des pochettes d’électrons (figure 1.9  $x = 0,05$ ). À dopage élevé ( $x \sim 0,20$ ), les états qui participent au transport sont des trous et forment un grand cylindre de Fermi centré en  $(\pi, \pi)$  de la zone de Brillouin (figure 1.9  $x = 0,20$ ). Pour des dopages intermédiaires, cette grande surface de trous centrée en  $(\pi, \pi)$  est tronquée à des points appelés *points chauds*. Ils correspondent à l’intersection de la surface de Fermi et de la zone de Brillouin AF<sup>8</sup> où s’ouvre un gap [37]. L’évolution expérimentale de la surface de Fermi de cristaux de  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  (dopés aux électrons) en fonction du dopage obtenue par spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) est présentée à la figure 1.10. La présence simultanée d’arcs<sup>9</sup> de trous et d’électrons a également été confirmée grâce aux variations des oscillations Shubnikov–de Haas avec le dopage [38].

8. La zone de Brillouin AF est délimitée par les diagonales qui relient le centre des côtés de la zone de Brillouin.

9. On parle d’arcs plutôt que de pochettes puisqu’en ARPES, en général, seulement une partie de la pochette n’est visible.

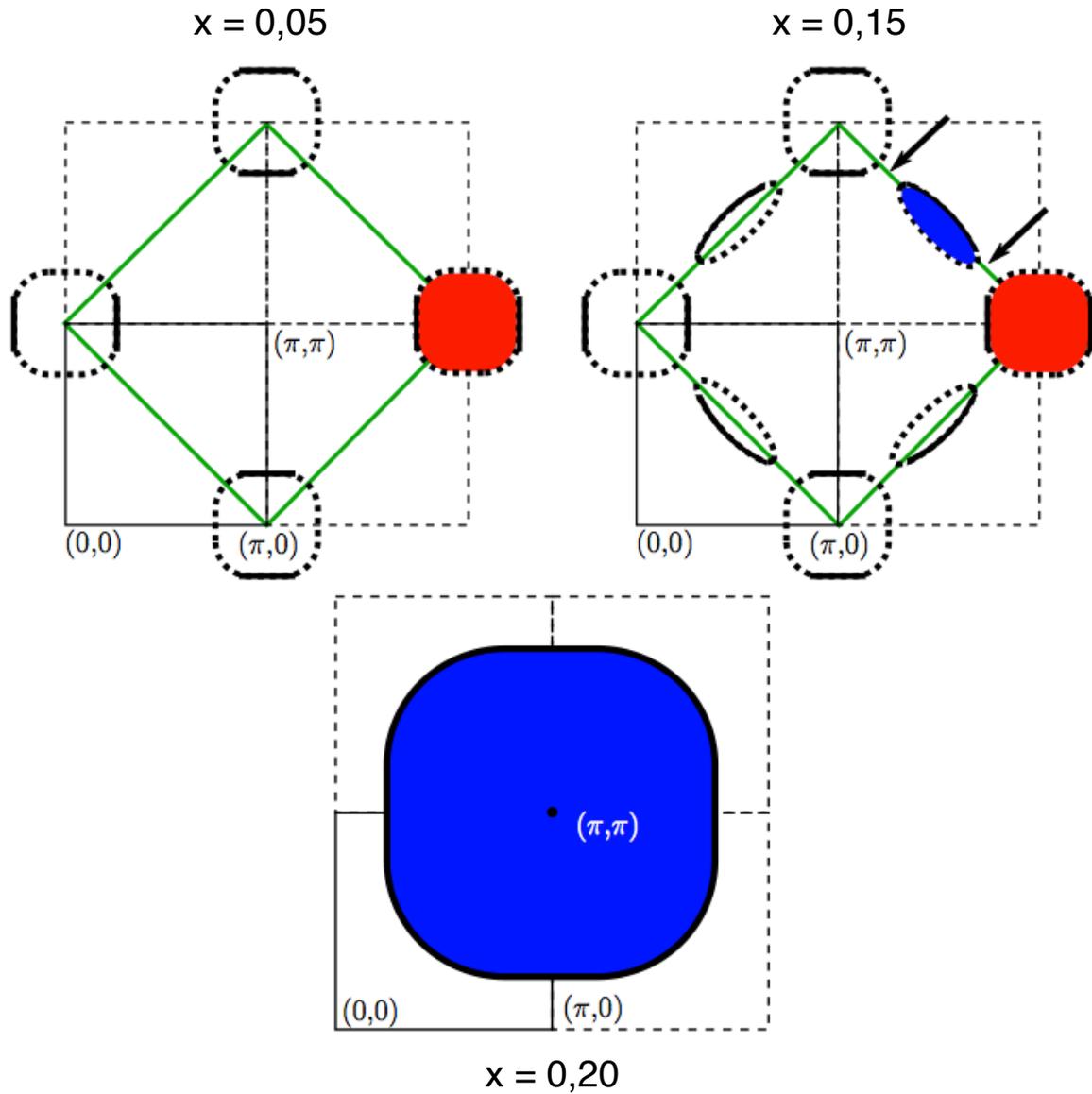


FIGURE 1.9 – Évolution de la surface de Fermi en fonction du dopage pour les cuprates dopés aux électrons

Le premier quadrant de la zone de Brillouin est tracé en trait continu et la zone de Brillouin AF est tracée en vert. L'intensité mesurée expérimentalement par ARPES [34, 35] (figure 1.10) est tracée avec les traits épais. Les traits pointillés épais décrivent les pochettes qui sont obtenues suite au repliement des bandes aux bordures de la zone de Brillouin AF. Le caractère des porteurs pour chacun des types de pochettes est représenté grâce aux couleurs : rouge pour les électrons et bleu pour les trous. Les flèches indiquent l'emplacement des points chauds. Cette figure est adaptée de [36].

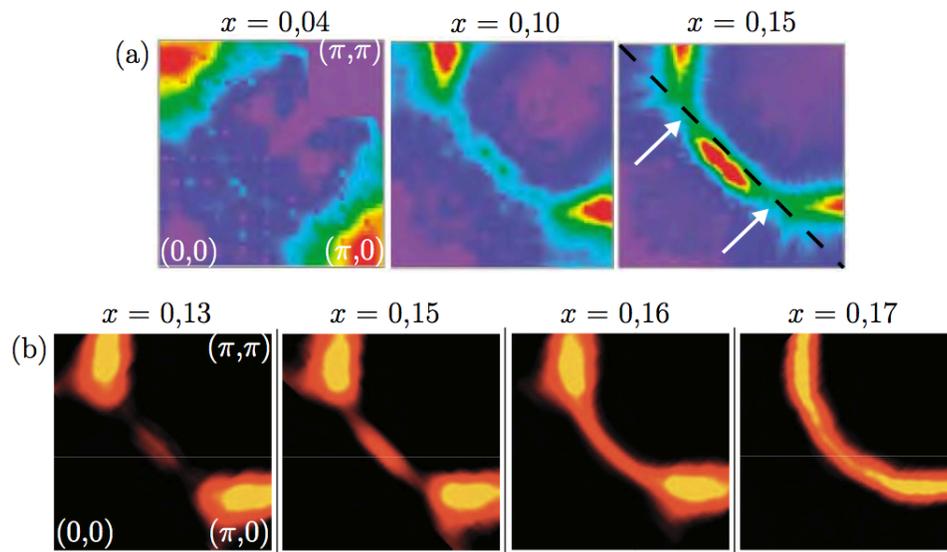


FIGURE 1.10 – Surface de Fermi mesurée par ARPES de cristaux de  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  à différents dopages

(a) De gauche à droite,  $x = 0,04$ ,  $x = 0,10$  et  $x = 0,15$ . Les données sont obtenues en intégrant l'intensité recueillie entre  $-40$  meV et  $20$  meV (par rapport au niveau de Fermi) entre  $10$  K et  $20$  K. Sur l'image de droite, les flèches blanches montrent l'emplacement des points chauds et la ligne pointillée, l'emplacement du bord de la zone de Brillouin AF. (b) De gauche à droite  $x = 0,13$ ,  $x = 0,15$ ,  $x = 0,16$  et  $x = 0,17$ . Les données sont obtenues en intégrant l'intensité recueillie entre  $-20$  meV et  $20$  meV (par rapport au niveau de Fermi) à  $30$  K. Les figures ont été adaptées par [36] et tirée de (a) la figure 3 de [34] et (b) [35].

## 1.5 Les *Infinite-Layers*

L'étude des IL en couches minces est une nouvelle alternative très prometteuse permettant l'étude de la supraconductivité. En effet, les *Infinite-Layers* (IL), que nous pourrions baptiser en français *cuprates avec infinité de couches*, possèdent la structure cristalline la plus simple de tous les SHTc :  $ACuO_2$  (A est un alcalino-terreux comme le Ca, Sr ou Ba pouvant être substitué par une terre rare) (figure 1.7 c). Ces composés sont simplement constitués d'une alternance de plans  $CuO_2$  et de plans d'alcalino-terreux suivant l'axe c dans une structure tétragonale. Cette simplicité facilite l'interprétation des phénomènes physiques mesurés en laboratoire<sup>10</sup>, rend ces composés plus faciles à modéliser et réduit le nombre de paramètres nécessaires à l'induction de la supraconductivité. Les IL ont également la caractéristique de posséder la distance interplan (entre les plans  $CuO_2$ ) la plus petite de tous les cuprates ( $\sim 3,4 \text{ \AA}$ ).

Les IL  $Sr_{1-x}Ln_xCuO_2$  (où Ln est une terre rare, i.e. : La, Pr, Nd, Sm, Eu) représentent la seule autre famille de dopés aux électrons (autre que  $R_{2-x}Ce_xCuO_4$ ) connue à ce jour. L'étude de ces composés permet donc d'obtenir une compréhension plus complète et complémentaire de ce type de composés encore mal compris. Par exemple, le débat concernant l'effet de la réduction en oxygène dans l'induction de la supraconductivité dans les matériaux dopés aux électrons (section 1.4.1) pourrait trouver de bons arguments dans l'étude de ces composés.

Cette section présente un rapide survol des IL dopés aux trous, puis porte une attention particulière aux IL dopés aux électrons et au composé étudié dans ce mémoire :  $Sr_{0,9}Nd_{0,1}CuO_2$ .

### 1.5.1 Les *Infinite-Layers* dopés aux trous

Le premier matériau IL synthétisé est le  $Ca_{0,86}Sr_{0,14}CuO_2$  en 1988 [39]. Cette structure est composée de plans  $CuO_2$  séparés par des atomes de Ca et de Sr. Il s'agit du seul composé IL stable pouvant être synthétisé à pression ambiante. Il n'est cependant pas supraconducteur. Pour obtenir un comportement supraconducteur, la valence des atomes de cuivre doit être modifiée. Pour ce faire, de très grandes pressions (6 Gpa) et de très

---

10. Notamment, les porteurs de charges des plans  $CuO_2$  ne peuvent être fournis que par les cations du plan A.

hautes températures ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) sont utilisées pour obtenir une structure déficiente en cations,  $\text{A}_{1-y}\text{CuO}_2$  (où  $\text{A} = \text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x$ ) [40]. Il s'agit de composés dopés aux trous possédant une transition supraconductrice à  $\sim 110\text{K}$ .

En théorie, un dopage en trous serait également possible par substitution hétérovalente. Le  $\text{Sr}^{2+}/\text{Ca}^{2+}$  (divalents) pourraient être remplacés par un métal monovalent comme le  $\text{Na}^{1+}$  pour obtenir un dopage en trous. Cependant, expérimentalement, ce type de matériaux est encore impossible à synthétiser.

### 1.5.2 Les Infinite-Layers dopés aux électrons

Ces composés sont connus depuis presque aussi longtemps que les matériaux  $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ , mais ils ont été beaucoup moins étudiés étant donné la difficulté de les fabriquer. La synthèse de ces IL, même sous forme polycristalline est difficile et nécessite de hautes températures ( $\sim 1000^\circ\text{C}$ ) et de très grandes pressions (2 à 6 Gpa) [8, 41]. Les composés  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  possèdent cependant une température critique plus élevée que leur cousins  $\text{T}$  ( $\sim 43\text{K}$  [15] comparativement à  $\sim 23\text{K}$  [22]). L'autre avantage de ces composés est leur structure beaucoup plus simple.

En substituant le  $\text{Sr}^{2+}$  par une terre rare ( $\text{Ln}^{3+}$ ), un alcalino-terreux divalent par une terre rare trivalente, des électrons sont ajoutés aux plans  $\text{CuO}_2$ , ce qui explique qu'il s'agisse d'un dopé aux électrons. L'ajout d'électrons dans les plans  $\text{CuO}_2$  étire les liens Cu-O et augmente le paramètre en plan ( $a$ ), alors que la substitution de  $\text{Sr}^{2+}$  par un plus petit ion  $\text{Ln}^{3+}$  contribue à diminuer la distance interplan et donc le paramètre  $c$  [17].

Les propriétés supraconductrices des cuprates sont intimement liées à la distance des liens Cu-O et du nombre de coordination d'oxygène des atomes de cuivre (section 1.2). La structure cristalline idéale des IL (figure 1.7 c) ne comprend qu'un type de lien Cu-O dont la distance vaut la moitié du paramètre de maille en plan ( $a$ ). La position de cet oxygène dans les plans  $\text{CuO}_2$  est nommé O(1) et se situe à la position  $(1/2, 0, 0)$ . Il est cependant possible d'incorporer un excès d'oxygène dans un site interstitiel (apical) O(2) à la position  $(0, 0, 1/2)$ . L'existence d'oxygène interstitiel dans les plans de Sr, ainsi que leur influence sur les propriétés supraconductrices sont mal comprises et souvent contradictoires dans la littérature. L'existence d'ions d'oxygène dans les plans de  $\text{Sr}^{2+}$  compense

les surplus de charges qu'il peut y avoir dans ces plans. La présence d'O(2) empêcherait le transfert d'électrons vers les plans CuO<sub>2</sub> où aucun dopage en électrons ne pourrait être généré. Certaines études permettent de comprendre qu'une forte réduction en oxygène permet de diminuer la présence d'ions d'oxygène dans les plans de Sr. C'est seulement ainsi que la supraconductivité peut émerger dans les dopés aux électrons IL [8]. Très peu d'études se sont intéressées au rôle de l'oxygène apical dans les IL. Des études de diffraction de neutrons [42] permettent cependant de conclure que ni des lacunes d'oxygène, ni la présence d'oxygène interstitiel ne joue de rôle dans le dopage des composés.

Certaines études présentent le ratio  $a/c$  comme un critère empirique important à l'émergence de la supraconductivité dans les IL dopés aux électrons Sr<sub>1-x</sub>Ln<sub>x</sub>CuO<sub>2</sub> [8]. Cette analyse suggère que l'intervalle  $1,149 < a/c < 1,152$  correspond à une région où la supraconductivité est instable et occupe une petite fraction du volume de l'échantillon (*transition supraconductrice intergranulaire*). Un ratio  $a/c > 1,152$  correspondrait à une supraconductivité de volume, caractérisée en résistivité par un comportement métallique à l'état normal. Selon la littérature, le composé parent (non-dopé), SrCuO<sub>2</sub>, possède un ratio  $a/c$  de 1,144. Ce ratio augmente avec le dopage. En effet, la substitution de Sr<sup>2+</sup> par du Ln<sup>3+</sup> diminue le paramètre hors plan ( $c$ ), mais l'ajout d'électrons dans les plans CuO<sub>2</sub> augmente le paramètre en plan ( $a$ ) (figure 1.15). Un excès d'oxygène à la position O(2) engendrerait également une expansion du paramètre hors plan ( $c$ ), ce qui diminue le ratio  $a/c$  [17].

La synthèse d'échantillons ne présentant que la phase IL exempte de phases parasites est difficile à obtenir sous forme polycristalline. L'analyse de la corrélation entre les propriétés électroniques et structurales dans de tels échantillons polycristallins présentant des phases secondaires complique l'étude de la supraconductivité et n'est vraiment pas idéale. Certaines études permettent même de conclure que la supraconductivité émergerait de la phase secondaire Sr<sub>n+1</sub>Cu<sub>n</sub>O<sub>2n+1+δ</sub> plutôt que de la phase IL [9]. La croissance de couches minces s'avère donc une alternative intéressante pour stabiliser la phase IL métastable et obtenir des échantillons de qualité monocristalline (sans défaut) de dimensions millimétriques.

L'origine de l'état supraconducteur dans les IL dopés aux électrons est encore débattue. Plusieurs groupes attribuent l'émergence de la supraconductivité dans les IL à

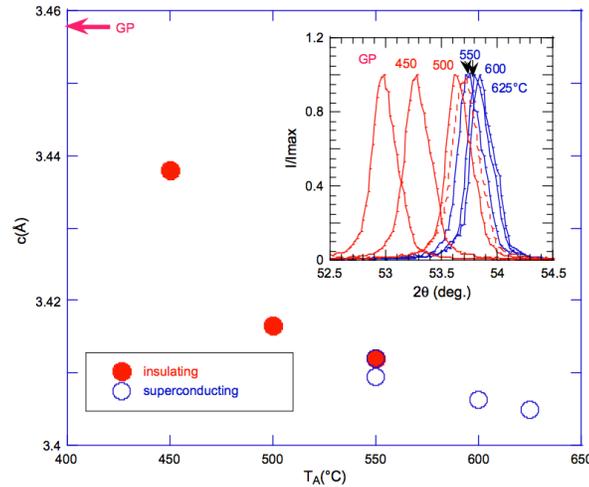


FIGURE 1.11 – Rôle du paramètre hors plan dans l'émergence de la supraconductivité

Dans cette étude, la température de recuit à laquelle la réduction en oxygène est faite détermine le paramètre hors plan (distance entre les plans  $\text{CuO}_2$ ). Une valeur critique du paramètre hors plan semble être nécessaire à l'émergence de la supraconductivité. Cette image est tirée de l'article [6].

des paramètres comme l'épaisseur des couches minces [7]. D'autres groupes de recherche suggèrent des critères empiriques comme le ratio  $a/c$  [8]. D'autres encore remarquent que le paramètre hors plan de la structure cristalline des couches minces synthétisées joue un rôle limitant dans l'émergence de la supraconductivité (figure 1.11) [6].

Très peu de travaux permettent d'étudier la surface de Fermi de ces composés. De très récents résultats d'ARPES sur ces couches minces (manipulées sans exposition à l'air<sup>11</sup>) permettent cependant de remarquer la présence simultanée de pochettes de trous et d'électrons sur la surface de Fermi (figure 1.12). Pour  $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{CuO}_2$  et certaines conditions d'oxygénation, on perçoit les mêmes signatures que la famille  $\text{R}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  avec des arcs de trous et d'électrons près du dopage optimal de  $x = 0,15$  (figure 1.10) Ceci laisse présager que deux types de porteurs participeraient donc au transport dans  $\text{Sr}_{0,9}\text{La}_{0,1}\text{CuO}_2$ , tout comme dans  $\text{Pr}_{1,85}\text{Ce}_{0,15}\text{CuO}_4$ .

Il existe très peu d'études de l'effet Hall dans les IL dopés aux électrons. Les travaux réalisés [44, 45] permettent cependant de conclure la présence de deux types de porteurs comme le laisse présager les mesures d'ARPES. Comme dans les dopés aux électrons T'

11. Système de croissance relié directement au système d'ARPES.

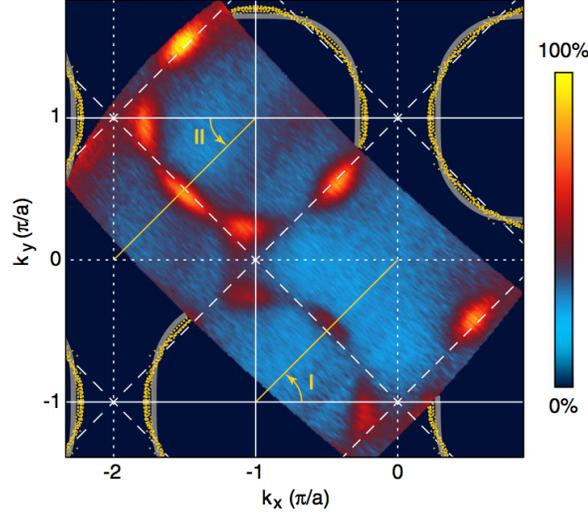


FIGURE 1.12 – Spectroscopie de photoémission résolue en angle (ARPES) du  $\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{CuO}_2$

Surface de Fermi non symétrisée du  $\text{Sr}_{0,90}\text{La}_{0,10}\text{CuO}_2$  mesurée à 10K obtenue en intégrant l'intensité recueillie à  $\pm 30$  meV autour du niveau de Fermi. Une pochette d'électrons se forme en  $(\pi, 0)$  et  $(0, \pi)$ , alors qu'une pochette de trou se forme à l'intersection de la surface de Fermi et de la zone de Brillouin AF. Cette figure est tirée de [43].

(figure 1.8), le dopage en oxygène semble jouer un rôle important sur les porteurs de charge présents (figure 1.13). Dans les IL dopés aux électrons, comme dans les cuprates T', une plus grande réduction (ou un moins grand dopage en oxygène) contribue à une plus grande présence de trous.

La présence de deux types de porteurs peut notamment être remarquée par des mesures de l'effet Hall. En effet, pour un système comportant deux types de porteurs de charge (des trous et des électrons par exemple), le signe du coefficient de Hall dépend du rapport des mobilités [46] :

$$R_H = \frac{p - n\left(\frac{\mu_n}{\mu_p}\right)^2}{e\left(n\left(\frac{\mu_n}{\mu_p}\right) + p\right)^2} \quad (1.2)$$

où  $p$   $\{n\}$  est la concentration de trous {électrons} en valeur absolue et  $\mu_p$   $\{\mu_n\}$  est la mobilité des trous {électrons}. Cette constante peut être étudiée en fonction de la température pour déterminer l'évolution de la surface de Fermi. En effet, la densité et la mobilité des porteurs de charge peuvent varier en fonction de la température et donner un comportement complexe à la constante de Hall.

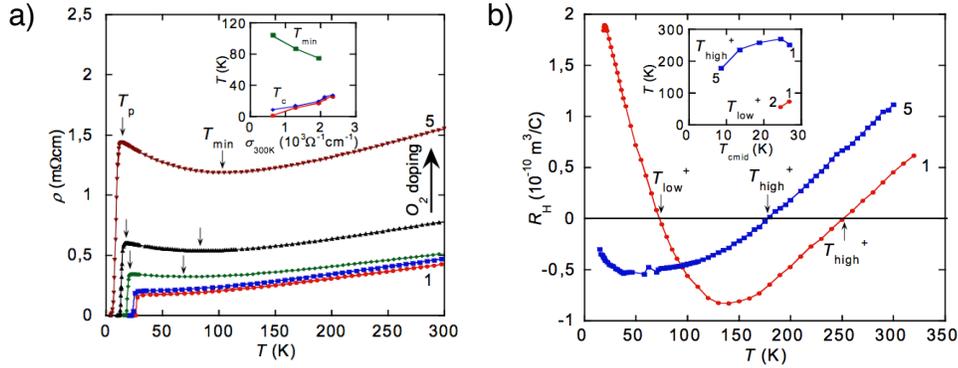


FIGURE 1.13 – **Étude de l'effet Hall dans les IL dopés aux électrons**

Étude des propriétés de transport électrique de couches minces de  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  ( $x = 0,12$ ) déposées par pulvérisation cathodique sur  $\text{KTaO}_3$ . a) Résistivité en fonction de la température : le dopage en oxygène augmente de la couche 1 à 5. b) Effet Hall de la couche la moins oxygénée (1) et de la plus oxygénée (5) : le changement de signe du coefficient de Hall pour l'échantillon (1) témoigne de la présence de deux types de porteurs. Ces figures sont tirées de [44].

### 1.5.3 $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$

Ce mémoire s'intéresse tout particulièrement au composé IL dopé aux électrons à l'aide de 10% de néodyme :  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$ . Ce dopage a été choisi puisqu'il semble optimiser la température critique de ce type de composés [47]. Peu d'études ont cartographié le dôme supraconducteur des IL dopés aux électrons. Un dopage de 10% en lanthane semble optimiser la transition supraconductrice d'un composé similaire (figure 1.14). Un dopage en néodyme a été choisi puisque cet ion possède un rayon ionique plus petit que le lanthane, plus largement utilisé dans les IL. L'objectif d'obtenir un paramètre hors plan petit vise à vérifier l'idée selon laquelle une valeur seuil de ce paramètre est nécessaire à l'induction de la supraconductivité [6]. Le néodyme permet d'accéder à de plus petites valeurs de paramètres  $c$  (qu'avec le lanthane).

Les couches minces de  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$  sont très sensibles et difficiles à déposer. Plusieurs groupes de recherches utilisent des couches tampon ayant le même paramètre en plan que le  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$  ( $a \sim 3,95\text{\AA}$ ) pour éviter l'effet des contraintes mécaniques. Ceci facilite apparemment la croissance de couches exemptes de phases secondaires et de déposer des couches très minces. Les couches tampon les plus communes sont des couches de  $\text{DyScO}_3$  ( $a = 3,944\text{\AA}$ )[48], de  $\text{KTaO}_3$  ( $a = 3,989\text{\AA}$ )[49], de  $\text{Pr}_2\text{CuO}_4$  ( $a = 3,962\text{\AA}$ )[50]

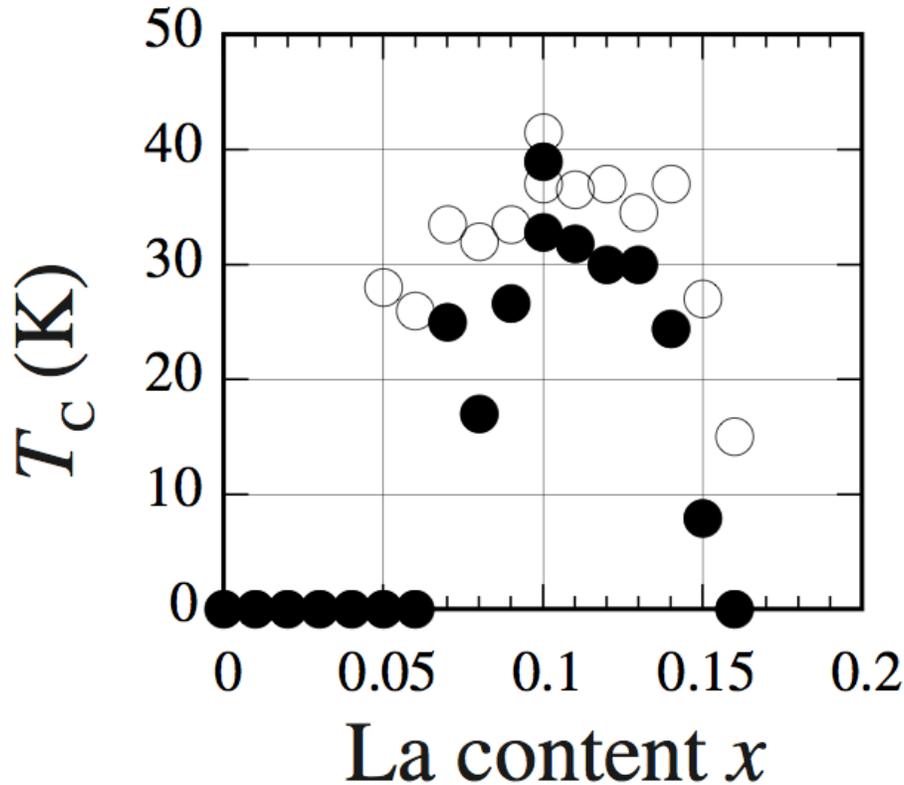


FIGURE 1.14 – Dôme supraconducteur des IL dopés aux électrons

Début de la transition supraconductrice (cercles blancs) et fin de la transition (cercles noirs) en fonction du dopage du  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  déposé en couches minces sur une couche tampon de  $\text{KTaO}_3$  par jet moléculaire (MBE). Cette image est tirée de l'article [47].

et de  $\text{BaTiO}_3$  ( $a = 3,932\text{\AA}$ ) [51]. Dans ces nombreux travaux, il est souvent souligné que les IL ne peuvent pas devenir supraconductrices lorsque déposées directement sur  $\text{SrTiO}_3$ .

Aucun monocristal de  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$  n'a encore été synthétisé. Sous forme polycristalline (*bulk*), le composé parent ( $\text{SrCuO}_2$ ) possède les paramètres de maille :  $a = b = 3,92\text{\AA}$  et  $c = 3,43\text{\AA}$  [15]. Ces derniers varient en fonction du dopage en néodyme (figure 1.15). Les matériaux déposés en couches minces, notamment par PLD, s'avèrent une alternative intéressante aux monocristaux. En effet, une qualité cristalline équivalente peut être obtenue grâce à cette technique. Une croissance épitaxiale permet de stabiliser certaines phases métastables et d'étudier malgré tout ces systèmes. Les techniques de croissance et de caractérisation sont présentées au chapitre suivant.

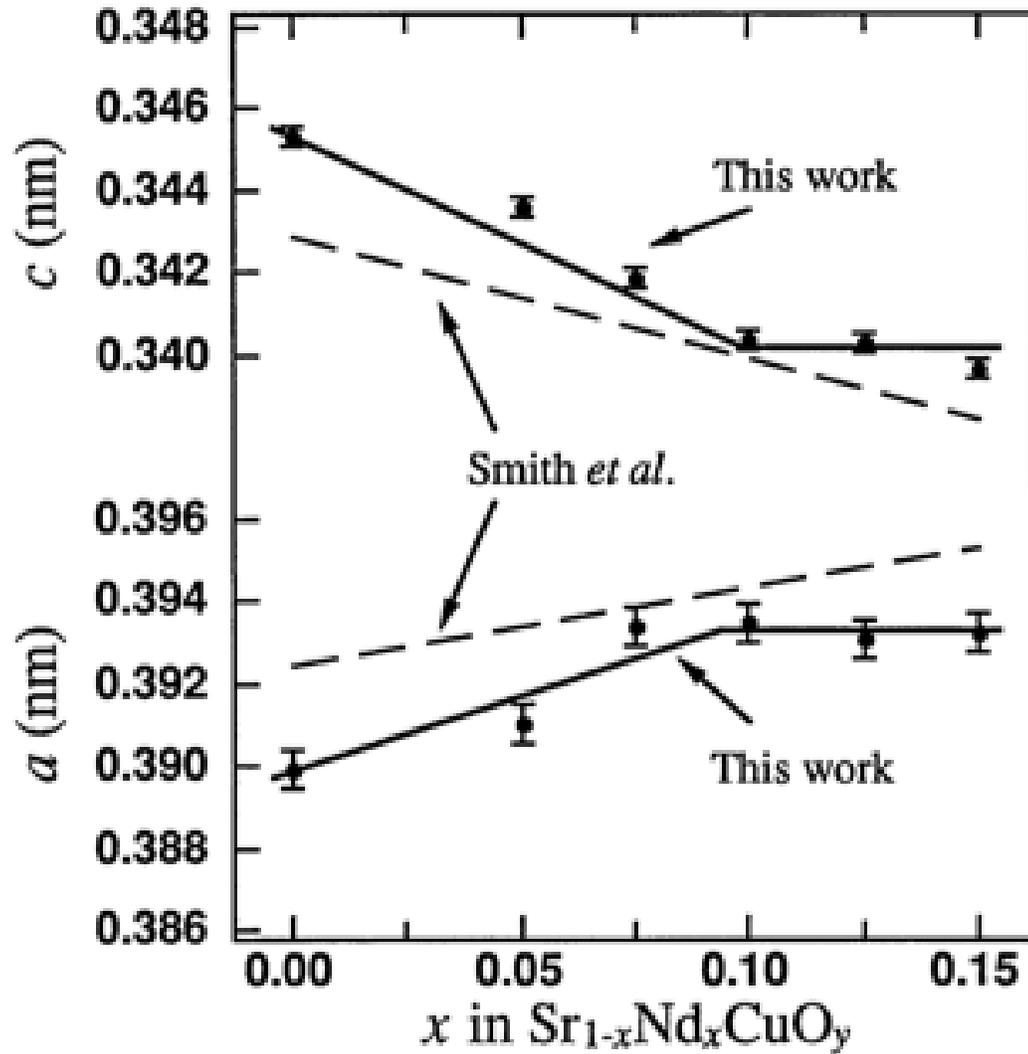


FIGURE 1.15 – Paramètres de maille du SNCO obtenus dans des polycristaux et dans des couches minces d'études antérieures

Cette figure présente les paramètres de maille du SNCO sous forme polycristalline (pointillés) [15] et en couche minces (traits continus) réalisées dans une étude antérieure de dépôts de SNCO sur STO par PLD [52].

# Chapitre 2

## Méthodes expérimentales

Ce chapitre présente les diverses techniques expérimentales utilisées au cours de ce projet. Une brève explication de la méthode utilisée pour faire la croissance des couches minces, l'ablation laser pulsé, est d'abord faite. Ce chapitre s'intéresse ensuite aux techniques de caractérisation des couches minces, notamment aux propriétés structurales et de transport.

### 2.1 Croissance de couches minces par ablation laser pulsé

L'ablation laser pulsé<sup>1</sup> est devenue une technique largement utilisée pour la synthèse d'oxydes depuis 1987 [53]. Cette technique a les avantages de permettre la production rapide d'échantillons (moins de quatre heures par dépôt) et d'être très flexible. En effet, elle permet d'ajuster à notre guise les paramètres de croissance (température, pression et gaz) et ainsi d'avoir un plein contrôle sur la composition et les propriétés physiques des matériaux. Cette grande versatilité fait de la PLD une technique performante en science des matériaux en général. Dans cette section, le fonctionnement de la technique sera d'abord abordé. Ensuite, une description plus détaillée de l'épitaxie et du relâchement des contraintes dans les couches minces sera faite avant de présenter le montage utilisé. La section se conclut avec des explications sur les particularités de la croissance du  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ .

---

1. Cette technique porte l'acronyme PLD pour *Pulsed Laser Deposition*.

### 2.1.1 La technique

Lors d'une PLD, un laser pulsé de haute énergie est focalisé sur une cible polycristalline du matériau que l'on désire déposer. La cible, fabriquée à partir de poudres, possède en général la même stœchiométrie<sup>2</sup> que les couches minces qui seront déposées. La cible se trouve dans une chambre à atmosphère contrôlée. Le faisceau laser est tellement énergétique que lorsque la cible est atteinte, elle est pulvérisée et des ions sont projetés dans la chambre d'ablation. Il y a formation d'une *plume* de plasma. La forme du plasma peut être influencée entre autres par l'énergie et les dimensions du faisceau laser, la densité de la cible ainsi que la nature et la pression du gaz utilisé dans la chambre. Le plasma est orienté vers un substrat. À chaque pulse laser, une petite quantité de matière vient s'y déposer. Le substrat est chauffé pour assurer aux ions la mobilité nécessaire pour que la croissance soit épitaxiale<sup>3</sup>. La distance entre la cible et le substrat peut jouer un rôle important sur la quantité relative de différents ions contenus dans les couches minces, notamment les ions de cuivre ( $\text{Cu}^+$  et  $\text{Cu}^{2+}$ )[54]. Plusieurs phases compétitionnent souvent lors de la croissance d'un matériau. Pour éliminer toute trace de phases parasites, une optimisation des paramètres de croissance (pression, température, énergie du laser, choix du substrat, etc.) est nécessaire.

L'atmosphère de la chambre d'ablation joue un rôle important dans la croissance de couches minces. Le gaz utilisé peut être inerte (l'argon par exemple) ou interagir chimiquement dans le processus de croissance (l'oxygène par exemple). Si le gaz est inerte, la pression du gaz utilisé contrôle principalement l'énergie avec laquelle les particules de la plume atteignent le substrat. Si la pression est trop basse, les particules sont très énergétiques et n'adhèrent pas au substrat, alors que si la pression est trop élevée, les particules sont grandement ralenties et n'ont pas suffisamment d'énergie pour interagir et former la structure cristalline désirée. Si le gaz réagit chimiquement avec le plasma, alors, en plus de contrôler l'énergie des particules du plasma, les éléments constituant le gaz entrent dans la composition chimique de la couche fabriquée. Par exemple, lors de la croissance d'oxydes, une atmosphère composée d'oxygène est essentielle et permet de contrôler le contenu en oxygène des couches minces déposées.

---

2. Stœchiométrie : proportion des éléments dans une formule chimique.

3. Épitaxie : technique de croissance orientée de deux cristaux possédant certains éléments de symétrie communs dans leurs structures cristallines.

Les matériaux déposés en couches minces, notamment par PLD, s'avèrent une alternative intéressante aux monocristaux. En effet, une qualité cristalline équivalente peut être obtenue grâce à cette technique. Il est encore impossible de synthétiser sous forme monocristalline plusieurs matériaux, notamment de nombreux composés IL comme le  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . Une croissance épitaxiale permet de stabiliser certaines phases métastables et d'étudier malgré tout ces systèmes.

### 2.1.2 Épitaxie

Le substrat sur lequel on désire déposer une couche mince doit avoir un paramètre de maille dans le plan s'approchant le plus possible de celui de la phase du matériau constituant les couches minces. La croissance peut alors être épitaxiale, c'est-à-dire que l'orientation et la structure du substrat sont reproduites par les atomes de la couche mince. Une différence dans les paramètres en plan de la couche et du substrat impose de fortes contraintes élastiques sur la couche. Les contraintes à l'interface peuvent être quantifiées grâce à la relation suivante :

$$\Delta a = \frac{a_s - a_c}{a_s} \quad (2.1)$$

où  $a_s$  et  $a_c$  sont respectivement les paramètres en plan du substrat et de la couche mince<sup>4</sup>. En général, une croissance épitaxiale est possible lorsqu'un écart ( $\Delta a$ ) plus petit que 10% existe entre les paramètres en plan du substrat et de la couche mince (non contraints). Un processus de relaxation des contraintes se produit par génération de défauts structuraux et de dislocations à partir d'une épaisseur critique  $h_c$ , l'épaisseur de la *couche de mouillage*. Cette épaisseur critique dépend notamment de la terminaison du substrat<sup>5</sup>, la morphologie de la surface et des conditions de croissance. Plus l'écart entre les paramètres en plan du substrat et de la couche déposée est grand, plus  $h_c$  est petit. À titre de comparaison,  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  ( $a = 3,82\text{\AA}$ ,  $b = 3,89\text{\AA}$ ) sur  $\text{SrTiO}_3$  ( $a = b = 3,905\text{\AA}$ ) possède une épaisseur critique de 19nm<sup>6</sup> [56]. Dans cette couche de mouillage, le substrat impose ses paramètres de maille à la couche déposée. Ainsi, un paramètre de maille dans le plan plus petit dans le substrat que dans la couche mince engendrerait une contraction de la

4. Les paramètres dans le plan selon d'autres directions ( $b$ ) ne sont pas utiles dans cette étude puisque la structure étudiée est tétragonale ( $a = b$ ).

5. Une terminaison  $\text{TiO}_2$  pour le  $\text{SrTiO}_3$  plutôt qu'une terminaison  $\text{SrO}$  permet une meilleure stabilité et un  $h_c$  plus grand (figure 2.3)[55].

6. Pour une terminaison  $\text{TiO}_2$  du substrat.

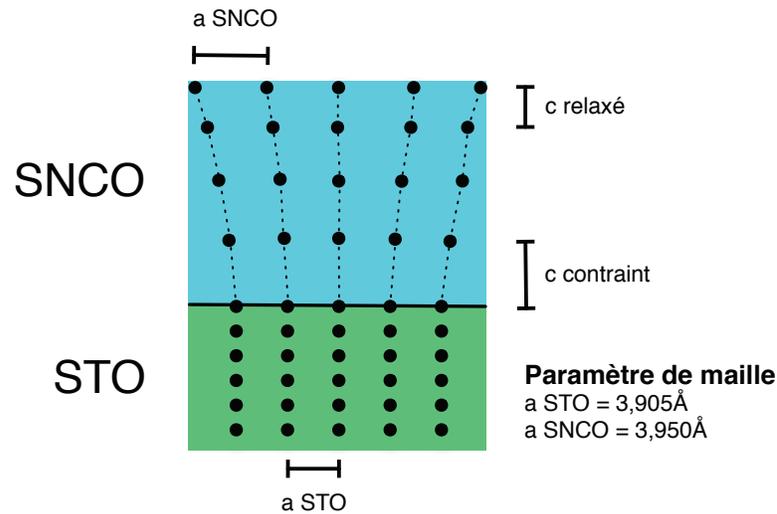


FIGURE 2.1 – Représentation du relâchement des contraintes avec l'épaisseur

Le  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$  et le  $\text{SrTiO}_3$  possèdent des paramètres de maille en plan ( $a$ ) assez différents. Plus la couche mince est épaisse et plus les contraintes sont relâchées jusqu'à ce que la couche soit complètement relaxée. Le volume de la cellule unité tend à rester le même. Le relâchement des contraintes en plan influence le paramètre de maille hors plan ( $c$ ).

structure cristalline du dépôt dans le plan et une dilatation dans la direction hors plan (le volume de la cellule unité tend à rester le même). L'effet de ce genre de contraintes diminue avec l'épaisseur de la couche déposée (figure 2.1).

### 2.1.3 Le montage

La source d'énergie utilisée lors de la croissance des couches minces est un laser à fluorure de krypton<sup>7</sup> excimère (LPX-305i) à impulsion ayant une longueur d'onde de 248nm. Le taux de répétition des impulsions peut varier de 1 à 50Hz et chaque pulse laser dure de 20 à 30ns. Le faisceau laser est tronqué et focalisé sur une cible polycristalline dans la chambre d'ablation grâce à des miroirs et des lentilles de quartz. Dans la chambre d'ablation, l'énergie du faisceau est d'environ 105 à 125mJ et ses dimensions d'environ 8mm<sup>2</sup> (les dimensions du faisceau étant typiquement de 2mm par 4 mm). La densité d'énergie sur la cible est donc d'environ 1,5J/cm<sup>2</sup>.

7. Laser à fluorure de krypton est souvent abrégé laser KrF.

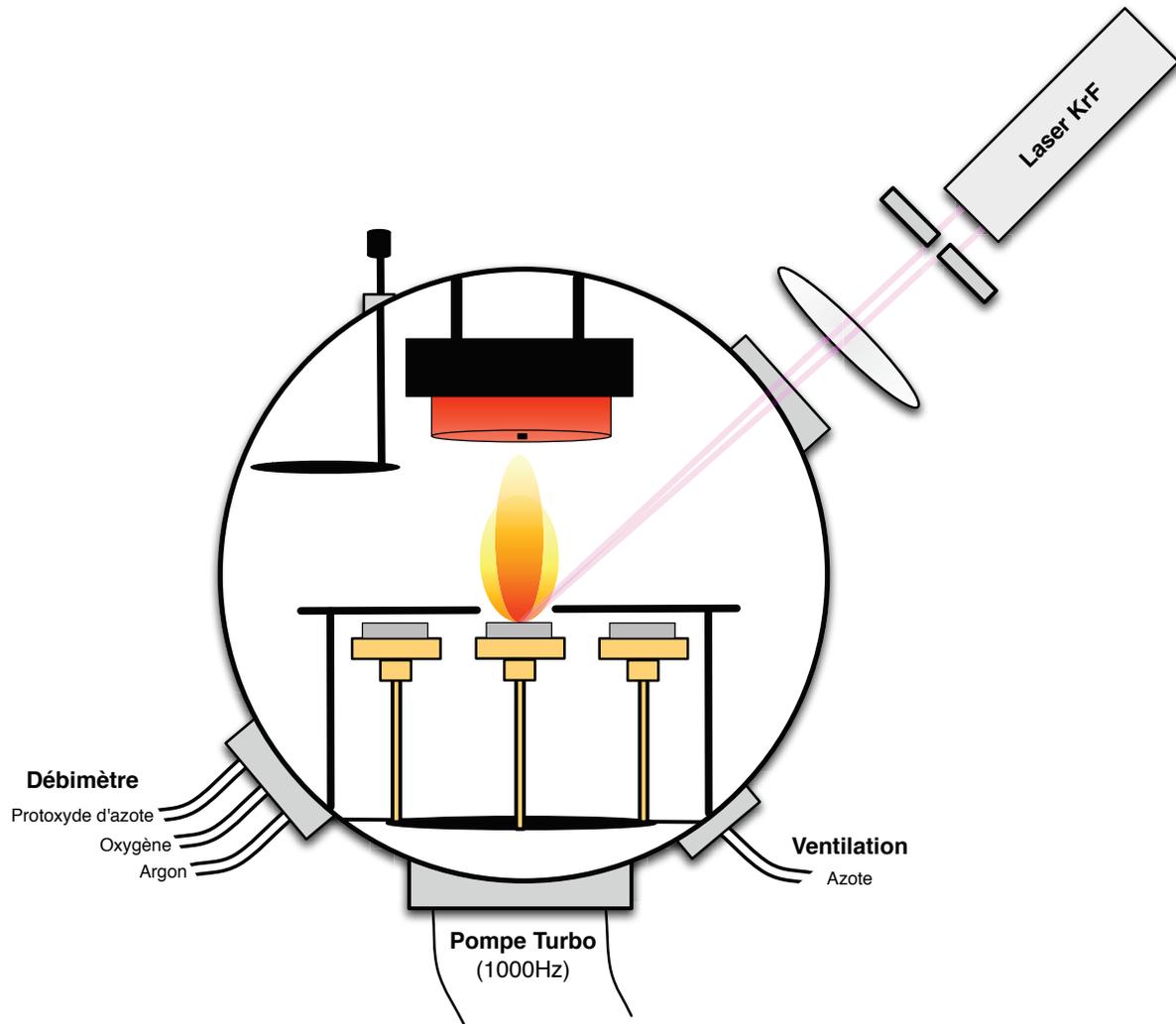


FIGURE 2.2 – Montage de croissance (PLD)

Un faisceau laser est tronqué et focalisé sur une cible polycristalline possédant la même stœchiométrie que les couches minces qui seront déposées. Six cibles se trouvent sur un carrousel dans la chambre à atmosphère contrôlée. Toutes les cibles à l'exception de celle utilisée pour le dépôt sont cachées derrière un écran. La plume est orientée vers l'élément chauffant où est collé le substrat sur lequel la couche mince est déposée. Un écran permet de cacher le substrat durant la préablation. La forme et l'intensité de la plume peuvent notamment être réglées grâce à l'atmosphère de la chambre.

Dans la chambre d'ablation, six cibles polycristallines sont disposées sur un carrousel, ce qui permet de facilement faire la croissance d'hétérostructures<sup>8</sup> sans briser le vide. Lors d'une ablation, toutes les cibles à l'exception de celle utilisée pour la croissance sont masquées derrière un écran. Pour éviter de toujours frapper les cibles au même endroit et de créer des irrégularités à leur surface, les cibles sont en rotation constante lors des dépôts.

Les substrats utilisés sont des oxydes monocristallins. Les couches minces étudiées ont été déposées sur des substrats de  $\text{SrTiO}_3$  ( $a = b = c = 3,905 \text{ \AA}$ ),  $\text{LaAlO}_3$  ( $a = b = c = 3,82 \text{ \AA}$ ) ou  $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}-(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0,7}$  ( $a = b = c = 3,87 \text{ \AA}$ )[57]. Pour simplifier, leurs noms abrégés sont dans l'ordre : STO, LAO et LSAT.

Pour assurer un bon contact thermique, les substrats sont collés directement sur l'élément chauffant à l'aide d'une fine couche de laque d'argent séchée à  $100^\circ\text{C}$  pendant 10 minutes. La chambre d'ablation est ensuite fermée et mise sous vide grâce à une pompe turbo moléculaire. Typiquement, la température augmente à une vitesse de  $25^\circ\text{C}/\text{min}$ . Lorsque la température de dépôt est atteinte, la pompe turbo est ralentie et la pression du gaz est contrôlée manuellement. Avant chaque dépôt, une pré-ablation laser des cibles utilisées est faite. La surface des cibles est ainsi nettoyée en tirant 3000 impulsions laser (à 10Hz). Pendant ce temps, le substrat est caché derrière un écran pour empêcher tout dépôt. Cet écran est ensuite enlevé lors de l'ablation pour permettre au matériau de se déposer sur le substrat. Une fois l'ablation terminée, le refroidissement est fait sous atmosphère et température contrôlées.

#### 2.1.4 Croissance du $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$

La croissance du  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$  comporte certaines subtilités. Sa maîtrise s'avère essentielle si l'on désire étudier en profondeur les propriétés physiques de ce matériau. Plus spécifiquement, un des principaux défis est d'obtenir des couches minces exemptes de phases parasites. L'optimisation des conditions de dépôt est un travail minutieux s'étalant sur plusieurs mois.

---

8. Hétérostructure : dépôt consécutif de plus d'un matériau.

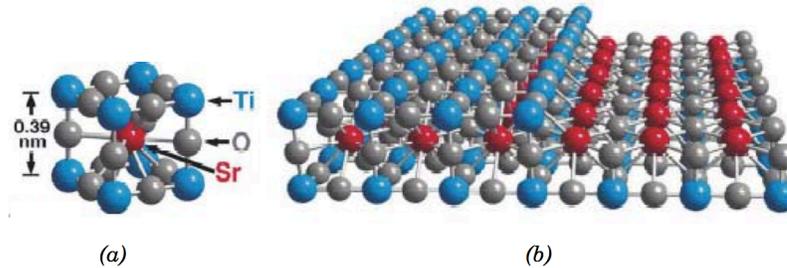


FIGURE 2.3 – Représentation schématisée du  $\text{SrTiO}_3$

a) Cellule unité : les ions de Ti sont localisés dans les coins de la cellule, l'ion de Sr se trouve au centre et les ions d'O sont sur les arrêtes b) Une surface orientée (001) et ses deux terminaisons :  $\text{TiO}_2$  (gauche) et  $\text{SrO}$  (droite)[56].

Les principales phases parasites en compétition avec la phase infinite-layer tétragonale que l'on désire étudier sont la phase orthorhombique et la phase  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  (figure 2.5). La phase orthorhombique est le résultat d'un manque de cuivre dans la croissance [23]. Cette phase est entre autres obtenue lorsque la température de croissance excède la température optimale. La phase  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  est typiquement présente lorsque la pression d'oxygène est trop faible durant la croissance [58].

Une autre phase parasite souvent en compétition avec la phase IL est la phase *IL-related*, aussi connue sous le nom de phase *long-c*. Cette phase est caractérisée par des lacunes d'oxygène ordonnées dans les plans d'oxyde de cuivre. Il s'agit d'une superstructure dont la cellule unité vaut  $2\sqrt{2}a \times 2\sqrt{2}a \times c$  [59]. Il est possible de l'apercevoir sur les diffractions des rayons-x (figure 2.4). Les paramètres de maille de cette phase sont  $c \sim 3,7\text{\AA}$  et  $a \sim 3,85\text{-}3,95\text{\AA}$  (en comparaison avec la phase IL :  $c_{IL} \sim 3,4\text{\AA}$  et  $a_{IL} \sim 3,95\text{\AA}$ ).

Toutes les couches minces présentées dans ce mémoire ont été déposées dans une atmosphère d' $\text{O}_2$  à une pression de 100 mTorr sur des substrats de STO, LAO et LSAT orientés (001)<sup>9</sup> à 5Hz. L'épaisseur des dépôts varie de 5 à 220 nm. Pour la plupart des échantillons, après le dépôt, la descente en température est immédiate et rapide sous vide.<sup>10</sup>

9. Il s'agit d'une orientation exprimée grâce aux indices de Miller. Ils sont abordés dans la section 2.2.1.

10. Cette descente en température sous vide est appelée un *quench* sous vide.

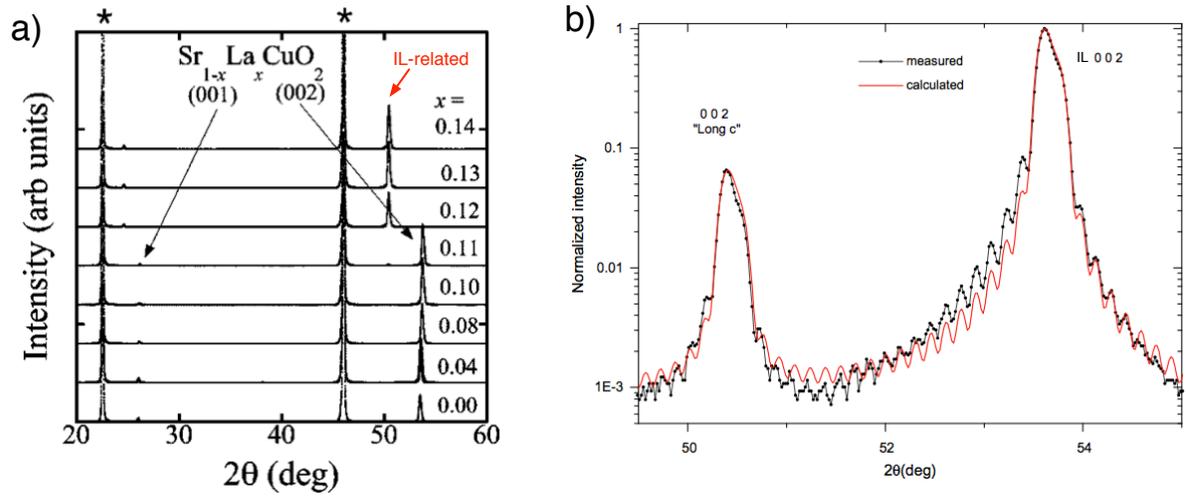


FIGURE 2.4 – Diffraction des rayons-x de la phase long-c

a) En augmentant le dopage, la phase IL disparaît au profit de la phase long-c (IL-related). Les astérisques montrent les pics de diffraction du substrat ( $\text{DyScO}_3$ ). b) Diffraction des rayons-x d'échantillons ayant subi un recuit sous vide à haute température. La phase IL et la phase long-c coexistent. La figure a) est tirée de [60] et la figure b) de [6].

## 2.2 Diffraction des rayons-X et propriétés structurales

La diffraction des rayons-X (DRX) est une technique non-destructive<sup>11</sup> très puissante qui permet de déterminer précisément une multitude de propriétés structurales, notamment : l'épitaxie, l'orientation privilégiée, les défauts et la présence de phases indésirables. La DRX est particulièrement utile et précise pour calculer les distances interatomiques des atomes constituant les couches minces.

### 2.2.1 Généralités structurales

Un cristal est simplement un arrangement ou plutôt un patron d'atomes qui se répète périodiquement. Autrement dit, on peut voir un cristal comme une mosaïque d'atomes dont le motif se répète continuellement à l'échelle atomique. On définit  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  comme étant les vecteurs fondamentaux de la cellule unité du matériau étudié. Il est possible de représenter les matériaux cristallins grâce à des plans réticulaires. On définit une fa-

11. Une mesure faite par des rayons-x n'altère pas l'échantillon.

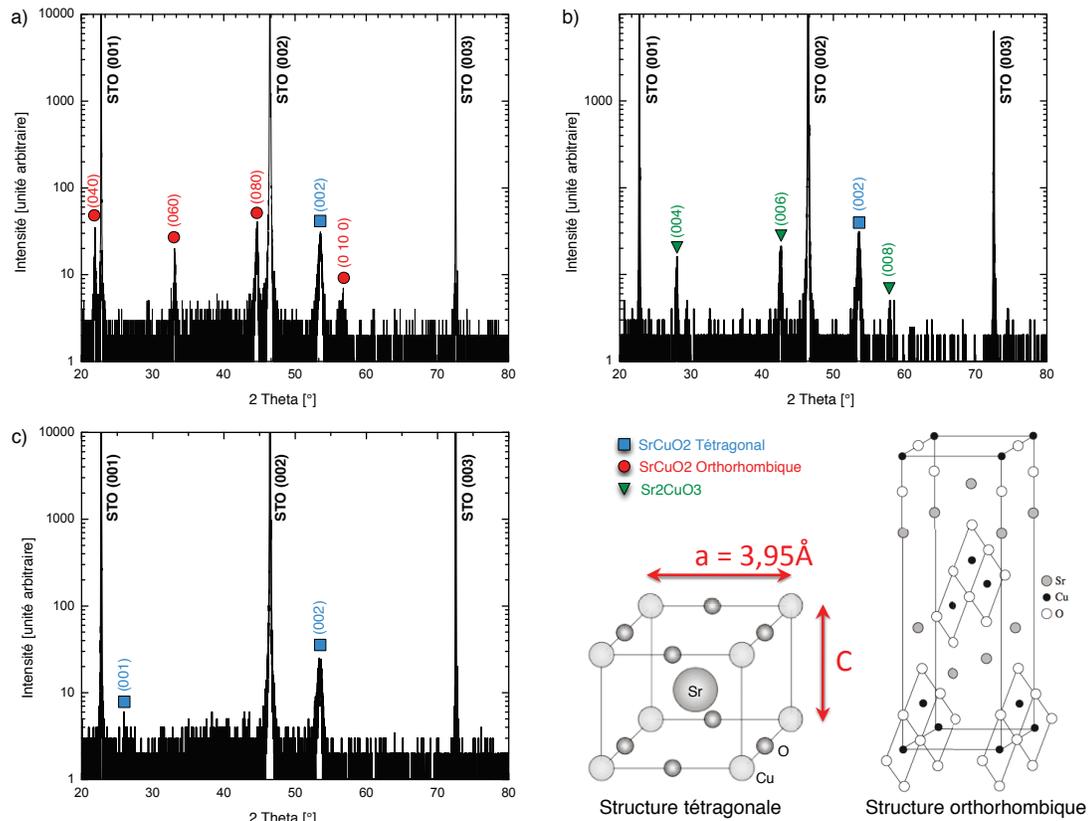


FIGURE 2.5 – Phases en compétition avec la phase IL

Cette illustration montre trois spectres rayons-x obtenus lors de ce projet (Les spectres rayons-x obtenus dans une géométrie  $\theta$ - $2\theta$  sont traités dans la section 2.2.2). Le spectre montré en a) permet de visualiser la signature de la phase orthorhombique compétitionnant avec la phase IL. Les couches minces caractérisées par ce spectre ont été déposées sur STO sous 100mTorr d' $O_2$  à très haute température ( $745^\circ C$ ), ce qui semble avoir engendré des défauts en oxygène dans la structure cristalline, responsables de l'apparition de la phase orthorhombique. Le spectre montré en b) permet de visualiser la signature de la phase  $Sr_2CuO_3$  compétitionnant avec la phase IL. Les couches minces caractérisées par ce spectre ont été déposées sur STO à température optimale ( $700^\circ C$ ) sous 100mTorr de protoxyde d'azote ( $N_2O$ ). En utilisant ce gaz, le contenu en oxygène dans la chambre est moindre qu'en utilisant une atmosphère d' $O_2$  (à pression égale). Ce manque en oxygène lors de la croissance est responsable de l'apparition de la phase  $Sr_2CuO_3$ . Le spectre montré en c) permet de visualiser un échantillon idéal sans défaut. Cet échantillon a été déposé sur STO sous 100mTorr d' $O_2$  à  $700^\circ C$ . En bas à droite, les structures cristallines de la phase tétragonale et de la phase orthorhombique sont illustrées[23].

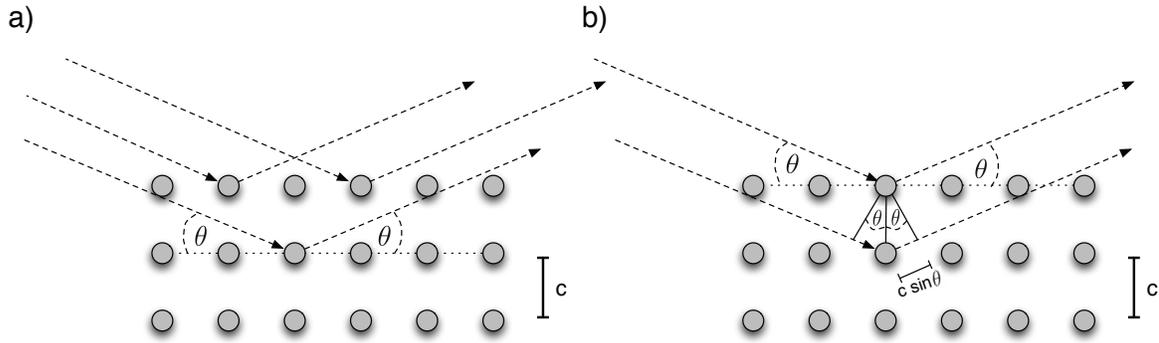


FIGURE 2.6 – Configuration pour la mesure de diffraction des rayons-X

a) Cette illustration montre des plans d'atomes vue de côté avec une orientation (001). Les rayons incidents et diffusés font un angle de  $\theta$  avec les plans d'atomes. La distance séparant les plans selon (001) est appelée  $c$ . b) Cette image illustre la loi de Bragg.

mille de plans comme étant un ensemble de plans réticulaires parallèles, équidistants qui contient tous les points du réseau de Bravais<sup>12</sup>. Une famille de plans est identifiée grâce à trois entiers  $h$ ,  $k$  et  $l$  que l'on appelle les indices de Miller. Ces indices sont les plus petits entiers possédant le même rapport des points d'intersection du plan avec les axes  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$  dans l'espace direct [62]. Autrement dit, un plan  $(h\ k\ l)$  croise les axes cristallographiques aux points  $\vec{a}/h$ ,  $\vec{b}/k$  et  $\vec{c}/l$ . Les plans d'une même famille sont distants d'une distance  $d_{hkl}$ . On définit le vecteur  $\vec{G}_{hkl}$  comme étant la normale à un plan  $(h\ k\ l)$  et dont la norme est  $|\vec{G}_{hkl}| = \frac{2\pi}{d_{hkl}}$ .

Géométriquement, le lien entre  $d_{hkl}$  et les indices de Miller pour une maille élémentaire orthorhombique est donc :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \Rightarrow \quad \text{Cellule orthorhombique} \quad (2.2)$$

où  $a$ ,  $b$  et  $c$  sont les paramètres de maille de la cellule unité.

### 2.2.2 Balayage $\theta$ - $2\theta$

Lorsque l'on expose un atome à un rayonnement électromagnétique, les électrons de l'atome peuvent diffuser élastiquement le rayonnement incident. L'action des électrons

12. Le réseau de Bravais spécifie l'ordre périodique dans lequel les unités élémentaires répétées du cristal sont disposées. Il ne représente que la géométrie de la structure périodique sous-jacente[61].

d'un seul atome est faible. Cependant, la diffusion engendrée par un ensemble d'atomes entraîne une interférence des ondes diffusées par chaque atome. Lorsque les atomes sont agencés en formant des plans périodiques, le rayonnement incident est diffusé de manière cohérente et permet d'obtenir de l'interférence constructive seulement à certains angles. La position de ceux-ci dépend de la structure cristalline du matériau et de la longueur d'onde de la radiation selon la condition de Bragg :

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

où  $d_{hkl}$  est la distance interplan,  $\theta_{hkl}$  est l'angle entre le plan (hkl) et le faisceau incident (et réfracté),  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement rayons-X et  $n$  est l'ordre d'interférence. En faisant un balayage des angles d'incidence possibles,  $\theta$ , et en connaissant la longueur d'onde des rayons-x utilisés<sup>13</sup>, la position des pics d'intensité observés permet, avec la condition de Bragg (équation 2.3), de déterminer le paramètre de maille hors plan,  $c$ , de la structure atomique des couches déposées si celles-ci sont orientées dans la direction (001) (figure 2.6). Un balayage  $\theta$ - $2\theta$  permet également d'identifier les phases de la structure cristalline des échantillons crus et de vérifier la présence de phases parasites dans les couches minces. En effet, les pics observés sont la signature des phases présentes dans l'échantillon (figure 2.5).

La configuration d'un balayage  $\theta$ - $2\theta$  est simple. L'échantillon est horizontal et immobile. La source des rayons-x et le détecteur bougent symétriquement (figure 2.7). L'angle entre la source des rayons-x et l'horizontal, ainsi que l'angle entre le détecteur et l'horizontal, sont  $\theta$ . La déviation du faisceau incident jusqu'au détecteur est de  $2\theta$ , d'où le nom du montage (figure 2.7). Les angles de diffraction  $2\theta$  des principaux matériaux utilisés dans ce projet sont regroupés dans le tableau 2.1.

### 2.2.3 Balayage en bercement (*rocking curve*)

Plusieurs types de défauts peuvent contribuer à la texture des couches minces, notamment la croissance par domaines et la présence de dislocations dues à la relaxation des contraintes structurales (figure 2.8).

---

13. La source de rayons-x utilisée est un tube de cuivre. La raie  $\kappa_{\alpha 1}$  possède une longueur d'onde de  $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ .

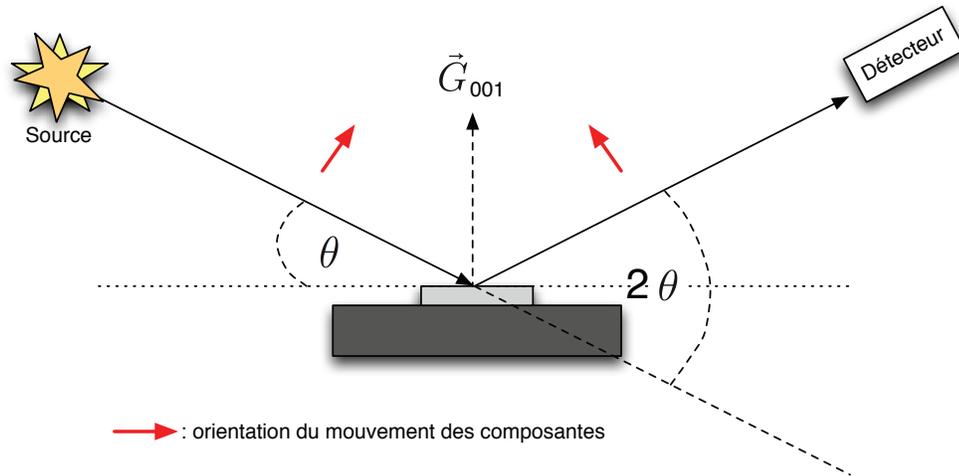


FIGURE 2.7 – Schéma du système de mesure de DRX en mode  $\theta$ - $2\theta$

L'échantillon (gris pâle) est horizontal et immobile sur le porte-échantillon (gris foncé). La source des rayons-x et le détecteur bougent symétriquement. L'angle entre la source rayons-x et l'horizontal, ainsi que l'angle entre le détecteur et l'horizontal, sont  $\theta$ .

Matériaux	Indices (h k l)	Angles [°] ( $2\theta$ )
STO	0 0 1	22,75
	0 0 2	46,47
	0 0 3	72,56
LAO	0 0 1	23,46
	0 0 2	47,99
	0 0 3	75,18
LSAT	0 0 1	22,97
	0 0 2	46,94
	0 0 3	73,37
SNCO	0 0 1	25,65
	0 0 2	52,71

TABEAU 2.1 – Liste des angles de diffraction ( $2\theta$ ) des matériaux étudiés en fonction des indices de Miller

Ces angles théoriques ont été calculés en considérant la source des rayons-x ayant la raie  $\kappa_{\alpha 1}$  et  $\lambda = 1,5418\text{\AA}$ . Les paramètres de maille utilisés sont  $a = b = c = 3,905\text{\AA}$  pour le  $\text{SrTiO}_3$ ,  $a = b = c = 3,82\text{\AA}$  pour le  $\text{LaAlO}_3$ ,  $a = b = c = 3,87\text{\AA}$  pour le  $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}-(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0,7}$  et  $a = b = 3,95\text{\AA}$   $c = 3,47\text{\AA}$  pour le  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ .

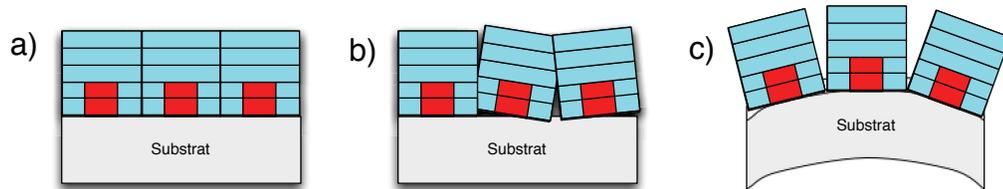


FIGURE 2.8 – Schémas montrant l'origine de la texture de surface

La texture d'une couche mince peut provenir d'une légère différence d'orientation lors de la nucléation. En a), une croissance idéale est illustrée. Tous les domaines (rouges) sont parfaitement alignés. Durant la croissance des couches (bleues), les domaines se joignent parfaitement et il n'y a pas de défauts aux interfaces. En b), les domaines sont légèrement désalignés. Durant la croissance, les domaines se joignent avec des défauts aux interfaces et il se forme une texture en surface. En c), la couche mince et le substrat peuvent légèrement se courber à cause du processus de dépôt et l'effet des contraintes structurales.

Le but d'une analyse dans la géométrie de bercement est de déterminer la désorientation relative des grains constituant une couche mince texturée. En effet, la largeur à mi-hauteur du pic résultant d'un tel balayage représente la désorientation relative des domaines cristallins par rapport à l'orientation moyenne (figure 2.9 b) ).

Pour effectuer un balayage en bercement, le détecteur et la source sont d'abord placés à une position angulaire  $\theta-2\theta$  où la condition de Bragg est respectée pour la famille de plans que l'on désire étudier. L'angle du faisceau incident est ensuite varié ( $\omega$ ) tout en conservant la position angulaire relative de la source et du détecteur fixe<sup>14</sup> (figure 2.9 a) ).

Pour un angle d'incidence  $\theta$  donné, seulement les grains dont l'orientation des plans respectent la condition de Bragg diffractent les rayons-x. Un cristal parfait produirait en théorie un pic très étroit<sup>15</sup>. Expérimentalement, en balayant les angles autour de l'orientation moyenne, d'autres grains légèrement désorientés respecteraient la condition de Bragg et permettent de mesurer un signal (figure 2.9 c) et d) ).

14. La source et le détecteur bougent ensemble dans la même direction, rappelant le mouvement d'un fauteuil à bascule (rocking chair).

15. Le pic mesuré posséderait une largeur non-nulle à cause de la résolution de l'appareil et de la taille finie du cristal.

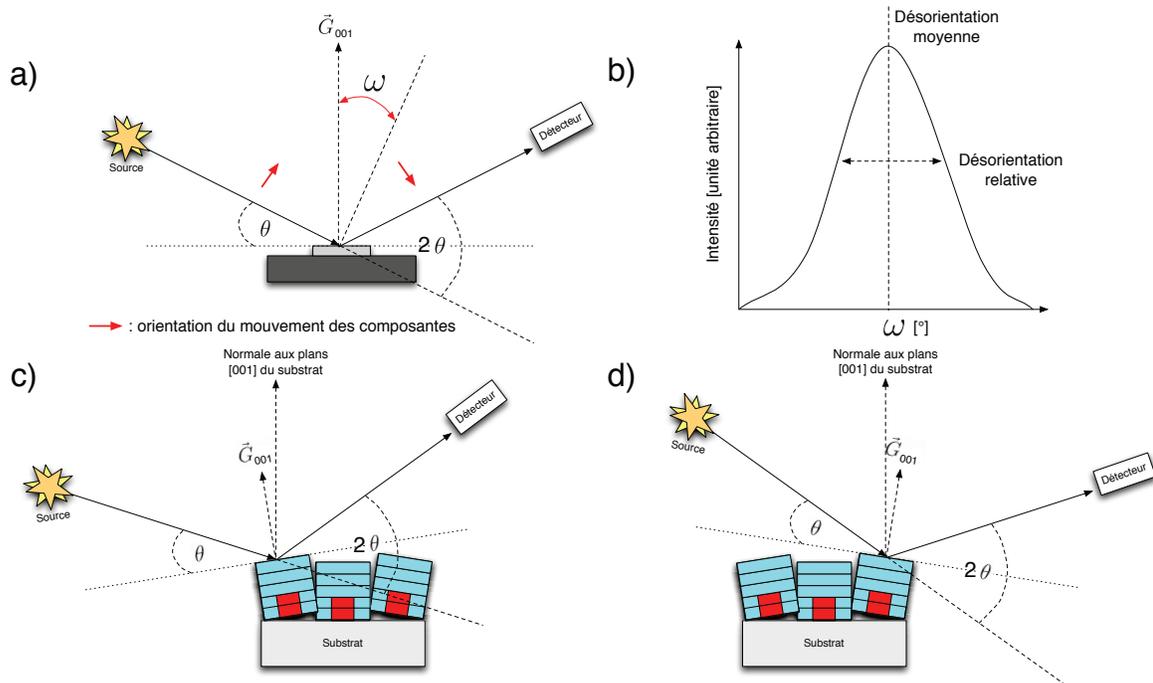


FIGURE 2.9 – Schéma du système de mesure de DRX en mode bercement

a) Montage expérimental lors de la mesure. L'angle du faisceau incident est varié ( $\omega$ ) tout en conservant la position angulaire relative de la source et du détecteur fixe. b) Profil d'une courbe typique d'un balayage en mode bercement. La désorientation relative correspond à la largeur à mi-hauteur du pic, alors que la position du maximum est associée à la désorientation moyenne. c) et d) montrent deux orientations pour lesquelles la condition de Bragg est respectée et pour lesquelles une intensité sera mesurée.

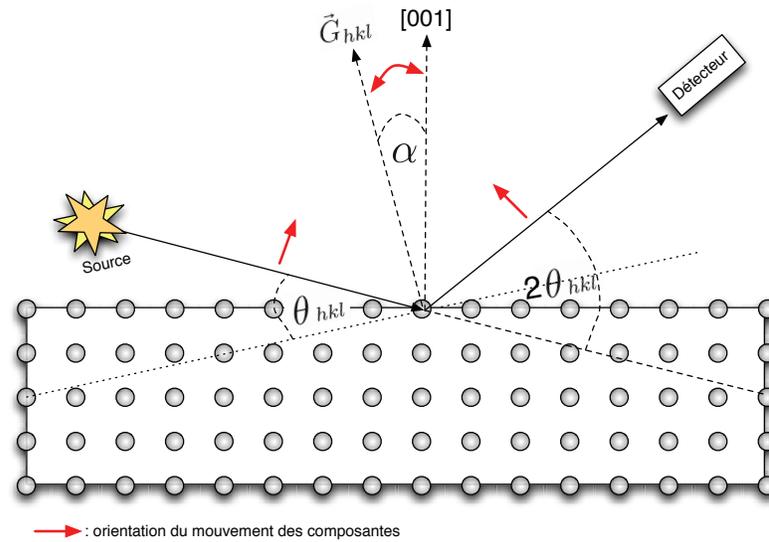


FIGURE 2.10 – Schéma du système de mesure de DRX en mode de cartographie de l'espace réciproque

Des balayages  $\theta$ - $2\theta$  avec un décalage angulaire  $\alpha$  par rapport à la normale sont réalisés pour déduire les paramètres de maille en plan,  $a$  et  $b$ . Sur cette illustration  $\vec{G}_{hkl} = \vec{G}_{104}$

## 2.2.4 Cartographie de l'espace réciproque (mapping)

La technique de diffraction des rayons-x dans la configuration  $\theta$ - $2\theta$  permet d'extraire facilement la grandeur du paramètre de maille hors plan,  $c$ , dans le cas de couches avec une orientation (001). Pour déduire les paramètres de maille en plan,  $a$  et  $b$ , il est nécessaire d'utiliser des familles de plans dont la normale n'est pas parallèle à la normale de l'échantillon ( $\vec{G}_{hkl} \neq \vec{G}_{001}$ ). Des balayages  $\theta$ - $2\theta$  avec un décalage angulaire  $\alpha$  par rapport à la normale sont donc réalisés (figure 2.10). Il est ainsi possible de cartographier l'espace réciproque en trois dimensions en étudiant l'intensité mesurée en balayant  $\theta$ - $2\theta$  en fonction du décalage  $\alpha$  (figure 2.11). Pour déterminer les paramètres  $a$  et  $c$ , il est nécessaire d'utiliser une direction  $[h\ 0\ l]$ <sup>16</sup>. Dans cette configuration, il est possible de déterminer les relations suivantes :

$$\begin{aligned} \frac{2\pi h}{a} &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_{hkl} \sin \alpha = q_x \\ \frac{2\pi l}{c} &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta_{hkl} \cos \alpha = q_z \end{aligned} \quad (2.4)$$

16. Dans une structure orthorhombique, pour déterminer la valeur du paramètre de maille  $b$ , il suffit de tourner l'échantillon de  $90^\circ$  et de refaire la manipulation.

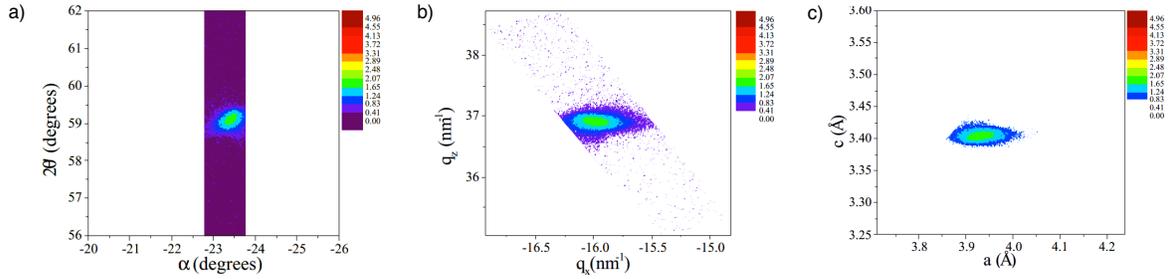


FIGURE 2.11 – Cartographie de l’espace réciproque et détermination des paramètres  $a$  et  $c$

a) Cartographie de l’espace réciproque en trois dimensions du pic (1 0 2) du  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . Ce graphique montre l’intensité mesurée en balayant  $\theta$ - $2\theta$  en fonction du décalage  $\alpha$ . b) et c) illustrent les valeurs calculées des paramètres  $a$  et  $c$  grâce à l’équation 2.4.

Matériaux	Indices (h k l)	Décalage angulaire ( $\alpha$ ) [°]	Angles ( $2\theta$ ) [°]
STO	1 0 3	18,43	77,19
LSAT	1 0 3	18,43	78,06
SNCO	1 0 2	23,27	59,16

TABLEAU 2.2 – Liste des pics cartographiés dans l’espace réciproque en fonction des indices de Miller et du décalage angulaire

Ces angles théoriques ont été calculés en considérant la source des rayons-x ayant la raie  $\kappa_{\alpha 1}$  et  $\lambda = 1,5418\text{Å}$ . Les paramètres de maille utilisés sont  $a = b = c = 3,905\text{Å}$  pour le  $\text{SrTiO}_3$ ,  $a = b = c = 3,87\text{Å}$  pour le  $(\text{LaAlO}_3)_{0,3}(\text{Sr}_2\text{AlTaO}_6)_{0,7}$  et  $a = b = 3,95\text{Å}$   $c = 3,47\text{Å}$  pour le  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ .

où  $q_x$  et  $q_z$  sont les composantes de  $\vec{G}_{hkl}$ . Tous les pics ne sont pas observables dans l’espace réciproque. Certains sont atténués à cause du facteur de structure de la maille élémentaire [62], alors que d’autres sont simplement hors de la portée angulaire du montage expérimental disponible. Les pics étudiés cartographiés dans cette étude sont listés dans le tableau 2.2.

Cartographier l’espace réciproque de cette façon permet non seulement de déterminer la paramètre de maille en plan,  $a$ , mais aussi de confirmer la valeur du paramètre de maille hors plan,  $c$ , obtenue aussi avec un balayage  $\theta$ - $2\theta$ . De plus, en connaissant  $a$  et  $c$ , il est facile de déterminer le volume de la cellule unité d’une structure cristalline tétragonale<sup>17</sup>.

17. Les paramètres en plan  $a$  et  $b$  sont identiques dans cette structure.

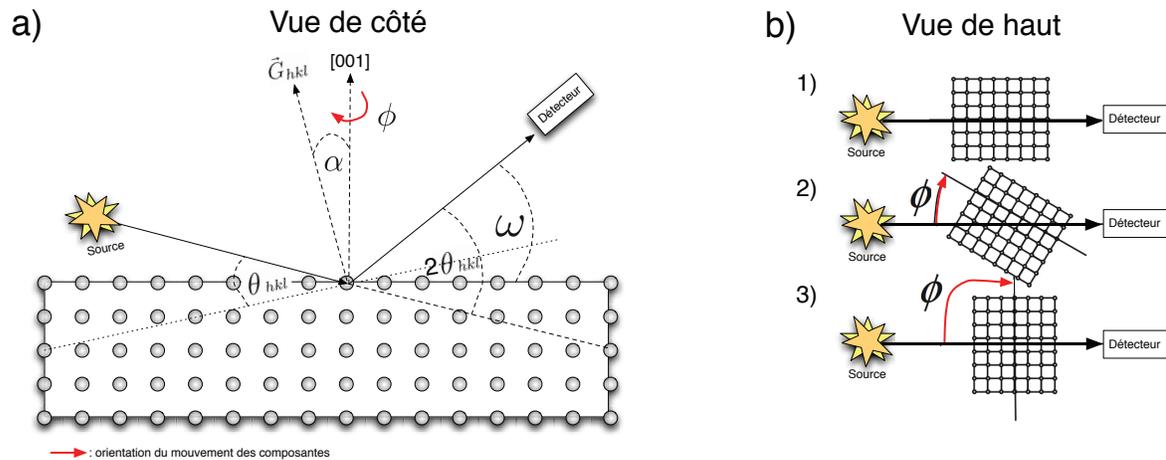


FIGURE 2.12 – **Système de mesure de DRX en mode de balayage en  $\phi$**

a) L'échantillon est horizontal et immobile sur le porte-échantillon. Le détecteur et la source sont placés à la position angulaire  $\theta$ - $\omega$  où la condition de Bragg est respectée pour la famille de plans que l'on désire étudier ( $\vec{G}_{103}$  par exemple). Lors de ce balayage, l'échantillon subit une rotation autour de la normale à sa surface. b) La condition de Bragg est respectée pour les cas 1 et 3. Un pic est alors mesuré, contrairement au cas 2.

### 2.2.5 Balayage en $\phi$ et épitaxie

Le but d'un balayage en  $\phi$  est de vérifier si la croissance d'une couche mince sur son substrat est épitaxiale, c'est-à-dire que l'orientation et la structure du substrat sont reproduites par les atomes de la couche mince.

Pour effectuer ce type de balayage, le détecteur et la source sont d'abord placés à la position angulaire  $\theta$ - $\omega$  où la condition de Bragg est respectée pour la famille de plans que l'on désire étudier.  $\vec{G}_{hkl}$  n'est pas perpendiculaire à la surface<sup>18</sup>. Lors de ce balayage, l'échantillon subit une rotation autour de la normale à sa surface (figure 2.12).

Le nombre de pics obtenus en décrivant une rotation complète permet de déterminer la géométrie de la structure cristalline des couches. Par exemple, si quatre pics sont observés, il s'agira d'un système à base carrée. La largeur à mi-hauteur des pics permet d'avoir une idée de la qualité de l'épitaxie.

18. Généralement, les pics utilisés pour les balayages en  $\phi$  sont ceux obtenus par cartographie.

### 2.2.6 Montage

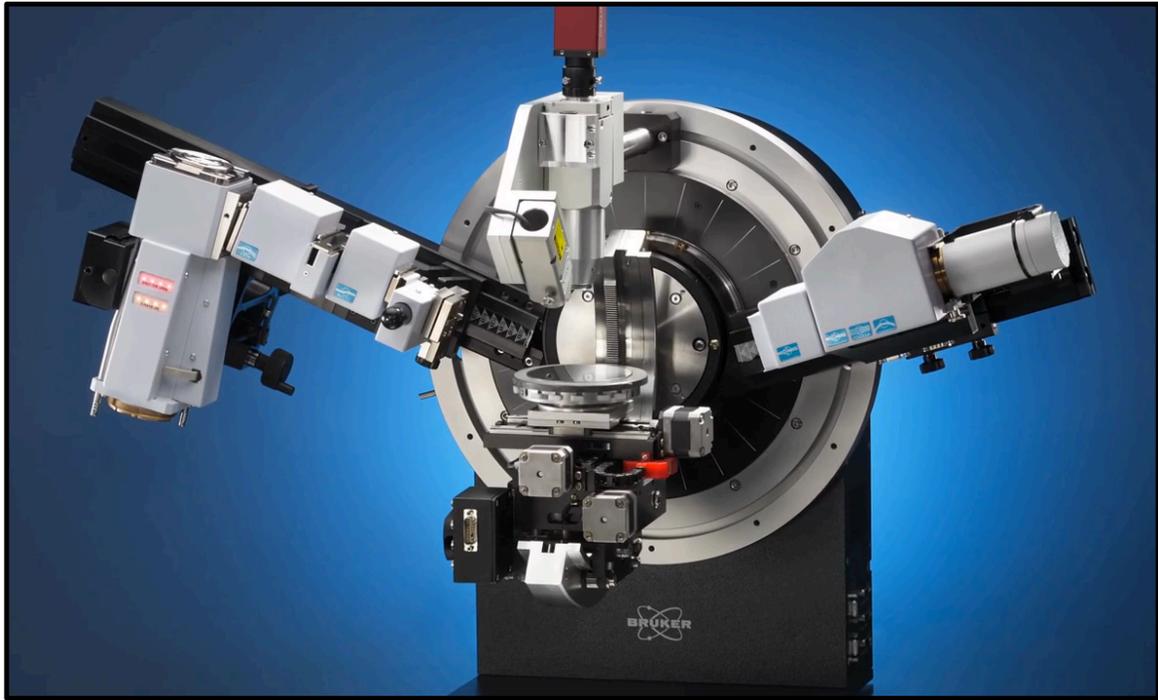


FIGURE 2.13 – **Diffractomètre D8-Discover de Bruker**

La source des rayons-x est un tube de cuivre (extrémité de gauche). Le détecteur, un compteur par scintillation, est placé à l'extrémité droite. Au centre, le porte-échantillon est surplombé d'une caméra et d'un pointeur laser permettant le positionnement approximatif de l'échantillon. Le porte-échantillon peut effectuer des déplacements selon trois axes ( $\zeta$ ,  $\xi$  et  $\psi$ ). Les deux bras comportent des fentes pour plus de précision. (Cette image provient du site officiel de la compagnie <http://www.bruker.com/fr>)

Le diffractomètre utilisé est le modèle *D8-Discover* de la compagnie Bruker. La source des rayons-x est un tube de cuivre alimenté à 40kV et 40mA. Ce montage comporte notamment un miroir de Göebel (miroir à rayons-x fait de multicouches) de forme parabolique qui permet d'obtenir des rayons parallèles sur l'échantillon. Un monochromateur de germanium permet de sélectionner une seule raie du cuivre,  $\kappa_{\alpha 1}$ <sup>19</sup>. La source et le détecteur sont tous les deux mobiles et se déplacent sur un arc de cercle. Le porte-échantillon peut tourner selon trois axes de rotation ( $\zeta$ ,  $\xi$ ,  $\psi$ ). Des fentes de différences ouvertures peuvent être installées pour améliorer la précision de la position angulaire des pics de diffraction<sup>20</sup>. Le détecteur est un compteur par scintillation. Typiquement, l'alignement

19. La source de cuivre émet plusieurs raies. Sélectionner une seule raie permet d'avoir plus de précision sur la position des pics, mais diminue l'intensité du signal.

20. Une fente plus petite permet d'obtenir plus de précision, mais réduit l'intensité du signal. Des

de l'échantillon est fait en utilisant les pics de diffraction du substrat <sup>21</sup>.

## 2.3 Microfabrication

La caractérisation de plusieurs propriétés de transport, notamment la résistivité, nécessite une grande précision quant aux dimensions du canal de conduction. De plus, pour étudier l'effet Hall convenablement, il est primordial que les contacts de mesure de voltage soient parfaitement alignés. Dans le cas contraire, la tension transverse au courant,  $V_{xy}$ , comportera une contribution de la magnétorésistance,  $V_{MR}$ , qui s'ajoutera à la tension de Hall (section 2.4.2). La photolithographie est donc nécessaire pour bien délimiter les motifs permettant l'étude des propriétés de transport, mais aussi pour déterminer le taux de dépôt et l'épaisseur des couches minces.

### 2.3.1 Principe

La photolithographie est un procédé qui permet de générer facilement un relief sur la surface d'un substrat. Le processus repose sur l'utilisation d'un masque (patron du motif), d'une source d'ultraviolets et d'une résine photosensible. Une photorésine est déposée uniformément sur un échantillon à l'aide d'une étaleuse. L'épaisseur de la couche de résine peut varier en fonction de la vitesse de rotation de la tournette ou de la viscosité de la photorésine utilisée. Après une cuisson légère pour renforcer les liens de la résine, l'échantillon couvert de photorésine est mis en contact avec un photomasque. Le tout est ensuite exposé à des ultraviolets. La plupart du temps, le photomasque est une plaque de verre dont l'une des faces est couverte d'une trame de chrome. Des motifs y sont gravés, laissant certaines régions transparentes sur la plaque de verre. Les ultraviolets passent par ces régions et affaiblissent localement les liaisons chimiques de la résine <sup>22</sup> (figure 2.14 a). Un mélange adéquat de produits chimiques permet de développer l'image (figure 2.14 b).

---

fentes de 0,2mm et 4mm sont typiquement employées en mode  $\theta$ - $2\theta$ . Des fentes de 0,5mm et 0,5mm sont utilisées lors de la cartographie de l'espace réciproque.

21. La position angulaire du porte-échantillon est ajustée selon  $\zeta$  et  $\xi$  pour que les pics de diffraction du substrat en mode bercement à une position en  $\phi$  de  $0^\circ$  et  $180^\circ$  ainsi que  $90^\circ$  et  $270^\circ$  se superposent.

22. Cette résine est dite *positive*. Il existe également des résines *negatives*. Les parties exposés aux rayonnement UV de celles-ci deviennent insolubles au révélateur contrairement au reste de l'échantillon.

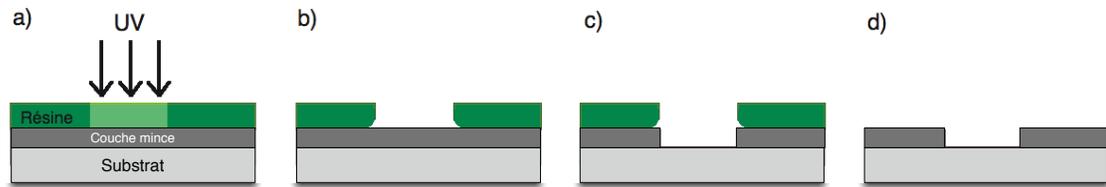


FIGURE 2.14 – **Étapes de gravure chimique**

Schématisation d'un échantillon : la résine (vert), la couche mince (gris foncé) et le substrat (gris pâle). a) Attaque de la résine par UV b) Échantillon après le développement c) Attaque à l'acide d) Résultat après la gravure

Pour effectuer une gravure, l'échantillon est ensuite plongé dans une solution acide. Celle-ci gruge les régions développées à une vitesse qui dépend de la concentration de la solution. La résine des régions qui n'ont pas été exposées est ensuite retirée pour obtenir le résultat final (figure 2.14 c et d).

### 2.3.2 Recette

Avant chaque photolithographie, la surface des échantillons doit être impeccable. La moindre poussière peut perturber l'étalement de la résine et diminuer la qualité du procédé. Un nettoyage en trois étapes s'avère efficace. Il consiste en deux trempages consécutifs de cinq minutes dans l'acétone, suivis d'un autre de cinq minutes dans l'IPA et d'un séchage à l'azote. Ces trois trempages doivent être faits dans un bain d'ultrasons.

Avant d'effectuer l'étalement de la résine, un recuit de 10 minutes à 115°C sur une plaque chauffante permet de s'assurer que le substrat est parfaitement sec et qu'il ne reste aucune humidité. Dans le cas contraire, la résine risque de mal adhérer et rendre toute lithographie impossible. L'échantillon est ensuite recouvert de résine photosensible *Microposit S1813 Photo Resist* de Shipley à l'aide d'une étaleuse. Une épaisseur d'environ 1µm de résine est obtenue en étalant à 4000 RPM durant 30 secondes (Programme F). La résine est recuite 1 minute et 10 secondes à 115°C sur une plaque chauffante pour la solidifier.

L'échantillon est ensuite installé dans un système de photolithographie par écriture directe<sup>23</sup>. Cet appareil projette une image (figure 2.15) directement sur l'échantillon,

23. Le modèle SF-100 XPress de la compagnie *Intelligent micropatterning* a été utilisé.

remplaçant le photomasque. La résine est ensuite exposée à un rayonnement UV<sup>24</sup> d'une puissance d'environ 200W durant 4,5 secondes.

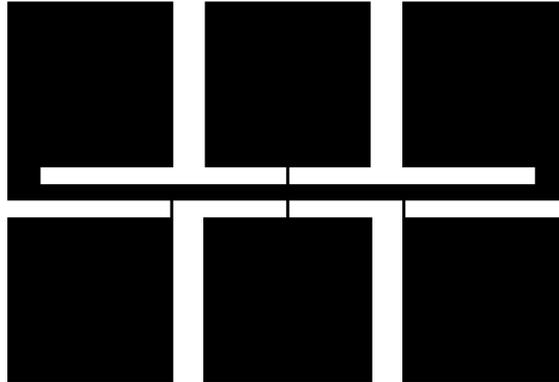


FIGURE 2.15 – Masque de photolithographie

Il s'agit d'un masque permettant la gravure pour mesurer l'effet Hall. Sur l'échantillon, les régions blanches sont exposées aux ultraviolets et la résine s'y trouvant est dissoute lors du développement. Les régions noires ne sont pas exposées et ne subiront pas de gravure chimique. Sur ce masque, le canal de conduction a une largeur de  $100\mu\text{m}$  et les canaux pour mesurer les tensions font  $20\mu\text{m}$  de large. Les grandes surfaces carrées sont les endroits où les contacts d'indium sont appliqués au fer à souder.

Le développement est de 1 minute et 30 secondes et est effectué avec du MF-319. L'échantillon doit bien être brassé les 20 premières secondes. Immédiatement après le développement, l'échantillon doit être plongé 15 secondes dans de l'eau, puis séché à l'azote.

La gravure chimique est réalisée grâce à une solution d'acide chlorhydrique (HCl) d'une concentration de 0,5%. L'échantillon est plongé durant 10 secondes dans la solution pour graver jusqu'au substrat<sup>25</sup>, puis est finalement nettoyé de sa résine grâce à du Remover 1165 (10 minutes). Il s'agit d'une concentration et d'un temps de gravure très faibles. Les couches minces de SNCO s'avèrent d'une sensibilité extraordinaire<sup>26</sup>.

24. L'intensité lumineuse provient d'une lampe au mercure. Un filtre permet de sélectionner une longueur d'onde de 435 nm.

25. Le substrat n'est pas gravé par l'acide chlorhydrique à cette concentration durant ce laps de temps.

26. Plusieurs couches minces se sont tout simplement évaporées en étant exposées à de l'eau liquide et de l'humidité lors de mesures à basse température dans une atmosphère mal contrôlée (fuite).

### 2.3.3 Taux de dépôt

Il est essentiel de connaître l'épaisseur des échantillons pour bien caractériser les propriétés de transport comme la résistivité et l'effet Hall (sections 2.4.1 et 2.4.2). Lors d'une PLD, le nombre d'impulsions laser détermine directement l'épaisseur de la couche déposée. On appelle *taux de dépôt* l'épaisseur crue à chaque impulsion laser. Il dépend des conditions de croissance : la pression dans la chambre, le gaz ambiant, la forme de la plume, l'intensité du laser, la température du substrat, la nature du substrat, la différences entre les paramètres de maille en plan du substrat et de la couche déposée, la distance entre la cible et le substrat, la surface de la cible.

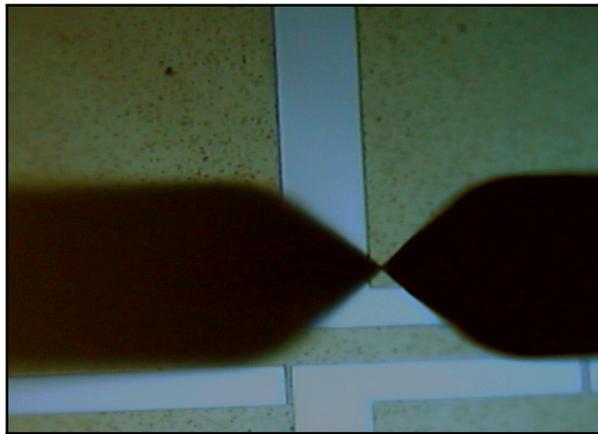


FIGURE 2.16 – Photographie du profilomètre mesurant un échantillon

Cette photographie montre le stylet du profilomètre (à droite) et son ombre (à gauche) balayant un échantillon gravé chimiquement. Sur l'échantillon, les régions pâles correspondent aux sections gravées chimiquement et les zones plus foncées n'ont pas subi de gravure.

Afin de déterminer l'épaisseur du dépôt, la couche mince est tout d'abord gravée chimiquement jusqu'au substrat (section 2.3.2). La différence d'élévation entre le dessus de la couche et le substrat correspond à l'épaisseur de la couche. Elle est mesurée grâce à un profilomètre (figure 2.16). Cet appareil est équipé d'un stylet qui balaie la surface de l'échantillon suivant une ligne droite. En déplaçant le stylet perpendiculairement à la ligne de séparation entre une région gravée et une non-gravée, un relief en forme de marche peut être mesuré (figure 2.17). La hauteur de celle-ci et le nombre d'impulsions laser requises pour obtenir une cette épaisseur permettent de calculer le taux de dépôt. Le profilomètre utilisé est un *AlphaStep D-120 Stylus Profiler* de *KLA-Tencor*.

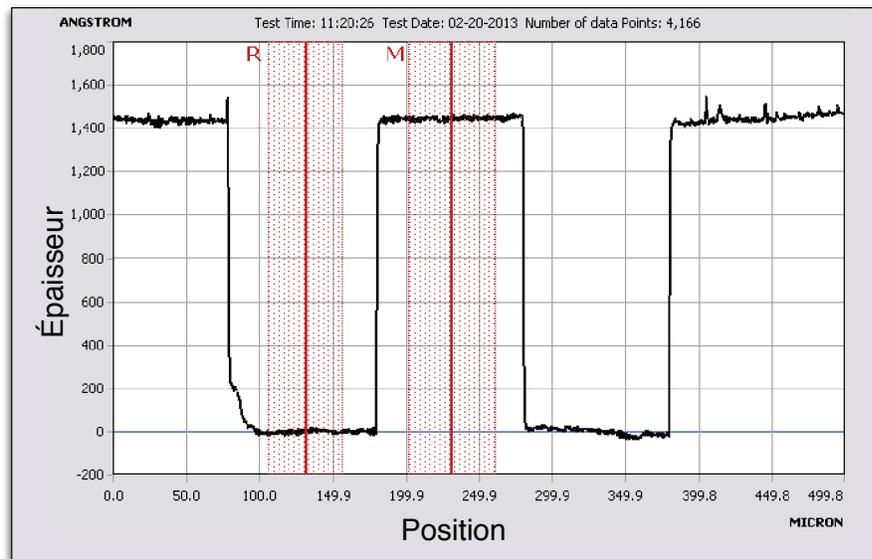


FIGURE 2.17 – Profil du relief d'un échantillon mesuré à l'aide du profilomètre. Cette capture d'écran montre le relief d'un canal de conduction gravé chimiquement et mesuré grâce à un profilomètre (aperçu de l'appareil effectuant la mesure à la figure 2.16). Dans le programme de traitement des données, les curseurs (rouges) permettent de rapidement calculer la différence de hauteur entre deux régions de l'échantillon.

## 2.4 Propriétés de transport

Après une étude structurale détaillée et la microfabrication d'un canal de conduction précis, il est possible de mesurer les propriétés de transports des couches minces pour bien caractériser leur comportement et déterminer s'ils sont supraconducteurs. Lors de ce projet, la résistivité et l'effet Hall ont été étudiés en fonction de la température à l'aide d'un système à basse température et à champ magnétique intense.

### 2.4.1 Résistivité

La résistivité est une propriété très importante à mesurer. Elle permet de facilement déterminer si l'échantillon devient supraconducteur et de caractériser, lorsqu'il y a lieu, la transition supraconductrice (position de la température critique,  $T_c$ , et largeur de la transition). On appelle  $T_{c, \rho=0}$  la température sous laquelle la résistivité sans champ magnétique devient nulle. La résistivité n'est qu'une mesure unidimensionnelle de l'échantillon. En effet, dans un supraconducteur, la résistivité devient nulle dès qu'un filament supraconducteur existe entre les deux contacts de mesure de voltage (par percolation).

En appliquant un champ magnétique assez grand perpendiculairement à l'échantillon, il est possible d'éliminer une transition supraconductrice et d'observer l'état normal du matériau. Pour les transitions supraconductrices à plus hautes températures, le champ magnétique disponible peut ne pas suffire à complètement éliminer la transition supraconductrice (figure 2.18). L'application d'un champ magnétique permet néanmoins de déterminer la température sous laquelle les premiers signes de la transition supraconductrice apparaissent de manière importante. En effet, la résistivité en présence et en l'absence d'un champ magnétique sont identiques à haute température, mais une magnéto-résistance devient mesurable dès l'apparition des premières traces de supraconductivité dans la résistivité. On appelle la température d'apparition des fluctuations supraconductrices  $T_c$  *Onset*. Expérimentalement, il s'agit de la température en-dessous de laquelle la résistivité avec champ magnétique commence à diverger de la résistivité sans champ magnétique (figure 2.18). Cette température est très proche de la température de transition maximale de SNCO rapportée dans la littérature [6].

La technique à quatre contacts (figure 2.19) est utilisée pour mesurer la résistivité électrique. Un courant fixe ( $\sim 100\mu A$ ),  $I$ , est appliqué par deux contacts aux extrémités de l'échantillon et la différence de potentiel est mesurée avec deux autres contacts placés au centre. L'avantage de cette technique est qu'elle exclut la résistance des contacts (figure 2.20). En effet, le courant ne passe pas par les contacts de mesure de voltage dans cette configuration. La résistance de l'échantillon,  $R$ , est calculée grâce à la loi d'Ohm ( $V = RI$ ). La résistivité de l'échantillon est évaluée en fonction de ses dimensions

$$\rho = \frac{R \times \omega t}{L} \quad (2.5)$$

où  $\omega$  est la largeur,  $t$  est l'épaisseur et  $L$  est la distance entre les points de contact sur le canal de (conduction où le courant circule). La largeur et la longueur sont déterminées avec précision à l'aide d'un microscope optique. Pour des couches minces fabriquées par ablation laser pulsé, l'épaisseur est directement contrôlée par le nombre de pulses laser tirés lors du dépôt et par le taux de dépôt évalué avec un profilomètre suite à une lithographie (voir section 2.3.3).

Les contacts sont appliqués à la main au fer à souder sur les grandes surfaces prévues à cette fin grâce le masque de lithographie (figure 2.15). Ils sont faits d'un alliage d'indium

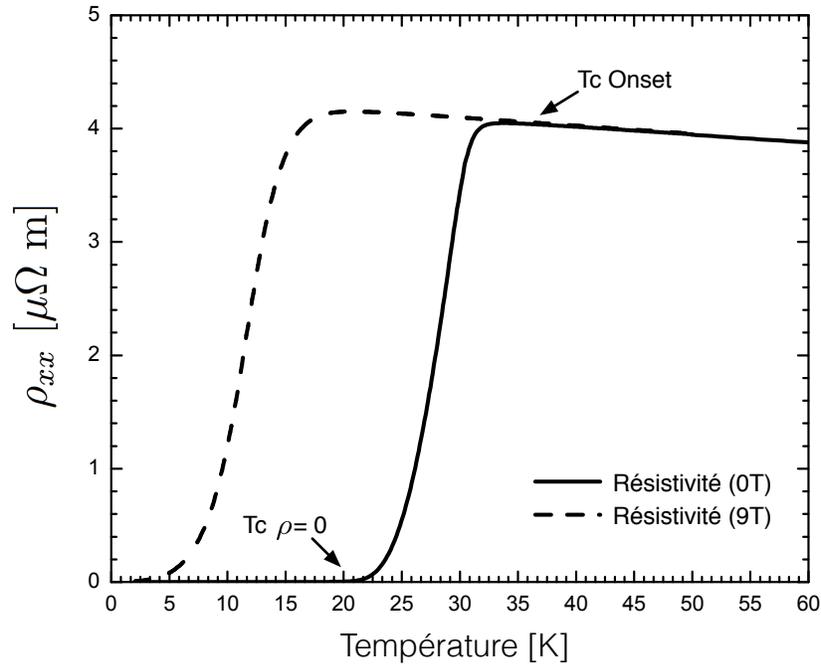


FIGURE 2.18 – **Effet d'un champ magnétique sur la résistivité**

Courbe de résistivité en l'absence de champ magnétique (trait continu) et résistivité en présence d'un champ de 9T (trait pointillé).  $T_{c \rho=0}$  est la température sous laquelle la résistivité sans champ magnétique devient nulle.  $T_{c \text{ Onset}}$  est la température en-dessous de laquelle la résistivité avec champ magnétique commence à diverger de la résistivité sans champ magnétique.

saturé en argent, ce qui permet de supprimer la transition supraconductrice de l'indium. Des fils d'or de  $50\mu\text{m}$  de diamètre sont utilisés pour relier les contacts aux appareils de mesure.

## 2.4.2 Effet Hall

Lorsque l'échantillon est plongé dans un champ magnétique perpendiculaire,  $\vec{B}$ , la trajectoire des électrons est déviée par la force de Lorentz ( $\vec{F} = -e(\vec{v} \times \vec{B})$ ). Il y a accumulation d'électrons sur l'un des côtés du matériau ainsi que l'apparition d'un déficit de charges négatives du côté opposé. Cette distribution de charges fait apparaître la tension de Hall,  $V_H$ . L'effet Hall est mesuré en utilisant les mêmes contacts que la résistivité, mais c'est la différence de potentiel,  $V_{xy}$ , transverse au courant appliqué qui est mesurée

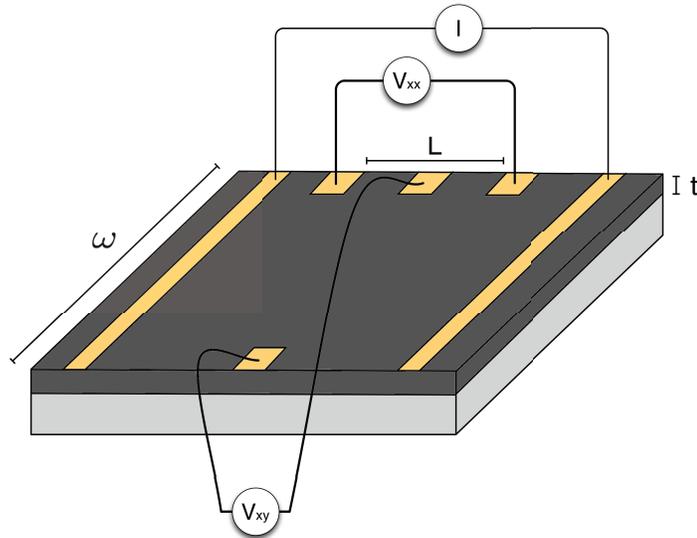


FIGURE 2.19 – **Contacts permettant la mesure de la résistivité et de l’effet Hall**  
 Un courant fixe ( $\sim 100\mu A$ ),  $I$ , est appliqué par deux contacts aux extrémités de l’échantillon. Pour mesurer la résistivité, la différence de potentiel est mesurée avec deux autres contacts placés au centre,  $V_{xx}$ . Pour l’effet Hall, la mesure se fait avec les deux contacts perpendiculaires au courant,  $V_{xy}$ .

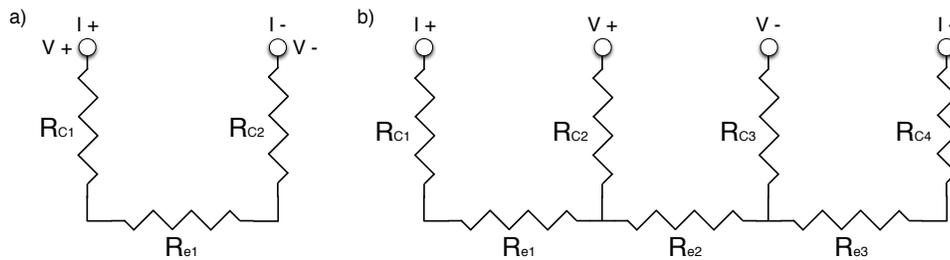


FIGURE 2.20 – **Comparaison des configurations à deux et à quatre points**  
 Les contacts sur l’échantillon ont chacun une résistance  $R_c$ . a) Dans une configuration à deux pointes, le courant est injecté à travers les mêmes contacts qui permettent la mesure de la différence de potentiel. La résistance mesurée est la somme de la résistance de l’échantillon ( $R_{e1}$ ) et des résistances de contacts (incluant la résistance des fils) ( $R_{c1}$  et  $R_{c2}$ ). b) La résistance mesurée dans une configuration à quatre pointes est  $R_{e2}$ . La résistance des contacts permettant la mesure de la différence de potentiel,  $R_{c2}$  et  $R_{c3}$ , n’est pas prise en compte puisqu’aucun courant n’y passe.

(figure 2.19). La quantité pertinente à déterminer est la constante de Hall,  $R_H$ ,

$$R_H = \frac{tV_H}{IB} \quad (2.6)$$

où  $t$  est l'épaisseur de la couche,  $I$  est le courant ( $\sim 100\mu A$ ) et  $B$  est le champ magnétique transverse appliqué (9T dans cette étude).

Il est primordial que les contacts de mesure de voltage soient parfaitement alignés. Dans le cas contraire, la tension  $V_{xy}$  comportera une contribution de la magnétorésistance,  $V_{MR}$ , qui s'ajoutera à la tension de Hall. La microfabrication d'un barreau de Hall grâce à la photolithographie s'avère donc essentielle (voir section 2.3). Il est pertinent de savoir que la magnétorésistance est une fonction paire par rapport au champ magnétique, alors que la tension de Hall est une fonction impaire. Pour se débarrasser de toute contribution de la magnétorésistance et obtenir la tension de Hall, il suffit donc d'utiliser le même champ avec des polarisations inversées

$$V_H(|B|) = \frac{V_{xy}(B) - V_{xy}(-B)}{2} \quad (2.7)$$

où  $V_{xy}(B)$  et  $V_{xy}(-B)$  sont les différences de potentiel transverses au courant mesurées pour des champs magnétiques respectivement positif et négatif.

La constante de Hall est très utile pour déterminer le signe des porteurs de charge. En effet, dans un métal simple :

$$R_H = \frac{1}{ne} \quad (2.8)$$

où  $n$  est la densité de porteurs ( $n$  est positif pour des trous et négatif pour des électrons) et  $e$  est la charge élémentaire. La constante de Hall ne dépend d'aucun paramètre du matériau, excepté la densité des porteurs de charge. Ainsi, une constante de Hall positive indique que les porteurs sont des trous, alors qu'une négative indique qu'il s'agirait plutôt d'électrons.

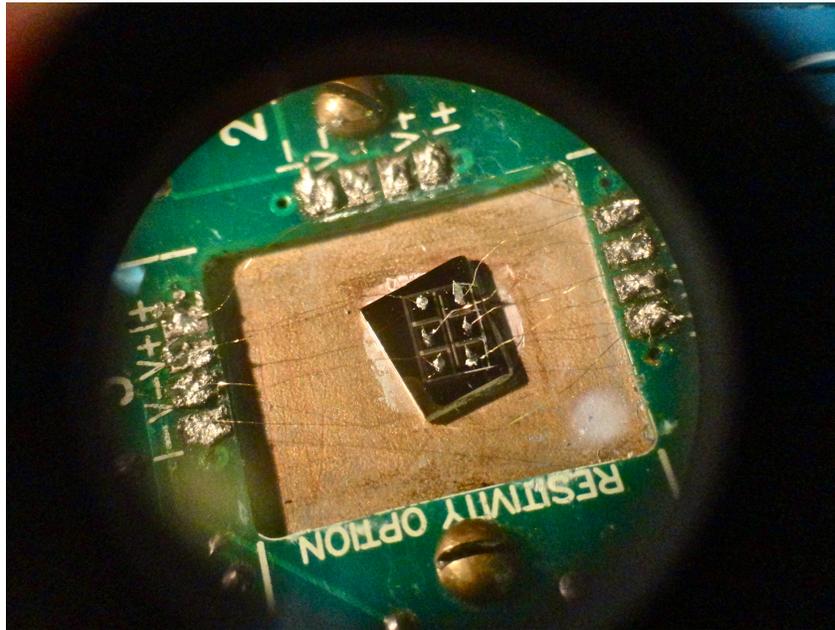


FIGURE 2.21 – Photographie d'un échantillon sur lequel est mesuré l'effet Hall  
Photographie réalisée en utilisant un microscope. Les points pâles sur l'échantillon sont les contacts d'indium. Des fils d'or connectent l'échantillon aux contacts du porte-échantillon. L'échantillon a été gravé chimiquement, les zones plus pâles ayant été dissoutes par l'acide.

### 2.4.3 Caractérisation à basse température

Les propriétés de transport sont mesurées dans un système de mesure des propriétés physiques (Physical Properties Measurement System : PPMS) de la compagnie Quantum Design. Le PPMS est un système à basse température (340mK à 400K) et à champ magnétique intense (0 à 9T générés par un aimant supraconducteur) très polyvalent <sup>27</sup>. L'élément central de ce système est son cryostat fonctionnant à l'hélium liquide (figure 2.22). Le PPMS comporte aussi un module de contrôle qui permet de stabiliser la température, de changer le champ magnétique et de faire les mesures automatisées par ordinateur.

Au cours du projet présenté dans ce mémoire, les principales configurations utilisées sont celles permettant de mesurer la résistivité et l'effet Hall en fonction de la température. Typiquement, la résistivité est mesurée en balayant la température de 300K à 2K sans champ magnétique et de 2K à 50K sous un champ magnétique (9T) perpendiculaire à la surface de l'échantillon. L'effet Hall est mesuré en balayant la température de 5K à

<sup>27</sup>. Le PPMS permet d'effectuer des mesures de transport électrique et thermique, de chaleur spécifique, de susceptibilité magnétique et de constante diélectrique.

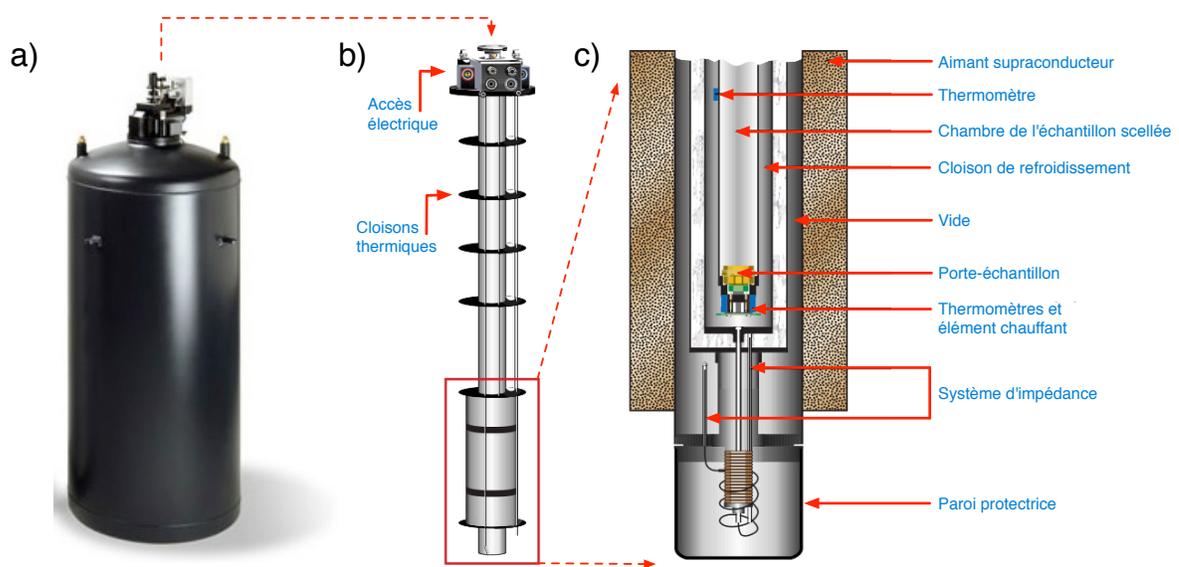


FIGURE 2.22 – Cryostat du Physical Properties Measurement System : PPMS  
 a) L'élément central du PPMS est son cryostat. b) On peut y insérer une sonde. c) À l'extrémité de celle-ci, se trouve un aimant supraconducteur. L'échantillon est placé sur un porte-échantillon au fond de la sonde. (Ces images ont été tirées et modifiées du site officiel de la compagnie : [http : //www.qdusa.com/products/ppms.html](http://www.qdusa.com/products/ppms.html))

300K avec un champ magnétique de 9T selon les deux directions perpendiculaires à la surface de l'échantillon (+ 9T et - 9T)<sup>28</sup>.

28. Voir l'équation 2.7 pour plus de détails.

# Chapitre 3

## Analyse structurale et de la résistivité

Ce chapitre présente et analyse les mesures de caractérisation effectuées sur des couches minces de  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$  déposées par ablation laser pulsé. L'effet des contraintes du substrat sur la qualité cristalline sera d'abord abordé grâce à des analyses de diffraction des rayons-X. La dépendance du paramètre hors plan en fonction de l'oxygénation, de l'épaisseur des couches minces et de la température de dépôt est ensuite étudiée grâce à des mesures de résistivité en fonction de la température. Les températures critiques,  $T_{c \rho=0}$  et  $T_{c \text{ Onset}}$ , sont par la suite déduites des courbes de résistivité et leur comportement en fonction des paramètres cristallins est ensuite analysé. L'observation d'une valeur seuil critique du paramètre de maille hors plan nécessaire à l'apparition de la supraconductivité est finalement remarquée.

### 3.1 Qualité cristalline

Dans cette étude, la croissance de couches minces de SNCO sans couche tampon a été tentée. Des substrats orientés (001) de LAO ( $a = b = c = 3,82\text{\AA}$ ), de LSAT ( $a = b = c = 3,87\text{\AA}$ ) et de STO ( $a = b = c = 3,905\text{\AA}$ ) ont été étudiés. Des spectres de diffraction des rayons-X en balayage  $\theta$ - $2\theta$  de couches épaisses de SNCO (environ 200 nm) sont illustrées à la figure 3.1.

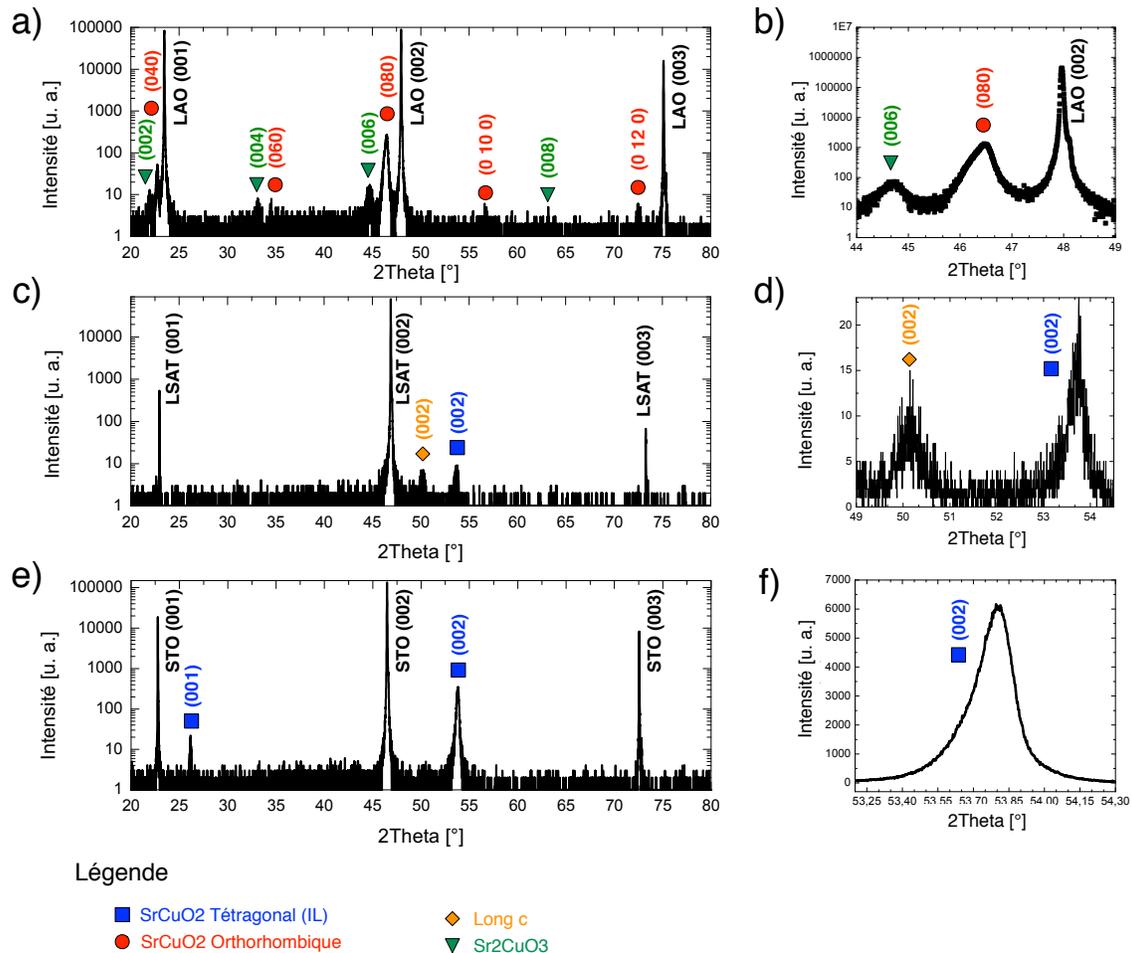


FIGURE 3.1 – Diffractions des rayons-x en balayage  $\theta$ - $2\theta$  des couches de SNCO sur LAO, LSAT et STO

Ces patrons de diffraction montrent les différentes phases présentes sur LAO (a et b), LSAT (c et d) et STO (e et f). Ces spectres de diffraction proviennent de trois échantillons de mêmes épaisseurs (210 nm) fabriqués avec les mêmes conditions de dépôt (700°C, 100mTorr d'O<sub>2</sub>, refroidis sous vide). Les fortes contraintes imposées par le LAO sur la couche de SNCO favorisent la croissance de la phase orthorhombique et de la phase Sr<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>. Aucune phase tétragonale (IL) n'est observée sur ce substrat. Les contraintes plus faibles du LSAT permettent la formation de la phase IL. Une couche de phase indésirable, *long-c*, sert de couche tampon entre le substrat et la couche de SNCO pour relâcher les contraintes. La croissance d'une phase IL sans phase secondaire est possible sur STO.

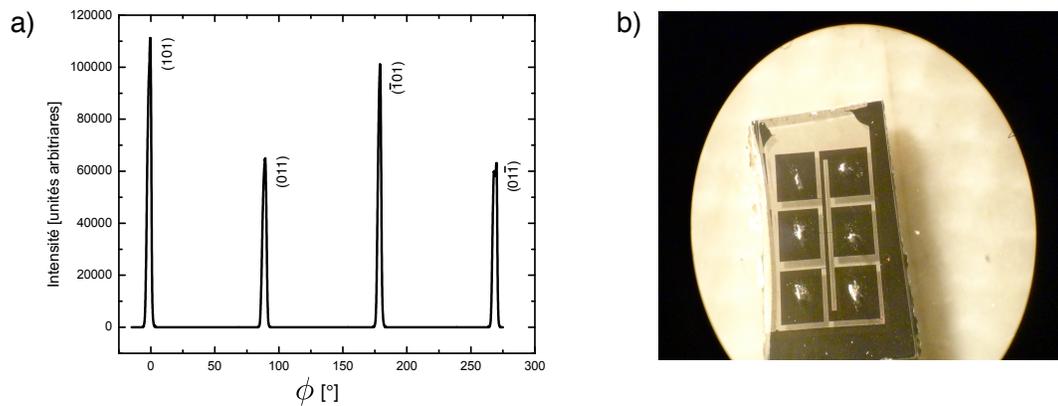


FIGURE 3.2 – Diffraction des rayons-x en  $\phi$  des couches minces de SNCO

a) Un balayage de 360° permet de remarquer quatre pics également distancés. L'amplitude des pics dépend de la largeur de l'échantillon exposée. b) Vue au microscope de l'échantillon gravé chimiquement (avec ses contacts).

Les fortes contraintes imposées par le LAO sur la couche de SNCO ( $\Delta a = 2,9\%$ )<sup>1</sup> favorisent la croissance de la phase orthorhombique et de la phase  $\text{Sr}_2\text{CuO}_3$  au détriment de la phase tétragonale (IL) (figure 3.1 a et b). Les contraintes plus faibles du LSAT ( $\Delta a = 1,6\%$ ) permettent la formation de la phase IL par l'entremise d'une couche tampon de phase parasite *long-c* (figure 3.1 c et d). Cette phase parasite, dont les paramètres en plan ( $a \sim 3,85\text{-}3,95\text{\AA}$ ) se rapprochent davantage de ceux du LSAT ( $a = 3,87\text{\AA}$ ), est d'abord déposée sur le substrat et permet de relâcher les contraintes<sup>2</sup>. Lorsqu'elles sont suffisamment relâchées, la phase IL peut être déposée. La croissance d'une phase IL sans phase secondaire est possible sur STO de façon reproductible (figures 3.1 e et f).

L'épitaxie des couches déposées sur STO a été vérifiée grâce à un balayage des rayons-X en  $\phi$  (figure 3.2). Un balayage sur 360° permet de distinguer quatre pics séparés par 90° associés aux quatre axes cristallins. Ceci montre la géométrie tétragonale des couches minces, imposée par le substrat de STO (lui-même cubique). La faible dispersion de chaque pic confirme la qualité mono-cristalline des couches minces de SNCO sur STO.

La figure 3.3 montre une diffraction des rayons-x en mode bercement d'une couche

1. Voir la section 2.1.2 pour plus de détails.

2. La présence de cette phase parasite n'est cependant pas systématique sur tous les échantillons de LSAT. Quelques échantillons n'ayant pas la phase *long c* ont été déposés sur LSAT et permettent notamment d'effectuer une étude en spectroscopie Raman (en cours).

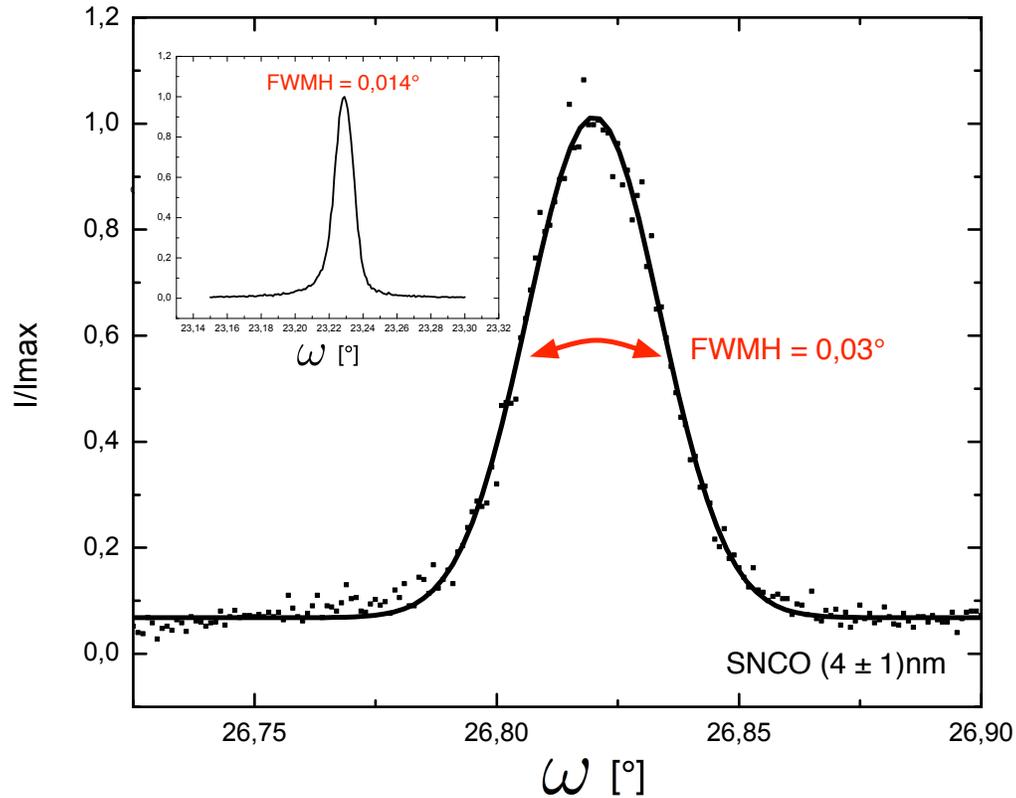


FIGURE 3.3 – Balayage en bercement des couches minces de SNCO

La désorientation relative des grains, caractérisée par la largeur à mi-hauteur du spectre, est du même ordre de grandeur que celle observée dans le substrat (STO) mono-cristallin (graphique inséré).

mince de SNCO (4nm). La désorientation relative des grains, caractérisée par la largeur à mi-hauteur du spectre ( $0,03^\circ$ ), est du même ordre de grandeur que celle observée dans le substrat (STO) mono-cristallin ( $0,014^\circ$ ). Cette mesure montre la grande qualité cristalline et l'homogénéité de l'orientation des couches minces. Lorsque l'épaisseur est assez faible, plus petite que l'épaisseur de la couche de mouillage ( $h_c$ ), le processus de relaxation des contraintes par génération de défauts structuraux et de dislocations n'a pas lieu et les échantillons crus sont très peu rugueux (désorientation relative faible en mode bercement).

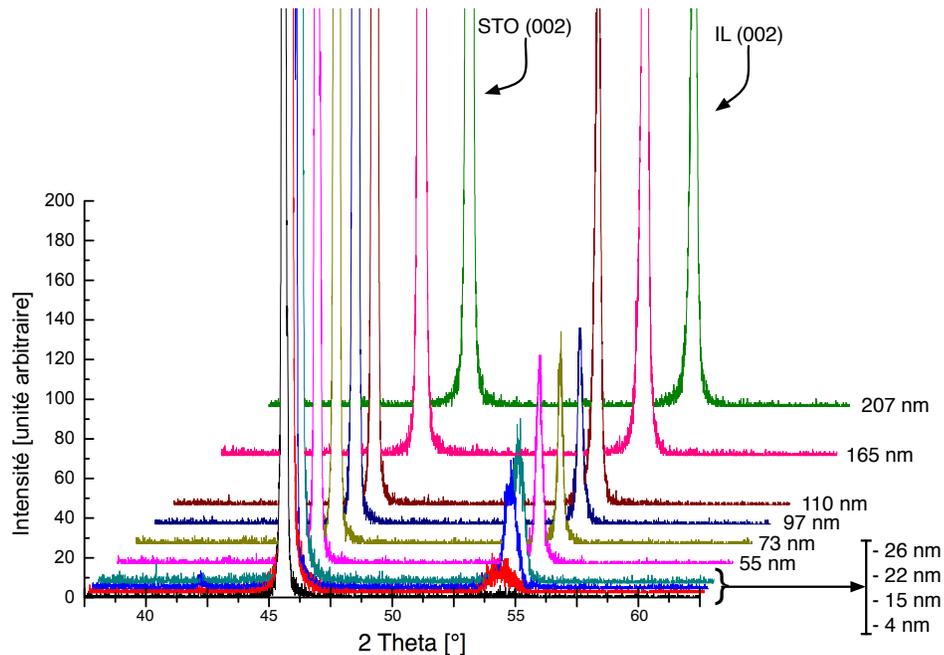


FIGURE 3.4 – Diffractions des rayons-x en fonction de l'épaisseur

Les couches minces déposées de plusieurs épaisseurs présentent une phase IL exemptes de phase parasite (une trace de phase orthorhombique est visible sur la couche de 22nm).

## 3.2 Effets de l'épaisseur

Un paramètre de maille dans le plan plus petit dans le substrat que dans la couche mince engendre une contraction de la structure cristalline du dépôt dans le plan et une dilatation dans la direction hors plan. En théorie, l'effet de ce genre de contraintes diminue avec l'épaisseur de la couche déposée. Cette section s'intéresse à l'analyse structurale de couches minces de différentes épaisseurs, à leur résistivité et à leurs propriétés supraconductrices. L'effet de l'oxygénation sera finalement abordé.

### 3.2.1 Analyse structurale

Des couches minces de plusieurs épaisseurs ont été déposées par PLD sur un substrat de STO. Leurs patrons de diffraction des rayons-X en balayage  $\theta$ - $2\theta$  sont présentées à la figure 3.4. Les couches déposées présentent une phase IL exempte de phases parasites. Seulement la couche mince de 22 nm d'épaisseur présente des traces de phase orthorhombique (008) à  $\sim 42^\circ$ . Cette irrégularité ponctuelle pourrait être attribuable à un mauvais

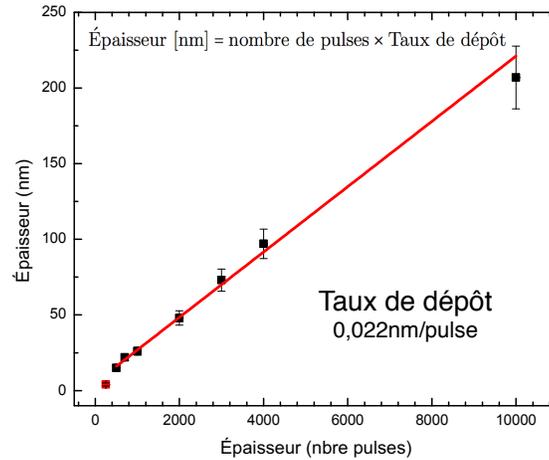


FIGURE 3.5 – **Épaisseurs déposées en fonction du nombre de pulses laser**

Les épaisseurs ont été mesurées grâce à un profilomètre équipé d'un stylet. Une erreur de 10% est attribuée aux irrégularités et à l'inhomogénéité de la surface.

collage lors du dépôt <sup>3</sup>.

Tous ces échantillons ont subi une gravure chimique à l'acide (HCl 0,5%) pour graver un canal de conduction permettant la mesure des propriétés de transport électrique (figure 2.3). Les reliefs gravés peuvent être mesurés grâce à un profilomètre afin de déterminer l'épaisseur des couches déposées. La figure 3.5 déduit le taux de dépôt du  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$ . La gravure chimique est un procédé très sensible pour ces couches minces. Un acide très faible (0,5%) et des temps exceptionnellement courts de 5 à 10 secondes seulement sont nécessaires pour graver des couches d'au plus 210 nm. Cette facilité à graver montre la nature très instable de la phase IL. Un autre exemple de cette sensibilité est observable en présence d'eau. Il a été remarqué qu'une faible humidité suffit à désintégrer les couches minces de SNCO lorsqu'un courant y circule. Des problèmes d'étanchéité du PPMS (fuites d'atmosphère ambiante dans l'appareil de mesure) ont provoqué la perte de quelques échantillons dont les couches minces ont été évaporées en présence d'eau.

Le principal effet de l'augmentation de l'épaisseur des couches est de diminuer les contraintes mécaniques en plan imposées par le substrat de STO ( $a = 3,905\text{\AA}$ ) sur la structure cristalline du  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$  ( $a_{\text{relaxée}} = 3,93\text{\AA}$ ). Cet effet est observable par

3. Un mauvais collage provoque une distribution inégale de la température transmise par l'élément chauffant. Cette inhomogénéité peut provoquer l'apparition de phases parasites.

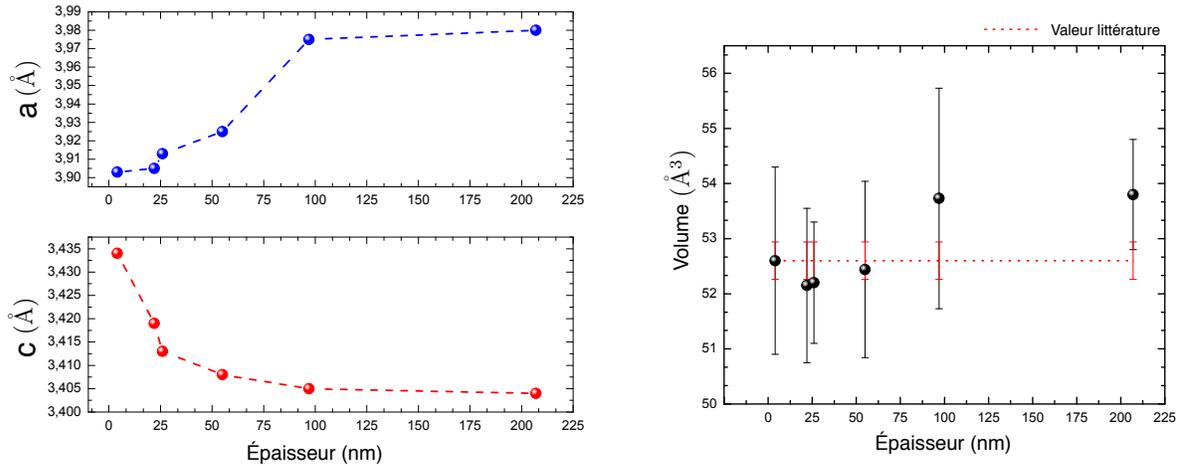


FIGURE 3.6 – Paramètres de maille et volume de la cellule unitaire

En se relaxant avec l'épaisseur, le paramètre en plan augmente et le paramètre hors plan diminue. Le volume de la cellule unitaire reste constant. À droite, le volume attendu (pointillé rouge) de la cellule unitaire a été calculé à partir des paramètres de maille du  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$  en couche minces réalisées dans une étude antérieure de dépôts sur STO par PLD [52]. Le volume est déterminé expérimentalement grâce à une cartographie de l'espace réciproque. L'incertitude sur le volume est la largeur à mi-hauteur de la distribution de l'intensité détectée en fonction du volume mesuré.

l'entremise du pic (002) de la phase IL. Puisque le volume de la cellule unitaire tend à rester constant (figure 3.6) et que le paramètre de maille en plan (comprimé) tend à retrouver sa valeur relaxée (figure 3.7), le paramètre hors plan passe de valeurs élevées (pour les cellules unitaires près du substrat) à des valeurs moindres (pour les cellules unitaires relaxées loin du substrat). Conformément à cette interprétation et en utilisant la relation de Bragg (équation 2.2), le pic de la phase IL (002) se déplace expérimentalement en fonction de l'épaisseur de la couche mince (figure 3.8). Le pic (002) de la phase IL d'une couche plus épaisse se trouve à des valeurs angulaires plus grandes que le pic d'une couche plus mince. La position du pic semble atteindre une valeur limite lorsque la couche possède une épaisseur d'une centaine de nanomètres. Grâce à la relation de Bragg (équation 2.3), il est possible de déduire que le paramètre hors plan ( $c$ ) diminue avec l'épaisseur des couches pour tendre vers une valeur limite de 3,405 Å (figure 3.9). Cette valeur est comparable à celle obtenue dans le  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$  polycristallin [15] et dans d'autres couches minces de ce matériau sur STO par PLD [52] (figure 1.15).

L'effet "graduel" de la relaxation des contraintes mécaniques du substrat en fonction de l'épaisseur est visible sur les pics de la phase IL (002) des couches plus épaisses (figure 3.10). L'asymétrie du pic montre le gradient de contraintes dans la couche mince en fonc-

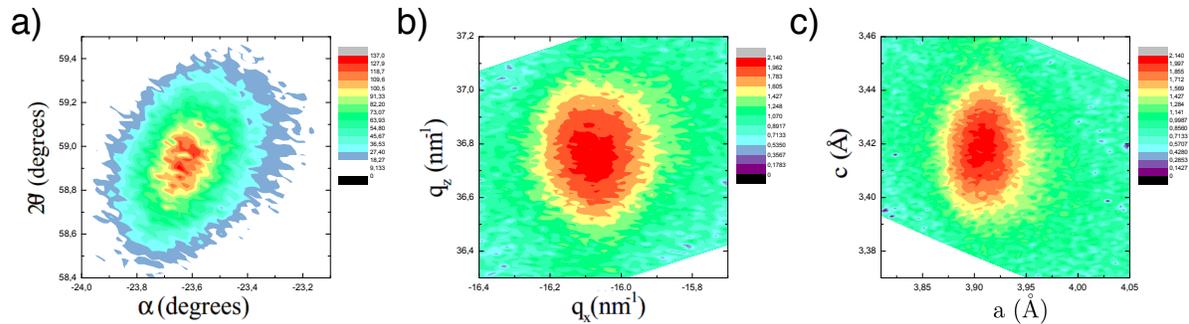


FIGURE 3.7 – Exemple de cartographie de l’espace réciproque

a) Cartographie de l’espace réciproque en trois dimensions du pic (1 0 2) du  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_2$ . Ce graphique montre l’intensité mesurée en balayant  $\theta$ - $2\theta$  en fonction du décalage  $\alpha$ . b) Valeurs de  $q_x$  et  $q_z$  déduites de  $|\vec{G}|$  permettant le calcul des paramètres de mailles. c) Valeurs calculées des paramètres  $a$  et  $c$  grâce à l’équation 2.4. Les mesures présentées proviennent d’une couche mince de SNCO de 19nm d’épaisseur déposée sur STO.

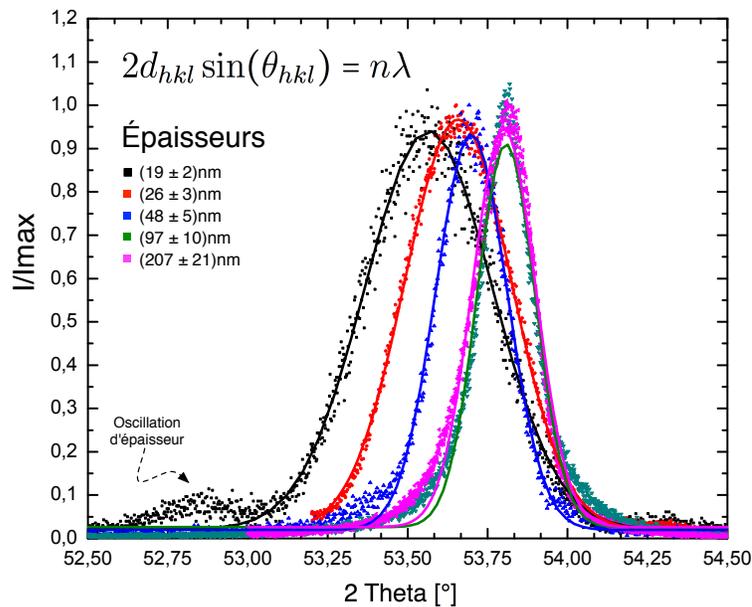


FIGURE 3.8 – Évolution de la position du pic IL (002) en fonction de l’épaisseur

Le pic (002) de la phase IL d’une couche plus épaisse se trouve à des valeurs angulaires plus grandes que le pic d’une couche plus mince. La position du pic semble ne plus changer à partir d’une épaisseur d’une centaine de nanomètre (si on la compare à celle d’une couche de 200nm).

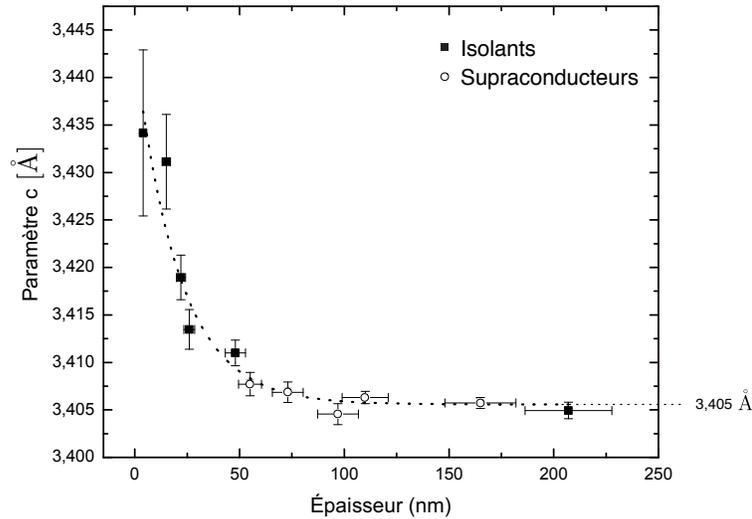


FIGURE 3.9 – **Évolution du paramètre c en fonction de l'épaisseur des couches**  
 Le pic de la phase IL (002) se déplace expérimentalement en fonction de l'épaisseur de la couche mince. Grâce à la relation de Bragg, il est possible de déduire que le paramètre hors plan ( $c$ ), qui diminue avec l'épaisseur des couches pour tendre vers une valeur limite de  $3,405\text{Å}$ . Une erreur de 10% est donnée à l'épaisseur et l'incertitude du paramètre  $c$  est l'écart type d'une fonction gaussienne extrapolée du pic (002). Les échantillons ayant une transition supraconductrice complète en résistivité sont représentés par des cercles (vides).

tion de l'épaisseur. Chaque valeur du paramètre hors plan contribue au signal détecté. Ainsi, les cellules unités plus près du substrat (confinées en plan) possèdent un paramètre  $c$  très grand et sont responsables du signal à l'extrémité à bas angles de l'asymétrie. Les cellules situées à une épaisseur d'une quarantaine de nanomètres possèdent un paramètre  $c$  intermédiaire et sont responsables de l'intensité détectée au milieu de l'asymétrie.

### 3.2.2 Analyse de la résistivité

Les courbes de résistivité de couches de  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$  d'épaisseurs différentes allant jusqu'à  $100\text{nm}$  sont illustrées à la figure 3.11 a). À basses températures, les couches plus minces ont un comportement très isolant. Ce caractère disparaît avec l'épaisseur des couches. Une transition supraconductrice complète est possible à partir de cinquante nanomètres.

La figure 3.11 b) montre les courbes de résistivité de couches plus épaisses ( $100$  à  $200\text{ nm}$ ). Ces deux graphiques permettent de remarquer que la température critique

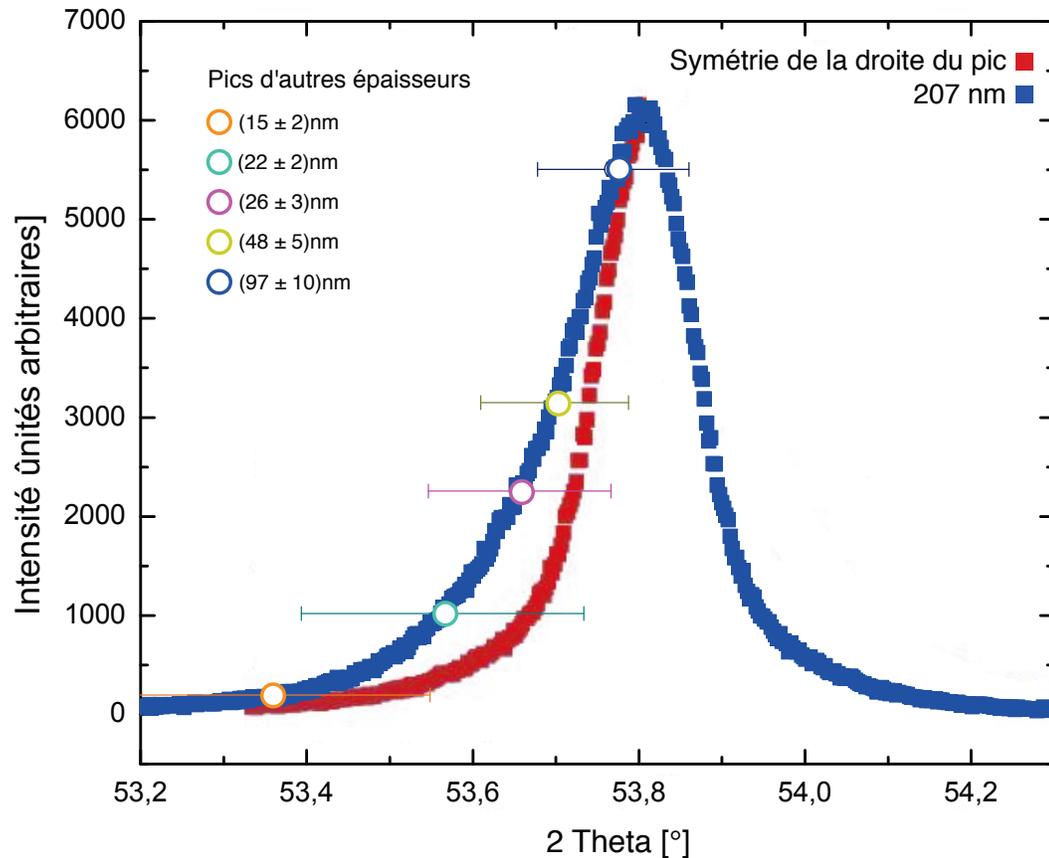


FIGURE 3.10 – Diffraction des rayons-x d'une couche épaisse (asymétrie du pic)

L'asymétrie du pic montre le gradient de contraintes dans la couche mince en fonction de l'épaisseur. La position du maximum des pics de couches plus minces est représentée par des cercles de couleurs. Chaque valeur du paramètre hors plan contribue au signal détecté. Les cellules unités près du substrat (confinées en plan) possèdent un paramètre  $c$  très grand (extrémité à bas angles de l'asymétrie), alors que les cellules situées à une épaisseur d'une quarantaine de nanomètres possèdent un paramètre  $c$  intermédiaire (milieu de l'asymétrie). L'asymétrie est mise en évidence à l'aide de la courbe rouge, la symétrie de la partie droite du pic.

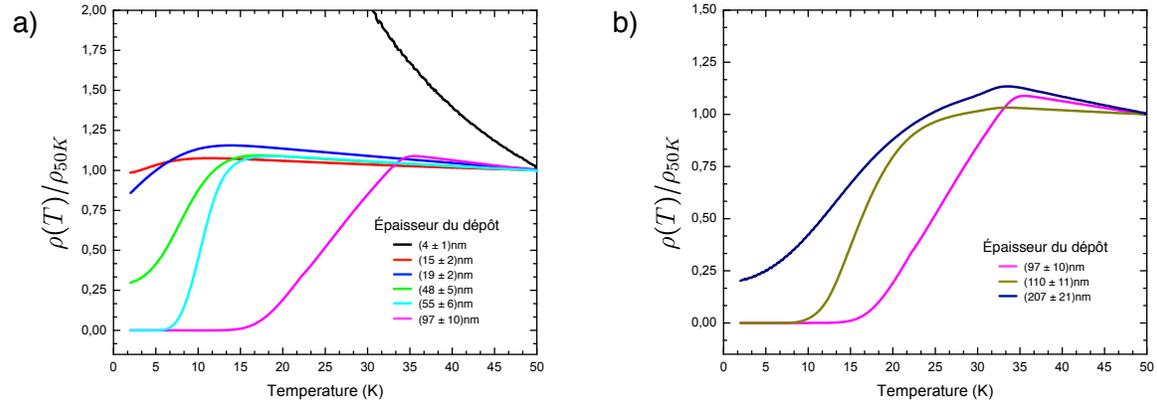


FIGURE 3.11 – Résistivité en fonction de l'épaisseur

Ces graphiques montrent des courbes de résistivité normalisées à 50K. a) Résistivité de couches minces d'épaisseurs allant jusqu'à 100nm : les couches plus minces, ayant un paramètre  $c$  élevé, ont un comportement isolant. Une couche plus épaisse, subissant moins de contrainte en plan et ayant un paramètre  $c$  plus petit, permet de diminuer ce comportement isolant. L'émergence d'une transition supraconductrice complète est possible à partir de 55nm. La température critique augmente avec l'épaisseur. b) Résistivité de couches minces de 100 à 200nm : la transition supraconductrice s'élargit avec l'épaisseur. Pour donner une idée des ordres de grandeurs, une résistance de 2,69k $\Omega$  est mesurée sur l'échantillon de 97 nm d'épaisseur, ce qui donne une résistivité de 18,6 $\mu\Omega\text{m}$ .

( $T_{c, \rho=0}$ ) augmente progressivement avec l'épaisseur, pour atteindre un maximum à une épaisseur d'une centaine de nanomètres et diminue dans les couches plus épaisses. L'apparition d'une transition supraconductrice complète est associée à la diminution progressive des contraintes mécaniques en plan qui permet, du même coup, d'obtenir un paramètre hors plan plus petit en augmentant l'épaisseur du dépôt (figure 3.9). L'augmentation de l'épaisseur et la relaxation des contraintes ajoute cependant progressivement des défauts structuraux dans les couches minces. Ce phénomène est observable grâce à des mesures en bercement (figure 3.12). La désorientation relative, la rugosité, augmente avec l'épaisseur, tout comme l'élargissement de la transition supraconductrice<sup>4</sup>. Des mesures par AFM seraient intéressantes pour confirmer l'augmentation de la rugosité en fonction de l'épaisseur des couches. À une épaisseur de 200nm, la transition est suffisamment élargie pour qu'aucun  $T_{c, \rho=0}$  ne soit observable. Ce comportement laisse croire que la zone supraconductrice dans les couches minces déposées ne se situe qu'en surface. Lorsque la couche est mince et peu rugueuse, la transition supraconductrice est étroite. Par contre, en augmentant l'épaisseur, la rugosité devient plus importante et la transition s'élargit. Si on considère que seulement le dessus des couches est supraconducteur, cette augmentation

4. Par élargissement de la transition, il est sous-entendu qu'il s'agit d'une augmentation de la distance entre le début de la transition et  $T_{c, \rho=0}$ .

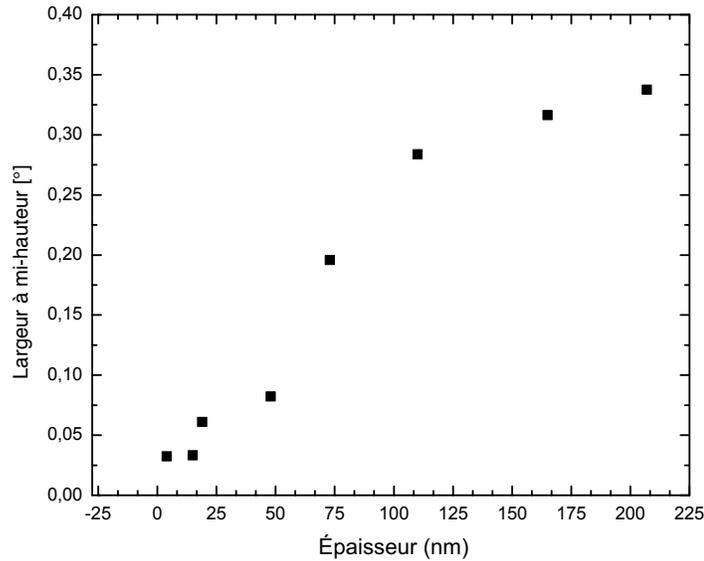


FIGURE 3.12 – **Évolution de la largeur à mi-hauteur des balayage en berceement en fonction de l'épaisseur**

La désorientation relative augmente avec l'épaisseur des couches minces. La rugosité augmente à cause de l'apparition progressive de défauts qui permettent de relaxer les contraintes en augmentant l'épaisseur de la couche mince.

de la rugosité amène la création d'îlots supraconducteurs (figure 3.13). Une supraconductivité de grains est donc observable puisque des zones non-supraconductrices séparent les îlots supraconducteurs (figure 3.13 b). La présence de supraconductivité seulement en surface pourrait être attribuable à une réduction inhomogène dans le volume de l'échantillon. Une réduction prolongée à haute température a été tentée pour rendre les couches plus homogènes, mais l'apparition de phases parasites a été remarquée. D'autres techniques utilisant des cycles thermiques pour effectuer la réduction ont été tentées<sup>5</sup>, mais nécessitent de plus amples investigations.

Des mesures en champ magnétique permettent d'extraire la valeur de  $T_{c \text{ Onset}}$  (des exemples sont illustrés à la figure 3.14). L'effet de l'épaisseur sur le paramètre hors plan, la  $T_{c \text{ Onset}}$  et la  $T_{c \rho=0}$  se retrouve dans la figure 3.15. Il est possible de remarquer une forte corrélation entre la diminution du paramètre  $c$  en fonction de l'épaisseur et l'augmentation de la  $T_{c \text{ Onset}}$  (figure 3.15 a). Une transition supraconductrice complète est observée dès que le paramètre  $c$  est inférieur à  $3,41\text{\AA}$ , mais disparaît à cause de la

5. Un refroidissement lent en présence d'oxygène jusqu'à température de la pièce, suivi d'une remontée à  $500^\circ\text{C}$  sous vide (accompagnée d'un recuit de quelques minutes) semble être une méthode de réduction plus contrôlée ne présentant pas de phases parasites.

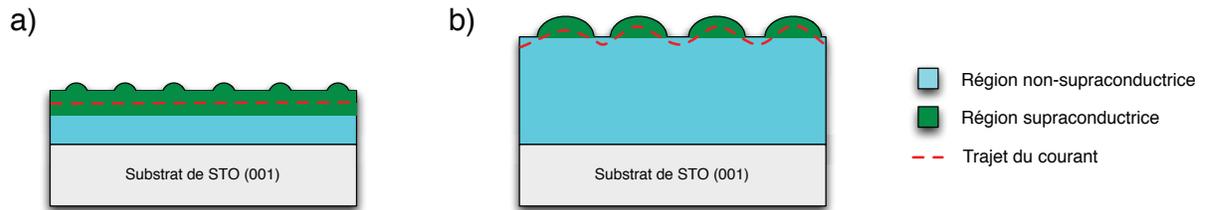


FIGURE 3.13 – **Élargissement de la transition supraconductrice en fonction de l'épaisseur**

a) La zone supraconductrice se situerait à la surface de la couche mince. Lorsque la couche est mince et peu rugueuse, la transition supraconductrice est étroite puisque le courant ne passe par aucune région non-supraconductrice. b) En augmentant l'épaisseur, la rugosité devient plus importante et la transition s'élargit puisque le courant doit passer par des régions non-supraconductrices. Une supraconductivité de grains est donc observable.

diminution de la qualité cristalline avec des dépôt plus épais (figure 3.15 b).

### 3.2.3 Effets de l'oxygénation

Il est important de mentionner que toutes les couches minces étudiées en fonction de l'épaisseur ont subi un refroidissement rapide sous vide (un *quench*) immédiatement après le dépôt. Il s'agit d'un traitement thermique, un recuit sous vide, nécessaire à l'induction de la supraconductivité dans les dopés aux électrons (section 1.4.1).

Des couches minces de plusieurs épaisseurs et n'ayant pas subi de traitement sous vide (donc ayant été refroidies sous  $O_2$ ) ont été déposées pour établir des comparaisons structurales (figure 3.16). La présence d'oxygène lors du refroidissement semble empêcher la diminution de la valeur du paramètre  $c$  en-dessous de  $3,45\text{\AA}$  environ.

La difficulté de diminuer le paramètre hors plan malgré l'épaisseur en présence d'oxygène lors du refroidissement (et sans recuit) a souvent été attribuée à la présence d'oxygène à la position apicale (O(2)) dans la structure cristalline (section 1.5.2) [17]. L'abondance de l'oxygène apical dicterait, en partie, la grandeur du paramètre hors plan et, du même coup, le comportement en transport et l'apparition de supraconductivité. Des études en spectroscopie Raman sont actuellement en cours afin de détecter la présence d'un mode local associé à l'oxygène apical.

Ainsi, en plus d'augmenter l'épaisseur des couches minces pour diminuer les contraintes

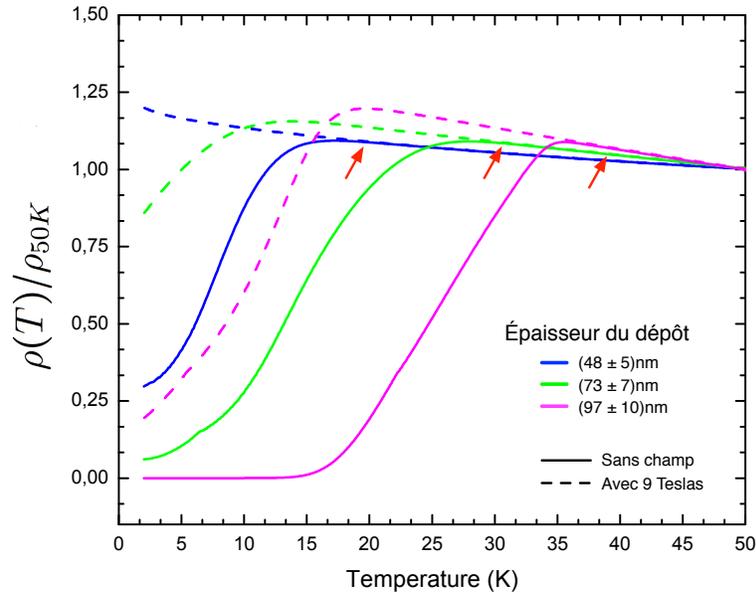


FIGURE 3.14 – Exemples de détermination de la  $T_{c \text{ Onset}}$

Courbes de résistivité normalisées à 50K avec champ magnétique de 9T (pointillés) et sans champ magnétique (traits continus) de couches minces de différentes épaisseurs. La  $T_{c \text{ Onset}}$  pour chaque courbe est indiquée grâce à une flèche (rouge).

mécaniques en plan, il est nécessaire d'utiliser un refroidissement sous vide (recuit) pour atteindre des valeurs du paramètre  $c$  inférieures à  $3,41\text{\AA}$ . Comme on peut s'y attendre, les échantillons saturés en oxygène possédaient des comportements en résistivité très isolants.

### 3.3 Effets de la température de dépôt

L'étude de la résistivité en fonction de l'épaisseur permet de conclure qu'une épaisseur de 100nm optimise la  $T_{c \rho=0}$  (figure 3.15). Plusieurs échantillons de cette épaisseur<sup>6</sup> ont été déposés en respectant les mêmes conditions de dépôt (puissance du laser, pression d'oxygène, etc.), exceptée la température de dépôt. Des écarts d'épaisseurs dues à la variation de la température de dépôt sont mesurables, mais ne dépassent pas 15% de la valeur moyenne.

La figure 3.17 montre les patrons de diffraction des rayons-X d'échantillons aux deux extrêmes des températures explorées. À très basse température de dépôt (500°C) (figure

6. Tous les échantillons de cette section ont été déposés grâce à des ablations laser de 4000 pulses laser.

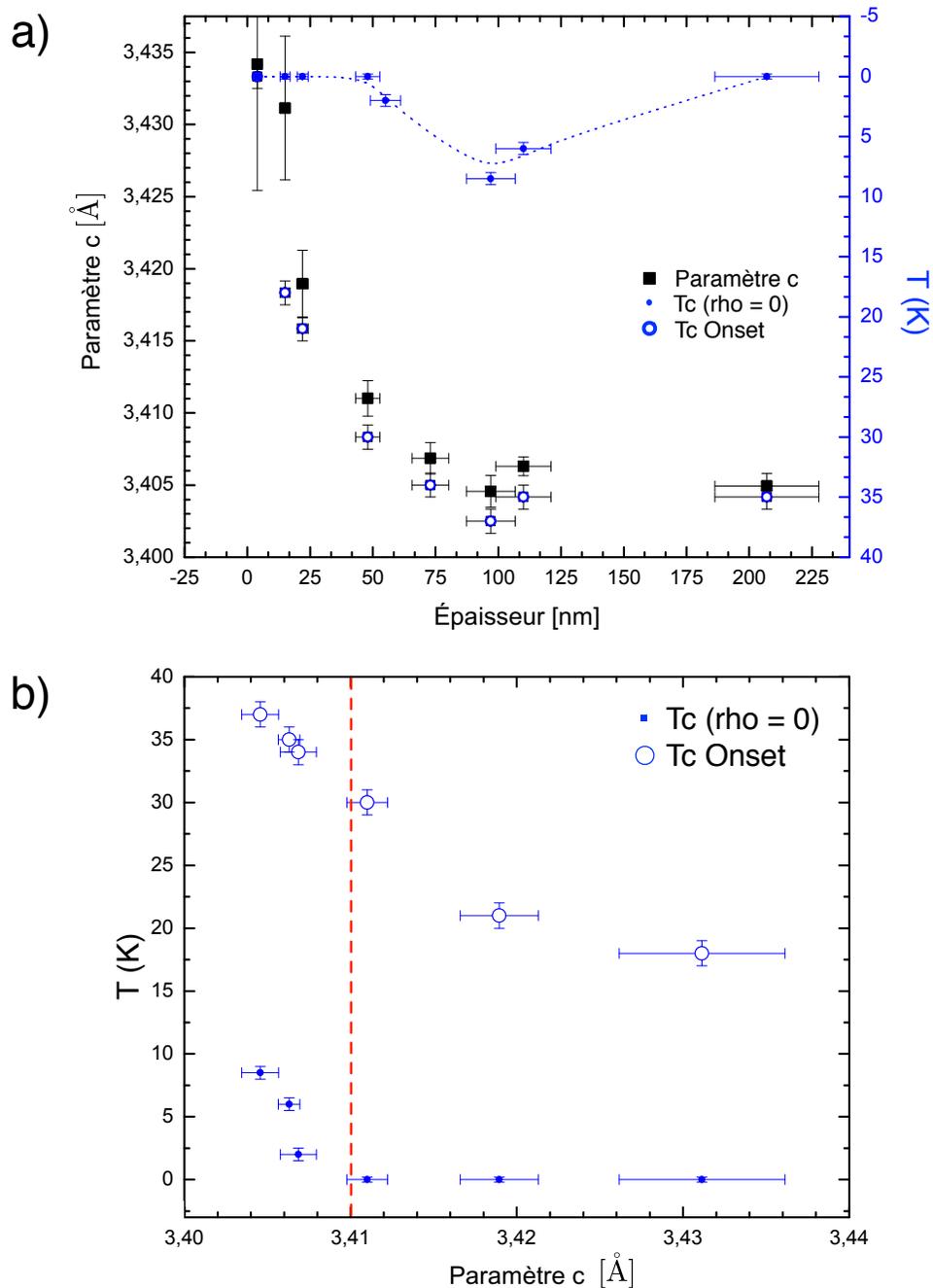


FIGURE 3.15 – Dépendance des températures critiques et du paramètre  $c$  en fonction de l'épaisseur

a) La relation entre le paramètre hors plan (carrés noirs), la  $T_{c \text{ Onset}}$  (cercles bleus vides) et la  $T_{c \rho=0}$  (cercles bleus pleins) en fonction de l'épaisseur est présentée (à noter l'axe inversé pour la température). Il semble y avoir une corrélation entre la diminution du paramètre  $c$  (en fonction de l'épaisseur) et l'augmentation de la  $T_{c \text{ Onset}}$ . La  $T_{c \rho=0}$  devient non-nulle dès que le paramètre  $c$  est inférieur à 3,41  $\text{\AA}$ , mais disparaît à cause de la diminution de la qualité cristalline (avec des dépôt plus épais). b) La dépendance de la  $T_{c \rho=0}$  en fonction du paramètre hors plan est présentée en excluant la couche la plus épaisse (faible qualité cristalline). La  $T_{c \rho=0}$  devient non-nulle dès que le paramètre  $c$  est inférieur à 3,41  $\text{\AA}$  (pointillé rouge).

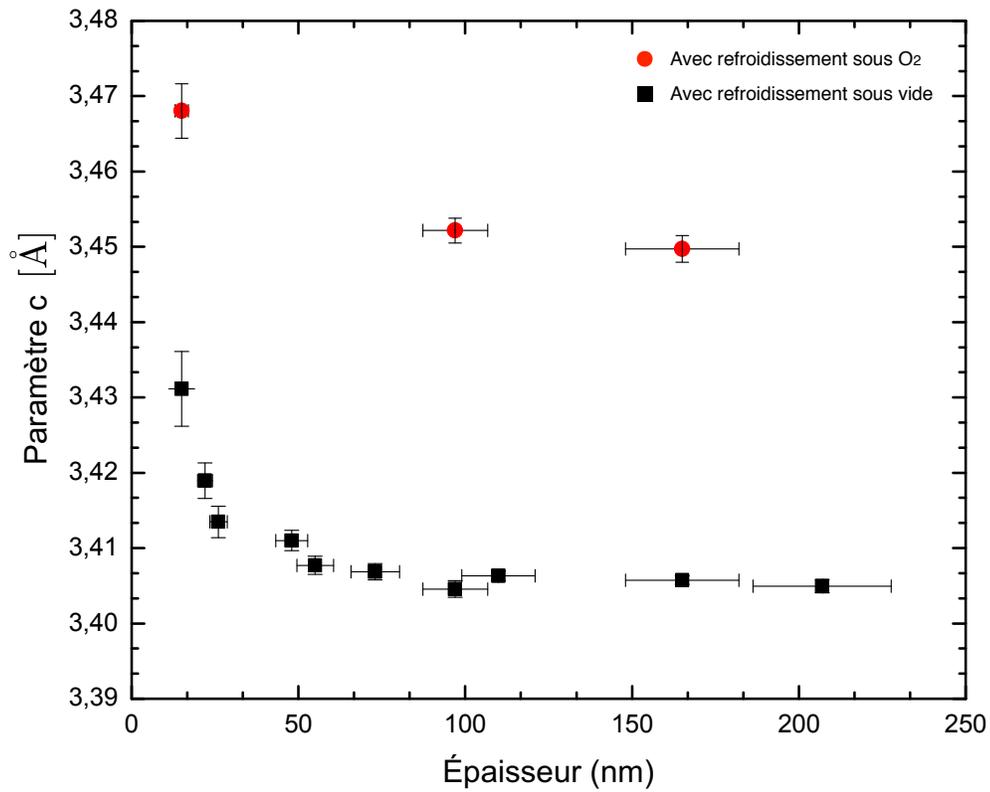


FIGURE 3.16 – Paramètre  $c$  en fonction de l'épaisseur avec ou sans  $O_2$  lors du refroidissement

Comparaison de l'évolution du paramètre  $c$  en fonction de l'épaisseur avec  $O_2$  (rouge) ou sans  $O_2$  (noir) lors du refroidissement après le dépôt sur des substrats de STO. La présence d'oxygène lors du refroidissement semble empêcher le paramètre  $c$  de diminuer en-dessous de 3,45 Å. Avec un refroidissement sous vide, le paramètre hors plan tend vers 3,405 Å en augmentant l'épaisseur du dépôt.

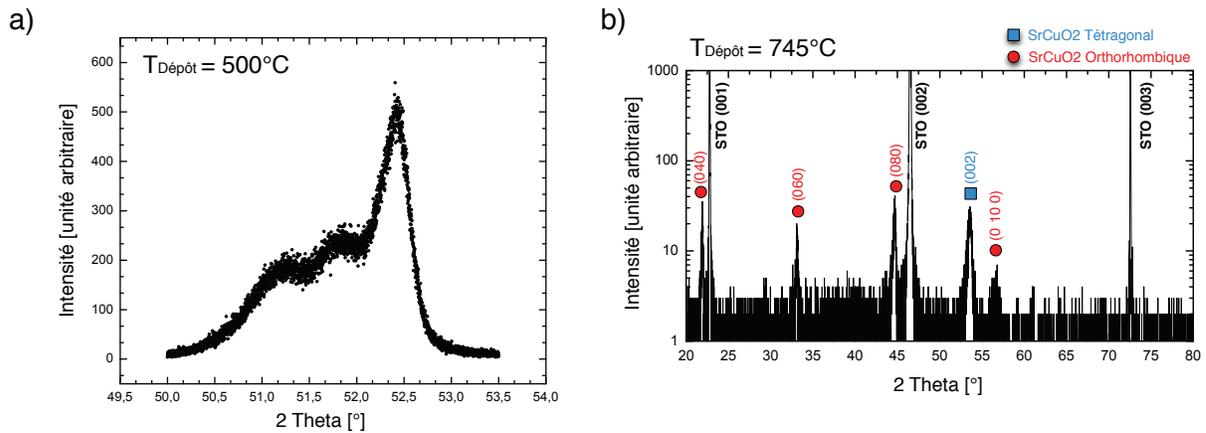


FIGURE 3.17 – Diffractions des rayons-x d'échantillons déposés à très basse et très haute température de dépôt

a) Spectre  $\theta$ - $2\theta$  du pic IL d'une couche déposée à 500°C. Trois pics plutôt qu'un sont présents. b) Spectre  $\theta$ - $2\theta$  du pic IL d'une couche déposée à 745°C. En plus de la phase IL, la phase orthorhombique est très présente.

3.17 a), aucune phase parasite n'est présente. Cependant, la phase IL n'est pas bien définie. Dans un spectre  $\theta$ - $2\theta$ , plutôt que de n'observer qu'un seul pic de la phase IL (002) autour de 52°, plusieurs pics sont présents. Cela laisse croire que différents domaines avec des paramètres hors plan différents sont déposés sur l'échantillon à basse température. À très haute température de dépôt (745°C) (figure 3.17 b), la phase parasite orthorhombique est présente dans les spectres  $\theta$ - $2\theta$ . Cette phase est le résultat d'un manque de cuivre dans la croissance [23]. La haute température de dépôt augmente la mobilité des atomes de cuivre dans la structure cristalline lors du dépôt. Une température trop élevée fournit trop d'énergie aux atomes de cuivre qui ne se lie plus aux sites des plans d'oxyde de cuivre, créant la phase orthorhombique. Les échantillons présentés dans ce qui suit ont été déposés à des températures intermédiaires permettant d'éviter ces deux situations.

L'étude du paramètre hors plan en fonction de la température de dépôt montre une dépendance comparable à celle observée en fonction de l'épaisseur (figure 3.18). À cette épaisseur, ce ne sont plus les contraintes mécaniques en plan du STO qui influencent le paramètre hors plan, mais plutôt la mobilité de l'oxygène. Lors du dépôt, plus la température du substrat est élevée, plus l'oxygène est mobile dans la structure cristalline et moins il est porté à intégrer la structure cristalline à la position d'oxygène apical (O(2) est moins stable que O(1)). Une diminution de la proportion d'oxygène apical entraîne une réduction du paramètre hors plan (section 3.2.3). Comme dans l'étude en fonction de

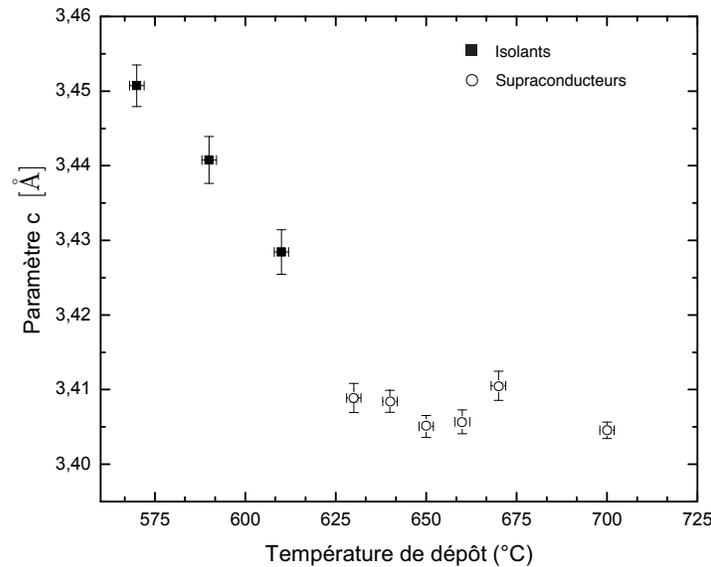


FIGURE 3.18 – **Évolution du paramètre  $c$  en fonction de la température de dépôt des couches**

Le paramètre hors plan ( $c$ ) diminue en fonction de la température de dépôt. Comme dans l'étude en fonction de l'épaisseur, le paramètre hors plan tend vers une valeur limite de  $3,405\text{Å}$ . Les points en forme de cercles (vides) désignent les échantillons ayant une transition supraconductrice.

l'épaisseur, le paramètre hors plan tend vers une valeur limite de  $3,405\text{Å}$  (figure 3.18). À de plus hautes températures tel qu'illustré à la figure 3.18, la phase orthorhombique apparaît (figure 3.17 b)).

Des courbes de résistivité en fonction de la température de plusieurs échantillons déposés à des températures différentes sont présentées à la figure 3.19. Les échantillons déposés à des basses températures ont un comportement fortement isolant. Avec la température de dépôt qui augmente, le comportement isolant devient de moins en moins important et une transition supraconductrice complète est possible à partir d'une température de dépôt de  $640^{\circ}\text{C}$ .

Des mesures en champ magnétique permettent d'extraire la valeur de  $T_{c\text{ Onset}}$ . L'effet de la température de dépôt sur le paramètre hors plan, la  $T_{c\text{ Onset}}$  et la  $T_{c\rho=0}$  se retrouve dans la figure 3.20. Il est possible de remarquer une forte corrélation entre la diminution du paramètre  $c$  (en fonction de la température de dépôt) et l'augmentation de la  $T_{c\text{ Onset}}$ . Une transition supraconductrice complète est observée dès que le paramètre  $c$  est inférieur à  $3,41\text{Å}$ , mais disparaît à cause de la diminution de la qualité cristalline. Des lacunes

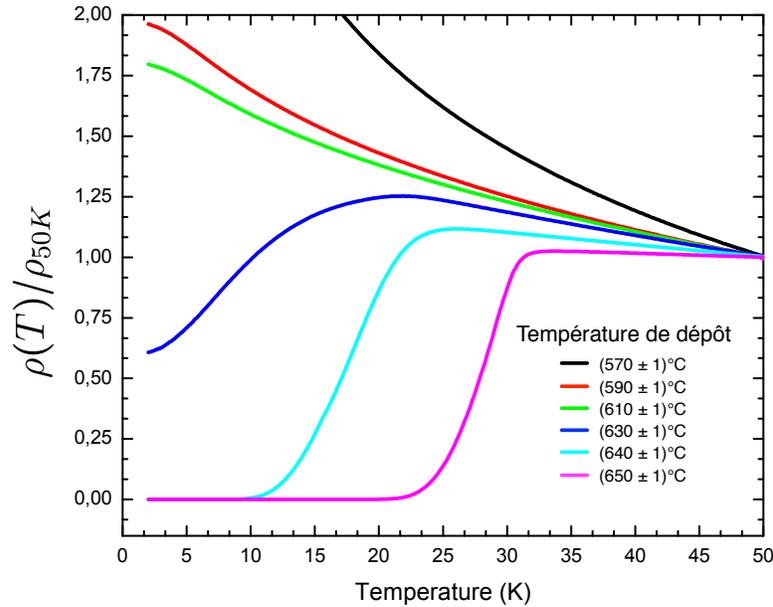


FIGURE 3.19 – **Résistivité en fonction de la température de dépôt**

Les couches déposées à de basses températures ont un comportement fortement isolant. Cet effet devient moins important avec la température de dépôt qui augmente jusqu'à l'émergence d'une transition supraconductrice complète à une température de dépôt de 640°C.

de cuivre, d'abord désordonnées, apparaissent progressivement dans les plans d'oxyde de cuivre avec l'augmentation de la température de dépôt [23]. À des températures de dépôt supérieures à 700°C, les lacunes s'organisent périodiquement pour former la phase orthorhombique tel qu'observé en diffraction des rayons-X (figure 3.17).

### 3.4 Résumé

Les dépendances de la  $T_{c \text{ Onset}}$  et de la  $T_{c \rho=0}$  en fonction du paramètre hors plan obtenues en variant l'épaisseur ou la température de dépôt sont résumées dans le graphique 3.21. Cette figure illustre bien la corrélation liant la diminution du paramètre hors plan (peu importe la méthode) et l'émergence de la supraconductivité ( $T_{c \text{ Onset}}$ ). Ce graphique met également en évidence un seuil critique minimum du paramètre hors plan nécessaire à une transition supraconductrice complète. En effet, une  $T_{c \rho=0}$  ne semble être atteignable que si le paramètre hors plan est inférieur à 3,41Å. Ce seuil a déjà été observé en effectuant une étude du recuit d'échantillons d'IL ( $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$ ) déposés par pulvérisation cathodique sur une couche tampon de  $\text{KTaO}_3$  [6]. Une valeur numérique

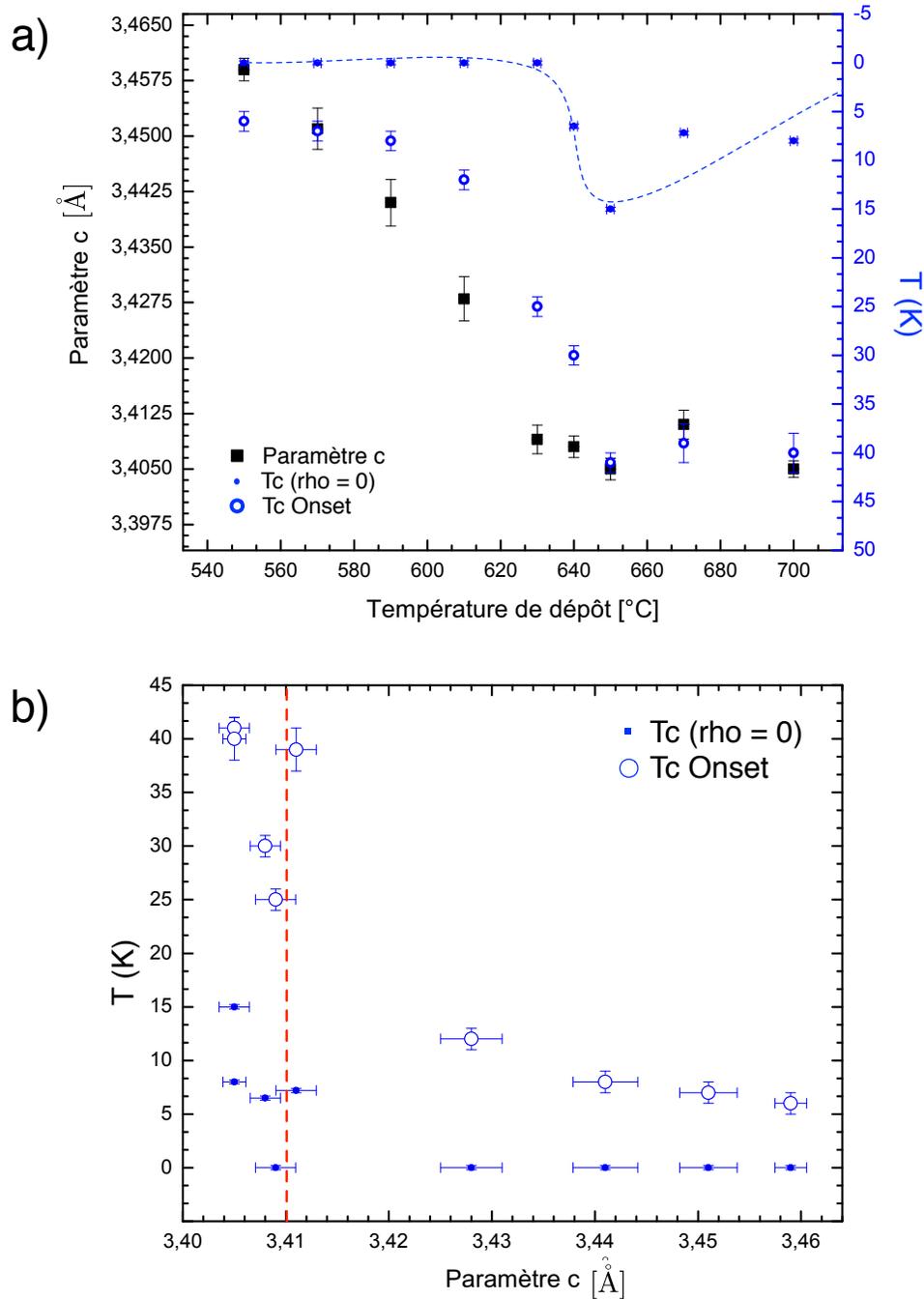


FIGURE 3.20 – Dépendance de la température critique et du paramètre  $c$  en fonction de la température

a) La relation entre le paramètre hors plan (carrés noirs), la  $T_{c \text{ Onset}}$  (cercles bleus vides) et la  $T_{c \rho=0}$  (cercles bleus pleins) en fonction de la température de dépôt est présentée. Il semble y avoir une corrélation entre la diminution du paramètre  $c$  (en fonction de la température de dépôt) et l'augmentation de la  $T_{c \text{ Onset}}$ . b) La dépendance de la  $T_{c \rho=0}$  en fonction du paramètre hors plan est présentée. La  $T_{c \rho=0}$  devient non-nulle dès que le paramètre  $c$  est inférieur à  $3,41 \text{ Å}$  (pointillé rouge).

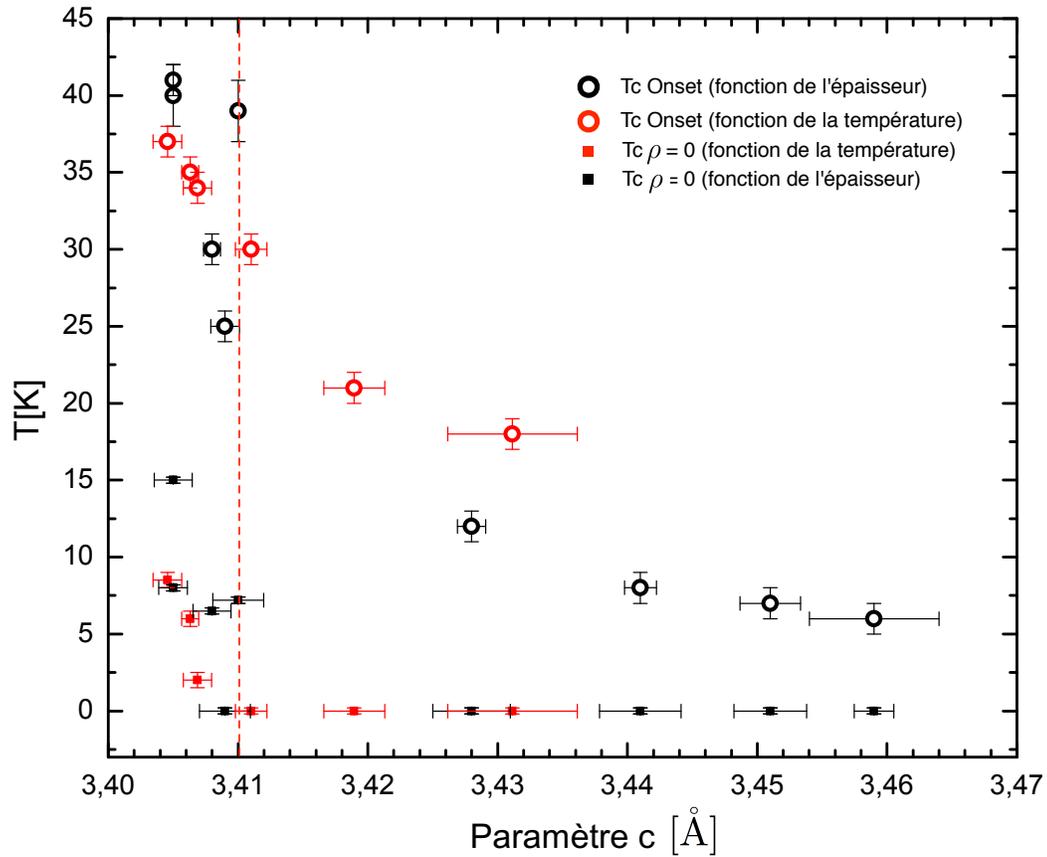


FIGURE 3.21 – Dépendance des températures critiques en fonction du paramètre hors plan

Il semble y avoir une corrélation entre la diminution du paramètre  $c$  et l'augmentation de la  $T_{c \text{ Onset}}$ . La  $T_{c \rho=0}$  devient non-nulle dès que le paramètre  $c$  est inférieur à  $3,41 \text{ \AA}$ . Les échantillons dont la transition supraconductrice est affectée par la qualité cristalline (dépôts très épais) ont été retirés de cette distribution.

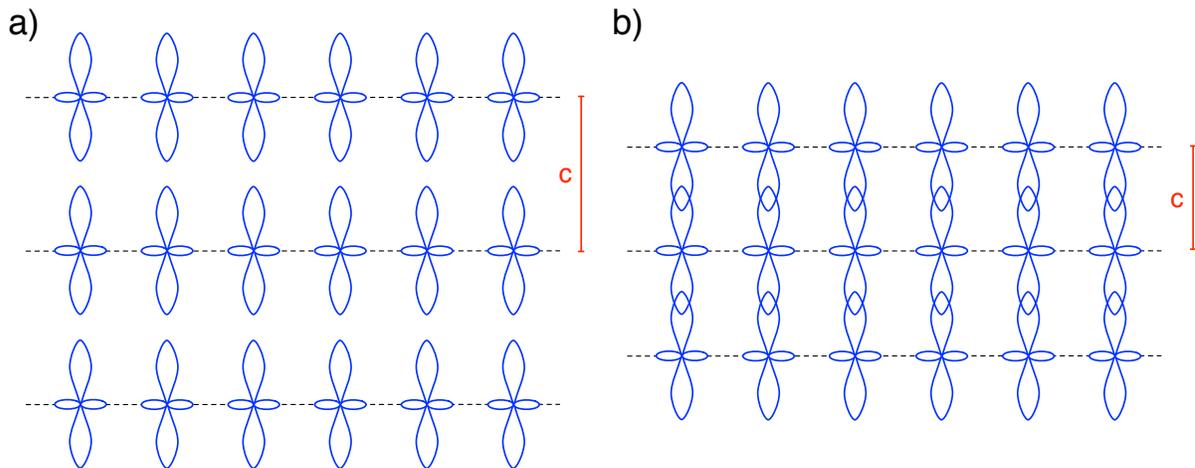


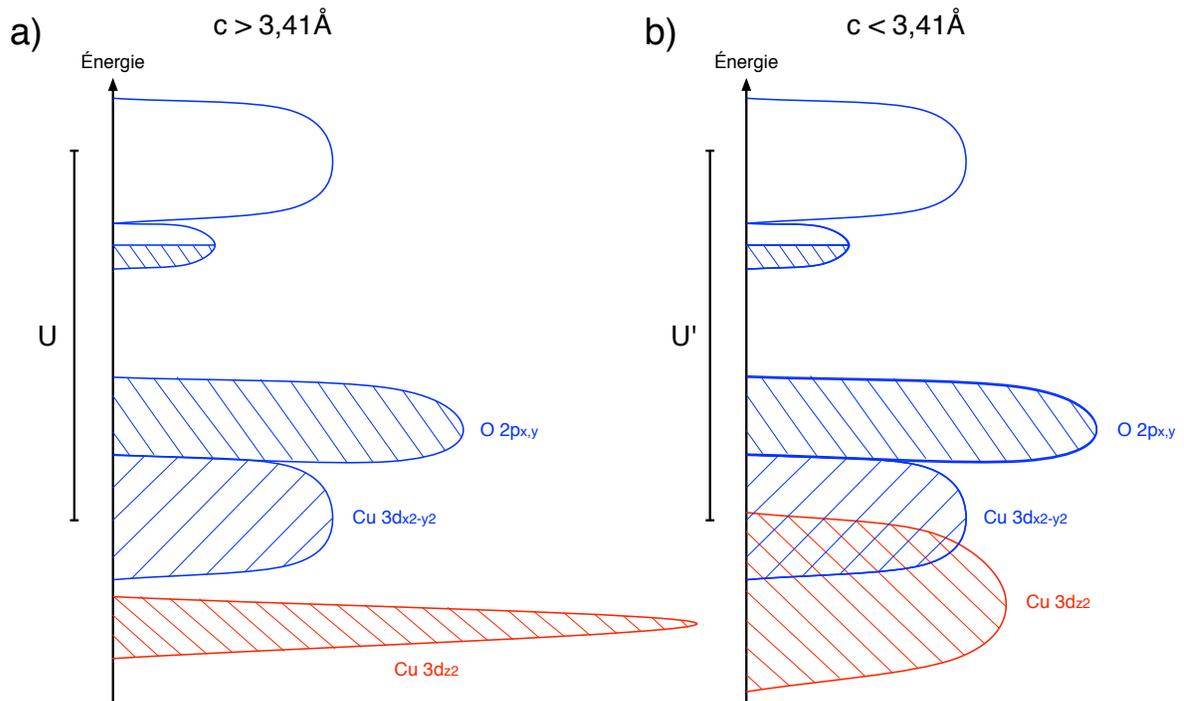
FIGURE 3.22 – Impact de la variation du paramètre hors plan sur le recouvrement des orbitales  $3d_{z^2}$

a) Lorsque le paramètre hors plan est supérieur à  $3,41\text{\AA}$ , il n'y aurait pas ou peu de recouvrement entre les orbitales  $3d_{z^2}$ . b) Le recouvrement apparaîtrait lorsque le paramètre hors plan est inférieur à  $3,41\text{\AA}$ .

identique peu importe l'atome de terre rare (La ou Nd) semble indiquer qu'une distance minimale entre les plans de  $\text{CuO}_2$  est requise pour induire de la supraconductivité dans cette famille de composés.

Mais que ce passe-t-il plus précisément du point de vue de la structure électronique ? En modifiant la distance entre les plans de  $\text{CuO}_2$ , le recouvrement des orbitales  $3d_{z^2}$  (pleines) du cuivre suivant la direction  $z$  change et pourrait devenir important lorsque  $c = 3,41\text{\AA}$  (figure 3.22). Ceci modifierait probablement la proportion des orbitales Cu  $d_{z^2-r^2}$  participant directement aux états électroniques près de l'énergie de Fermi et du même coup le profil de leur bande (figure 3.23). Le recouvrement modifierait donc possiblement suffisamment les liens  $\sigma$   $3d_{x^2-y^2}-2p_x$  dans les plans  $\text{CuO}_2$  pour influencer les coefficients  $U$  et  $t$  (i.e. l'interaction de répulsion électron-électron sur chaque site et la largeur des bandes) afin de favoriser l'émergence de la phase supraconductrice. Une modification de ces coefficients affecterait également d'autres valeurs dont la constante de couplage AF ( $J = \frac{4t^2}{U}$ ) qui, dans un mécanisme d'appariement basé sur les fluctuations AF, pourrait aussi jouer un rôle déterminant.

Cette évolution des caractéristiques de la structure de bande devrait avoir des répercussions profondes sur les autres propriétés électroniques. En modifiant la distance entre les plans de  $\text{CuO}_2$ , y-a-t-il une évolution de la surface de Fermi similaire à celle observée



**FIGURE 3.23 – Impact possible de la variation du paramètre hors plan sur les bandes**

Les régions hachurées sont remplies et les espaces blancs sont vides. a) Lorsque le paramètre hors plan est supérieur à  $3,41\text{\AA}$ , la bande associée aux orbitales  $3d_{z^2}$  est hors de la région d'intérêt pour influencer  $U$  ainsi que les  $t_{ij}$  et la bande est étroite. b) Avec le recouvrement qui apparaîtrait lorsque le paramètre hors plan est inférieur à  $3,41\text{\AA}$ , la bande associée aux orbitales  $3d_{z^2}$  s'élargit et modifierait la valeur de  $U$  ainsi que les  $t_{ij}$ .

pour les autres cuprates dopés aux électrons ( $R_{2-x}Ce_xCuO_4$ ) en fonction du dopage ? Le type des porteurs de charges change-il en fonction du paramètre hors plan qui diminue ? Pour répondre à ces questions, une étude de l'effet Hall des échantillons caractérisés en résistivité a été effectuée et est présentée dans le prochain chapitre.

# Chapitre 4

## Effet Hall dans des couches minces de $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$

L'effet Hall est une méthode expérimentale très intéressante pour étudier la surface de Fermi d'un composé, tout particulièrement les cuprates dopés aux électrons qui présentent une progression de l'importance relatives des porteurs positifs et négatifs en fonction du dopage. En effet, le coefficient de Hall d'un matériau ne dépend que de la densité des porteurs de charge (équation 2.8). La densité de porteurs en fonction de la température pour des échantillons ayant un paramètre hors plan différent est présentée dans ce chapitre. L'objectif est d'observer l'effet d'une variation du paramètre hors plan sur la surface de Fermi et de comparer ce comportement à celui observé chez d'autres cuprates dopés aux électrons.

La figure 4.1 montre la valeur du coefficient de Hall en fonction de la température d'échantillons d'épaisseurs différentes, ainsi que de couches minces déposées à plusieurs températures.

Pour les échantillons n'ayant pas de transition supraconductrice complète ( $T_{\text{dépôt}} < 640^\circ\text{C}$  et épaisseur  $< 50\text{nm}$ ), le coefficient de Hall diminue de manière monotone avec la température et sa valeur est négative sur toute la gamme de températures. Pour les échantillons ayant une transition supraconductrice complète, une remontée de la constante de Hall à basse température est observable. La courbe de l'échantillon de  $4\text{nm}$  d'épaisseur est bruyante puisque les résistances mesurées sont très élevées. Pour l'ensemble des courbes, la valeur du coefficient de Hall est de moins en moins négative pour des échantillons plus

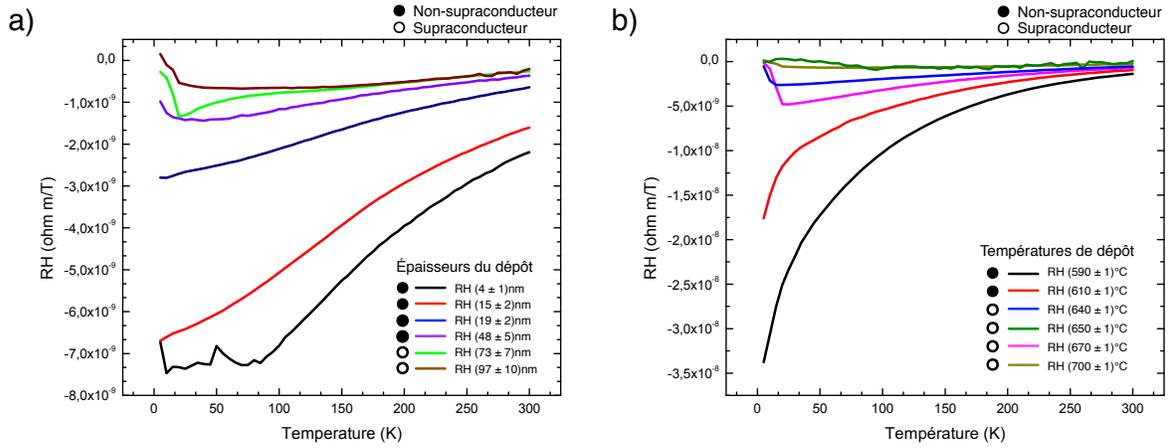


FIGURE 4.1 – Évolution du coefficient de Hall en fonction de la température pour des échantillons d'épaisseurs différentes et déposés à plusieurs températures

- a) Évolution du coefficient de Hall en fonction de la température de couches d'épaisseurs différentes.  
 b) Évolution du coefficient de Hall en fonction de la température de couches minces déposées à plusieurs températures.

épais ou dont la température de dépôt est plus élevée.

L'évolution du coefficient de Hall en fonction de l'épaisseur et de la température de dépôt s'apparente à l'allure de l'évolution du coefficient de Hall en fonction du dopage dans les dopés aux électrons  $T'$  (figure 1.8). Dans ces matériaux, en augmentant le dopage, la longueur des arcs correspondant à des électrons sur la surface de Fermi (à  $(k_x, k_y) = (0, \pi/a)$  et équivalents) augmente tel que démontré en ARPES [34]. Ceci implique une augmentation de la densité d'électrons. Cette variation dans le nombre de porteurs (négatifs) diminue graduellement l'amplitude du coefficient de Hall ( $R_H = \frac{1}{ne}$ ). Une variation similaire du coefficient de Hall est observable en variant l'épaisseur ou la température de dépôt (figure 4.1). En augmentant ces paramètres, le paramètre hors plan diminue, ce qui semble également diminuer l'amplitude du coefficient de Hall. Une diminution du paramètre hors plan semble donc progressivement ajouter des électrons à la surface de Fermi des IL. Il est donc possible de supposer que l'épaisseur et la température de dépôt permettent de contrôler la longueur de "l'arc de Fermi" des électrons.

À partir des graphiques de la figure 4.1, il est possible d'extraire la valeur du coefficient de Hall à une température légèrement au-dessus de la transition supraconductrice (50K). Ces coupes isothermes sont présentées à la figure 4.2. Il est possible d'y remarquer

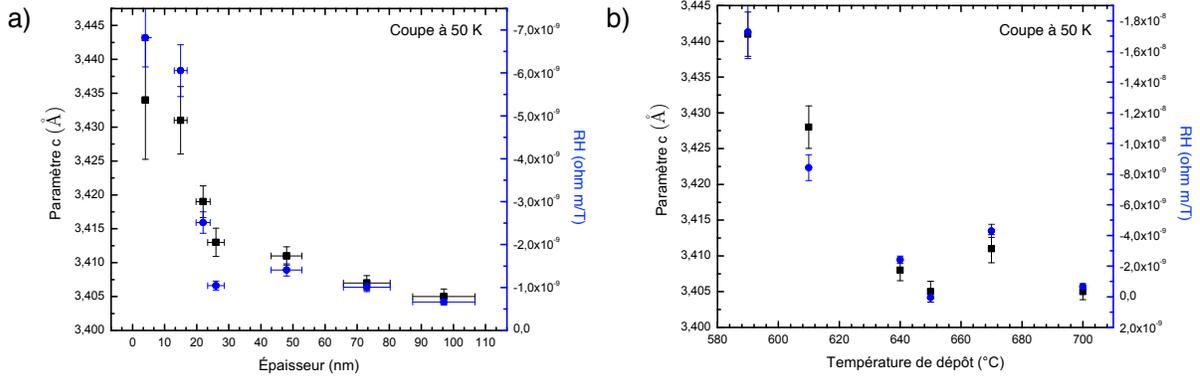


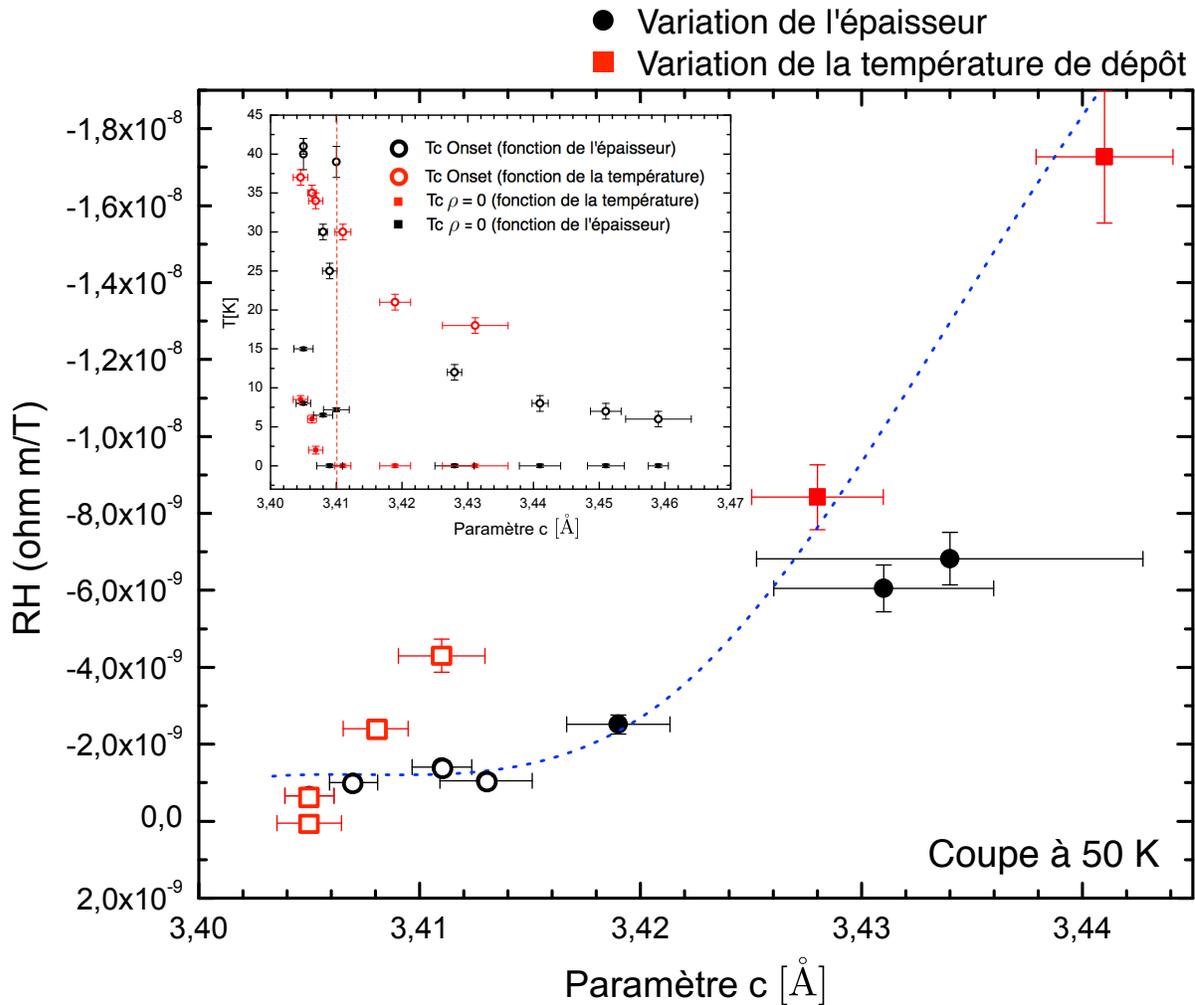
FIGURE 4.2 – Paramètre hors plan et coefficient de Hall à 50K en fonction des conditions de croissance

a)  $R_H(50K)$  et  $c$  en fonction de l'épaisseur des couches minces. b)  $R_H(50K)$  et  $c$  en fonction de la température de dépôt.

la grande corrélation entre le coefficient de Hall et le paramètre  $c$ . La dépendance entre ces deux quantités pour des échantillons d'épaisseurs différentes et déposés à plusieurs températures est présentée à la figure 4.3.

L'effet du paramètre hors plan sur la valeur du coefficient de Hall est assez évident. Une très faible variation de  $0,03 \text{ \AA}$  de  $c$  engendre une variation d'un ordre de grandeur du coefficient de Hall. La relation entre le paramètre hors plan et  $R_H$  a des allures exponentielles. Le coefficient de Hall semble commencer à diverger et devenir plus négatif à partir de  $3,41 \text{ \AA}$ . Cette valeur seuil avait également été remarquée pour l'émergence d'une transition supraconductrice complète (figure 3.21).

Une revue rapide de la littérature permet de facilement s'apercevoir que le coefficient de Hall des cuprates dopés aux électrons (de la famille T'), tout comme celui des dopés aux trous, n'est clairement pas une constante en fonction de la température comme dans les métaux simples (équation 2.8) [63, 64]. La présence de deux types de porteurs dans les cuprates est responsable de ce comportement complexe du coefficient de Hall en fonction de la température. Cette dualité se manifeste entre autres par la présence d'un arc de trous près de  $(k_x, k_y) = (\pi/2, \pi/2)$  sur la surface de Fermi des dopés aux électrons T' grâce à des mesures d'ARPES (figure 1.10) [65]. La présence de deux types de porteurs dans les IL dopés aux électrons ne serait donc pas une surprise, d'autant plus que de récents résultats d'ARPES sur des couches minces (les premiers sur des IL dopés aux électrons) montrent la présence de deux familles d'arcs différentes (figure 1.12) [43].



**FIGURE 4.3 – Coupe isotherme (50K) du coefficient de Hall en fonction du paramètre hors plan**

Coupe isotherme (50K) au-dessus de la transition supraconductrice du coefficient de Hall ( $R_H$ ) en fonction du paramètre hors plan ( $c$ ). Les points en rouge proviennent des courbes obtenues en variant la température de dépôt, alors que les points noirs proviennent de la variation de l'épaisseur. Le trait pointillé bleu est un guide visuel pour montrer la dépendance à caractère exponentiel du coefficient de Hall en fonction du paramètre hors plan. Les points creux (blancs au centre) représentent des échantillons possédant une remontée du coefficient de Hall à basse température. Les points pleins (colorés au centre) ne montrent pas cette remontée à basse température. Graphique inséré (figure 3.21) : dépendance des températures critiques en fonction du paramètre hors plan. La  $T_{c, \rho=0}$  devient non-nulle dès que le paramètre  $c$  est inférieur à  $3,41\text{\AA}$ .

Avec un plus grand dopage, la surface de Fermi des dopés aux électrons T' est occupée progressivement par des trous<sup>1</sup> (figure 1.9). Ce phénomène a une répercussion sur le coefficient de Hall qui devient brusquement moins négatif à basse température et peut même changer de signe en fonction de la température dans des conditions de dopage particulier [32]. En effet, d'après l'équation 1.2, le coefficient de Hall peut évoluer en fonction de la température à cause du rapport des mobilités qui évolue avec la température (à dopage fixe). Il est ainsi possible d'observer des changements de signe, ou du moins des changements de comportement brusques, dans le coefficient de Hall. Dans les dopés aux électrons T', le coefficient de Hall, à dopage optimal, présente une remontée à basse température à cause de la mobilité des trous qui augmente plus rapidement que celle des électrons à basse température (figure 1.8 b). Les changements brusques du coefficient de Hall observés à basse température des échantillons d'épaisseurs plus grandes que 50nm ou déposés à une température supérieure à 610°C pourraient être ainsi attribuables à la présence de trous dont la mobilité augmente à basse température.

La diminution du paramètre  $c$ , *peu importe son origine*, dans les IL dopés aux électrons semble avoir un effet analogue sur les propriétés électroniques au changement de dopage dans les cuprates T'. La quantité d'électrons augmente avec la diminution du paramètre hors plan ( $R_H$  diminue) et des trous apparaissent sous un seuil critique de  $c = 3,41\text{\AA}$  (figure 4.2), comme dans les cuprates T' ayant un dopage supérieur à  $x \sim 0,12$  (figure 1.10). Cet effet dramatique se produit malgré le fait que la concentration nominale de Nd dans la couche ne soit pas modifiée. Pour des paramètres hors plan supérieurs à  $3,41\text{\AA}$ , l'effet des trous dans le transport semble moins présent (absence de remontée à basse température). Les propriétés supraconductrices s'estompent du même coup (les transitions supraconductrices en résistivité ne sont plus complètes).

Pour les échantillons ayant une transition supraconductrice complète, une remontée de la constante de Hall à basse température montre la présence de trous. Ce comportement suggère que la présence de trous comme porteurs de charge suivant la direction "nodale" dans l'espace réciproque (i.e. suivant  $k_x = \pm k_y$ ) est essentielle à l'émergence de la supraconductivité. D'autres études semblent montrer cette nécessité dans les cuprates dopés aux électrons de type T' et laissent croire qu'il s'agit d'une propriété universelle

---

1. La longueur des arcs de trous et d'électrons croit pour éventuellement se joindre à  $x \sim 0,17$  [35].

aux cuprates. [66].

Les résultats présentés dans cette analyse démontrent clairement la présence de deux types de porteurs sur la surface de Fermi des échantillons ayant un paramètre hors plan inférieur à  $3,41\text{\AA}$ . Les résultats d'ARPES sur des couches minces d'IL dopés aux électrons montrent également la présence de deux familles d'arcs différentes (figure 1.12) [43]. Cependant, les seules études réalisées en photoémission étudient des couches minces réduites en oxygène. Il serait extrêmement intéressant de faire la photoémission de couches saturées en oxygène (sans réduction) et de comparer les surfaces de Fermi obtenues. Cette étude permettrait de vérifier l'hypothèse selon laquelle l'absence de réduction engendrerait une diminution (ou l'absence) de la présence de trous<sup>2</sup>. Cette étude permettrait également de comparer les résultats avec les données obtenues avec les dopés aux électrons de la famille T' et de mieux comprendre l'effet de la réduction sur les dopés aux électrons [65]. Il n'est pas encore clair que la réduction ait le même effet dans les IL dopés aux électrons et les composés T'. Dans les T', la réduction semblerait retirer de l'oxygène des plans de  $CuO_2$  [26, 27], alors que dans les IL dopés aux électrons, le recuit semble principalement diminuer la distance entre les plans de  $CuO_2$  pour induire la supraconductivité (section 3.2.3). Il n'est pas impossible que la réduction agisse de deux façons différentes sur ces deux types de composés et que deux mécanismes soient présents..

Il serait intéressant de vérifier l'universalité du seuil critique du paramètre hors plan de  $3,41\text{\AA}$ . L'effet notamment d'autres dopants que le Nd (Sm et Eu par exemple), ayant notamment des rayons ioniques différents, et d'autres valeurs de dopages sur cette valeur seuil sont d'excellentes pistes qui doivent être sondées afin de vérifier l'hypothèse selon laquelle la distance entre les plans d'oxyde de cuivre, par l'entremise du couplage hors plan des orbitales  $3d_{z^2}$  du cuivre, module les coefficients U et t permettant l'émergence de la supraconductivité.

---

2. Un échantillon dopé aux électrons sans recuit n'est pas supraconducteur et ne devrait donc pas posséder de trous sur sa surface de Fermi.

# Conclusion

Dans ce mémoire, il a été observé que le paramètre hors plan (la distance entre les plans d'oxyde de cuivre) doit diminuer sous une grandeur critique de  $3,41\text{\AA}$  pour obtenir une transition supraconductrice complète dans la famille des cuprates de type *infinite-layer* dopés aux électrons. Ce résultat surprenant a été obtenu seulement avec des couches minces épitaxiales de  $\text{Sr}_{0,9}\text{Nd}_{0,1}\text{CuO}_2$ , seul dopage étudié dans ces travaux. Il a été déterminé grâce au coefficient de Hall que la présence de trous comme porteurs de charge est essentielle à l'émergence de la supraconductivité tout comme pour les cuprates  $\text{R}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . La présence de trous semble diminuer à partir d'un paramètre hors plan plus grand que  $3,41\text{\AA}$ .

L'origine physique de ce seuil reste à démontrer. Il est envisageable que la distance entre les plans de  $\text{CuO}_2$  module le recouvrement entre les orbitales  $3d_{z^2}$  du cuivre, possible sous une valeur de  $c = 3,41\text{\AA}$ . Ce recouvrement électronique modifierait le profil de la bande des orbitales  $\text{Cu } 3d_{z^2}$ ,  $\text{Cu } 3d_{x^2-y^2}$  et  $\text{O } 2p_{x,y}$ , influençant suffisamment la répulsion sur site (U) et le saut entre les plus proches voisins ( $t_{ij}$ ) de manière à favoriser l'émergence de la phase supraconductrice.

Une investigation plus en profondeur est essentielle pour déterminer si cette grandeur critique du paramètre de maille hors plan est un critère universel à l'apparition de la supraconductivité dans cette famille. L'effet notamment d'autres dopants que le Nd (Sm et Eu par exemple), ayant notamment des rayons ioniques différents, et d'autres valeurs de dopages sur cette valeur seuil sont d'excellentes pistes qui doivent être sondées. Une réponse à cette question d'universalité a des implications très fondamentales et permettra de mettre en évidence les ingrédients essentiels à l'émergence de la supraconductivité. La dépendance du seuil critique en fonction du dopant et du dopage permettra aux théoriciens de compléter leurs modèles, notamment d'intégrer le modèle de Hubbard (modèle

2D) dans un système physique 3D simple.

Une fois la dépendance du seuil critique en fonction du dopant et du dopage bien comprise, des hétérostructures pourraient être crues pour générer artificiellement les conditions idéales à l'induction de la supraconductivité en utilisant cette famille de composés. La supraconductivité pourrait être induite par des effets de proximité entre un matériau IL et un autre oxyde, ce qui pourrait permettre d'accroître significativement la température critique observée naturellement dans les IL. Une telle étude avec des hétérostructures de  $\text{CaCuO}_2$  et de  $\text{SrTiO}_3$  a été rapportée récemment [67].

Il est important de mentionner que le paramètre hors plan change de façon à conserver le volume de la cellule unité. L'apparition de supraconductivité sous une longueur maximale de l'axe  $c$  correspond aussi à l'apparition de supraconductivité au-dessus d'une longueur minimale de la maille élémentaire dans le plan (a). Il est donc possible que ce soit la longueur de la maille élémentaire dans le plan qui soit importante. En effet, par exemple, une des corrélations importantes découvertes précédemment entre la température critique et un paramètre physique relie  $T_c$  au paramètre de saut diagonal  $t'$  [68]. Bien que la valeur de  $t'$  dépende entre autres de l'orbitale  $4s$  qui est influencée par la proximité des autres plans, il n'en demeure pas moins qu'il est possible que l'influence des autres plans n'intervienne qu'indirectement et qu'un modèle avec un seul plan puisse suffire pour décrire la physique des interactions.

# Bibliographie

- [1] J. Georg Bednorz et K. Alex Müller. Perovskite-Type Oxides – The New Approach to High- $T_c$  Superconductivity. Rev. Mod. Phys. **60**, 585–600 (1988).
- [2] J. Bardeen, L. N. Cooper et J. R. Schrieffer. Theory of Superconductivity. Phys. Rev. **108**, 1175–1204 (1957).
- [3] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang et C. W. Chu. Superconductivity at 93K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure in a New Mixed-Phase YBCO Compound System at Ambient Pressure. Phys. Rev. Lett. **58**, 908–910 (1987).
- [4] H. Takagi, S. Uchida et Y. Tokura. Superconductivity Produced by Electron Doping in  $\text{CuO}_2$ -Layered Compounds. Phys. Rev. Lett. **62**, 1197–1200 (1989).
- [5] N. P. Armitage, P. Fournier et R. L. Greene. Progress and Perspectives on Electron-Doped Cuprates. Rev. Mod. Phys. **82**, 2421–2487 (2008).
- [6] Z. Z. Li, V. Jovanovic et S. Raffy, H. and Megtert. Influence of Oxygen Reduction on the Structural and Electronic Properties of Electron-Doped  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  Thin Films. Physica C **469**(Issue 2-3), 73–81 (2008).
- [7] Y Sun, Y Ma, M R Chen, J Y Yang, H Li et J C Nie. Thickness Dependence of Structural and Electrical Properties of Electron-Doped  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  Infinite-Layer Thin Films Grown by Pulsed Laser Deposition. Journal of Physics : Conference Series **400**(2), 022115 (2012).
- [8] A. Podlesnyak, A. Mirmeistein, V. Bobrovskii, V. Voronin, A. Karkin, I. Zhdakhin, B. Goshchitskii, E. Midberg, V. Zubkov, T. D'yachkova, E. Khlybov, J.-Y. Genoud, S. Rosenkranz, F. Fauth, W. Henggeler et A. Furrer. New Elaboration Technique, Structure and Physical Properties of Infinite-Layer  $\text{Sr}_{1-x}\text{Ln}_x\text{CuO}_2$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Pr}$ ). Physica C : Superconductivity **258**(1–2), 159 – 168 (1996).
- [9] 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**, 11784–11790 (1995).
- [10] M. Azuma M. Takano Y. Bando N. Ikeda, Z. Hiroi 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 **210**(367) (1993).

- [11] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo et H. R. Ott. Superconductivity Above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O System. Nature **363**(6424), 56–58 (1993).
- [12] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert et H. K. Mao. Superconductivity Up to 164 K in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$  ( $m=1,2,3$ ) Under Quasihydrostatic Pressures. Phys. Rev. B **50**, 4260–4263 (1994).
- [13] Kazuko Sekizawa, Yoshiki Takano, Hiroyuki Takigami, Seiji Tasaki et Takamichi Inaba. Superconductivity in the La-Cu-O System. Japanese Journal of Applied Physics **26**(Part 2, No. 5), L840–L841 (1987).
- [14] R. J. Cava, R. B. van Dover, B. Batlogg et E. A. Rietman. Bulk Superconductivity at 36 K in  $\text{La}_{1.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CuO}_4$ . Phys. Rev. Lett. **58**, 408–410 (1987).
- [15] M. G. Smith, A. Manthiram, J. Zhou, J. B. Goodenough et J. T. Markert. Electron-Doped Superconductivity at 40 K in the Infinite-Layer Compound  $\text{Sr}_{1-y}\text{Nd}_y\text{CuO}_2$ . Nature **351**(6327), 549–551 (1991).
- [16] E. Takayama-Muromachi. High-Pressure Synthesis of Homologous Series of High Critical Temperature ( $T_c$ ) Superconductors. Chem. Mater. **10**(2686) (1998).
- [17] Ir. V. Leca. Heteroepitaxial Growth of Copper Oxide Superconductors by Pulsed Laser Deposition. University of Twente, Thèse de Doctorat, Enschede, (2003).
- [18] Kiyosi Motida. Correlation between the Superconducting Transition Temperature and Crystal Structure of High- $T_c$  Copper-Oxides. Journal of the Physical Society of Japan **60**(9), 3194–3195 (1991).
- [19] J.-P. Locquet. Doubling the Critical Temperature of  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  Using Epitaxial Strain. Nature **394**(453) (1998).
- [20] G.V.M. Williams et J.L. Tallon. Ion Size Effects on  $T_c$  and Interplanar Coupling in  $\text{RBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . Physica C : Superconductivity **258**(1–2), 41 – 46 (1996).
- [21] Y. Onose, Y. Taguchi, K. Ishizaka et Y. Tokura. Charge Dynamics in Underdoped  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  : Pseudogap and Related Phenomena. Phys. Rev. B **69**, 024504 (2004).
- [22] 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**(1–2), 15 – 22 (1998).
- [23] V. I. Bobrovskii, V. P. Glazkov, S. E. Kichanov, D. P. Kozlenk, B. N. Savenko et V. A. Somenkov. Effect of High Pressure on the Crystal Structure of  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  Compounds. Physics of the Solid State **46**(8), 1438 – 1441 (2004).
- [24] T. Uefuji, T. Kubo, K. Yamada, M. Fujita, K. Kurahashi, I. Watanabe et K. Nagamine. Coexistence of Antiferromagnetic Ordering and High- $T_c$  Superconductivity in Electron-Doped Superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Physica C : Superconductivity **357-360, Part 1**, 208 – 211 (2001).

- [25] P. G. Radaelli, J. D. Jorgensen, A. J. Schultz, J. L. Peng et R. L. Greene. Evidence of Apical Oxygen in  $\text{Nd}_2\text{CuO}_y$  Determined by Single-Crystal Neutron Diffraction. *Phys. Rev. B* **49**, 15322–15326 (1994).
- [26] 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  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$ . *Phys. Rev. B* **70**, 064513 (2004).
- [27] Matthias Brinkmann, Thomas Rex, Markus Stief, Heinrich Bach et Kurt Westerholt. Residual Resistivity and Oxygen Stoichiometry in  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  Single Crystals. *Physica C : Superconductivity* **269**(1–2), 76 – 82 (1996).
- [28] Hye Jung Kang, Pengcheng Dai, Branton J. Campbell, Peter J. Chupas, Stephan Rosenkranz, Peter L. Lee, Qingzhen Huang, Shiliang Li, Seiki Komiyama et Yoichi Ando. Microscopic Annealing Process and Its Impact on Superconductivity in T'-Structure Electron-Doped Copper Oxides. *Nat Mater* **6**(3), 224–229 (2007).
- [29] G. Roberge, S. Charpentier, S. Godin-Proulx, P. Rauwel, K.D. Truong et P. Fournier. Improving the Growth of Electron-Doped Thin Films Made by Pulsed-Laser Deposition Using Excess CuO. *Journal of Crystal Growth* **311**(5), 1340 – 1345 (2009).
- [30] P. W. Anderson. The Resonating Valence Bond State in  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  and Superconductivity. *Science* **235**(4793), 1196–1198 (1987).
- [31] K. Kirshenbaum J. Paglione K. Jin, N. P. Butch et R. L. Greene. Link Between Spin Fluctuations and Cooper Pairing in Copper Oxide Superconductors. *Nature* **476**(73) (2011).
- [32] 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).
- [33] P. Fournier, X. Jiang, W. Jiang, S. N. Mao, T. Venkatesan, C. J. Lobb et R. L. Greene. Thermomagnetic Transport Properties of  $\text{Nd}_{1.85}\text{Ce}_{0.15}\text{CuO}_{4-\delta}$  Films : Evidence for Two Types of Charge Carriers. *Phys. Rev. B* **56**, 14149–14156 (1997).
- [34] 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).
- [35] H. Matsui, T. Takahashi, T. Sato, K. Terashima, H. Ding, T. Uefuji et K. Yamada. Evolution of the Pseudogap Across the Magnet-Superconductor Phase Boundary of  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . *Phys. Rev. B* **75**, 224514 (2007).
- [36] S. Charpentier. Exploration du diagramme de phase de  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_{4-\delta}$  avec l'effet Hall et l'effet de proximité. Thèse de Doctorat, (2011).
- [37] Jie Lin et A. J. Millis. Theory of Low-Temperature Hall Effect in Electron-Doped Cuprates. *Phys. Rev. B* **72**, 214506 (2005).

- [38] T. Helm, M. V. Kartsovnik, M. Bartkowiak, N. Bittner, M. Lambacher, A. Erb, J. Wosnitza et R. Gross. Evolution of the Fermi Surface of the Electron-Doped High-Temperature Superconductor  $\text{Nd}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$  Revealed by Shubnikov-de Haas Oscillations. Phys. Rev. Lett. **103**, 157002 (2009).
- [39] T. Siegrist, S. M. Zahurak, D. W. Murphy et R. S. Roth. The Parent Structure of the Layered High-Temperature Superconductors. Nature **334**(6179), 231–232 (1988).
- [40] M. Azuma, Z. Hiroi, M. Takano, Y. Bando et Y. Takeda. Superconductivity at 110 K in the Infinite-Layer Compound  $(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x)_{1-y}\text{CuO}_2$ . Nature **356**(6372), 775–776 (1992).
- [41] C.U. Jung, J.Y. Kim, S.M. Lee, M.-S. Kim, Y. Yao, S.Y. Lee, S.-I. Lee et D.H. Ha. High-Pressure Synthesis of the Homogeneous Infinite-Layer Superconductor  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$ . Physica C : Superconductivity **364–365**(0), 225 – 227 (2001).
- [42] J. D. Jorgensen, P. G. Radaelli, D. G. Hinks, J. L. Wagner, S. Kikkawa, G. Er et F. Kanamaru. Structure of Superconducting  $\text{Sr}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{CuO}_2$  ( $T_c=42$  K) from Neutron Powder Diffraction. Phys. Rev. B **47**, 14654–14656 (1993).
- [43] John W. Harter, Luigi Maritato, Daniel E. Shai, Eric J. Monkman, Yuefeng Nie, Darrell G. Schlom et Kyle M. Shen. Nodeless Superconducting Phase Arising from a Strong  $(\pi, \pi)$  Antiferromagnetic Phase in the Infinite-Layer Electron-Doped  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  Compound. Phys. Rev. Lett. **109**, 267001 (2012).
- [44] V. Jovanovic, Z. Z. Li, F. Bouquet, L. Fruchter et H. Raffy. Magnetoresistance and Hall Effect in e-Doped Superconducting  $\text{SrLaCuO}$  Thin Films. Journal of Physics : Conference Series **150**(5), 052086 (2009).
- [45] L. Fruchter, F. Bouquet et Z. Z. Li. Electric-Field Effect on Electron-Doped Infinite-Layer  $\text{Sr}_{0.88}\text{La}_{0.12}\text{CuO}_{2+x}$  Thin Films. Phys. Rev. B **84**, 092502 (2011).
- [46] Grenoble C.E.S.I.R.E. Université J.Fourier. Semi-Conducteurs - Effet Hall. In Plate-forme Matière Condensée et Cristallographie (MCC) (<http://physique-eea.ujf-grenoble.fr/intra/Organisation/CESIRE/MCC/MC/SemiCond/SChall.pdf>).
- [47] M. Naito, S. Karimoto et A. Tsukada. Epitaxy-Stabilized n-Type Superconducting Cuprates. Superconductor Science and Technology **15**(12), 1663 (2002).
- [48] Shin ichi Karimoto et Michio Naito. Electron-Doped Infinite-Layer Thin Films with  $T_c$  Over 40 K Grown on  $\text{DyScO}_3$  Substrates. Applied Physics Letters **84**(12), 2136–2138 (2004).
- [49] Shin ichi Karimoto, Kenji Ueda, Michio Naito et Tadayuki Imai. Single-Crystalline Superconducting Thin Films of Electron-Doped Infinite-Layer Compounds Grown by Molecular-Beam Epitaxy. Applied Physics Letters **79**(17), 2767–2769 (2001).
- [50] Nobuyuki Sugii, Kiyotaka Matsuura, Koichi Kubo, Kiyoshi Yamamoto, Michiharu Ichikawa et H. Yamauchi. Superconducting  $\text{Sr}_{0.875}\text{Nd}_{0.125}\text{CuO}_{2-\delta}$  Thin Films. Journal of Applied Physics **74**(6), 4047–4051 (1993).

- [51] Victor Leca, Dave H. A. Blank, Guus Rijnders, Sara Bals et Gustaaf van Tendeloo. Superconducting Single-Phase  $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{CuO}_2$  Thin Films with Improved Crystallinity Grown by Pulsed Laser Deposition. Applied Physics Letters **89**(9), 092504 (2006).
- [52] Nobuyuki Sugii, Koichi Kubo, Michiharu Ichikawa, Kiyoshi Yamamoto, H. Yamauchi et Shoji Tanaka. Superconducting Thin Films of Infinite-Layer  $\text{Sr}_{1-x}\text{Nd}_x\text{CuO}_y$  Synthesized by Pulsed-Laser Deposition. Japanese Journal of Applied Physics **31**(Part 2, No. 8A), L1024–L1026 (1992).
- [53] D. Dijkkamp, T. Venkatesan, X. D. Wu, S. A. Shaheen, N. Jisrawi, Y. H. Min-Lee, W. L. McLean et M. Croft. Preparation of Y-Ba-Cu Oxide Superconductor Thin Films Using Pulsed Laser Evaporation from High  $T_c$  Bulk Material. Applied Physics Letters **51**(8), 619–621 (1987).
- [54] J Krása, A Lorusso, D Doria, F Belloni, V Nassisi et K Rohlena. Time-of-Flight Profile of Multiply-Charged Ion Currents Produced by a Pulse Laser. Plasma Physics and Controlled Fusion **47**(8), 1339 (2005).
- [55] J.M Huijbregtse, J.H Rector et B Dam. Effect of the Two (100)  $\text{SrTiO}_3$  Substrate Terminations on the Nucleation and Growth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Thin Films. Physica C : Superconductivity **351**(3), 183 – 199 (2001).
- [56] A.J.H.M. Rijnders. The Initial Growth of Complex Oxides : Study and Manipulation. Thèse de Doctorat, (2001).
- [57] S. C. Tidrow, A. Tauber, W.D. Wilber, R.T. Lareau, C.D. Brandle, G. W. Berkstresser, A. J. Ven Graitis, D.M. Potrepka, J.I. Budnick et J.Z. Wu. New Substrates for HTSC Microwave Devices. Applied Superconductivity, IEEE Transactions on **7**(2), 1766–1768 (1997).
- [58] Yoshiaki Terashima, Rie Sato, Shiro Takeno, Shin ichi Nakamura et Tadao Miura. Preparation of Epitaxial  $\text{SrCuO}_x$  Thin Films with an Infinite-Layer Structure. Japanese Journal of Applied Physics **32**(Part 2, No. 1A/B), L48–L50 (1993).
- [59] H. Adachi, T. Satoh, Y. Ichikawa, K. Setsune et K. Wasa. Superconducting (Sr, Nd) $\text{CuO}_y$  Thin Films with Infinite-Layer Structure. Physica C : Superconductivity **196**(1–2), 14 – 16 (1992).
- [60] Shin ichi Karimoto et Michio Naito. Electron-Doped Infinite-Layer Thin Films with  $T_c$  Over 40 K Grown on  $\text{DyScO}_3$  Substrates. Applied Physics Letters **84**(12), 2136–2138 (2004).
- [61] Niel W. Ashcroft et David Mermin. Physique des solides. EDP Sciences, (2002).
- [62] Charles Kittel. Physique de l'état solide. Dunod, (2007).
- [63] 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).

- [64] Yoichi Ando, Y. Kurita, Seiki Komiya, S. Ono et Kouji Segawa. Evolution of the Hall Coefficient and the Peculiar Electronic Structure of the Cuprate Superconductors. Phys. Rev. Lett. **92**, 197001 (2004).
- [65] 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).
- [66] Y. Dagan et R. L. Greene. Hole Superconductivity in the Electron-Doped Superconductor  $\text{Pr}_{2-x}\text{Ce}_x\text{CuO}_4$ . Phys. Rev. B **76**, 024506 (2007).
- [67] 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).
- [68] E. Pavarini, I. Dasgupta, T. Saha-Dasgupta, O. Jepsen et O. K. Andersen. Band-Structure Trend in Hole-Doped Cuprates and Correlation with  $T_c$  max. Phys. Rev. Lett. **87**, 047003 (2001).