

Etude de la profondeur de pénétration  
magnétique de couches supraconductrices  
ultraminces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

Thèse présentée à



la Faculté des Sciences de l'Université de Neuchâtel

pour l'obtention du grade de  
Docteur ès Sciences

Alain Rüfenacht  
physicien diplômé  
de l'Université de Neuchâtel

Neuchâtel, mai 2005



# Etude de la profondeur de pénétration magnétique de couches supraconductrices ultraminces de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

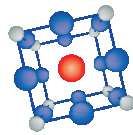
Alain Rüfenacht



Université de Neuchâtel



IBM Research Division, Zurich Research Laboratory



**MaNEP**  
SWITZERLAND

MaNEP, NCCR on Materials with Novel Electronic Properties



IMPRIMATUR POUR LA THESE

**Etude de la profondeur de pénétration  
magnétique de couches supraconductrices  
ultraminces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$**

**Alain RUEFENACHT**

---

UNIVERSITE DE NEUCHATEL

FACULTE DES SCIENCES

La Faculté des sciences de l'Université de  
Neuchâtel, sur le rapport des membres du jury

P. Martinoli (directeur de thèse),  
P. Aebi, J.-M. Triscone (Genève)  
et J.-P. Locquet (Zürich)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 24 juin 2005

La doyenne:



Prof. M. Rahier



# Table des matières

Table des figures	iii
Liste des tableaux	v
<b>Introduction</b>	<b>1</b>
Point de départ . . . . .	2
Motivations . . . . .	2
Contenu . . . . .	4
<b>1 Supraconducteurs à haut <math>T_c</math></b>	<b>5</b>
1.1 Composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . . . . .	5
1.1.1 Diagramme de phase . . . . .	5
1.1.2 Structure du $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . . . . .	7
1.1.3 Contraintes épitaxiales . . . . .	8
1.2 Propriétés générales des cuprates . . . . .	8
1.2.1 Structures électroniques . . . . .	8
1.2.2 Symétrie du paramètre d'ordre dans les HTSC . . . . .	9
<b>2 Considérations expérimentales</b>	<b>13</b>
2.1 Croissance de couches minces par MBE . . . . .	13
2.1.1 Techniques de déposition . . . . .	13
2.1.2 Composants clés d'une MBE . . . . .	14
2.1.3 Chronologie d'une déposition . . . . .	16
2.1.4 Méthode block-by-block . . . . .	17
2.1.5 Rôle du substrat . . . . .	18
2.2 Mesures préliminaires . . . . .	19
2.2.1 Caractérisation structurale . . . . .	19
2.2.2 Mesures résistives . . . . .	21
2.3 Mesures des propriétés électriques et magnétiques aux basses températures . . . . .	22
2.3.1 Cryostat $^3\text{He}$ : principe de fonctionnement . . . . .	22
2.3.2 Mesures inductives . . . . .	25
2.3.3 Mesures résistives . . . . .	29
2.3.4 Appareillage du nouveau cryostat $^3\text{He}$ . . . . .	30

2.3.5	Appareillage de l'ancien cryostat $^3\text{He}$ . . . . .	33
<b>3</b>	<b>Croissance de couches ultraminces</b>	<b>35</b>
3.1	Mesures inductives : limitations . . . . .	35
3.2	Couches minces de LSCO et $\lambda_{ab}(T \rightarrow 0)$ . . . . .	38
3.3	Couche tampon (buffer) homoépitaxiale . . . . .	38
3.4	Croissance et propriétés structurales . . . . .	41
3.5	Résultats préliminaires : mesures résistives . . . . .	42
3.6	Résultats des mesures inductives . . . . .	43
3.7	Conclusions . . . . .	45
<b>4</b>	<b>Profondeur de pénétration et symétrie du paramètre d'ordre : comparaison entre supraconducteur conventionnel et HTSC</b>	<b>47</b>
4.1	Introduction . . . . .	47
4.2	Supraconducteur conventionnel : aluminium granulaire . . . . .	48
4.2.1	Propriétés structurales, croissance et mesure résistive . . . . .	49
4.2.2	Extraction des grandeurs caractéristiques . . . . .	51
4.2.3	Dépendance de $L_k^{-1}(T)$ en champ nul . . . . .	54
4.2.4	Comportement en champ magnétique . . . . .	57
4.2.5	Aluminium granulaire : enseignements . . . . .	59
4.3	Films ultra-minces supraconducteurs de LSCO . . . . .	60
4.3.1	Dépendance de $L_k^{-1}$ en température . . . . .	60
4.3.2	Dépendance de $L_k^{-1}$ en champ magnétique . . . . .	64
4.3.3	Extraction des grandeurs caractéristiques . . . . .	67
4.4	Conclusions . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Effet de champ</b>	<b>73</b>
5.1	Introduction . . . . .	74
5.2	Effet de champ sur les supraconducteurs à haute température . . . . .	75
5.3	Fabrication d'une structure à effet de champ . . . . .	76
5.3.1	Structure, déposition et photolithographie . . . . .	76
5.3.2	Analyse structurale . . . . .	78
5.4	Mesures inductives . . . . .	79
5.4.1	Modulation de $L_k^{-1}$ par effet de champ . . . . .	80
5.4.2	Relation de type Uemura . . . . .	82
5.4.3	Modulation électrostatique en champ magnétique . . . . .	85
5.4.4	Extraction de la masse effective des porteurs de charge . . . . .	89
5.5	Conclusions . . . . .	90
<b>6</b>	<b>Conclusions</b>	<b>91</b>
	<b>Remerciements</b>	<b>93</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>95</b>

# Table des figures

1.1	Diagramme de phase du $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . . . . .	6
1.2	Structure cristalline du $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . . . . .	7
1.3	Schéma du diagramme de phase typique des cuprates . . . . .	9
1.4	Surface de Fermi et lignes nodales . . . . .	10
2.1	Schéma de principe du système MBE . . . . .	15
2.2	Schéma de la méthode de mesure résistive à quatre fils. . . . .	21
2.3	Principe de fonctionnement du cryostat à $^3\text{He}$ . . . . .	23
2.4	Photographie du porte-échantillon et localisation des différents composants . . . . .	24
2.5	Vue en coupe du système de bobines . . . . .	25
2.6	Photos des bobines de mesures encapsulées dans une matrice en stycast . . . . .	26
2.7	Disposition des contacts pour la méthode de van der Pauw . . . . .	29
3.1	Propagation de l'erreur relative du signal mesuré sur l'inductance $L$ . . . . .	36
3.2	Inductance cinétique de différents films de LSCO : les limitations . . . . .	37
3.3	Schéma général buffer homoépitaxial . . . . .	40
3.4	Diffraction des rayons X sur un film mince de LSCO 4/1/2 sur SLAO . . . . .	41
3.5	Effet de taille fini sur un film mince de LSCO 4/1/2 sur SLAO . . . . .	42
3.6	Dépendance de la résistance en fonction de la température des films de LSCO homoépitaxiés . . . . .	43
3.7	$L_k^{-1}(T)$ pour films ultra-minces de LSCO . . . . .	44
4.1	Dépendance de $\sqrt{\xi_0 l}$ en fonction de $\rho_n$ pour l'Al granulaire . . . . .	50
4.2	$L_k^{-1}(T)$ et $L_k^{-1}(B)$ pour un film mince d'aluminium granulaire . . . . .	52
4.3	$B_{c2}$ vs. $T$ dans l'aluminium granulaire . . . . .	53
4.4	$L_k^{-1}(T)$ de l'aluminium granulaire : prédiction BCS et modèle percolatif . . . . .	57
4.5	"Scaling" de $L_k^{-1}$ en fonction du champ magnétique pour l'Al granulaire . . . . .	58
4.6	$L_k^{-1}(T)$ dans divers films de LSCO homoépitaxiés . . . . .	60
4.7	Extraction de $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{1}{\Gamma}$ à partir de $\Delta L_k^{-1}(T)$ en fonction de $T^2$ dans divers films de LSCO homoépitaxiés . . . . .	63
4.8	$\Delta L_k^{-1}(B)$ à différentes isothermes pour le film LC649 . . . . .	64
4.9	$\Delta L_k^{-1}(B)$ à basse température pour le film LC592 . . . . .	65
4.10	Extraction de $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\Delta_0}{\sqrt{B_{c2}}}$ à partir de $\Delta L_k^{-1}(B)$ en fonction de $\sqrt{B}$ dans divers films de LSCO homoépitaxiés . . . . .	67
4.11	Extraction de $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\sqrt{B_{c2}}}{\Delta_0}$ à partir des rampes en température à haut champ . . . . .	68

5.1	Schéma en coupe de la structuration des échantillons pour effet de champ . . . . .	77
5.2	Echantillon structuré pour l'effet de champ, vue depuis dessus . . . . .	78
5.3	Balayage $\omega$ - $2\theta$ d'un film structuré pour l'effet de champ . . . . .	79
5.4	Courant de fuite mesuré dans la couche diélectrique (HfO <sub>2</sub> ) . . . . .	80
5.5	Modulation de $L_k^{-1}(T)$ à +3V, 0V et -3V . . . . .	82
5.6	Modulation de $L_k^{-1}(V_G)$ à différentes isothermes . . . . .	83
5.7	Evidence d'une relation de type Uemura . . . . .	84
5.8	Description de $\Delta L_k^{-1}/L_k^{-1}(0)$ avec la prédiction de Uemura . . . . .	85
5.9	$L_k^{-1}(T)$ en champ magnétique . . . . .	86
5.10	$L_k^{-1}(V_G)$ en champ magnétique . . . . .	87
5.11	Diagramme de phase pour le champ magnétique (à T=0.6 K) . . . . .	88

# Liste des tableaux

2.1	Paramètres pour la croissance de films minces de $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . . . . .	18
2.2	Structures et paramètres de réseau des substrats . . . . .	19
2.3	Paramètres des bobines . . . . .	26
3.1	Valeurs de $\lambda_{ab}(0)$ . . . . .	45
4.1	Grandeurs caractéristiques obtenues pour l'aluminium granulaire . . . . .	54
4.2	$T_c$ et $\lambda_{ab}(0)$ de divers films homoépitaxiés de LSCO . . . . .	61
4.3	Extraction de $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{1}{\Gamma}$ à partir des rampes en température. . . . .	62
4.4	Extraction de $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\Delta_0}{\sqrt{B_{c2}}}$ à partir des rampes en champ magnétique . . . . .	66
4.5	Extraction de $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\sqrt{B_{c2}}}{\Delta_0}$ à partir des rampes en température à haut champ . . . . .	69
4.6	Grandeurs caractéristiques : $\Gamma$ , $v_F/v_\Delta$ et $\Delta_0/\sqrt{B_{c2}}$ . . . . .	70



# Introduction

La découverte des composés supraconducteurs à haute température critique en 1986 figure en bonne place parmi les événements majeurs qui ont bouleversés le monde de la physique du solide au XX<sup>ème</sup> siècle. La mise en évidence de la supraconductivité au-delà de 20 K par Bednorz et Müller [1] dans le composé  $\text{La}_{2-x}\text{Ba}_x\text{CuO}_4$ , a permis non seulement de décrocher le prix Nobel de Physique en 1987, mais également d'inculquer un élan formidable aux travaux de recherches dans le domaine des oxydes. Les années qui ont suivi cette découverte ont vu naître foule de matériaux supraconducteurs à base d'oxydes de cuivre (cuprates). Si jusqu'alors<sup>1</sup> la plus haute température critique ( $T_c=23.3$  K) était détenue par le niobium-germanium ( $\text{Nb}_3\text{Ge}$ ) [2], le composé  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ , découvert en 1987, devient le premier supraconducteur refroidi à l'azote liquide ( $T_c=92$  K) [3]. Après la découverte du  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_2\text{Cu}_3\text{O}_8$  en 1993 ( $T_c=134$  K) [4] et  $T_c \approx 164$  K [5] sous pression hydrostatique en 1994, le palmarès des records pour la température critique est resté jusqu'à présent figé.

L'orientation des recherches de Bednorz et Müller [6] a été influencée par l'existence de la supraconductivité dans le titanate de strontium ( $\text{SrTiO}_3$ ), soit réduit en oxygène ( $T_c=0.3-0.4$  K), soit dopé au niobium ( $T_c=1.2$  K) [7]. Spécialistes dans le domaine des perovskites, ils ont cherché, dans cette famille de matériaux un composé présentant un large couplage électron-phonon, nécessaire selon la théorie microscopique BCS à l'apparition de la supraconductivité. Après plusieurs tentatives infructueuses sur divers composés (notamment oxyde de nickel), le succès est apparu avec les cuprates. Composés d'une succession de plans de  $\text{CuO}_2$ , siège de la supraconductivité, intercalés par des couches jouant le rôle de réservoirs de charges, les cuprates, de par leur géométrie, ont des propriétés très anisotropes. Contrairement aux supraconducteurs dits conventionnels décrits par la théorie BCS, les supraconducteurs à haute température (HTSC) ne disposent pour l'instant d'aucune théorie microscopique. Même si la découverte a été inspirée par une théorie mettant en œuvre des bipolarons, la nature du couplage des paires de Cooper semble différente du mécanisme électron-phonon décrit par la théorie BCS. Une grande majorité de la communauté des chercheurs en supraconductivité penche du côté d'un couplage de nature électronique.

De manière similaire aux supraconducteurs conventionnels, les HTSC présentent également un effet Meissner-Ochsenfeld à bas champ magnétique et un comportement de type II à plus haut champ. La distance caractéristique sur laquelle la valeur d'un champ magnétique extérieur tombe à zéro dans un supraconducteur est appelée profondeur de

---

<sup>1</sup>La supraconductivité dans le composé conventionnel  $\text{Nb}_3\text{Ge}$  a été découverte en 1973.

pénétration. L'étude de cette grandeur fondamentale permet de caractériser la supraconductivité de nos échantillons (films ultraminces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ <sup>2</sup>), et de ce fait constitue le cœur de ce travail de thèse.

## Point de départ

Le présent travail s'inscrit dans la continuité d'une collaboration débutée en 1992, entre les Universités de Neuchâtel et Genève et le laboratoire de recherche IBM de Zurich (Rüschlikon). Ce projet a par la suite reçu le soutien du programme MaNEP<sup>3</sup>. Ce projet s'étalant sur plus d'une décennie a pour thème la croissance épitaxiale par jets moléculaires de films minces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , ainsi que l'étude des propriétés diamagnétiques de ces derniers. La première phase a été essentiellement axée sur la résolution des contraintes liées à la croissance ainsi qu'à l'étude du diagramme de phase de films minces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  sur substrat de  $\text{SrTiO}_3$ , principalement dans le domaine surdopé du diagramme de phase [8–10]. La deuxième partie du travail de recherche [11] s'est articulée autour de la croissance de films de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  plus minces et présentant un  $T_c$  plus élevé. L'emploi d'un substrat induisant des contraintes épitaxiales compressives ( $\text{SrLaAlO}_4$ ) est à l'origine de cette amélioration (§1.1.3). L'étude de la transition supraconducteur-isolant figure également parmi les recherches menées durant la deuxième phase de ce projet. Les données expérimentales recueillies ont été confrontées avec une théorie de "scaling" pour les phénomènes critiques [12], complétée par une approche phénoménologique [13]. Cependant, une telle analyse nécessite la fabrication d'une multitude d'échantillons dans la région sous-dopée. Première difficulté rencontrée : l'impossibilité d'extraire la profondeur de pénétration à basse température de films minces crus sur un substrat de  $\text{SrLaAlO}_4$  dû à une trop forte valeur d'écrantage. Cette limitation est inhérente à la technique de mesure utilisée pour extraire la profondeur de pénétration. L'étude de la transition supraconducteur-isolant était ainsi limitée aux films minces sur substrat de  $\text{SrTiO}_3$ , présentant une réponse inductive réduite. Deuxième difficulté rencontrée : les différents échantillons obtenus, malgré des conditions de déposition identiques présentent une quantité de défauts structuraux variant fortement d'un film à l'autre. Ces différents aspects résument les travaux effectués au début de ce travail de thèse.

## Motivations

La motivation principale de ce travail s'articule autour de la recherche de solutions pour contourner ou surmonter les difficultés énoncées ci-dessus. Le premier défi à relever est l'extraction de la profondeur de pénétration aux basses températures de films supraconducteurs. L'approche développée consiste à réduire l'épaisseur des films ayant une

<sup>2</sup>Le  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  est un composé découvert quelques mois seulement après celui originel ( $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , dopé au Ba).

<sup>3</sup>MaNEP : pôle national de recherche sur les matériaux aux nouvelles propriétés électroniques, débuté en 2001

bonne qualité structurale, dans le but de diminuer l'écrantage tout en gardant une profondeur de pénétration acceptable. Pour la réalisation de couches ultraminces supraconductrices de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (de l'ordre de quelques cellules cristallographiques élémentaires d'épaisseur), une technique recourant à une couche tampon dite homoépitaxiale, intercalée entre le substrat et le film a été développée. Avec cette méthode de croissance, la profondeur de pénétration extraite d'un film contenant seulement deux plans d'oxydes de cuivre supraconducteur vaut  $\lambda_{ab}(0) = 535 \text{ nm}$  ( $T_c \cong 8.5 \text{ K}$ ), soit une valeur comparable<sup>4</sup> à celle provenant de monocristaux du même composé. Grâce à cette méthode, la mesure de la profondeur de pénétration de films de très faible épaisseur est désormais accessible sur toute la gamme de température, levant ainsi la première difficulté évoquée dans le paragraphe "Point de départ".

Suite au développement de la méthode de croissance homoépitaxiale, l'intérêt du travail de recherche s'est focalisé sur l'étude de la profondeur de pénétration de couches ultraminces supraconductrices en fonction de la température et du champ magnétique. Le but des mesures est d'identifier la nature de la symétrie du paramètre d'ordre dans nos films ultraminces. L'analyse réalisée reflète le caractère anisotrope du gap dans les HTSC, synonyme de supraconductivité de type *d-wave*<sup>5</sup>. Afin d'établir une comparaison avec un supraconducteur conventionnel (gap isotrope, *s-wave*), la profondeur de pénétration d'un film mince d'aluminium granulaire a été parallèlement analysée.

La deuxième difficulté (variation des propriétés d'un échantillon à l'autre) n'a pas été résolue par l'avènement de la technique de croissance homoépitaxiale. Les propriétés des HTSC dépendent fortement de la concentration en porteurs de charges. La méthode couramment utilisée pour modifier cette concentration repose sur une technique de dopage "chimique". Dans le cas du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , un atome de lanthane est substitué par un atome d'une valence moindre (Sr). Cette approche possède le grand désavantage que la structure obtenue et le niveau de désordre varient inéluctablement d'un composé à l'autre, et ce particulièrement en présence de films minces. La modification des propriétés intrinsèques supraconductrices, à partir d'un unique composé, peut être réalisé avec une structure à effet de champ. Dans ce cas, la concentration de porteurs de charges est modulée de manière électrostatique. Cependant, l'obtention d'un effet conséquent nécessite le recours à une couche supraconductrice ultramine. Un dispositif à effet de champ, développé sur la base de la méthode de croissance homoépitaxiale, complétée par la déposition d'une fine couche diélectrique amorphe ( $\text{HfO}_2$ ) permet d'atteindre une modulation relative du nombre de porteurs de charges substantielle (18 %). Parmi les résultats marquants obtenus grâce à cette méthode, figure l'observation de la relation de Uemura, pour la première fois à partir d'un unique échantillon.

---

<sup>4</sup>En prenant compte un scaling approprié

<sup>5</sup>Pour conclure à une nature strictement *d-wave*, il faudrait pouvoir disposer d'une grandeur mesurée sensible à la phase, ce qui n'est pas le cas de la profondeur de pénétration. Les observations menées avec la profondeur de pénétration conduisent à une symétrie nodale.

## Contenu

Le chapitre 1 introduit certains principes généraux au sujet du composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Il contient également une approche au thème traitant la structure électronique des cuprates. Finalement quelques informations au sujet de la symétrie du paramètre d'ordre dans les HTSC complète ce chapitre.

Le chapitre 2 regroupe les différents aspects expérimentaux utilisés pour mener à bien l'étude de couches ultraminces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Les techniques de croissance, de caractérisation structurale, de mesures des propriétés de transport et de mesure de la profondeur de pénétration magnétique sont décrites dans ce chapitre.

Le chapitre 3 traite des limitations inhérentes à la méthode de mesure inductive de films supraconducteurs avec écrantage fort. La solution retenue consiste à croître des couches ultraminces supraconductrices, à l'aide d'une couche tampon homoépitaxiale. Les détails de cette technique et les résultats obtenus pour la profondeur de pénétration magnétique constituent le corps de ce chapitre.

Le chapitre 4 contient l'analyse de la profondeur de pénétration dans des films ultraminces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Les données récoltées sont cohérentes avec les modèles basé sur une symétrie du paramètre d'ordre de nature *d*-wave. L'étude préalable d'un supraconducteur conventionnel (aluminium granulaire) fournit un point de comparaison pour une symétrie conventionnelle (*s*-wave). L'analyse des résultats illustre les différences entre ces deux types de composé et conclut ce chapitre.

Le chapitre 5 traite de la modulation du nombre de porteurs de charges dans un film de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  par effet de champ. Une revue des travaux effectués sur l'effet de champ avec des supraconducteurs HTSC et un descriptif de la technique utilisée pour la structuration des couches minces figurent également au menu de ce dernier chapitre.

# Chapitre 1

## Supraconducteurs à haut $T_c$

Ce chapitre regroupe divers aspects utiles à la bonne compréhension des chapitres 3 à 5. La première partie est consacrée au composé supraconducteur étudié durant ce travail, comportant une description du diagramme de phase et de la structure du  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  (LSCO). Le choix du substrat et le rôle des contraintes épitaxiales sur la croissance de couches minces de LSCO est brièvement exposé. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à certaines propriétés des cuprates, avec notamment une discussion sur la nature électronique et sur la symétrie du paramètre d'ordre dans les HTSC.

### 1.1 Composé $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

De tous les composés HTSC, le  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  possède la structure cristallographique la plus simple, contenant un unique plan de  $\text{CuO}_2$ . La densité de charge de ce matériau peut être modifiée soit par substitution de Sr ( $x$ ), soit par oxygène interstitiel ( $\delta$ ).

#### 1.1.1 Diagramme de phase

Dans les composés bulk de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  dopés au Sr, la plus haute température critique, 38 K, est atteinte avec le dopage optimal  $x \approx 0.16$ . La supraconductivité apparaît dans ce composé lorsque la concentration de Sr se situe au-dessus de  $x \sim 0.06$ . Dans la région surdopée, toute trace de supraconductivité disparaît au-delà de  $x \sim 0.25$ .

Pour que la composition chimique du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  soit respectée, le lanthane étant dans un état d'oxydation +3 et l'oxygène -2, le cuivre doit être dans un état d'oxydation  $\text{Cu}^{2+}$  et sa configuration électronique devient  $3d^9$ . Avec de la sorte un trou par atome de cuivre, le composé devrait, selon les calculs de bandes standards, être métallique. Cependant, suite aux fortes interactions électrons-électrons présentes dans ce composé, le trou est localisé au niveau de l'atome de cuivre menant à un matériau isolant antiferromagnétique.

Le composé  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  contient les plans  $(\text{CuO}_2)(\text{LaO})(\text{LaO})$ . Les deux plans de LaO contribuent à une charge +2 électrons par cellule élémentaire. Ces deux électrons sont capturés par le plan de  $\text{CuO}_2$  initialement dans la configuration -2 électrons avec un

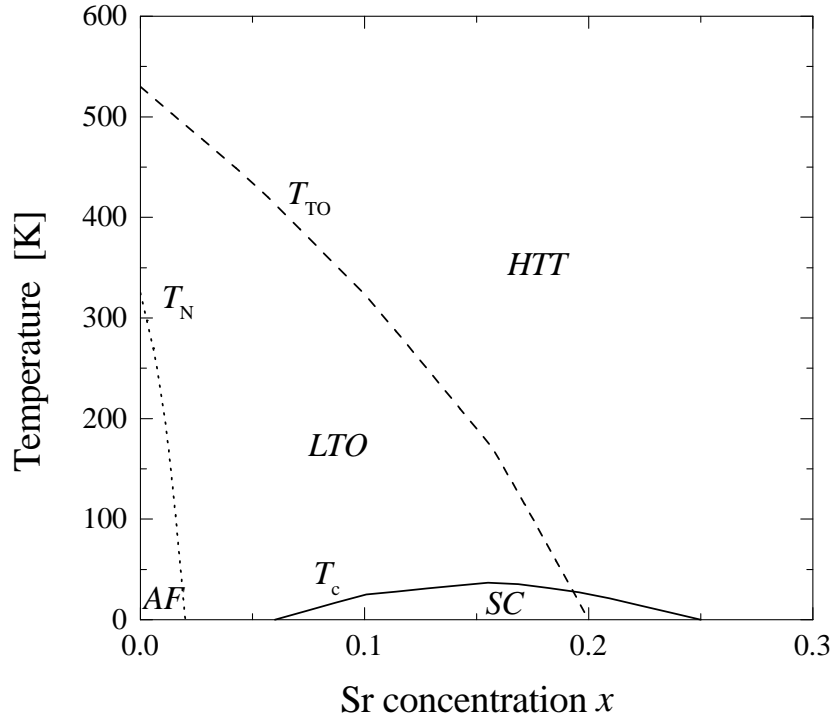


FIG. 1.1 – Diagramme de phase pour le  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Les zones où les propriétés magnétiques (AF), supraconductrices (SC) et structurales (HTT-LTO) apparaissent sont délimitées respectivement par les lignes en pointillés, solide et traitillés.

trou par cellules élémentaire ( $\text{Cu}-3d^9$ ). L'ajout de  $\text{Sr}^{2+}$  par substitution du  $\text{La}^{3+}$  retire une charge au plan  $\text{LaO}$ . L'équilibre électronique au niveau du plan de  $\text{LaO}$  s'établit par la capture d'un électron du plan de  $\text{CuO}_2$ . Ainsi la densité de charge au niveau du plan d'oxyde de cuivre est de  $n_d = 1 + x$  trous par cellule élémentaire. Pour un composé, où le dopage est induit par oxygène interstitiel ( $\text{O}^{2-}$ ), les effets obtenus sont identiques.

Le diagramme de phase du composé est représenté à la figure 1.1. A  $x = 0$ , les spins  $\text{Cu}^{2+}$  s'orientent de manière antiferromagnétique, avec une température de Néel  $T_N$  d'environ 325 K. L'introduction de charges supplémentaires a pour effet de faire plonger dramatiquement  $T_N$ . Au dessus de  $x \approx 0.02$ , l'état magnétique ordonné disparaît, donnant naissance à un métal paramagnétique. La zone supraconductrice s'étend entre  $0.06 < x < 0.25$ . Au dessus de la température de transition supraconductrice, le composé dans l'état normal présente des propriétés non conventionnelles, différant du comportement attendu pour un liquide de Fermi. Cet effet apparaît principalement pour de faibles concentrations de strontium, zone où  $T^*$  (température au-dessus de laquelle apparaît le pseudogap (FIG. 1.3)) est élevée.

### 1.1.2 Structure du $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$

La structure du  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  est tétragonale à haute température (HTT) de type  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , avec groupe d'espace  $I4/mmm$ . Au dessous d'environ 530 K pour le  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ , la structure se transforme en structure orthorhombique (LTO) avec groupe d'espace  $Bmab$  [14]. L'augmentation de la concentration de strontium a pour conséquence une baisse de la température de transition structurale  $T_{\text{TO}}$  (FIG. 1.1).

La maille cristallographique unitaire (UC) est formée de deux plans d'oxyde de cuivre  $2 \times (\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4)$ . Les deux atomes de cuivre se placent à l'angle et au centre de la cellule élémentaire. Chaque atome de cuivre est entouré de 6 oxygènes, formant un octaèdre (illustration figure 1.2). L'anisotropie du composé se reflète par une élongation de l'octaèdre  $\text{CuO}_6$  selon l'axe  $c$ . La distance entre le cuivre et l'oxygène apical (O2) est légèrement supérieure à celle entre le cuivre et les oxygènes (O1) situés dans le plan ( $ab$ ).

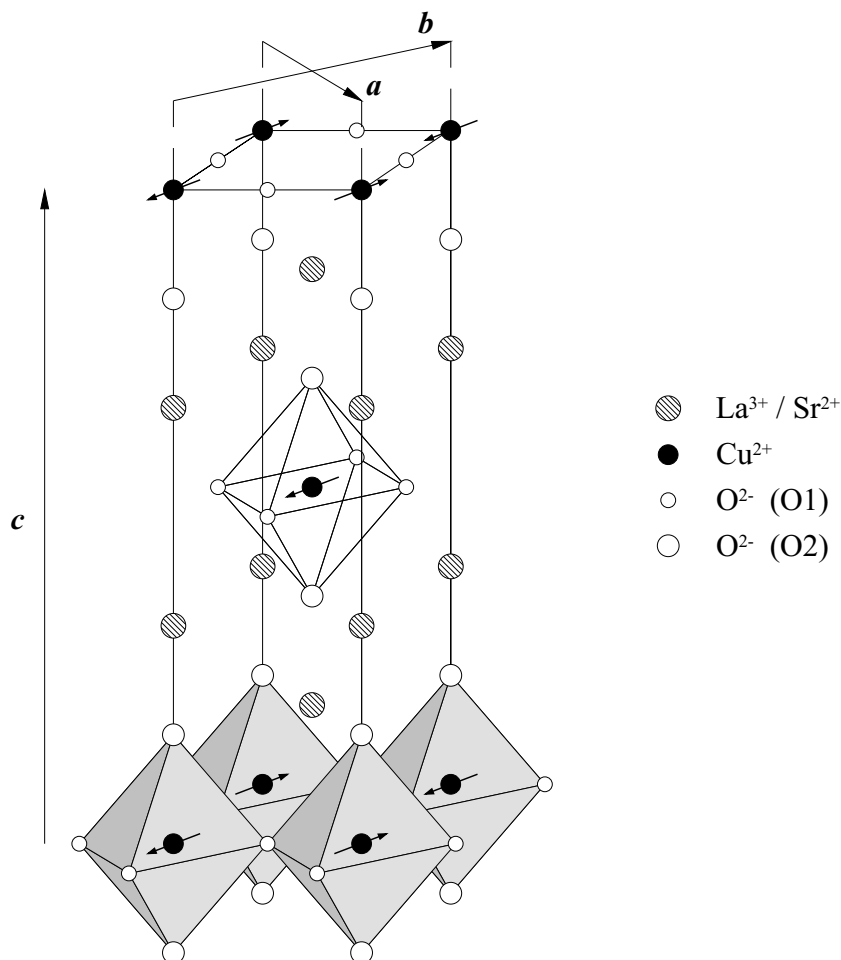


FIG. 1.2 – Structure cristalline du  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ . Les flèches donne une indication de l'orientation des spins des atomes de cuivre dans l'état de Néel.

### 1.1.3 Contraintes épitaxiales

Le substrat nécessaire à la croissance épitaxiale d'un film induit sur la structure de ce dernier un certain nombre de contraintes, qui n'apparaissent pas dans les monocristaux. Afin d'obtenir des films de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) de meilleure qualité et présentant une température critique plus élevée, il est nécessaire de recourir à un autre type de substrat que le  $\text{SrTiO}_3$  (STO) couramment utilisé. Mis en évidence par Sato et Naito [15], le substrat de strontium-lanthane aluminate  $\text{SrLaAlO}_4$  (SLAO) possède des paramètres de réseau dans le plan  $ab$  très proches et légèrement inférieurs à ceux d'un cristal de LSCO. L'analyse par TEM (Transmission Electron Microscopy) de films minces déposés sur ces deux différents types de substrat montre clairement une qualité de croissance incomparablement meilleure sur SLAO [16]. Notamment dû à un paramètre d'accord (mismatch) trop important, les couches obtenues sur STO contiennent des défauts planaires et autres dislocations. De l'interface avec le substrat jusqu'à la dernière cellule élémentaire déposée (12 UC), le composé LSCO sur SLAO est absent de tels défauts. L'augmentation de la pression hydrostatique sur un composé supraconducteur a pour effet une hausse de la température critique. Hors les contraintes épitaxiales, tant compressives (SLAO), qu'extensives (STO), selon le signe du paramètre d'accord induisent une pression uniaxiale dans le plan  $ab$ . Cet effet se répercute par une élévation, respectivement une contraction du paramètre de réseau selon l'axe perpendiculaire aux plans de  $\text{CuO}_2$  modifiant ainsi la distance entre oxygène apical et atome de cuivre. La conséquence d'un tel effet a été mise en évidence par la mesure des propriétés de transport où deux films de  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  déposés conjointement présentent, respectivement sur SLAO et STO, des températures critiques de 49 K et 10 K. [17–19]. De la sorte, un film de LSCO avec  $x=0.1$  exhibe, à stoechiométrie identique, une température de transition deux fois supérieure à celle du LSCO bulk ( $T_c=25$  K). La technique de buffer homoépitaxiale (chapitre 3) utilisée pour la croissance de 1 à 2 cellules cristallographiques élémentaires de LSCO repose sur l'utilisation de telles contraintes épitaxiales compressives fournies par un substrat de SLAO.

## 1.2 Propriétés générales des cuprates

### 1.2.1 Structures électroniques

Les cuprates présentent un diagramme de phase commun (FIG. 1.3), basé sur un composé isolant antiferromagnétique lorsqu'un seul trou par cellule élémentaire et par plan  $\text{CuO}_2$  est présent (parent compound). Dès que la concentration en porteurs de charges augmente, la température de Néel chute jusqu'à  $T_N = 0$ , puis apparaît la phase supraconductrice aux basses températures. À plus haute température, en augmentant le dopage, le comportement antiferromagnétique des cuprates évolue en direction d'un liquide de Fermi, donc un état métallique. Aux basses concentrations en trous, les charges sont essentiellement localisées, trappées dans le puits de potentiel dû à la répulsion de Coulomb, où le modèle de Hubbard est applicable. Avec ce modèle, on obtient par calcul une bande supérieure vide et une bande inférieure quasi pleine, contenant  $n_d - 1$  trous par cellule de

$\text{CuO}_2$  [20]. Aux faibles concentrations seules les charges supplémentaires  $x$  induites par dopages jouent un rôle dans la bande. Cette image n'est plus valable lorsque la densité de porteurs de charges est importante ( $x \gtrsim 0.15$ ) où les charges sont désormais dans des états étendus. Dans cette zone, la structure de bande est constituée d'une unique bande de nature liquide de Fermi avec  $n_d$  trous par cellule de  $\text{CuO}_2$ . Contrairement aux faibles concentrations, le trou provenant de la couche  $3d^9$  du cuivre contribue à la structure de bande de type liquide de Fermi. Entre ces deux schémas, on s'attend à observer un comportement intermédiaire.

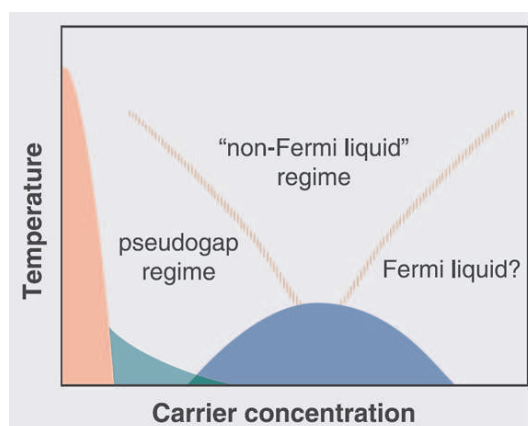


FIG. 1.3 – Schéma du diagramme de phase typique des supraconducteurs à haute température. Figure tirée de [21]

Dans la zone sous-dopée et au-dessus de  $T_c$  apparaît un pseudogap, où gap partiel. Différents scénarios sont en compétition pour expliquer la nature de ce pseudogap. L'image la plus couramment évoquée est que les paires de Cooper se forment au-dessous de  $T^*$ . Cependant, le processus de condensation synonyme de supraconductivité et d'ordre à large échelle n'apparaît qu'à  $T_c$ . Le régime de pseudogap est observé dans la plupart des techniques de mesures courantes opérant au-dessus de  $T_c$  [22]. A partir de la double dérivée des courbes de résistivité en température, Ando *et al.* obtiennent une manière élégante de visualiser  $T^*$  [23].

### 1.2.2 Symétrie du paramètre d'ordre dans les HTSC

Le phénomène de supraconductivité observé dans la grande majorité des métaux est décrit par la théorie BCS (Bardeen-Cooper-Schrieffer) [24]. Cette théorie postule qu'au-dessus de  $T_c$ , les électrons s'apparient sous forme de paires de Cooper, avec spin  $S$  zéro (singlet) et avec un moment cinétique  $L$  nulle (état  $s$ -wave). Le mécanisme de couplage est induit par les interactions entre les électrons et les états de vibration du réseau (phonons). Le coût énergétique nécessaire pour briser une paire, et former ce que l'on appelle des quasi-particules, est une grandeur finie appelée gap d'énergie ( $\Delta_0$ ). Ces quasi-

particules consistent en une superposition quantique d'électrons et de trous sous forme d'excitations dans le régime métallique. Vu que le moment cinétique d'une paire de Cooper est nulle, le gap en énergie est indépendant de  $\vec{k}$  et donc isotrope (symétrie  $s$ ).

Dès la découverte des HTSC, notamment par la signature d'un comportement métallique anormal au-dessus de  $T_c$ , des soupçons sont apparus sur la nature  $s$ -wave du couplage dans les cuprates. Hors grâce à la mise en œuvre de certaines expériences [25], il semble largement accepté que les paires de Cooper dans les cuprates présentent une symétrie de type  $d$ -wave. La conséquence d'une telle symétrie est que l'énergie de gap disparaît en quatre points de la surface de Fermi, dans ces matériaux "bidimensionnels". Suite aux expériences effectuées par photoémission [26], ces nœuds apparaissent le long des diagonales de la zone de Brillouin (FIG. 1.4).

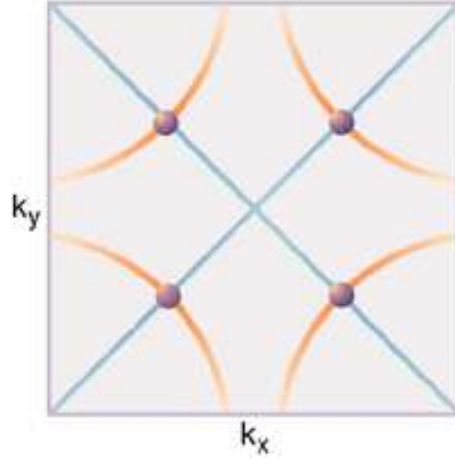


FIG. 1.4 – Surface de Fermi : une image telle qu'observée à partir des mesures par photoémission avec résolution angulaire (courbe rouge). Dans les supraconducteurs conventionnels le gap en énergie apparaît le long de toute la surface de Fermi. Or, avec un supraconducteur  $d$ -wave, le gap va à zéro le long des droites préférentielles (lignes bleues), donnant naissance à quatre nœuds, représentés par des points. A ces quatre points particuliers de la surface de Fermi, le coût énergétique nécessaire à la création de quasi-particules est nul. (Figure tirée de [27]).

Outre la nature de la symétrie du gap, le rôle joué par les quasi-particules revêt également une importance particulière pour la compréhension des comportements observés dans les cuprates. Le spectre en énergie des quasi-particules est donnée par :

$$E(\vec{k}) = \left\{ [\varepsilon(\vec{k}) - E_F]^2 + \Delta^2(\vec{k}) \right\}^{\frac{1}{2}}, \quad (1.1)$$

où  $\vec{k}$  est le vecteur d'onde,  $\varepsilon(\vec{k})$  et l'énergie électronique dans l'état métallique et  $\Delta(\vec{k})$ , la fonction pour l'énergie de gap, qui pour une symétrie  $d$ -wave est approchée par :  $\Delta(\vec{k}) = 1/2\Delta_0[\cos(k_x a) - \cos(k_y a)]$ , avec  $a$  la constante de réseau. De la sorte le gap ( $\Delta(\vec{k})$ ) tombe à zéro, le long des lignes où  $k_x = \pm k_y$ . Proche de ces lignes, l'énergie d'une quasi-particule peut être approximée par

$$E(\vec{k}) = (v_F^2 k_1^2 + v_\Delta^2 k_2^2)^{\frac{1}{2}} \quad , \quad (1.2)$$

où  $v_F$  est l'énergie de Fermi dans l'état métallique,  $v_\Delta = \Delta_0 a / \sqrt{2}$  et  $k_1$  et  $k_2$ , respectivement les composantes du vecteur d'onde normal et parallèle à la surface de Fermi, mesurés relativement au point nodal. En présence d'un superfluide s'écoulant avec une vitesse  $v_s$ , l'énergie des quasi-particules est modifiée comme suit

$$E_{vs}(\vec{k}) = E(\vec{k}) + \vec{k} \cdot \vec{v}_s \quad . \quad (1.3)$$

Les considérations énoncées ci-dessus constituent le point de départ des différents développements théoriques utilisés pour l'interprétation de la variation de l'inductance cinétique inverse à des paramètres extérieurs tels la température et le champ magnétique, sans et avec la présence d'impuretés. A l'aide de ces différents modèles théoriques introduits au chapitre 4, les quantités  $v_F/v_\Delta$ ,  $v_F$  et  $v_\Delta$  ont été extraites à partir des mesures inductives sur des films ultraminces de LSCO.

La nature  $d$ -wave<sup>1</sup> de la symétrie du paramètre d'ordre dans les cuprates est de nos jours bien établie. Or la plupart des techniques de mesure utilisées, tels photoémission avec résolution angulaire (ARPES), chaleur spécifique, conductibilité thermique et profondeur de pénétration<sup>2</sup> ne sont pas sensibles à la phase ( $\varphi$ ) du paramètre d'ordre de la supraconductivité. Seule une comparaison avec les prédictions d'un modèle basé sur une symétrie particulière peut être entreprise dans ces cas de figure. Pour détecter la phase du paramètre d'ordre et ainsi statuer sur la symétrie du couplage, il faut recourir à d'autres dispositifs expérimentaux. La nature  $d$ -wave dans les cuprates a été notamment mise en évidence dans des manip faisant intervenir avec une géométrie particulière des jonctions Josephson entre un cuprate et un supraconducteur conventionnel [25]. Une autre approche menant au même résultat consiste à croître un film HTSC sur un tricristal ou multicristal. La stratégie d'une telle approche est de créer un anneau avec de multiples jonctions, où les différentes orientations de la fonction d'onde des paires sont fixées par l'orientation du substrat. Il en résulte selon la symétrie et la structure choisie, la génération ou non d'un demi quantum de flux [28, 29]. Un exemple particulièrement intéressant est celui présenté par Hilgenkamp *et al.* présentant la cartographie du flux magnétique généré dans différentes formes de jonctions à l'aide d'un micro-squid [30].

---

<sup>1</sup>ou plus généralement une symétrie avec des nœuds, aux abords desquels le gap  $\Delta(\vec{k})$  va à zéro.

<sup>2</sup>Les mesures effectuées durant ce travail de thèse concernent uniquement cette grandeur



# Chapitre 2

## Considérations expérimentales

Ce chapitre regroupe les différentes techniques expérimentales utilisées et développées lors de ce travail. En premier lieu s'inscrit le sous-chapitre consacré à la fabrication de couches minces, traitant les aspects technologiques et opératoires inhérents à la déposition de couches d'oxyde de quelques nanomètres d'épaisseur. Le deuxième volet de ce chapitre traite les mesures préliminaires requises afin de contrôler la qualité de la croissance des couches minces et de vérifier la présence ou non d'une transition supraconductrice par des mesures de transport. Pour conclure ces considérations expérimentales, les aspects liés à la mesure de la profondeur de pénétration magnétique des couches minces sont relatés. Ces mesures effectuées dans un environnement particulier, domaine des très basses températures, haut champ magnétique et champ électrique élevé, nécessitent une description appropriée du mécanisme expérimental mis en œuvre.

### 2.1 Croissance de couches minces par MBE

Au centre de toute recherche expérimentale en physique du solide se place un échantillon à analyser, qu'il a fallu fabriquer et/ou préparer de manière adéquate. La qualité des mesures d'un échantillon et l'interprétation physique que l'on peut en tirer, dépendent fortement de la minutie accordée et de la méthode utilisée pour sa fabrication. Pour satisfaire au maximum ces critères, un soin particulier a été dévolu à la croissance des couches minces supraconductrices.

La croissance des couches minces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  (LSCO) étudiés dans ce travail a été effectuée à l'aide des installations du laboratoire de recherche IBM de Rüschlikon. Le type de machine utilisée, la technique de déposition et le déroulement du processus de croissance sont brièvement décrits dans les paragraphes qui suivent.

#### 2.1.1 Techniques de déposition

Les techniques de déposition pour la croissance de couches minces d'oxydes supraconducteurs se divisent en deux grandes familles : les méthodes de croissance par reproduction et celles par combinaison. La croissance par reproduction s'effectue par érosion d'une cible

de composition proche de la stoechiométrie désirée pour la couche mince. Les techniques d'érosion de la cible les plus courantes s'effectuent soit par laser pulsé (PLD, en anglais Pulse Laser Deposition), soit par ions (sputtering). Les différentes méthodes de croissances par reproductions ont pour avantage un taux de déposition relativement élevé et une relative grande facilité de fonctionnement.

La méthode de croissance par combinaison consiste à évaporer de manière individuelle les différents éléments nécessaires à la croissance d'un composé. Par conséquent, un tel système demande une infrastructure assez lourde, composée d'une multitude d'évaporateurs dédiés à un seul élément. Parmi les avantages d'un tel procédé figure au premier plan la grande souplesse dans le choix de la stoechiométrie du composé à déposer, permettant notamment la croissance d'hétérostructures.

Parmi les techniques par combinaison, la méthode de croissance épitaxiale par jets moléculaires (MBE, en anglais Molecular Beam Epitaxy) a été utilisée pour la déposition des couches minces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  étudiées dans ce travail. Le terme de croissance épitaxiale désigne une croissance où la structure cristalline de la couche déposée suit l'orientation donnée par le monocristal du substrat. La technique MBE requiert l'usage d'une enceinte à vide poussée. Pour satisfaire la condition de jet moléculaire, le libre parcours moyen des molécules évaporées dans le gaz résiduel doit être plus grand que la distance entre l'évaporateur et le substrat. L'avantage de la méthode de déposition par MBE est de pouvoir contrôler de très faibles taux d'évaporations d'éléments, menant à une croissance couche par couche avec une grande précision. La méthode de croissance par MBE a vu le jour à la fin des années 1960 pour satisfaire le besoin grandissant de matériaux semiconducteurs (notamment les composés de type III-V) ayant une haute qualité cristallographique nécessaire à la fabrication de dispositifs micro-électroniques. Le recours à une telle méthode pour la croissance d'oxydes supraconducteurs se heurte à une difficulté de premier ordre. Comment concilier basse pression dans l'enceinte de déposition et fort taux d'oxygénation nécessaire à l'obtention des structures recherchées ? Une solution consiste à recourir à une pression partielle d'oxygène atomique, produite par une cellule plasma et étant environ 5 ordres de grandeurs plus oxydant qu'un gaz d' $\text{O}_2$ .

### 2.1.2 Composants clés d'une MBE

Le système MBE, fabriqué par la firme RIBER (France), est composé d'une enceinte à vide et de 4 éléments de pompage. Lorsqu'une pression partielle d' $\text{O}_2$  ( $1.3 \times 10^{-5}$  Torr) est admise dans l'enceinte pour l'allumage de la cellule plasma, seule la pompe turbo (2200 l/s) et le panneau cryogénique (circulation d'azote liquide) sont en fonction. Une pompe ionique (400 l/s) et une pompe à sublimation de titane complète la palette de pompes pour atteindre un vide de base inférieur à  $1 \times 10^{-9}$  Torr.

L'architecture du système MBE (voir FIG. 2.1) est conçue de sorte qu'au foyer des faisceaux en provenance des différentes sources d'évaporation se place le bras manipulateur sur lequel vient se fixer le bloc porte substrats. On distingue deux types différents de sources d'évaporations présents sur le système MBE ; Les canons à électrons (e-beam) et les cellules à effusion (Knudsen cells). La chambre d'évaporation est munie de trois canons

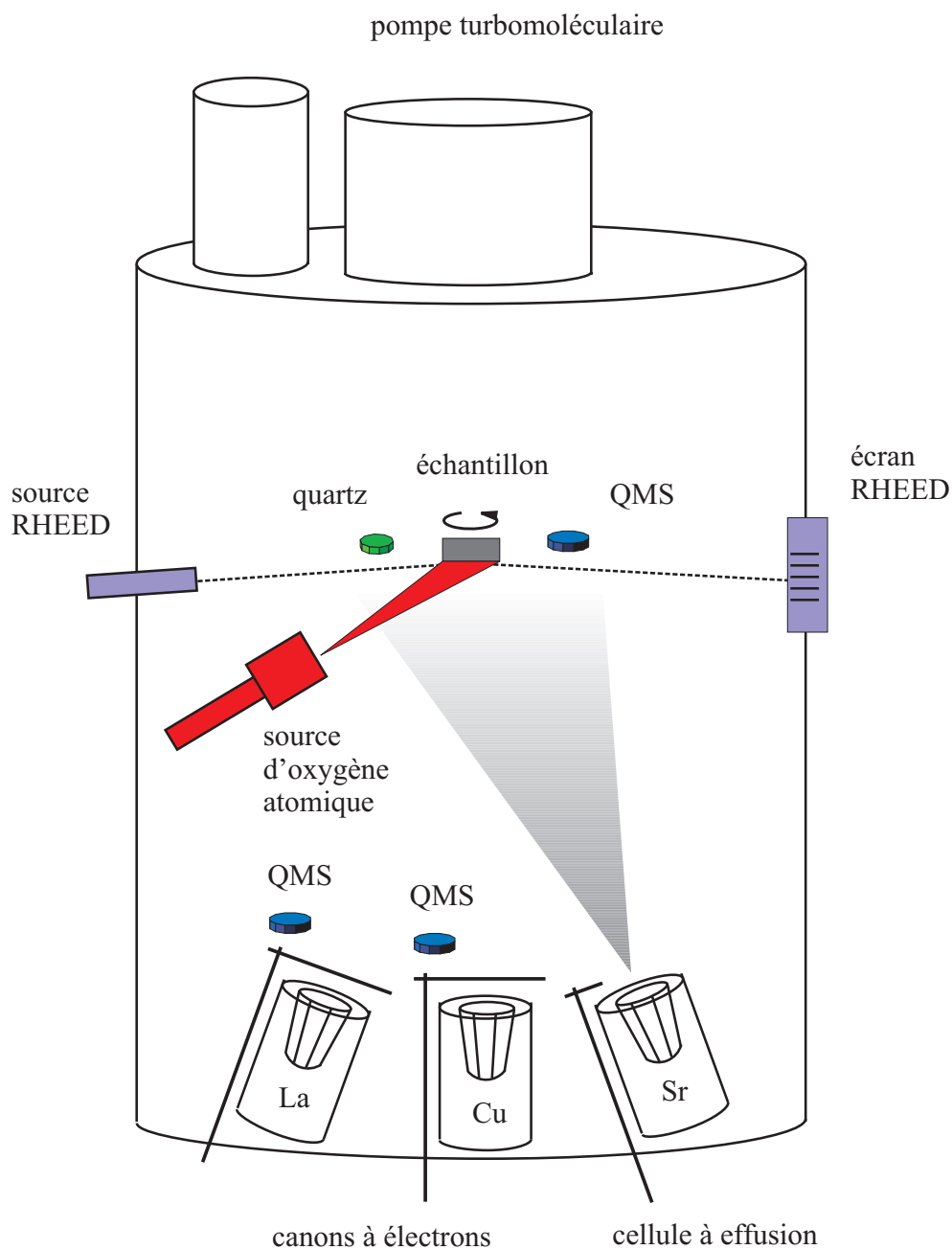


FIG. 2.1 – Schéma regroupant les principaux éléments constituant le système MBE.

à électrons dont deux avec un barillet de quatre creusets contenant chacun un matériau différent. La régulation de la puissance des canons à électrons  $4 \times 7 \text{ cm}^3$  (cuivre) et  $4 \times 15 \text{ cm}^3$  (hafnium) s'effectue grâce à un contrôleur PID couplé à un spectromètre de masse quadripolaire spécifique, intégrant en permanence le flux en provenance du creuset. Pour le canon à électron  $40 \text{ cm}^3$  (lanthane), le signal nécessaire à la boucle de régulation PID, provient de la sonde de pression située dans la chambre de déposition. Les signaux de régulation commandent le courant d'émission des différents filaments des canons. En ce qui concerne les cellules à effusion (strontium), la régulation de la puissance est donnée par l'intermédiaire d'une consigne en température. Un logiciel pilote l'ouverture et la fermeture des caches pneumatiques (pour les canons à électrons) et des caches mécaniques (pour les cellules à effusion), permettant ainsi la programmation de séquences de dépositions. Le bras manipulateur, muni d'une table de déplacement XY, permet de mettre le bloc porte-échantillons en rotation, de le positionner soit tête en bas lors de la phase de déposition, soit horizontal pour le transfert et finalement tête en haut lors du processus d'étalonnage. La température de l'échantillon est régulée à l'aide d'un chauffage situé sur le bras manipulateur. La cellule plasma d'oxygène atomique, située proche de l'échantillon, est munie d'un cache manuel pour couper le faisceau d'oxygène lors de l'étalonnage.

Plusieurs instruments de contrôle équipent le système, dont différentes jauges de pression, un pyromètre optique pour mesurer la température de surface des substrats. Pour le contrôle du flux en provenance des différentes sources d'évaporation, on dispose d'un spectromètre de masse quadripolaire (QMS) situé proche du croisement des faisceaux, ainsi que d'un résonateur à quartz, mesurant l'épaisseur de matériau déposé à l'endroit de l'échantillon et utilisé lors de la phase d'étalonnage uniquement.

Pour compléter la panoplie des instruments de contrôle, un module d'analyse RHEED (Reflexion of High Energy Electron Diffraction), composé d'un canon à électron à incidence rasante sur l'échantillon et d'un écran phosphorescent, permet d'observer l'évolution de la structure cristallographique de la couche mince, dans l'espace réciproque, durant le processus de croissance.

### 2.1.3 Chronologie d'une déposition

La première étape du processus de fabrication consiste à préparer les substrats pour la déposition. Ils sont tout d'abord nettoyés par bain d'ultrasons dans des solvants organiques (acétone et isopropanol), puis séchés et montés sur un bloc composé d'un alliage de nickel spécial (Haynes 214) résistant tant à l'oxydation qu'aux hautes températures. Selon le choix du masque, de un à quatre substrats peuvent être montés sur un bloc, en prenant soin d'intercaler une feuille d'argent cannelée au dos pour assurer un bon contact thermique entre l'échantillon et le bloc. Le bloc est ensuite introduit par le sas dans le système MBE et transféré sur le module de dégazage (annealing). Dans la phase finale de cette préparation, la température du bloc est portée à  $750^\circ\text{C}$  pour une période de 30 minutes. Pendant ce temps, l'utilisateur met en route les différentes sources d'évaporation, ainsi que leur système de régulation pour obtenir des flux constants. Vu l'absence de quartz

lors de la déposition<sup>1</sup>, une étape d'étalonnage est rendu nécessaire pour établir un rapport entre le flux du signal intégré venant du spectromètre de masse et l'épaisseur déposée sur le quartz durant ce même laps de temps. Afin d'éliminer les effets dus à la température sur le signal en provenance du quartz, l'étalonnage consiste en une succession de séquences cache ouvert (1 minute) et cache fermé (1 minute) pour chaque élément. A la fin du processus d'étalonnage, pouvant par ailleurs durer plusieurs heures, le bloc porte substrat est transféré dans la chambre de déposition et sa température est amenée progressivement à une valeur de 700-780°C. Juste avant le processus de déposition, le quartz est retiré, le cache de la cellule plasma d'oxygène atomique est placé en position ouverte et la température de surface des échantillons est vérifiée à l'aide d'un pyromètre optique. Le faisceau du RHEED est enclenché. Ces étapes effectuées, les séquences de déposition peuvent débuter. Selon l'épaisseur désirée pour chaque monocouche, le temps d'ouverture des caches est contrôlé via le paramètre d'étalonnage par l'intégration du signal de flux en provenance du spectromètre de masse. A la fin du processus de déposition, la température du bloc est progressivement réduite. Durant la déposition et le refroidissement, le cache de la cellule plasma reste ouvert et le bloc est mis en rotation sur lui-même pour l'obtention d'une homogénéité optimale.

#### 2.1.4 Méthode block-by-block

Le système de déposition par MBE permet deux modes de croissance. Premièrement le mode de co-déposition ou les différents éléments sont évaporés simultanément. L'avantage d'une telle méthode est un taux de croissance élevé, mais elle nécessite une grande précision dans la régulation et la stabilité des flux en provenance des différentes sources d'évaporation pour obtenir la stoechiométrie désirée. Ce mode est particulièrement intéressant pour la croissance de composés où les éléments ont une grande facilité d'assemblage dans une structure donnée, autorisant une faible variation de stoechiométrie sans grandes conséquences. Pour le type de recherches menées dans ce travail, axées sur la croissance de couches ultra-minces de LSCO sensibles à de faibles variations de stoechiométrie, la méthode de co-déposition n'est pas adéquate. On recourt à une méthode de type séquentielle, où les différents éléments sont évaporés individuellement en suivant la structure cristalline du matériau. La quantité déposée pour chaque élément correspond à la composition nécessaire à la nucléation d'une sous-couche. Selon la structure cristallographique du  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , la séquence idéale est la déposition d'une monocouche de La-O suivie d'une monocouche de Cu-O et terminer à nouveau par une monocouche de La-O. Cette séquence étant répétée pour obtenir l'épaisseur désirée. Malencontreusement, la phase  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  se forme directement lors de la déposition de la monocouche de Cu-O, laissant la moitié du Cu déposé sous forme de précipités de  $\text{CuO}_2$ . Cet effet indésirable peut être évité en utilisant une méthode de déposition de type "block-by-block" [31, 32]. Cette dernière consiste à déposer la quantité totale d'un élément servant à la formation de la structure cristallographique désirée et de jouer sur le mécanisme de diffusion entre éléments pour la former. Suivant cette méthode, la séquence naturelle pour la croissance

---

<sup>1</sup>le bloc porte substrat prenant la place du quartz lors de la déposition

Pression de base	$< 1 \times 10^{-9}$ Torr
Pression partielle d'O <sub>2</sub>	$1.3 \times 10^{-5}$ Torr
Température	700 – 780°C
Puissance cellule plasma d'O	350 W
Taux de croissance	0.5 UC/min.
Tension RHEED	35 kV
Quantité de La	18.16 Å/monocouche
Quantité de Sr	10.66 Å/monocouche
Quantité de Cu	8.30 Å/monocouche

TAB. 2.1 – Paramètres pour la croissance de films minces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ . Les valeurs pour l'épaisseur d'une monocouche d'un élément donné sont déterminées pour une densité  $\rho = 1$ .

du  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  consiste à déposer  $2-x$  monocouches de La-O, suivit de  $x$  monocouches de Sr-O et finalement d'une monocouche de Cu-O. Une période d'attente d'au minimum 10 secondes est accordée pour que la couche puisse se réorganiser et former la structure (La,Sr)O-CuO<sub>2</sub>-(La,Sr)O attendue. L'apparition de précipités n'est pas pour autant totalement exclue. Ainsi toute déviation dans la stoechiométrie mène à la nucléation d'oxydes de cuivre ou de lanthane selon les quantités de matériau excédentaire [33]. Les paramètres déterminant les quantités nécessaires à la croissance des monocouches des constituants du LSCO ont été calculés puis expérimentalement adaptés par [8, 11]. Ces paramètres sont reportés dans la table 2.1.

### 2.1.5 Rôle du substrat

Pour obtenir une croissance de type épitaxiale, les paramètres de réseau dans le plan  $ab$  du substrat doivent impérativement être proches de ceux de la couche mince que l'on souhaite déposer. Pour le composé  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  étudié dans ce travail, le choix s'est porté essentiellement sur deux types de substrats répondant à ce critère ; le titanate de strontium  $\text{SrTiO}_3$  (STO) et le strontium-lanthane aluminate  $\text{SrLaAlO}_4$  (SLAO). Les paramètres de réseau de ces deux substrats, les valeurs d'accord<sup>2</sup> avec le composé bulk de LSCO, ainsi que le type de structure cristalline sont reportés dans la table 2.2. La qualité structurale des couches minces de LSCO dépend fortement du type de substrat choisi et de son état de surface (polissage). Indéniablement les films crus sur un substrat de SLAO, ayant un paramètre de réseau plus petit que le LSCO, présentent une meilleure qualité structurale. L'effet de contrainte dans le plan  $ab$ , soit extensive pour le STO ou compressive pour le SLAO, a pour effet de modifier le paramètre de réseau de l'axe  $c$  du film mince de LSCO et d'influencer les propriétés supraconductrices du film (§ 1.1.3).

Des essais ont été menés avec un troisième type de substrat : strontium-lanthane gallate  $\text{SrLaGaO}_4$  (SLGO). Ce composé est proche du SLAO quant à sa structure et a

<sup>2</sup>Ecart relatif en % par rapport au paramètre de réseau dans le plan  $ab$  d'un monocristal de  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  ( $a=3.784$  Å)

	STO	SLAO	SLGO
Composé	SrTiO <sub>3</sub>	SrLaAlO <sub>4</sub>	SrLaGaO <sub>4</sub>
Structure	cubique	K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> NiF <sub>4</sub>
axe <i>a</i>	3.905 Å	3.754 Å	3.843 Å
axe <i>b</i>		3.754 Å	3.843 Å
axe <i>c</i>		12.63 Å	12.68 Å
accord	+3.2%	-0.8%	+1.6%

TAB. 2.2 – Structures et paramètres de réseau des substrats utilisés pour la déposition de films minces de LSCO. Un paramètre d'accord positif, respectivement négatif correspond à une contrainte dans le plan *ab* de type extensive, respectivement compressive.

un paramètre de réseau dans le plan *ab* légèrement plus grand que ceux d'un monocristal de LSCO (contrainte extensive). Malheureusement aucun film, crû sur ce genre de substrat, n'a présenté de comportement supraconducteur, contrairement aux films sur STO et SLAO déposés conjointement. L'incompatibilité entre substrat de SLGO et film de LSCO reste présentement non-élucidée. L'usage d'un tel substrat a finalement été abandonné.

## 2.2 Mesures préliminaires

Avant d'entamer des mesures et analyses approfondies sur les films minces nouvellement déposés, on procède à des mesures préliminaires pour déterminer la structure et les propriétés de transport. Durant le processus de déposition seules les images fournies par le système RHEED permettent de recueillir des informations quant à la qualité structurale du film mince. Une analyse par diffraction des rayons X permet non seulement d'extraire les informations structurales tels que les paramètres de réseau et l'épaisseur de la couche mince, mais aussi de contrôler la présence non désirée d'éventuels précipités, tel l'oxyde de cuivre ou de lanthane. D'autre part, les mesures de transports permettent d'observer la variation de résistivité du film mince en fonction de la température et de constater la présence ou non d'un comportement supraconducteur. Si le composé est supraconducteur, cette mesure de transport fournit les grandeurs importantes que sont la température critique au bas de la transition  $T_{c0}$ , sa largeur  $\Delta T_c$  et son "onset"  $T_{c \text{ onset}}$ . Ces informations sont capitales pour les analyses plus détaillées que subira l'échantillon par la suite, mais sont également très utiles pour éventuellement corriger certains paramètres de déposition lors des croissances suivantes.

### 2.2.1 Caractérisation structurale

Pour la caractérisation structurale, le laboratoire de recherches IBM de Rüschlikon dispose de deux diffractomètres à rayons X. Le premier de marque Siemens (modèle D500) est équipé d'un tube avec anode en cuivre. On utilise pour l'étude des couches minces un courant de filament de 35 mA, avec une tension d'accélération des électrons dans le tube

fixée à 30 kV. Un monochromateur, situé juste avant le détecteur, filtre la raie  $K_\beta$  du cuivre, ainsi que les longueurs d'onde provenant du fond continu. Le rayonnement arrivant sur le détecteur est essentiellement composé des raies du cuivre  $K\alpha_1$  ( $\lambda_{K\alpha_1} = 1.5406 \text{ \AA}$ ) et  $K\alpha_2$  ( $\lambda_{K\alpha_2} = 1.5443 \text{ \AA}$ ). Le diffractomètre D500 dispose d'un système à deux cercles (angles  $\omega$  et  $2\theta$ ). Le porte-échantillon, muni d'un goniomètre manuel, permet d'orienter l'échantillon (alignement) par rapport au plan de diffraction désiré.

Le rayonnement X de haute intensité du deuxième diffractomètre, fabriqué par la firme Brucker-AXS (modèle D8), est généré par une anode tournante en cuivre. Avec un tel dispositif, le courant de filament monte allègrement jusqu'à une valeur de 350 mA. L'échantillon à analyser prend place au centre d'un système muni de 4 cercles ( $\omega$ ,  $2\theta$ ,  $\phi$  et  $\psi$ ). Un système de rail permet de fixer aisément différents types d'optiques tel un monochromateur pour filtrer la contribution de la raie  $K_\beta$  du cuivre, ou un miroir de Göbel, pour une collimation parallèle du faisceau [34]. L'échantillon est monté sur une table XYZ commandée par logiciel. Un goniomètre motorisé (angle  $\xi$  et  $\zeta$ ) complète cet équipement et permet un alignement précis de l'échantillon par rapport au plan de diffraction désiré.

$\omega$	angle entre la source et le plan de l'échantillon
$2\theta$	angle entre la source et le détecteur
$\phi$	angle de rotation autour du vecteur normal à la surface de l'échantillon ( $\hat{n}$ )
$\psi$	angle entre $\hat{n}$ et le plan formé par le plan source-détecteur

Dans la procédure de caractérisation standard, l'échantillon est aligné selon l'axe- $c$  du substrat. A partir du balayage  $\omega$ - $2\theta$ , en maintenant ces deux angles couplés, on extrait à partir de la position des pics ( $00\ell$ ) où  $\ell=(2,4,6,8, \dots)$  les distances  $d_\ell$  entre deux plans adjacents de diffraction, selon la loi de Bragg,

$$2d_\ell \sin \theta = n\lambda_x, \quad (2.1)$$

où  $\lambda_x$  est la moyenne pondérée de  $\lambda_{K\alpha_1}$  et  $\lambda_{K\alpha_2}$ . Le paramètre de réseau selon l'axe  $c$  est lié aux  $d_\ell$  par une fonction trigonométrique. Cet effet incombe notamment à des considérations expérimentales et instrumentales décrites sous [11, 35]. Généralement, une disposition des  $d_\ell$  en fonction de  $\cot(\theta)^2$  ou  $\cot(\theta) \cos(\theta)$  donne un bon alignement des points. Le paramètre de réseau selon l'axe  $c$  est déduit à l'interception de la droite obtenue à partir des  $d_\ell$  avec l'axe de l'ordonnée ( $\theta = 0$ ). Grâce aux oscillations dues à l'effet de taille finie, observées autour des pics ( $00\ell$ ), on peut déterminer l'épaisseur du film mince. Pour cela, on utilise une méthode numérique pour approcher graphiquement (fit) les oscillations situées de part et d'autre du pic de diffraction à l'aide d'une fonction  $I(\theta)$  [36],

$$I(\theta) = I_{max} \left( \frac{\sin(2\pi Nc \sin \theta / \lambda_x)}{\sin(2\pi c \sin \theta / \lambda_x)} \right)^2, \quad (2.2)$$

où  $N$  est le nombre de cellules cristallographique élémentaires ayant un paramètre de réseau  $c$ . La forme et la largeur de la courbe obtenue par le balayage de  $\omega$ , en fixant  $2\theta$  sur un maximum de diffraction (rocking curve), fournissent des informations sur la texture de la couche (mosaïcité) [37].

### 2.2.2 Mesures résistives

L'utilisation d'un dispositif de mesure de la résistivité s'avère judicieux pour caractériser les couches minces immédiatement après leur croissance. Le comportement en température de la résistivité fournit de précieuses indications quant à la qualité des couches minces supraconductrices et permet d'en déterminer la température critique ( $T_c$ ).

La mesure de la résistivité est basée sur la méthode dite 4-fils, selon la géométrie illustrée dans la figure 2.2. Les pistes électriques consistent de fils d'indium ( $\varnothing 0.3$  mm) pressée sur la surface de l'échantillon. L'indium du fait de sa très grande ductilité et de sa faible température de fusion permet un bon contact à température ambiante sur la surface du LSCO. D'autre part les fils d'indium peuvent être aisément retirées, laissant une surface propre et absente de toute traces métalliques qui pourrait perturber par la suite les mesures inductives. Après la mesure, il est nécessaire d'enlever très rapidement les pistes d'indium, afin d'éviter toute perte d'oxygène dans la couche mince près des contacts. Une telle réduction de l'oxygène affecte les propriétés de transport des échantillons.

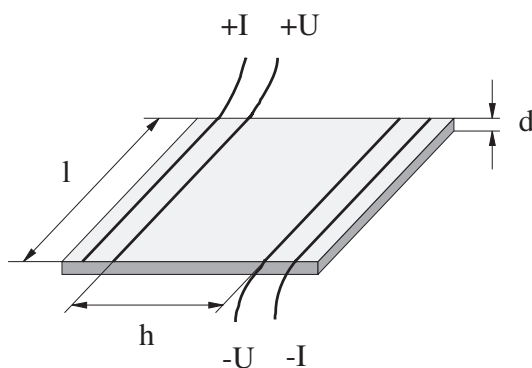


FIG. 2.2 – Schéma de la méthode de mesure résistive à quatre fils.

Les deux pistes extérieures amènent un courant continu (typiquement  $I = 10 \mu A$ ). Les deux pistes intérieures sont utilisées pour mesurer la tension  $U$  générée par le courant s'écoulant dans la couche. Pour une telle géométrie, la résistivité s'obtient par

$$\rho = \frac{U d \cdot w}{I l} \quad (2.3)$$

où  $d$  est l'épaisseur de la couche mince,  $l$  la distance entre les contacts et  $w$  la longueur des pistes, qui généralement coïncide avec la largeur de l'échantillon.

Le principe de fonctionnement de ce système de mesures est le suivant. Une canne de mesure, mue par un moteur est plongée progressivement dans un vase d'hélium liquide. Les mesures de la résistivité s'effectuent à intervalle de température préprogrammé. Afin d'éliminer toute influence des thermotensions, chaque acquisition est effectuée, dans les deux polarités, en renversant la valeur du courant, et en effectuant la moyenne sur 4 cycles. La température de l'échantillon varie graduellement de 300 K à 4.2 K en fonction du degré d'immersion de la canne de mesure dans le bain de vapeur d'hélium.

## 2.3 Mesures des propriétés électriques et magnétiques aux basses températures

Les mesures aux basses températures ont été effectuées à l'aide de cryostats à  $^3\text{He}$  permettant d'atteindre une température de base de 300 mK. Le premier dispositif composé d'un cryostat à  $^3\text{He}$  et dévolu aux mesures inductives ne disposait à la base que d'un écran en  $\mu$ -métal pour réduire au minimum l'influence du champ magnétique extérieur. Ce système a subi par la suite des transformations, par l'introduction d'une bobine de champ magnétique. Le but de cette évolution étant motivée par notre souhait d'étudier la réponse diamagnétique des couches minces en présence d'un champ magnétique statique. Une bobine supraconductrice, de fabrication maison, a été conçue pour atteindre une valeur maximale du champ magnétique de 3 tesla. Afin de pouvoir également effectuer des mesures sans champ magnétique, un écran  $\mu$ -métal peut prendre la place de la bobine de champ magnétique, à l'intérieur même du vase (dewar) d'hélium liquide.

Après un grand nombre de mesures et d'analyses, il s'est avéré judicieux et intéressant de pouvoir disposer d'un champ magnétique plus intense. La décision a été prise d'acquérir un nouveau cryostat à  $^3\text{He}$  et d'utiliser une bobine de champ de 9 tesla, déjà présente et prévue initialement pour fonctionner avec un cryostat à dilution. Ce nouveau cryostat  $^3\text{He}$ , de plus longue dimension, a été équipé pour effectuer, non seulement des mesures inductives, mais également des mesures résistives (4-fils) à basse température.

### 2.3.1 Cryostat $^3\text{He}$ : principe de fonctionnement

Afin de mesurer l'impédance complexe de nos échantillons supraconducteurs à haute température critique, il est nécessaire de disposer de cryostats permettant à la fois d'atteindre de très basses températures et néanmoins être capable de travailler sur une large gamme de température. La volonté d'atteindre la température la plus basse possible est dictée par notre besoin d'extraire la profondeur de pénétration du champ magnétique à température nulle  $\lambda_{ab}(0)$ . Cette grandeur est dérivée de la mesure de l'impédance complexe des échantillons. La solution mettant en œuvre un cryostat de type  $^3\text{He}$  à cycle de condensation-refroidissement s'avère s'adapter de manière optimale à ces exigences pour le domaine de travail de 300 mK à 60-80 K. L'utilisation d'un tel type de cryostat se révèle être aisée, tant lors du montage d'un échantillon, que lors du refroidissement et du travail aux basses températures.

Le principe de fonctionnement des deux cryostats  $^3\text{He}$  utilisés est identique et repose sur le recours à l'isotope 3 de l'hélium comme liquide réfrigérant. Un tel système permet d'atteindre la température de base en réduisant la pression de vapeur au dessus d'un liquide d' $^3\text{He}$  condensée préalablement dans un pot. Un schéma décrivant le principe de fonctionnement est présenté à la figure 2.3.

La première opération consiste à remplir la boîte à 1K avec de l' $^4\text{He}$  issu du bain externe de refroidissement, puis d'abaisser la température de la boîte jusqu'à 1.5 K par pompage mécanique. En chauffant la pompe à adsorption à 30 K durant environ 30 minutes, le gaz d' $^3\text{He}$ , de la sorte relâché dans la colonne, est liquéfié en entrant en contact

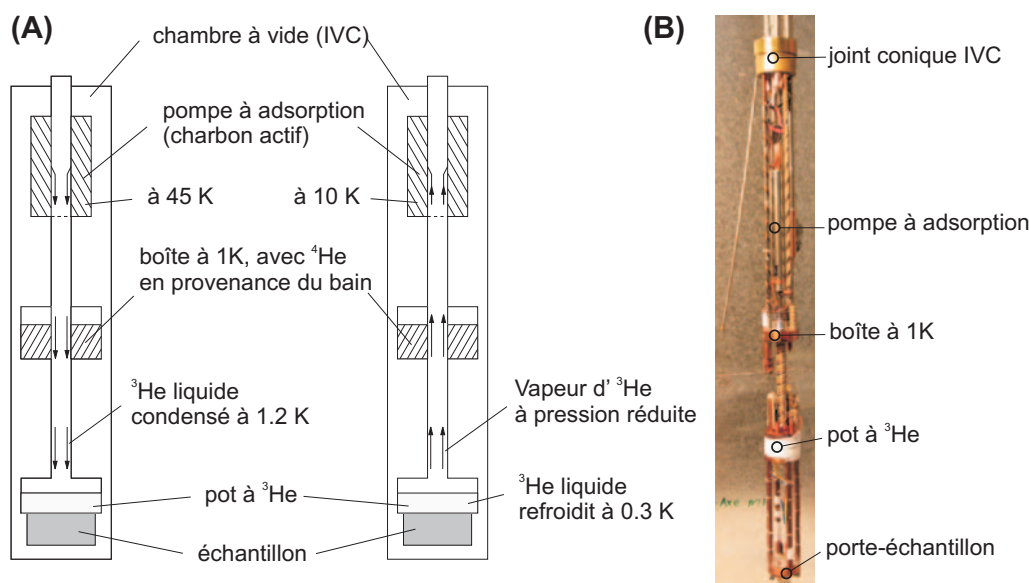


FIG. 2.3 – (A) : Principe de fonctionnement du cryostat à  $^3\text{He}$ . La phase de condensation du gaz (à gauche) précède celle de refroidissement (à droite). (B) : Prise de vue de l'intérieur de l'IVC de la nouvelle canne de mesure Heliox.

avec la boîte à 1K. L' $^3\text{He}$  liquéfié est recueilli dans le pot situé en contrebas. Ce processus porte le nom de condensation et est effectué avant chaque mesure à basse température. Par refroidissement de la pompe à adsorption, la pression de vapeur de l' $^3\text{He}$  diminue et engendre une chute de la température du pot à  $^3\text{He}$  jusqu'à la température de base de 300 mK. Le refroidissement de la pompe à adsorption est assuré par la circulation d' $^4\text{He}$  liquide soit directement issu du bain de refroidissement pour le système Heliox<sup>2VL</sup>, soit provenant de la boîte à 1K pour le nouveau système. Grâce à la pompe à adsorption, aucune manipulation sur l' $^3\text{He}$  n'est requise, tout le gaz étant confiné dans une enceinte fermée. A température ambiante, le gaz d' $^3\text{He}$  occupe environ 2.5 litres de volume et est stocké, sous une pression d'environ 2 bar, dans le vase d'expansion situé au sommet du cryostat. Le temps de maintien à la température de base (300 mK), sans charge thermique, est de l'ordre de 99 heures. Avec le porte-échantillon cette durée est réduite, mais reste néanmoins supérieure à plusieurs heures, ce qui autorise sans craintes des mesures à la température de base sans devoir au milieu entamer un cycle de condensation et de refroidissement [38].

### Porte-échantillon

$^3\text{L}$ 'échantillon ainsi que le système cryogénique est protégé par un tube étanche, dans lequel on effectue le vide (IVC). Une pression partielle de 1 mbar d'hélium (à température

<sup>3</sup>Le descriptif mentionné dans ce paragraphe correspond au porte-échantillon conçu pour le nouveau système  $^3\text{He}$ . La description générale de l'ancien système se trouve au § 2.3.5 ou est décrit dans [11].

ambiante) est introduite dans l'IVC pour assurer un minimum d'échange thermique avec le bain extérieur. Le contact thermique sous l'échantillon est assuré par un saphir, lui-même encastré dans une pièce en cuivre rattachée au pot à  $^3\text{He}$ . Le système de porte-échantillon (voir FIG. 2.4) a été conçu pour placer l'échantillon au centre de la bobine de champ magnétique et obtenir un contact thermique optimal avec le pot à  $^3\text{He}$  (source froide). La source chaude est produite par un fil de chauffage torsadé, SL-36 (LakeShore) d'une résistance de  $30\ \Omega$ , relié directement au contrôleur de température, et en contact avec le cuivre situé sous le saphir. Comme aucun senseur de température commercial, en présence d'un fort champ magnétique, ne peut couvrir la gamme de température de 300 mK à 80 K, il a fallu recourir à deux sondes différentes. De 100 K jusqu'à 2 K la température est mesurée à l'aide d'un senseur de type "carbon-glass" (CGR). Aux températures plus basses que 2 K la résistance du CGR devenant trop haute, un senseur de température à oxyde de ruthénium (ROx) prend le relais. Le changement en cours de mesure de la référence d'un senseur à l'autre est assuré par le logiciel de contrôle de la mesure. Ces deux senseurs, encapsulés dans un manteau de forme cylindrique prennent place dans un trou du saphir et sont localisés idéalement proche de l'échantillon.

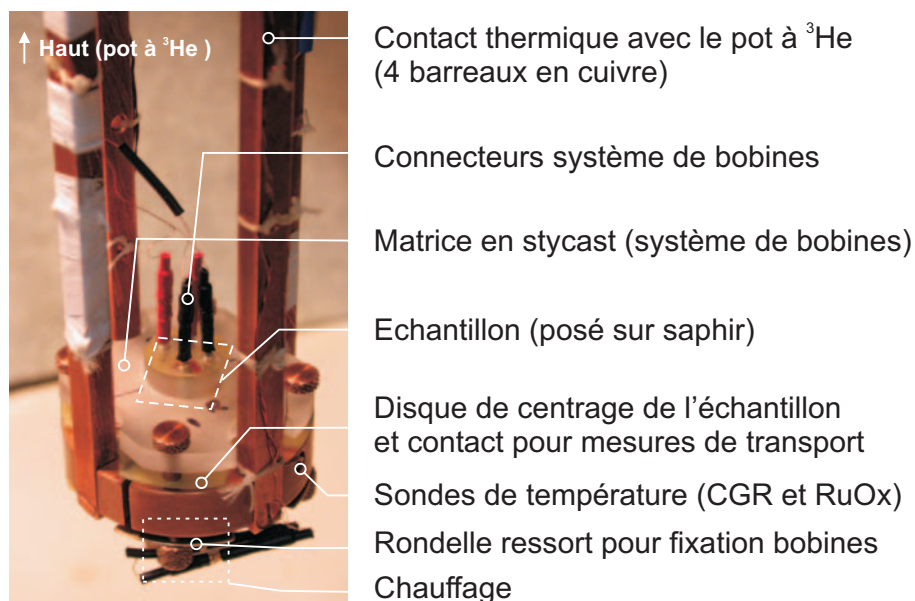


FIG. 2.4 – Photographie du porte-échantillon et localisation des différents composants.

Afin d'éviter au maximum l'effet indésirable des courants de Foucault, le porte-échantillon en cuivre au niveau du porte saphir dispose d'une fente, fraisée lors de la fabrication (rainure visible sur la figure 2.4).

Une plaquette en circuit imprimé permet le centrage de manière précise de l'échantillon sous le système de bobines mesures. Muni de contacts électriques double face, pour assurer une bonne thermalisation et éviter tout apport ponctuel de chaleur sur l'échantillon, cette

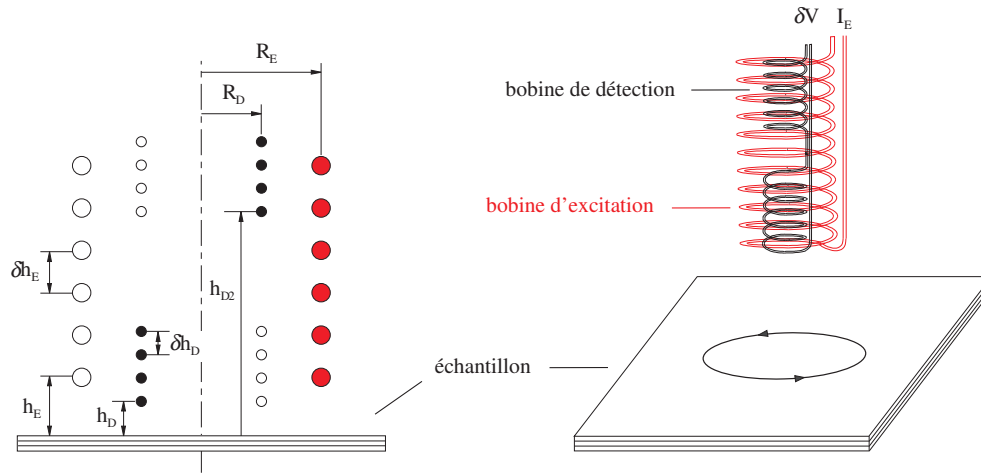


FIG. 2.5 – Vues en coupe et en perspective du système de bobines. La configuration astatique de la bobine de détection permet de minimiser l'inductance mutuelle et d'atténuer les perturbations extérieures.

plaquette joue également le rôle de connecteur lors des mesures résistives.

Le système de bobines pour les mesures inductives, encapsulé dans une matrice en polymère (stycast<sup>®</sup>) vient se placer au dessus de l'échantillon. Un mécanisme de fixation avec une lame ressort en cuivre-béryllium permet de s'affranchir des contractions thermiques et assurer de la sorte d'un contact parfait du système de bobines de mesures avec le film à toutes températures.

### 2.3.2 Mesures inductives

Les mesures inductives (two-coil technique) font appel à l'utilisation de deux mini-bobines (Fig. 2.5 et 2.6). La première, dite bobine d'excitation (drive coil), sous l'effet d'un courant AC de fréquence  $\omega$  et d'intensité  $I_D$ , produit un champ électromagnétique  $\vec{h}_{ac}$ . Sous l'influence de ce champ  $\vec{h}_{ac}$ , le film va générer des courants d'écran observés par la bobine dite de détection (receive coil), composée elle-même de deux bobines astatiques. La présence du film modifie l'inductance mutuelle des bobines de détection et d'excitation. L'amplitude du signal induit  $\delta V$ , mesuré aux bornes de la bobine de détection dépend de la conductivité de l'échantillon. La bobine de détection est de dimension réduite ( $\varnothing$  2.5 mm) par rapport à la taille standard des échantillons mesurés ( $1 \text{ cm}^2$ ). De ce fait, le film paraît de taille "infinie" par rapport à la dimension de la bobine d'excitation [11]. Les deux bobines sont montées de manière coaxiale et sont situées du même côté de l'échantillon. Les paramètres géométriques entrant dans le calcul du signal induit  $\delta V$  sont reportés à la table 2.3.

La technique two-coil consiste à partir d'un signal induit  $\delta V$  et mesuré aux bornes de la bobine de détection, d'extraire l'impédance de surface  $Z_s$  d'un film supraconducteur. La relation entre ces deux grandeurs a été soigneusement développée et rapportée dans la

	Bobine d'excitation (D)	Bobine de détection (R)
Rayon	$R_D = 1.6 \text{ mm}$	$R_R = 1.25 \text{ mm}$
Distance entre deux spires	$\delta h_D = 85 \text{ }\mu\text{m}$	$\delta h_R = 20 \text{ }\mu\text{m}$
Nombre de spires	$N_D = 25$	$N_R = 25 (\times 2)$
Diamètre fils de cuivre	$\phi = 85 \text{ }\mu\text{m}$	$\phi = 20 \text{ }\mu\text{m}$
<i>Ancien système</i>		$h_R = 0.19 \text{ mm}$
Distance première spire-film	$h_D = 0.86 \text{ mm}$	$h_{R2} = 2.94 \text{ mm}$
<i>Nouveau système</i>		$h_R = 0.18 \text{ mm}$
Distance première spire-film	$h_D = 0.85 \text{ mm}$	$h_{R2} = 2.93 \text{ mm}$

TAB. 2.3 – Paramètres des bobines. Les grandeurs  $h_D$ ,  $h_R$  et  $h_{R2}$  sont ajustées afin d'obtenir un signal calculé indentique à celui mesuré dans la limite d'écrantage fort (voir texte pour plus de détails).

référence [39]. Voyons néanmoins succinctement les grandes lignes de ce développement. La première étape consiste à déterminer l'expression pour la densité de courant superficiel  $\vec{K}_s$  induit par la bobine d'excitation :

$$\vec{K}_s(r) = I_D R_D \int_0^\infty dq_t \frac{q_t e^{-q_t h_D}}{1 + q_t \frac{2}{\mu_0} \frac{Z_s}{i\omega}} J_1(q_t R_D) J_1(q_t r) \frac{1 - e^{-N_D q_t \delta h_D}}{1 - e^{-q_t \delta h_D}} \quad . \quad (2.4)$$

En négligeant les contributions dues à la mauvaise compensation des bobines de détection astatiques, la tension induite aux bornes de cette dernière est calculée en procédant à l'intégrale de chemin du champ électrique généré par  $\vec{K}_s$ , sur chaque spire de la première bobine de détection.



FIG. 2.6 – Micro-bobines pour les mesures inductives : (A) Assemblage avec le porte-échantillon, (B) Bobines encapsulées dans une matrice en styrcast, (C) Zoom sur le bobinage ( $\phi 2.5 \text{ mm}$ )

$$\delta V \equiv \text{Re}(\delta V) + i\text{Im}(\delta V) = i\omega I_D \int_0^{\infty} dx \frac{M(x)}{1 + \frac{2}{\mu_0 h} \frac{Z_s}{i\omega} x} \quad , \quad (2.5)$$

avec

$$M(x) = \pi\mu_0 \frac{R_D R_R}{h} J_1\left(\frac{R_D}{h}x\right) J_1\left(\frac{R_R}{h}x\right) e^{-x} F(x) \left(1 - e^{-\frac{h_R}{h}x}\right)$$

$$F(x) = \frac{1 - e^{-\frac{\delta h_D N_D}{h}x}}{1 - e^{-\frac{\delta h_D}{h}x}} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{\delta h_R N_R}{h}x}}{1 - e^{-\frac{\delta h_R}{h}x}} \quad ,$$

où  $\omega$  est la fréquence du courant d'excitation  $I_D$ ,  $J_1(x)$  est la fonction de Bessel de premier ordre et  $h = h_D + h_R$ .  $M(x)$  décrit la dépendance due aux paramètres géométriques du système de bobine (TAB. 2.3). Afin de pouvoir précisément extraire  $Z_s$  à partir de  $\delta V$ , une procédure d'inversion numérique a été mise en place et utilisant la méthode itérative de Newton-Raphson à deux dimensions [11]. La solution initiale pour le processus itératif est déterminée à l'aide des formules développées ci-après.

### Dépouillement rapide

En utilisant une forme particulière et simplifiée pour la fonction géométrique  $M(x)$  on peut extraire de manière approximée la partie imaginaire et réelle de  $Z_s$ . Pour cela, on remplace  $M(x)$  par une fonction  $\delta$  centrée en  $x = x_M$  :  $M(x) = \bar{M}\delta(x - x_M)$ , où  $\bar{M} = \int_0^{\infty} dx \cdot M(x)$ . Par substitution dans la relation (2.5), on obtient les résultats suivants pour chacune des composantes de  $Z_s$  :

$$\frac{R_s}{\omega} = -\frac{\mu_0 h}{2x_M} \frac{V_{ss} \text{Re}(\delta V)}{|\delta V|^2} \quad , \quad (2.6)$$

$$L_s = \frac{\mu_0 h}{2x_M} \left( \frac{V_{ss} \text{Im}(\delta V)}{|\delta V|^2} - 1 \right) \quad , \quad (2.7)$$

où  $V_{ss}$  est la valeur de saturation du signal dans la limite d'écrantage fort. On détermine cette valeur, à très basse température, où seule la partie inductive domine ( $Z_s = i\omega L_s$ ).

$$\delta V(T \rightarrow 0) = V_{ss} = i\omega I_D \int_0^{\infty} dx M(x) \quad , \quad (2.8)$$

Avec un tel écrantage, le signal mesuré ne contient plus aucune information sur les propriétés physiques de la couche mince, mais uniquement sur la géométrie du système. Cette valeur de saturation est déterminée par la mesure d'un film épais de Nb (300 nm) à basse température. Par ce biais, la mesure de  $V_{ss}$  permet de fixer le dernier paramètre

inconnu du système et entrant dans l'équation (2.5) : la distance entre le film et la bobine de détection  $h_R$ . Toute déviation par rapport au niveau de saturation donne une indication du degré d'écrantage (superfluidité) de l'échantillon analysé. A haute température, c'est-à-dire dans l'état normal, le signal mesuré est purement résistif avec  $Z_s = R_s$  et  $\text{Im}(\delta V)=0$ , pour autant que le système de bobine soit parfaitement compensé. Comme un tel cas n'est en pratique pas envisageable, le signal résiduel dû à la mauvaise compensation des bobines (pick-up) est soustrait. Les paramètres suivants sont utilisés pour le dépouillement rapide (nouveau système) :  $V_{ss}=12.348$  nV ( $\nu=1034.9$  Hz et  $I_D=9.422$   $\mu\text{A}$ ),  $x_M=0.8489$  et  $\bar{M}=M_{ss}=2.0155 \cdot 10^{-7}$  H.

### Impédance de surface et modèle à deux fluides

La quantité que l'on extrait à partir des mesures inductives est une impédance de surface complexe  $Z_s = R_s + i\omega L_s$ , relié à la conductance de surface par  $G_s = 1/Z_s$ . Le fait d'écrire  $Z_s$  sous cette forme a pour conséquence que le circuit équivalent de notre échantillon est composé d'une résistance  $R_s$  et d'une inductance  $L_s$  disposées en série. Cependant, si l'on prend en compte un modèle dit à deux fluides, les deux canaux, l'un dissipatif et l'autre inductif sont placés en parallèle, donnant l'expression  $Z_s^{-1} = R_p^{-1} + (i\omega L_p)^{-1}$ , où  $R_p^{-1}$  et  $(i\omega L_p)^{-1}$  représente les parties réelles et imaginaires de la conductance de surface  $G_s$ . Avec un peu d'algèbre, on trouve les expressions suivantes :

$$L_p = L_s + \frac{R_s^2}{\omega^2 L_s} \quad , \quad R_p = R_s + \frac{\omega^2 L_s^2}{R_s} \quad (2.9)$$

Notons que la différence entre  $R_s-R_p$  et  $L_s-L_p$  est significative uniquement aux basses températures ( $T \ll T_c$ ) pour la partie résistive et proche de  $T_c$  pour la partie inductive.

### Electronique de mesure du signal $\delta V$

Le courant alternatif parcourant la bobine d'excitation ( $I_D$ ) est généré par l'oscillateur interne du lock-in (EG&G 5210). Une résistance métal-film de 1.1 k $\Omega$  permet de limiter ce courant à une valeur d'environ 9.5  $\mu\text{A}$ . La gamme de fréquence utilisable va de 100 Hz à 100 kHz. Pour les mesures effectuées à des fréquences plus basses que 3 kHz, la préamplification du signal mesuré ( $\delta V$ ) est effectuée de manière passive à l'aide d'un transformateur ayant un gain de 100 (PAR 1901A). L'intensité de la tension induite  $\delta V$  étant proportionnelle à  $\omega$  et pour de basses fréquences souvent inférieure au seuil de sensibilité du lock-in, l'emploi d'un préamplificateur est incontournable. Seul contrainte à mentionner lors de l'usage d'un tel type de transformateur, le gain varie en fonction de la résistance de charge du circuit primaire. Avec le type d'échantillons mesurés (LSCO), le domaine de travail est compris entre 0 K et 50 K, zone en température où le facteur d'amplification reste constant, même si la résistance des bobines d'excitation (fil de cuivre) varie de 1  $\Omega$  à 4  $\Omega$ . Pour des fréquences de mesures supérieures à 3 kHz, l'emploi d'un préamplificateur n'est pas absolument requis. Néanmoins, pour les gammes de hautes fréquences, l'emploi d'un préamplificateur actif d'un gain fixe de 1000 (PerkinElmer 5184) permet une plus grande souplesse de mesure, particulièrement pour des films ayant une

très faible réponse inductive. Afin de couper les signaux résiduels de très hautes fréquences, ayant comme effet indésirable de saturer l'étage d'entrée du lock-in, un filtre passe bas est placé à l'entrée du préamplificateur 5184. Ce filtre est composé d'une résistance en série de  $100 \Omega$  et d'une capacité de  $10 \text{ nF}$  en parallèle avec le retour. La fréquence de coupure (atténuation du signal de  $3 \text{ dB}$ ) du filtre est de  $159 \text{ kHz}$ . Après préamplification le signal de mesure est extrait du bruit de fond à l'aide du lock-in (EG&G 5210). La précision de la mesure est limitée par le bruit thermique inhérent au système. Le bruit thermique typique à  $10 \text{ K}$  est de quelques centièmes de nanovolts [40]. La plupart des résultats présentés dans ce travail ont été mesurés à une fréquence de  $1.033 \text{ kHz}$ .

### 2.3.3 Mesures résistives

Le principe de mesure résistive utilisée avec le cryostat à  $^3\text{He}$ , repose sur la méthode de van der Pauw [41]. Cette méthode est applicable pour des échantillons simplement connexes, d'épaisseur homogène et où les contacts, arbitrairement petits, sont placés sur les bords de l'échantillon (FIG. 2.7).

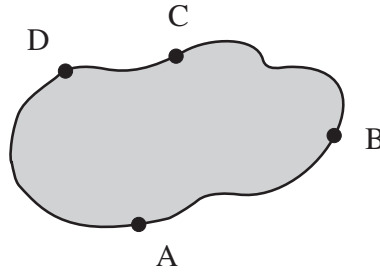


FIG. 2.7 – Disposition des contacts pour mesures résistives à l'aide de la méthode de van der Pauw.

La méthode consiste à envoyer le courant par deux points contigus (A,B) et de mesurer la différence de potentiel entre les deux autres points (C,D), puis réitérant la mesure en tournant les contacts d'un quart de tour ( $I_{BC}, V_{DA}$ ). Connaissant l'épaisseur  $d$  de l'échantillon, la résistivité  $\rho$  peut être déduite à partir des résistances  $R_{AB,CD}$  et  $R_{BC,DA}$  selon :

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{(R_{AB,CD} + R_{BC,DA})}{2} f \left( \frac{R_{AB,CD}}{R_{BC,DA}} \right), \quad (2.10)$$

où  $f$  est une fonction du quotient  $R_{AB,CD}/R_{BC,DA}$  satisfaisant l'expression suivante :

$$\frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} = f \operatorname{arccos} h \left\{ \frac{\exp(\ln 2 f)}{2} \right\}. \quad (2.11)$$

si  $R_{AB,CD}$  et  $R_{BC,DA}$  sont sensiblement égaux, la fonction  $f$  peut être approximée de la sorte :

$$f \approx 1 - \left( \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^2 \frac{\ln 2}{2} - \left( \frac{R_{AB,CD} - R_{BC,DA}}{R_{AB,CD} + R_{BC,DA}} \right)^4 \left( \frac{(\ln 2)^2}{4} - \frac{(\ln 2)^3}{12} \right) \quad (2.12)$$

Si l'échantillon et ses contacts sont symétriques, on s'attend à ce que  $R_{AB,CD}/R_{BC,DA} \approx 1$ , ce qui simplifie l'extraction de la valeur de résistivité. Le courant DC est fourni par une source de courant Keithley 220. La mesure de la tension est effectuée par un nanovoltmètre Keithley 182. Afin d'éliminer l'influence des thermotensions, on mesure la différence de potentiel dans les deux polarités, en reversant le sens du courant. Une boîte contenant 16 relais<sup>4</sup> à basse impédance (SBC 240) permet de sélectionner la configuration van der Pauw désirée parmi les quatre configurations possibles. Le changement de configuration en cours de mesure s'effectue de manière automatique grâce au boîtier de commande (LDS 576). Les connexions entre les pistes métalliques de l'échantillon et les contacts de la plaquette de centrage sont réalisés avec des fils d'indium ( $\varnothing$  0.3 mm ou 0.16 mm).

### 2.3.4 Appareillage du nouveau cryostat <sup>3</sup>He

#### Instruments de contrôle de la température

Le nouveau cryostat Heliox est fourni avec un contrôleur de température Oxford ITC503 pour la régulation de la température au niveau du pot à <sup>3</sup>He et de la pompe à adsorption. Quatre senseurs de température sont placés aux trois endroits stratégiques du cryostat, c'est-à-dire au niveau du pot à <sup>3</sup>He (ROx + Cernox), de la boîte à 1K (ROx) et de la pompe à adsorption (Allen-Bradley). Le contrôleur de température ITC503 commande également l'ouverture de la vanne pointeau motorisée de la boîte à 1K. Comme l'appareil ITC503 ne dispose que de 3 canaux pour les senseurs de température, le seul senseur ne nécessitant pas de régulation par l'intermédiaire d'un chauffage (boîte à 1K) est monitoré par la carte scanner 7706 d'un multimètre Keithley 2700. Une source de courant continu de fabrication maison (CCS 385), alimentée par batterie fournit les 10  $\mu$ A nécessaire au fonctionnement du senseur.

Le deuxième contrôleur de température (LakeShore 340) est connecté aux senseurs (ROx et CGR), logés dans le saphir du porte-échantillon. Grâce au chauffage situé sous le porte-échantillon, cet appareil assure conjointement avec l'ITC503 la régulation de la température au niveau de l'échantillon.

Dans le mode de fonctionnement standard, la vanne pointeau motorisée est ouverte à 25% de son échelle. La pression partielle de d'<sup>4</sup>He à la sortie du cryostat est de l'ordre de 1 mbar. Lors de toutes ces étapes (régénération et régulation) le degré d'ouverture de la vanne pointeau reste inchangé.

La régulation de la température à l'aide du cryostat <sup>3</sup>He est subdivisée en trois zones distinctes. A chaque zone correspond une procédure particulière. Voici ci-après un bref descriptif du mode opératoire utilisé pour la régulation.

---

<sup>4</sup>Ce système de relais permet aussi la sélection des deux configurations pour la mesure de la résistance de Hall.

La première zone couvre la gamme des basses températures (0.3 K-1.6 K). Une fois la température de base atteinte, grâce au cycle de condensation-évaporation, la valeur de consigne au niveau de l'échantillon est obtenue en diminuant la puissance de pompage de la sorbe (régulation sur la température du pot à  $^3\text{He}$ ) et en régulant à très petite puissance à l'aide du chauffage du porte-échantillon. Deux boucles de régulation (ITC503 et LS340) travaillent dans ce cas conjointement. La valeur de consigne pour la régulation de la température du pot à  $^3\text{He}$  est légèrement inférieure à la consigne de température de l'échantillon. Le pot à  $^3\text{He}$  assure comme il se doit le rôle de source froide. L'écart avec la consigne est compensé par la régulation à faible puissance au niveau de l'échantillon.

Pour la deuxième gamme de température (1.6 K-3.5 K), le refroidissement par la boîte à 1K joue le rôle principal. Afin de coupler la source froide (pot à  $^3\text{He}$ ) avec la boîte à 1K, une puissance de chauffage constante est maintenue sur le chauffage de la pompe à adsorption. Ainsi le gaz ( $^3\text{He}$ ) relâché par le charbon actif, se condense au contact de la boîte à 1K, puis s'évapore en arrivant au niveau du pot à  $^3\text{He}$ . Le chauffage au niveau du porte-échantillon (source chaude) est alimenté par le contrôleur de température (LS340) avec une puissance moyenne.

La troisième zone couvre la gamme de température au dessus de 3.5 K. Dans ce cas, l'opération inverse est effectuée. Pour limiter la puissance de la source froide, le pot à  $^3\text{He}$  est découplé de la boîte à 1K en refroidissant la pompe à adsorption au dessous de 4 K. De la sorte il est possible de travailler à puissance moyenne au niveau du chauffage du porte-échantillon pour atteindre la température de consigne désirée. Le bain extérieur d' $^4\text{He}$  et le faible gaz d'échange de l'IVC endossent principalement le rôle de source froide.

Les rampes en température sont subdivisées en 3 parties sur toute la gamme de température. En dessous de 1.5 K, la rampe en température est contrôlée par la régulation de la puissance de pompage de la pompe à adsorption (ITC503), dont le senseur de contrôle est le senseur du pot à  $^3\text{He}$ . Grâce au couplage thermique entre le pot  $^3\text{He}$  et le saphir, la température de l'échantillon suit de près les valeurs de consignes. Pour les températures au dessus de 1.5 K, la puissance de chauffage est fournie par le LS340 via le chauffage du porte-échantillon. Durant cette étape, comme pour la régulation statique, une puissance de chauffage constante est appliquée à la sorbe. Idem au dessus de 3.5 K, la rampe est contrôlée par le LS340, tout en découplant la boîte à 1K du pot à  $^3\text{He}$  en refroidissant la pompe à adsorption. A noter que chaque zone de travail possède ses propres paramètres de régulation (PID), dont les valeurs, lors du passage d'une zone à l'autre sont mises à jour par l'intermédiaire du programme d'acquisition. L'appareil ITC503 dispose de deux ensembles de paramètres de PID, premièrement pour la régulation de la température de la pompe à adsorption lors de la condensation, deuxièmement pour la régulation de la température au niveau du pot à  $^3\text{He}$  (chauffage de la pompe à adsorption également).

### **Bobine de champ magnétique**

Le champ magnétique est produit par une bobine supraconductrice commerciale (Oxford-Instruments), munie d'un switch pour l'obtention d'un champ magnétique permanent. Le contrôle de cette bobine est pris en charge par une alimentation du type PS120 (Oxford-

Instruments). Le taux de rampe du courant pour la montée et la descente en énergie de la bobine est de 5 A/min . Une sécurité matérielle, reliant le boîtier de l'alimentation et l'instrument de mesure du niveau d' $^4\text{He}$  du bain, permet à l'alimentation de déenergétiser la bobine lorsque le niveau d'hélium est au-dessous de la valeur limite.

### Appareillages divers

Un multimètre Keithley 2700, muni d'un module scanner 7700, permet la lecture via l'ordinateur de différents instruments n'ayant pas d'interface. Les différents canaux sont utilisés pour suivre : la pression à la sortie de la boîte à 1 K, la pression sur le bain d'He, le courant AC dans les bobines d'excitation, le courant d'excitation et la tension aux bornes du senseur de température (ROx) de la boîte à 1 K. Ce multimètre permet également via l'interface digitale du module multifonction 7706, de piloter le boîtier (LDS 576) de sélection des contacts van der Pauw utilisé pour les mesures résistives. Le contrôle et l'application de la tension de base pour les dispositifs à effet de champ s'effectuent à l'aide d'un source-mètre Keithley 2400.

### Programme d'acquisition

Le programme d'acquisition et de gestion des mesures permet de gérer les deux types de mesures mentionnés ci-dessus (inductives et résistives), ainsi que de contrôler les paramètres extérieurs que sont la température, le champ magnétique et la tension de modulation pour les films avec effet de champ. Ce programme autorise la rampe de l'un des paramètres du point de départ au point d'arrivée, en gardant les autres paramètres constants. Pour le paramètre "température", la fonction rampe est subdivisée en différentes zones. Pour le champ magnétique, la rampe peut suivre une loi de type linéaire, logarithmique ou en racine. Lors des rampes en champ magnétique, la bobine n'est pas mise dans le mode permanent à chaque valeur de consigne. Par contre, lors de la rampe d'un autre paramètre, le mode permanent est privilégié.

Le principe de fonctionnement du programme est le suivant : l'utilisateur règle les paramètres de mesures, ainsi que les paramètres des instruments. Il définit la séquence de mesure pour un type donné (mesures inductives ou résistives) en indiquant les paramètres à varier (rampe en température, rampe en champ magnétique, rampe en tension de modulation) et les paramètres restant constants. Le système entame ensuite la boucle de mesures, où le déroulement pour chaque acquisition (rampe) est le suivant :

- mesure du niveau d' $^4\text{He}$  (sécurité logicielle)
- réglage de la température initiale (cycle de condensation)
- réglage du champ magnétique initial
- réglage du champ électrique initial
- rampe et acquisition des mesures
- mise à zéro du champ électrique
- mise à zéro du champ magnétique.

Les données sont enregistrées dans deux fichiers différents, le premier contenant tous les paramètres de mesures, le deuxième contenant les données brutes. Le seul paramètre fourni par l'utilisateur est la dénomination de l'échantillon. En fonction du type de mesure et de rampe, le nom des fichiers est indexé automatiquement et placé dans le répertoire correspondant au nom de l'échantillon et au genre de rampe exécutée.

### 2.3.5 Appareillage de l'ancien cryostat $^3\text{He}$

L'ancien système de mesure a subi quelques transformations, notamment par l'adjonction d'une bobine de champ magnétique de 3 teslas. Pour cela, nouveau vase d'He avec un col plus large et contenant un manteau d'azote liquide ( $\text{LN}_2$ ) était nécessaire. Un essai a été mené avec des amenées de courant pour la bobine de champ composée d'un matériau supraconducteur à haute température au bismuth (BSCCO). La température entre le bas et le haut de ces tubes supraconducteurs variant de 4.2 K à 77 K (ancrage sur la bague du col refroidie par le  $\text{LN}_2$ ). Cette tentative s'est malheureusement révélée être infructueuse. Si les capacités de transport électriques des tubes ne sont pas incriminées, la stabilité mécanique (fixation) et les soudures (contacts) ont été le siège des problèmes rencontrés. Finalement, après cassure des tubes au niveau des contacts, la décision a été prise de les remplacer par des matériaux conventionnels.

Le porte-échantillon reste à peu de chose près identique à la description mentionnée sous § 2.3.1. Seul point modifié par rapport à [11], le senseur de température au germanium, fortement magnétoresistif et incompatible pour les mesures en champ a été remplacé par un senseur à l'oxyde de ruthénium (ROx) pour les basses températures et un senseur de type carbonglass pour les températures au-dessus de 2 K.

Ne disposant que d'un seul contrôleur de température (LakeShore340) sur ce système, la régulation nécessite quelques artifices. Le canal A du contrôleur est dédié à la mesure et au contrôle de la température de l'échantillon. Comme deux senseurs doivent pouvoir alternativement être mesurés sur ce canal, on recourt à une boîte de sélection (TSS 340) dont l'état est piloté grâce à une tension fournie par la sortie analogique du contrôleur de température. Le canal B mesure la température de la pompe à adsorption. Le contrôleur de température dispose de deux boucles de régulation, mais que d'une unique sortie de puissance. Cette alimentation de puissance est connectée au chauffage du porte-échantillon. La deuxième boucle de régulation fournit une tension de régulation utilisée comme valeur de commande pour une source de courant (SDD 566) alimentant le chauffage de la pompe à adsorption.

Pour la régulation on distingue deux zones. Au dessous de 2 K le chauffage sur la sorbe et le porte-échantillon travaillent conjointement. Au dessus de 2 K, seul le chauffage du porte-échantillon est utilisé.

Sur cette version de cryostat à  $^3\text{He}$ , l'arrivée d' $^4\text{He}$  pour le refroidissement de la pompe à adsorption est indépendante du système de refroidissement de la boîte à 1K. La circulation d'He est rendue possible par la mise du bain d'He en légère surpression. Une électrovanne a été branchée en série sur la sortie de la sorbe, afin d'automatiser la séquence de condensation-évaporation. Une tension provenant du convertisseur digital analogique

de la carte 7706 du Keithley 2700, pilote le degré d'ouverture de la vanne, via le boîtier de commande (PCS 566) de l'électrovanne.

Le programme de mesure a, lui, également évolué au gré des étapes du développement. La première version a permis d'effectuer la programmation et la gestion de plusieurs mesures (rampes en température) suivies, grâce à l'automatisation de la procédure de condensation. La deuxième étape a consisté à introduire la gestion du champ magnétique par pilotage de l'alimentation PS120 (rampe en température à champ magnétique fixe). Puis finalement un deuxième programme indépendant a été conçu pour les rampes en champ magnétique à température fixe (isothermes).

# Chapitre 3

## Croissance de couches ultraminces

Ce chapitre décrit la technique expérimentale développée pour la croissance de couches ultraminces. Cette approche est motivée par la volonté de s'affranchir des limitations inhérentes à la méthode de mesure inductive.

### 3.1 Mesures inductives : limitations

La profondeur de pénétration magnétique ( $\lambda$ ) figure parmi les grandeurs de base qui caractérisent les supraconducteurs. L'accès à  $\lambda$  par la mesure permet l'investigation des propriétés supraconductrices sous l'influence de paramètres extérieurs, tels la température, le champ magnétique, voir même la modulation à l'intérieur de la couche supraconductrice du nombre de porteurs de charges par un effet de champ. Les chapitres qui suivent sont consacrés aux diverses analyses de  $\lambda$ , à l'aide de la méthode de mesure inductive, sur des couches minces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  quelque peu particulières.

Malheureusement la technique de mesure inductive possède certaines limites d'applications. Les lignes suivantes mentionnent les détails des contraintes rencontrées et quelques idées apportant des solutions pour s'affranchir de ces limitations.

La méthode de mesure inductive permet l'extraction de l'impédance de surface  $Z_s$  d'un film mince supraconducteur (§ 2.3.2). La partie inductive de  $Z_s$ , dénommée  $L_p$  (Equ. 2.5 et 2.9) est reliée à la densité de porteurs superfluides ( $n_s$ ) de l'échantillon et à la profondeur de pénétration magnétique dans le plan  $ab$  ( $\lambda_{ab}$ ).

$$L_p = \frac{\mu_0 \lambda_{ab}^2}{d} \propto \frac{m^*}{n_s}, \quad (3.1)$$

où  $d$  est l'épaisseur de l'échantillon et  $m^*$  la masse effective des porteurs de charge.

La méthode de mesure inductive est valable dans la limite d'un film mince ayant un faible écrantage du champ magnétique. Il est alors possible d'extraire une valeur de  $L_p$  à partir du signal brut  $\delta V$ . Pour s'en convaincre, considérons la formule simplifiée pour l'extraction de  $Z_s$  (2.6) et (2.7). A basse température et en présence d'un écrantage fort, le signal complexe mesuré est uniquement imaginaire ( $\delta V \cong \text{Im}(\delta V)$ ). L'expression pour l'inductance  $L_s$  s'écrit :

$$L_s(\text{Im}(\delta V)) = \frac{\mu_0 h}{2x_M} \left( \frac{V_{ss}}{\text{Im}(\delta V)} - 1 \right) \quad (3.2)$$

Prenons en compte à présent une fluctuation d'amplitude  $\Delta(\text{Im}(\delta V))$  sur le signal mesuré ( $\delta V$ ). Par une simple propagation des erreurs, l'incertitude sur  $L_s$  devient :

$$|\Delta L_s| = \frac{\mu_0 h}{2x_M} \frac{V_{ss}}{(\text{Im}(\delta V))^2} \cdot |\Delta(\text{Im}(\delta V))| \quad (3.3)$$

et finalement l'erreur relative sur  $L_s$  est obtenue en combinant (3.2) et (3.3) :

$$\left| \frac{\Delta L_s}{L_s} \right| = \frac{1}{1 - \frac{\text{Im}(\delta V)}{V_{ss}}} \cdot \left| \frac{\Delta(\text{Im}(\delta V))}{\text{Im}(\delta V)} \right| \quad (3.4)$$

Si le signal mesuré se situe très proche de la valeur de saturation des bobines ( $V_{ss}$ ), même avec une fluctuation d'amplitude  $\Delta(\text{Im}(\delta V))$  de faible intensité par rapport à  $\text{Im}(\delta V)$ , l'erreur reportée sur  $L_s$  devient colossale. Un graphique, représentant la propagation d'erreurs selon la formule (3.4) en fonction  $\frac{\text{Im}(\delta V)}{V_{ss}}$ , illustre ce comportement (FIG. 3.1).

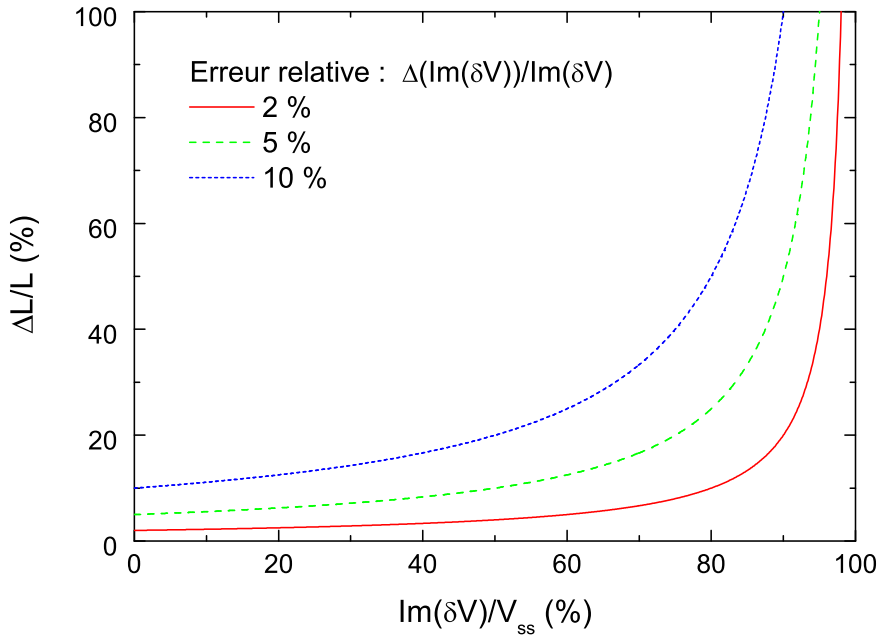


FIG. 3.1 – Propagation de l'erreur relative du signal mesuré ( $\Delta(\text{Im}(\delta V))/\text{Im}(\delta V)$ ) sur l'inductance  $L$  en fonction du rapport entre le signal mesuré ( $\text{Im}(\delta V)$ ) et le niveau de saturation ( $V_{ss}$ ).

Pour tenir compte de l'aspect à deux fluides (§ 2.3.2) des porteurs de charges, le traitement des données s'effectue de préférence avec  $L_p$  en lieu et place de  $L_s$ . La propagation

des erreurs décrite ci-dessus reste néanmoins valide, car dans l'approximation considérée d'écrantage fort  $Re(\delta V) = 0$ , donc  $R_s = 0$  et de ce fait  $L_p = L_s$ . Dans la suite de ce document, l'inductance cinétique  $L_p$  est rebaptisée  $L_k$  pour s'adapter à la dénomination anglaise "kinetic inductance".

En résumé et en d'autres termes, aucune information quantitative sur les propriétés supraconductrices ne peut être extraite d'un échantillon présentant un trop fort écrantage. Dans ce cas, seule la zone de la transition où le signal mesuré  $\delta V$  s'éloigne de la valeur  $V_{ss}$ , fournit une information pertinente. La méthode inductive associée à des échantillons sous forme de films épais ou de type "bulk" permet uniquement de mesurer la température critique ( $T_c$ ). On recourt à ce genre d'échantillon (i.e. mesure d'un film épais (3000 Å) de niobium Nb) pour étalonner le système de bobine de mesure et fixer de la sorte la valeur de saturation  $V_{ss}$ . Une couche mince de  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  crue sur un substrat de SLAO d'une épaisseur de 12 nm présente déjà une réponse inductive très proche de  $V_{ss}$ . Dans cette situation, l'extraction des informations sur la profondeur de pénétration magnétique à basse température est chose difficile, voire impossible (FIG. 3.2).

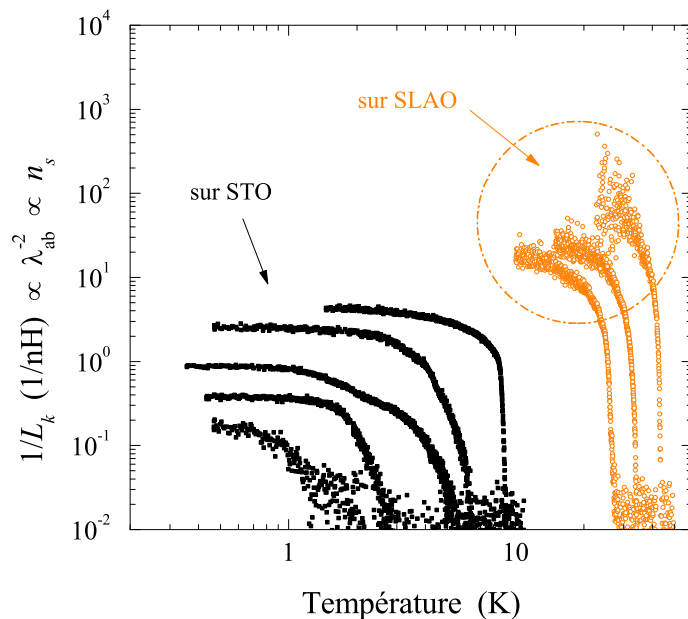


FIG. 3.2 – Courbes log-log de l'inductance cinétique inverse  $L_k^{-1}$  en fonction de la température pour des films LSCO minces de 12 nm d'épaisseur et sous-dopés en strontium ( $x < 0.1$ ). On observe clairement les effets de la divergence sur  $L_k^{-1}$ , apparaissant à basse température (zone encadrée en traitillés) pour les films crûs sur SLAO (cercles oranges). Pour les échantillons avec croissance sur un substrat de STO (carrés noirs), la valeur d'écrantage étant éloigné de  $V_{ss}$ , l'extrapolation de la valeur de  $L_k^{-1}$  à température nulle ( $L_k^{-1}(T = 0)$ ) est accessible.

## 3.2 Couches minces de LSCO et $\lambda_{ab}(T \rightarrow 0)$

Comment extraire une information sur la profondeur de pénétration magnétique jusqu'aux plus basses températures avec la méthode inductive ? Pour cela, il faut s'affranchir des contraintes liées à un trop fort écrantage, soit en réduisant la réponse diamagnétique par l'emploi d'un substrat approprié, soit en diminuant l'épaisseur des couches minces.

Une première approche consiste à faire croître des films minces avec la même épaisseur (10-12 UC) sur un autre substrat que le SLAO, où la compatibilité des paramètres de réseau est moindre<sup>1</sup>. De ce fait, la qualité structurale est affectée par la présence d'un beaucoup plus grand nombre de défauts (§ 1.1.3), ayant pour effet de réduire la valeur de superfluidité. Les courbes de  $L_k^{-1}(T)$  sur STO présentent parfois une forte rugosité, voire même des transitions multiples, signature d'un comportement supraconducteur de nature percolatif. Un tel comportement apparaît dans certaines courbes de la figure 3.2.

Une deuxième solution consiste à tirer parti de la bonne qualité structurale obtenue grâce à la croissance sur un substrat de SLAO. Une faible réponse diamagnétique est induite par la diminution de l'épaisseur de la couche mince de LSCO. La réduction du nombre de plans de  $\text{CuO}_2$  conduit également à l'abaissement de la température critique ( $T_c$ ). Malheureusement, lorsque l'épaisseur du film approche quelques UC seulement, le rôle joué par l'interface film-substrat devient important. Jusqu'à présent, l'épaisseur la plus mince de LSCO, présentant encore un comportement supraconducteur par croissance directe sur un substrat de SLAO, est de deux cellules élémentaires. La température critique de cette couche ultramince est de 10 K et l'onset de supraconductivité dans les mesures résistives se situe autour de 35 K. Un tel résultat confirme les mesures effectuées par Sato *et al.* [42] sur un échantillon du même type, présentant également un  $T_c(R=0)$  de 10 K et un onset proche de 35 K.

Si le résultat de la mesure résistive semble être plus qu'encourageant, la mesure des propriétés superfluides de cet échantillon laisse apparaître une faible réponse inductive (FIG. 3.7). En conséquence, la profondeur de pénétration du champ magnétique, observée pour un tel film, vaut  $\lambda_{ab}(0) = 2.3 \mu\text{m}$ , soit proche d'un facteur 8 fois plus grand que les échantillons monocristallins de LSCO ( $\lambda_{ab}(0) \cong 300 \text{ nm}$ ) [43, 44].

## 3.3 Couche tampon (buffer) homoépitaxiale

Comment concilier faible épaisseur et basses valeurs de  $\lambda$  ? Un moyen consiste à s'affranchir des effets indésirables à l'interface entre le film mince et le substrat (différence entre les paramètres de réseau, rugosité et interaction chimique entre les différents éléments). La solution pour découpler le film du substrat réside dans le recours à une couche tampon (buffer), à l'aide d'un matériau apparenté et non supraconducteur. Grâce à une telle méthode, il est possible de diminuer l'épaisseur d'un film de LSCO jusqu'à une cellule élémentaire tout en conservant un comportement supraconducteur exemplaire.

---

<sup>1</sup>Par exemple en recourant à un substrat de STO.

L'usage d'une couche tampon est courant lors de la croissance de couches ultra-minces supraconductrices à haute température du type YBCO ( $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ), où généralement une couche isolante de PBCO ( $\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ ) est utilisée pour former une hétérostructure [45].

Quel matériau, apparenté au LSCO, choisir pour la composition d'une telle couche tampon? Un choix judicieux s'est porté sur le composé LSCO lui-même, tirant bénéfices des propriétés intéressantes et inhérentes à la variation de stoechiométrie de ce composé. A très faible concentration en strontium, le matériau LSCO possède des propriétés antiferromagnétiques, donc isolantes. A plus fort dopage ( $x > 0.25$ ), soit au-dessus de la phase supraconductrice, le composé LSCO devient métallique (FIG. 1.1). Le choix du composé pour le buffer s'est porté sur le LSCO métallique, avec  $x=0.4$ , soit bien au-delà de la zone de dopage où la supraconductivité apparaît. Le résultat de la composition d'un buffer métallique et d'une couche mince supraconductrice de LSCO est appelé structure homoépitaxiale, vu que le même matériau est utilisé. Grâce à cette approche, la différence entre les paramètres de réseaux de la couche tampon et du film supraconducteur est réduite au minimum.

Il est également possible de travailler avec une couche non-dopée en strontium ( $\text{La}_2\text{-CuO}_4$ ), formant un buffer isolant. Seulement, une telle couche tampon peut également exhiber un comportement supraconducteur en présence d'oxygène interstitiel [46–49]. Notons qu'il est plus aisé de contrôler le niveau de dopage en strontium que le degré d'oxydation. Étant intéressé par l'étude de composés LSCO sous-dopé ( $x < 0.15$ ), un choix nominal pour la concentration en strontium de  $x = 0.1$  a été choisi pour la couche supraconductrice. Cette teneur en strontium est constante pour tous les composés présentés dans ce travail.

La méthode de buffer homoépitaxial est applicable aux deux types de substrats couramment utilisés avec le composé LSCO (§ 2.1.5). Selon le choix du substrat, l'épaisseur de la couche tampon diffère. Avec un croissance sur un substrat de SLAO, on souhaite pouvoir bénéficier de l'effet positif apporté par les contraintes compressives, sans pour autant que la couche complète (buffer+film supraconducteur) atteigne le niveau de relaxation. Ainsi une épaisseur de 4 cellules élémentaires (UC) a été retenue pour la croissance sur SLAO. Toute supraconductivité disparaît dans les films minces de LSCO crû sur STO, sans l'intermédiaire de buffer, et ayant une épaisseur inférieure à 6 UC [50]. Cet effet dramatique est certainement dû aux défauts structurels (dislocations etc.) induit par les contraintes à l'interface (§ 2.1.5). Pour ces raisons, décision a été prise d'augmenter l'épaisseur du buffer à 10 UC pour la croissance de couches minces sur STO. Afin de protéger la surface de l'échantillon, une couche de protection (capuchon) de 2 UC d'épaisseur recouvre la couche supraconductrice. La composition stoechiométrique du capuchon est identique à celle de la couche tampon. La tri-couche ainsi obtenue est dénommée par B / F / C, où respectivement B représente le nombre de cellules élémentaires du buffer, F du film mince supraconducteur et C du capuchon. (FIG. 3.3).

Dans ces tri-couches, le gradient de concentration en strontium est important. A priori, la migration du strontium des parties surdopées vers la couche supraconductrice ne peut être exclue. Dans des séries d'échantillons préparés ultérieurement, la concentration no-

minale en strontium de la couche supraconductrice a été choisie entre  $x = 0$  et  $x = 0.1$ . Dans tous les cas de figure, la composition des couches métalliques (couche tampon et capuchon de protection) est restée inchangée ( $x = 0.4$ ). Le résultat est le suivant : certains films avec  $x = 0$  présentent également un comportement supraconducteur. Reste à ce point une inconnue de taille ; ce comportement supraconducteur est-il induit par l'apport de porteurs de charges (holes) issus de la migration du strontium ou alors ce phénomène est-il lié la présence d'oxygène interstitiel ? Pour le moment, aucune des deux solutions ne peut être privilégiée. Par diffusion du strontium, la zone (épaisseur) supraconductrice peut-elle s'agrandir ? Ainsi une prétendue unique cellule cristallographique élémentaire se retrouverait être 2 UC effective voir plus ? Considérons le cas, présentement énoncé d'une unique cellule élémentaire dopée à  $x = 0.1$  entourée de respectivement 4 UC au dessous et 2 UC au-dessus avec une concentration à  $x = 0.4$ . En prenant un compte une diffusion totale du strontium entre les deux demi cellules élémentaires de l'interface buffer-film et film-capuchon, le résultat obtenu est deux cellules élémentaires à  $x = 0.25$ . Un tel niveau de dopage, dans le diagramme de phase, correspond au point limite supérieur (overdoped) entre comportement supraconducteur et métallique ( $T_c = 0$ ). Si l'on prend en compte les contributions des couches voisines surdopées (agissant comme réservoir de Sr), la concentration en strontium au niveau de la couche initialement à  $x = 0.1$  croît encore. Par conséquent, de la sorte, il est impossible d'augmenter le nombre de cellules élémentaires supraconductrices (FIG. 3.3 (b)). Ce scénario est bien entendu une version très simplifiée du mécanisme mis en jeu. Pour être plus précis, il est nécessaire de faire appel aux lois qui régissent le phénomène de diffusion, dont le moteur est le gradient de concentration et la température [51, 52].

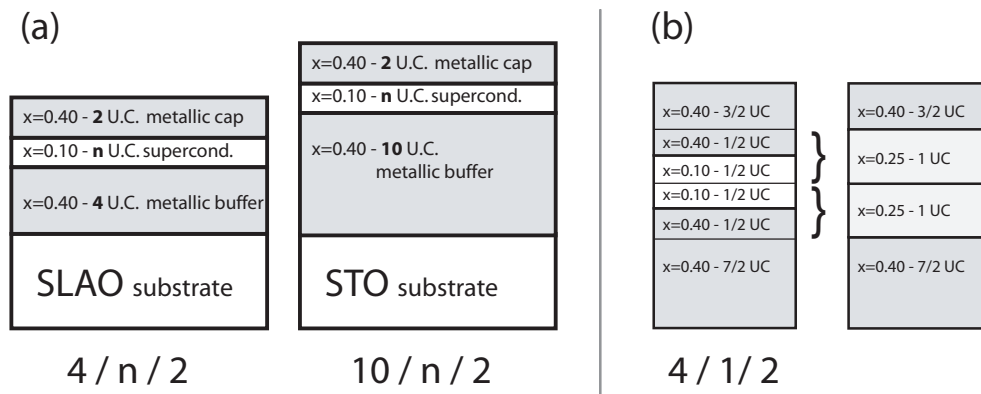


FIG. 3.3 – Méthode de croissance de couches minces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  à l'aide d'un buffer homoépitaxial. (a) Schéma général pour les deux différents types de substrats. (b) Modèle prenant en compte l'interdiffusion totale du Sr dans une structure SLAO 4/1/2 (voir texte).

### 3.4 Croissance et propriétés structurales

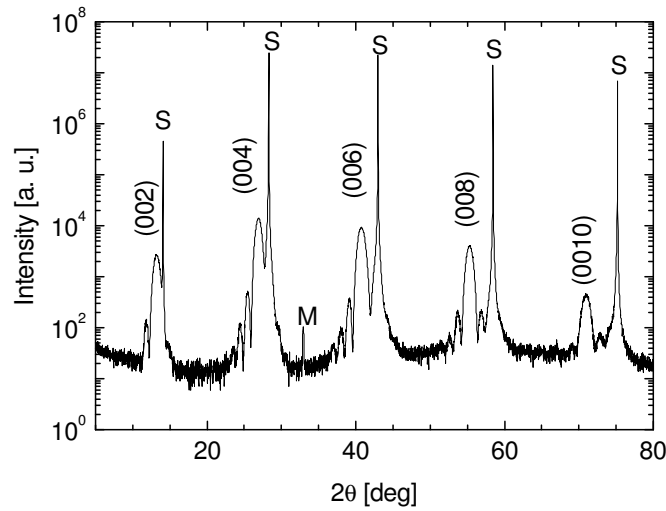


FIG. 3.4 – Diffraction des rayons X sur un film mince de LSCO 4/1/2 sur SLAO : le balayage  $\theta - 2\theta$  montre le maximum d'intensité lié aux réflexions  $(00\ell)$  du LSCO ainsi que les oscillations dues à l'effet de taille finie. Les maxima d'intensité provenant du substrat de SLAO sont signalés par la lettre (S). Le pic repéré par la lettre (M) provient du matériel utilisé pour tenir en place l'échantillon sur le berceau du diffractomètre.

La croissance des tri-couches est effectuée par MBE avec la méthode dite "block-by-block" (§ 2.1.4). Un tel outil permet de contrôler précisément l'épaisseur déposée, grâce à une succession de séquences correspondant à la croissance d'une demi cellule élémentaire. La méthode de croissance par MBE s'adapte ainsi aisément à un changement de stoechiométrie en cours de déposition. Aucun fastidieux changement de cibles n'est nécessaire, seul le temps d'ouverture des caches des différents éléments est modifié en conséquence. Les mesures de diffraction par rayons X confirment la croissance selon l'axe  $c$  des films déposés sur SLAO et sur STO. A partir du balayage  $\theta - 2\theta$ , on peut extraire par régression linéaire des différents maxima  $(00\ell)$  le paramètre de réseau selon l'axe  $c$  (FIG. 3.4). La valeur obtenue pour un film de structure 4/1/2 sur substrat de SLAO est  $c = (13.285 \pm 0.010) \text{ \AA}$ . A titre de comparaison la valeur du paramètre de réseau pour un composé de LSCO "bulk" ( $x = 0.4$ ) est  $c = (13.26 \pm 0.01) \text{ \AA}$  [53]. Les oscillations dues à l'effet de taille finie (2.2), observées à bas angle et autour des maxima d'intensité  $(00\ell)$ , pour  $\ell = 2, 4, 6, 8$  fournissent une bonne estimation de l'épaisseur totale du film. Pour le même film 4/1/2, l'épaisseur déduite à partir des oscillations dues à l'effet de taille finie autour du maximum  $(004)$  est de  $89.4 \text{ \AA}$  (FIG. 3.5). Remarquons que ce résultat est en très bon accord avec la présence de 7 UC ayant une épaisseur nominale de  $13.285 \text{ \AA}$  et confirme que les paramètres de déposition utilisés sont fiables.

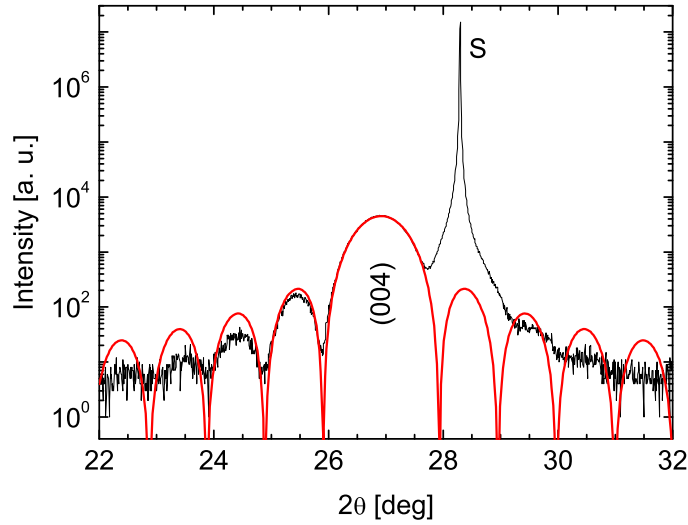


FIG. 3.5 – Diffraction des rayons x sur un film mince de LSCO 4/1/2 sur SLAO : Zoom dans la courbe de balayage  $\theta - 2\theta$  autour du maximum d'intensité (004) du LSCO et mise en évidence des oscillations dues à l'effet de taille fini. La courbe lisse représente un fit des oscillations et permet d'extraire l'épaisseur effective du film de LSCO (89.4 Å).

### 3.5 Résultats préliminaires : mesures résistives

En préambule aux mesures inductives, les caractéristiques de transport des différentes structures homoépitaxiées ont été mesurées à l'aide du système décrit sous § 2.2.2.

Les mesures résistives effectuées sur des échantillons de différentes épaisseurs (FIG. 3.6) exhibent clairement un comportement supraconducteur jusqu'à une épaisseur d'une cellule unitaire (UC) sur substrat de SLAO et jusqu'à 2 UC sur STO. Aucune supraconductivité n'a été observée dans les échantillons contenant qu'un seul plan d'oxyde de cuivre (càd.  $\frac{1}{2}$  UC) et ayant une concentration de strontium identique ( $x = 0.1$ ). On remarque aisément que l'épaisseur joue un rôle important sur les propriétés supraconductrices. La température critique supraconductrice,  $T_{c0}$  (définie au pied de la transition résistive) pour les échantillons ultra minces de 1 et 2 UC crûs sur SLAO sont respectivement de 12.5 et 25 K. Sur substrat de STO le  $T_{c0}$  varie de 11.3 K pour un film de 4 UC d'épaisseur à 5.7 K pour une épaisseur de 2 UC. Le fait que la température critique varie proportionnellement à l'épaisseur est consistant avec la prise en compte d'un comportement à caractère bi-dimensionnel [12].

La résistance mesurée contient les contributions résistives corrélées des trois couches mises en jeu. Dans l'état normal, la dépendance en température est dominée par la contribution provenant des deux couches métalliques (buffer et capuchon). La pente observée est consistante avec les courbes typiques d'un composé LSCO ayant une concentration  $x = 0.4$  [54]. Proche et au-dessous de la température critique, la couche supraconductrice

court-circuite la résistance des couches métalliques.

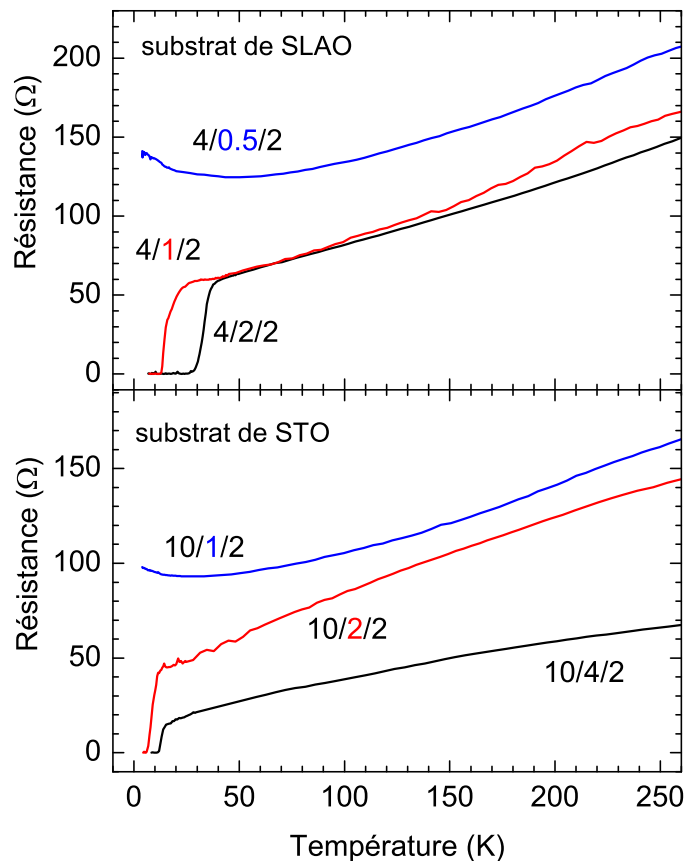


FIG. 3.6 – Courbe de résistance mesurée pour des échantillons de LSCO de différentes épaisseurs avec croissance sur substrat de SLAO et STO en fonction de la température. L'ordonnée des courbes représente la résistance mesurée entre deux pistes d'indium (10 mm de long) séparées de 4 mm.

### 3.6 Résultats des mesures inductives

Les mesures inductives permettent de visualiser le comportement de  $L_k^{-1}$  en fonction de la température et d'extraire ensuite la valeur de profondeur magnétique à température nulle  $\lambda_{ab}(0)$ . On constate que la température critique inductive est plus basse que celle extraite des mesures résistives. La réponse inductive apparaît uniquement au-dessous de la température où la cohérence de phase devient globale. L'analyse détaillée de la profondeur de pénétration dans les films minces est le thème du chapitre 4. Cependant quelques considérations sur  $\lambda_{ab}(0)$  sont présentées en préambule dans ce sous chapitre.

La dépendance en température de  $L_k^{-1}(T) \propto \lambda_{ab}^{-2}$  pour le film SLAO 4/1/2 (Fig. 3.7), suit une dépendance du type  $\lambda_{ab}^{-2}(T) = \lambda_{ab}^{-2}(0) \cdot (1 - (T/T_c)^2)$  [55] sur une large partie du

domaine de températures. Dans la zone des plus basses températures, cette expression permet la détermination de la valeur  $\lambda_{ab}^{-2}(0)$ . Si les températures critiques des 3 échantillons préparés de manière différentes sont sensiblement les mêmes ( $\sim 8.5 K$ ), les valeurs extrapolées pour la profondeur de pénétration magnétique diffèrent fortement. Le film de 1 UC sur SLAO présente une valeur de profondeur de pénétration magnétique plus faible ( $\lambda_{ab}(0) = 535 nm$ ) que l'échantillon de 4 UC sur STO ( $\lambda_{ab}(0) = 760 nm$ ). Cette observation confirme le rôle important joué par le substrat sur les propriétés structurales et supraconductrices (§ 1.1.3). Notons que les valeurs de  $\lambda$  obtenues pour les deux films crûs avec la technique du buffer homoépitaxial sont nettement plus basses que celles provenant du film de 2 UC ( $\lambda_{ab}(0) = 2.3 \mu m$ ), directement déposé sur un substrat de SLAO. Ceci confirme l'avantage de la méthode avec buffer homoépitaxiale pour la croissance de films minces de LSCO de bonne qualité. Les valeurs de  $\lambda$  de différents films sont reportées à la table 3.1.

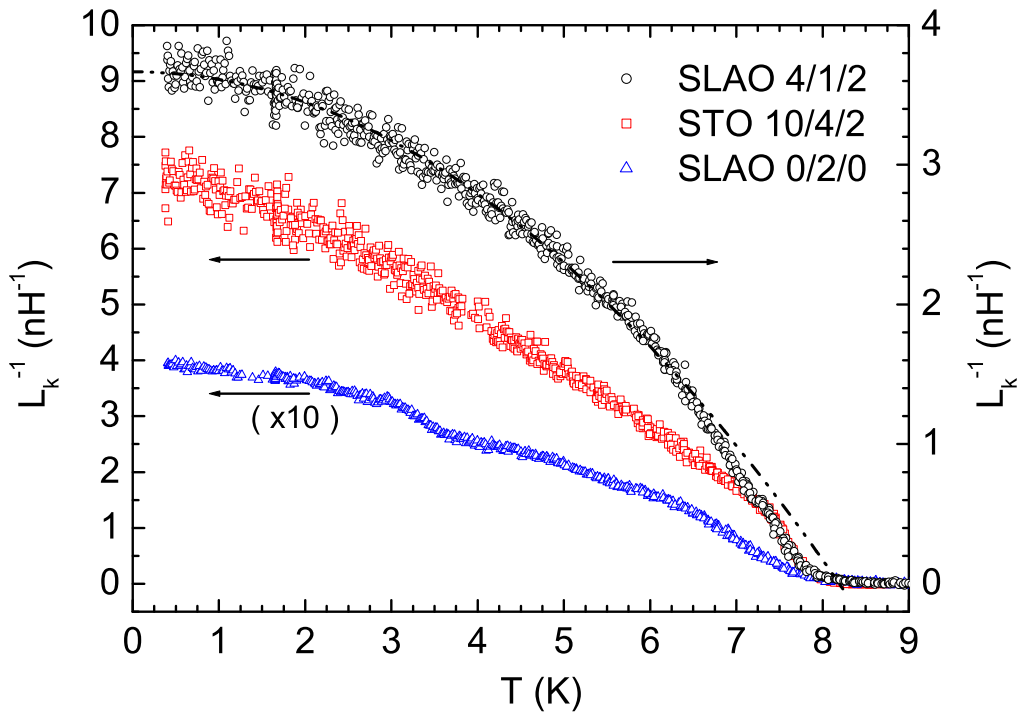


FIG. 3.7 – Inductance cinétique inverse ( $\propto \lambda_{ab}^{-2}$ ) en fonction de la température pour des films minces de LSCO sur différents types de substrat et de différentes épaisseurs. Tous les 3 films (SLAO 4/1/2, STO 10/4/2, et le composé sans buffer SLAO 0/2/0) montrent une température critique identique. La courbe en traitillés représente le fit quadratique des données du SLAO 4/1/2 à basse température.

Un fait remarquable apparaît suite à la comparaison de la profondeur de pénétration magnétique d'un composé LSCO bulk (typiquement  $T_{c0} = 35 K$  et  $\lambda_{ab}(0) = 300 nm$

Substrat	Structure	$\lambda_{ab}(0)$
SLAO	4/1/2	535 nm
	4/2/2	487 nm
SLAO	0/1/0	2.3 $\mu m$
STO	10/2/2	1.306 $\mu m$
	10/4/2	761 nm

TAB. 3.1 – Valeurs de la profondeur de pénétration magnétique ( $\lambda_{ab}(0)$ ) de films ultraminces de LSCO

pour  $x = 0.1$ ) avec le film de 1 UC sur SLAO ( $\lambda_{ab}(0) = 535 \text{ nm}$ ). En admettant que la température critique et que la profondeur de pénétration magnétique soient liées par la relation  $T_c \propto 1/\lambda_{ab}^2$ , on peut déduire que les  $\lambda_{ab}$  des deux composés, renormalisées de la sorte, sont très proches. Ce résultat valide la méthode de buffer homoépitaxial [56] sur substrat de SLAO pour l'obtention de films ultra-minces de LSCO ayant des propriétés structurales proches du bulk.

## 3.7 Conclusions

Le bilan obtenu grâce à la méthode avec buffer homoépitaxial est très positif. Il est désormais possible d'extraire la profondeur de pénétration magnétique de films ultraminces sur toute la gamme de température, tout en conservant une très bonne qualité structurale. L'objectif mentionné au début de ce chapitre est donc rempli. Cependant, ce résultat n'est pas une finalité en soi, mais un outil adapté à la croissance de couches ultraminces. Il constitue également la clé de voûte permettant d'ouvrir la voie vers l'investigation des propriétés intrinsèques du matériau supraconducteur LSCO, à la limite de la bi-dimensionnalité. Les chapitres qui suivent s'articulent autour de l'étude de la profondeur de pénétration magnétique  $\lambda_{ab}$  de telles structures de LSCO, notamment en présence de haut champ magnétique.



# Chapitre 4

## Profondeur de pénétration et symétrie du paramètre d'ordre : comparaison entre supraconducteur conventionnel et HTSC

Les couches ultra-minces obtenues à l'aide du buffer homoépitaxial remplissent la condition souhaitée, c'est-à-dire de pouvoir extraire des mesures inductives, la profondeur de pénétration magnétique sur toute la gamme de température accessible. L'investigation des mesures de  $1/\lambda_{ab}^2(T)$ , notamment à très basse température, où les fluctuations thermiques sont "gelées", est un outil intéressant pour sonder la nature des mécanismes intrinsèques de la supraconductivité. De plus, en ajoutant à cela un paramètre supplémentaire par l'application d'un champ magnétique (0→8 T), on dispose d'un outil performant pour pratiquer de telles analyses.

### 4.1 Introduction

Parmi les zones en température, on distingue deux grands domaines ; la région à basse température et le domaine proche de la transition. Si dans notre méthode de mesures inductives, seule la zone de transition est accessible à la mesure de  $\lambda$  pour des films épais, l'usage du buffer homoépitaxial associé à des couches ultra-minces permet de suivre également  $\lambda$  jusqu'aux plus basses températures disponibles. Pour les matériaux supraconducteurs conventionnels, la dépendance en température de la profondeur de pénétration suit de manière fidèle les prédictions de la théorie BCS [24] et ce sur tout le domaine de température. Un tel modèle ne s'applique malheureusement pas aux composés HTSC où le mécanisme de couplage est différent. Seule la zone de transition pour certains composés HTSC, généralement sous forme de monocristaux, présentent un comportement de type "Ginzburg-Landau mean-field" pour la dépendance en température de  $\lambda_{ab}^{-2}$  au dessous de  $T_c$ . En présence de films minces, la transition supraconductrice apparaît généralement au-dessous de la transition GL mean-field. De tels films n'étant pas exempts

de défauts, un modèle percolatif prenant en compte un réseau de grains couplés par de faibles jonctions Josephson décrit souvent avec succès un tel scénario [57]. Sur un domaine restreint proches de  $T_c$ , certains monocristaux d' $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  présentent un comportement consistant avec un modèle de type XY tridimensionnel, où on s'attend à ce que  $\lambda(T) \propto (1 - T/T_c)^{-1/3}$  [58, 59]. Par contre en présence de films minces de ce même composé, un comportement de type modèle XY tridimensionnel n'apparaît pas [60]. On en déduit que la présence de défauts joue un rôle important sur la dépendance en température de la profondeur de pénétration magnétique dans la zone de la transition. Que se passe-t-il à basse température où les fluctuations thermiques sont négligeables? On s'attend également à l'observation de scénarios différents, selon la pureté des composés et selon le type d'échantillon mesuré (monocristaux ou de films ultra-minces). Dans cette zone de température, la nature du mécanisme de couplage des paires de Cooper joue un rôle important. En effet la profondeur de pénétration magnétique reflète la symétrie du paramètre d'ordre, à travers sa dépendance en fonction de  $T$  lorsque  $T/T_c \ll 1$ . La distinction entre une symétrie de type "s-wave" ou "d-wave" est ainsi possible. Ce chapitre s'articule autour de la détermination de la nature de la symétrie du paramètre d'ordre pour des films ultraminces de LSCO, par l'analyse des mesures de la profondeur de pénétration en fonction de la température et du champ magnétique. On s'attend pour de tels films à observer un comportement reflétant une symétrie nodale du paramètre d'ordre, tant à partir des mesures en températures que des mesures en champ magnétique. Une approche des différents modèles théoriques mis en jeu est présentée parallèlement aux résultats obtenus sur des couches ultraminces de LSCO homoépitaxiées. Si l'on table sur une nature nodale pour la symétrie du paramètre d'ordre dans le LSCO, un film supraconducteur conventionnel doit lui présenter un caractère de type "s-wave" conformément à la théorie BCS. Pour s'en convaincre et établir un point de comparaison, l'analyse sur un film mince d'aluminium granulaire est présentée dans la première partie de ce chapitre.

## 4.2 Supraconducteur conventionnel : aluminium granulaire

Les composés supraconducteurs conventionnels possèdent des valeurs pour la profondeur de pénétration magnétique  $\lambda(0)$  de l'ordre de plusieurs dizaines de nanomètres. Même déposés sous forme de films minces, l'écrantage obtenu pour de tels composés est fort. Pour cette raison ce type de films (niobium en particulier) est utilisé pour déterminer la valeur de saturation du système de bobines ( $V_{ss}$ ), nécessaire à l'étalonnage du dispositif de mesures inductives. Cependant dans la limite d'écrantage fort aucun renseignement sur la profondeur de pénétration ne peut être extrait. Pour l'étude du comportement "s-wave" d'un supraconducteur conventionnel avec une telle méthode, un défi similaire à celui du paragraphe 3.1 se présente. Le recours à un film mince d'aluminium granulaire, permet de s'affranchir de ces limitations grâce notamment à une valeur de  $\lambda$  beaucoup plus élevée que dans l'aluminium pur. Un tel film se situe dans la limite dite sale ("dirty limit") pour laquelle  $l \ll \xi_0$ . Vu que le  $T_c$  d'un tel composé est plus élevé que celui de l'aluminium pur,

on dispose d'une plus grande plage de température utilisable pour l'investigation de  $\lambda_{ab}^{-2}$ .

Après un bref aperçu des propriétés structurales et de la méthode de croissance d'un tel composé, un paragraphe est consacré à l'extraction des grandeurs caractéristiques. Cet exercice de style a pour but de montrer la cohérence entre les valeurs directement mesurées et les valeurs calculées à partir de divers modèles. La dépendance en température de  $\lambda_{ab}^{-2}$  est ensuite décrite avec succès dans la zone basse température à l'aide des prédictions fournies par la théorie BCS, complétées par un modèle percolatif. L'observation du comportement en champ magnétique termine cette partie consacrée à l'analyse d'un film d'aluminium granulaire.

### 4.2.1 Propriétés structurales, croissance et mesure résistive

L'aluminium pur est un métal trivalent qui devient supraconducteur à la température de 1.18 K. Lorsqu'il est évaporé en présence d'une pression partielle d'O<sub>2</sub>, il cède ses électrons de valence pour former un oxyde d'aluminium selon la stoechiométrie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En fonction des conditions de fabrication, le composé obtenu sera formé de grains d'Al de taille moyenne  $\langle D \rangle$ , pouvant varier entre 30 Å et 1 μm environ. Ces grains d'Al sont séparés par l'oxyde isolant Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, formant de la sorte un réseau percolatif d'îlots supraconducteurs liés par couplage Josephson.

La taille moyenne  $\langle D \rangle$  des grains est liée à la résistivité  $\rho_n$  du film à l'état normal, indépendamment des paramètres de croissance [61]. De même, la température critique de l'aluminium granulaire est une fonction de  $\rho_n$ ; elle est supérieure à celle de l'Al pur, atteignant sa valeur maximale de  $\sim 2.2$  K vers  $\rho_n \sim 300$  μΩcm. Pour des résistivités plus grandes, la taille moyenne des grains tend vers  $\sim 30$  Å, et la température critique décroît. Il existe ainsi deux valeurs possibles de  $\rho_n$  correspondant au même  $T_c$ .

L'aluminium granulaire a été déposé, par évaporation d'aluminium pur (5N), sous une pression partielle d'oxygène ( $\sim 10^{-4}$  mbar), sur un substrat d'un pouce de silicium. L'aluminium est placé sur un creuset en tungstène, chauffé par le passage d'un courant électrique. Un oscillateur à quartz situé au niveau de l'échantillon permet de régler le taux de déposition d'aluminium ( $\sim 7$  Å/s) et de déterminer l'épaisseur déposée :  $d = (200 \pm 60)$  Å. La relative grande incertitude sur  $d$  est due à l'absence d'étalonnage récent sur ce système d'évaporation.

Afin de savoir où se situe ce film d'aluminium granulaire dans le diagramme de la figure 4.1, on procède à la détermination de la résistance à température ambiante ( $T \approx 300$  K) à l'aide de la méthode van der Pauw (§ 2.3.3).

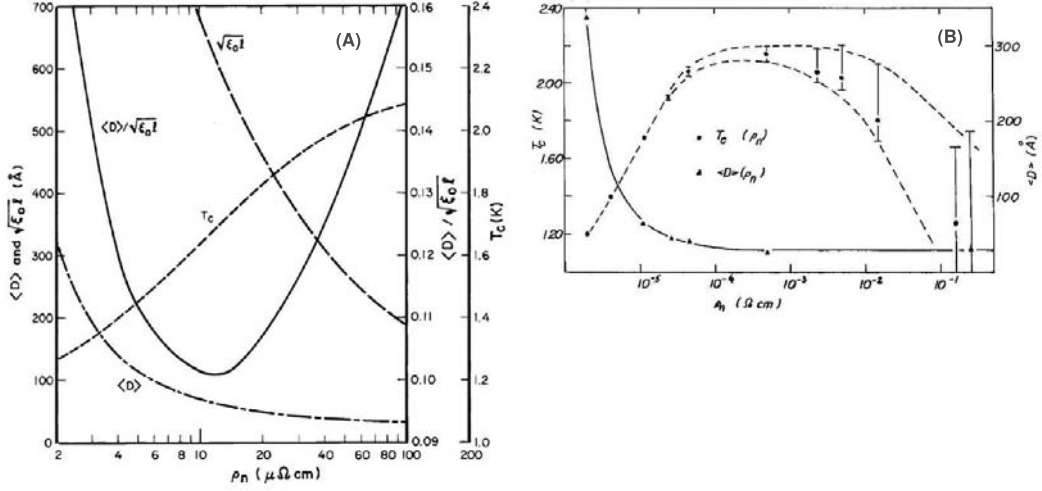


FIG. 4.1 – (A) La dépendance du diamètre moyen  $\langle D \rangle$  des grains d’Al, de la longueur  $\sqrt{\xi_0 l}$ , du rapport de ces deux grandeurs, et de la température critique ( $T_c$ ) du composé en fonction de la résistivité à l’état normal  $\rho_n(T = 4K)$  sont représentés sur cette figure tirée de [61]. (B) Au delà de  $100 \mu\Omega\text{cm}$  la courbe de  $T_c(\rho_n)$  passe par un maximum pour tomber ensuite à zéro (transition supraconductrice-isolante). Cette figure tirée de [62] complète la figure (A).

$I = \pm 0.5 \text{ mA}$	
$R_{AB,CD} = 56.7 \Omega$	$R_{CD,AB} = 57.9 \Omega$
$R_{BC,DA} = 60.0 \Omega$	$R_{DA,BC} = 60.2 \Omega$
$R_{\square} = 264.5 \Omega$	$R_{\square} = 266.3 \Omega$

La résistance de surface (sheet resistance),  $R_{\square} = \rho/d$ , obtenue vaut en moyenne :  $\overline{R}_{\square} = 265.4 \Omega$ , conduisant en prenant en compte une épaisseur  $d = 200 \text{ \AA}$  à la valeur de résistivité suivante :

$$\rho = 531 \mu\Omega \cdot \text{cm} \quad . \quad (4.1)$$

La résistivité de l’aluminium granulaire étant beaucoup plus élevée que celle de l’aluminium pur, la résistivité de ce film est dominée par les impuretés, conduisant à une dépendance en température insignifiante :  $\rho(4.2 \text{ K}) \simeq \rho(300 \text{ K})$ , comme le montre des valeurs de résistivité similaires tirées de [63].

Cette valeur se trouve au-delà du domaine de résistivité présenté dans la figure 4.1 (A). Cependant, la courbe  $T_c(\rho_n)$  passe par un maximum à  $\rho_n \sim 300 \mu\Omega\text{cm}$  puis redescend avant que le surplus d’oxygène ne rende le composé définitivement isolant sur tout le domaine de température [62–64]. La valeur de résistivité obtenue sous (4.1) nous informe que le film d’aluminium granulaire étudié se trouve très proche de la transition supraconducteur-isolant. Heureusement, il se trouve encore du côté supraconducteur, et

présente un  $T_c \cong 2$  K, extrait à partir des mesures inductives.

### 4.2.2 Extraction des grandeurs caractéristiques

La dépendance en température de la longueur de cohérence dans la limite sale ( $l \ll \xi_0$ ) est donnée par [65] :

$$\xi(T) = 0.855 \frac{\sqrt{\xi_0 l}}{\sqrt{1 - \frac{T}{T_c}}} . \quad (4.2)$$

Le champ critique  $B_{c2}$  est relié à la longueur de cohérence par la relation suivante :

$$B_{c2} = \frac{\phi_0}{2\pi\xi(T)^2} . \quad (4.3)$$

En combinant (4.2) et (4.3), on constate que  $B_{c2}$  varie linéairement en température :

$$\frac{dB_{c2}}{dT} = - \frac{\phi_0}{2\pi(0.855)^2\xi_0 l T_c} . \quad (4.4)$$

Or pour notre film mince d'aluminium granulaire la grandeur  $\frac{dB_{c2}}{dT}$  peut être déduite expérimentalement à partir des différentes mesures de l'inductance cinétique inverse ( $L_k^{-1} \propto \lambda_{ab}^{-2}$ ). La figure 4.2 regroupe les courbes en champ magnétique et en température de  $L_k^{-1}$ , desquelles l'on extrait les valeurs de  $B_{c2}$  en fonction de  $T$  (tableaux ci-dessous). La température critique obtenue pour ce film d'aluminium granulaire est  $T_c(B=0) = 2$  K.

#### Rampes en température

$T[K]$	0.77	1.06	1.30	1.44	1.52	1.63	1.75	1.83	1.92	1.95	1.97
$B_{c2}[T]$	2	1.5	1	0.7	0.5	0.3	0.1	0.03	0.01	0.005	0

#### Rampes en champ magnétique

$T[K]$	0.4	0.6	0.8	1.0	1.2	1.4	1.6
$B_{c2}[T]$	2.51	2.26	1.95	1.61	1.24	0.80	0.36

Ces valeurs sont reportées graphiquement dans la figure 4.3, où une interpolation linéaire de  $B_{c2}(T)$  dans le domaine situé entre 1 K et 1.7 K donne une valeur de pente  $\frac{dB_{c2}}{dT} = -2.12$  T/K. L'insertion de ce résultat dans la relation (4.4) permet l'extraction du produit  $\xi_0 l$  :

$$\xi_0 l = 1.02 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2 . \quad (4.5)$$

A partir des valeurs pour l'aluminium dans la limite pur,  $\xi_{0p} = 1.6 \mu\text{m}$  et  $T_{cp} = 1.18$  K, tirées de la littérature [20], il est possible de déterminer le  $\xi_0$  du film d'aluminium granulaire par la relation suivante [51] :

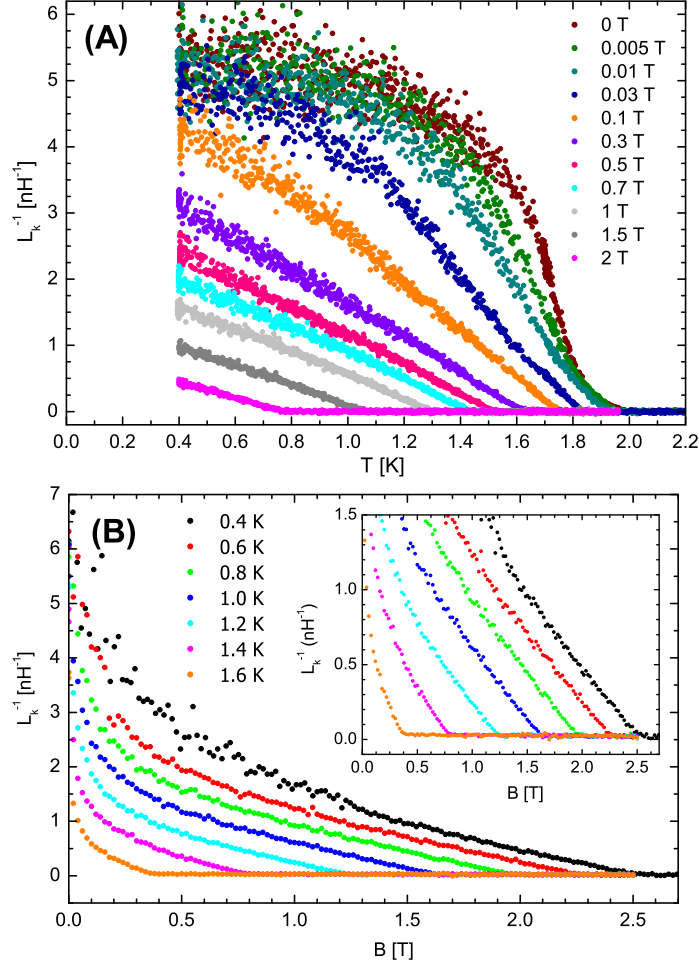


FIG. 4.2 – Film mince d'aluminium granulaire : (A) Dépendance de  $L_k^{-1}$  en fonction de la température à différentes valeurs de champ magnétique (rampes en températures). (B) : Dépendance de  $L_k^{-1}$  en fonction du champ à différentes températures (rampes en champ magnétique).

$$\xi_0 = \xi_{0p} \frac{T_{cp}}{T_c} = 944 \text{ nm} \quad . \quad (4.6)$$

En plaçant cette valeur dans (4.5), on tire le libre parcours moyen suivant :  $l = 1.08 \text{ \AA}$ . Une aussi faible valeur de  $l$  signifie que l'échantillon se trouve proche de la limite de métallicité, caractérisant le passage entre état métallique et isolant<sup>1</sup>. Les métaux isotropes suivent la relation suivante :

<sup>1</sup>Cette limite est caractérisée par le produit  $k_F l \sim 1$ , où  $k_F$  est le rayon de la sphère de Fermi ( $k_F \sim \frac{1}{a}$ ,  $a$  : constante du réseau). Pour l'aluminium,  $k_F = 1.75 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui donne  $k_F l = 1.89 \sim 1$ . Une plus grande concentration d'oxygène conduirait à un composé isolant.

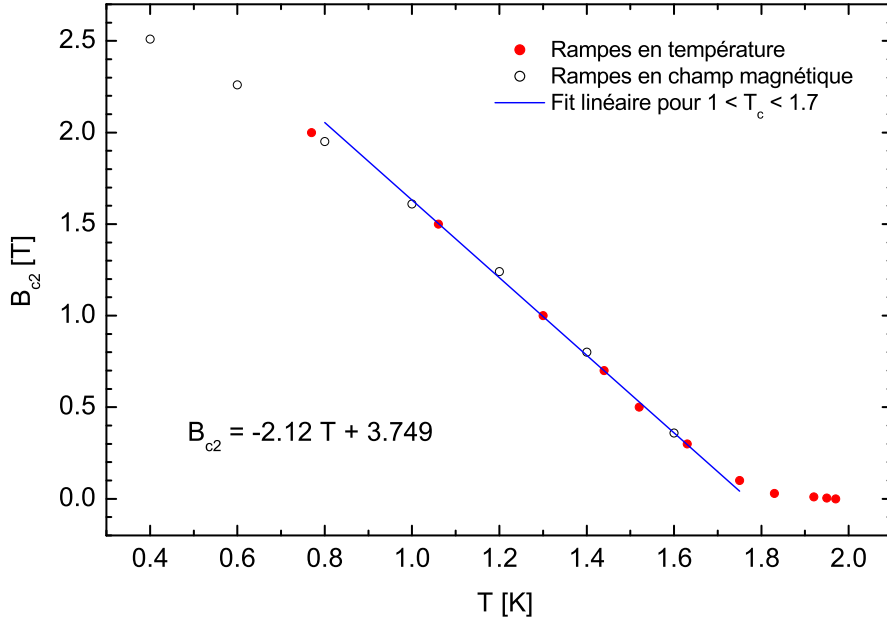


FIG. 4.3 – Dépendance en température du champ critique  $B_{c2}$  pour le film d'aluminium granulaire. Les valeurs ici représentées sont tirées de la figure 4.2.

$$\rho l = cst A_F^{-1} \quad , \quad (4.7)$$

où  $A_F$  est l'aire de la surface de Fermi [66]. Le produit  $\rho l$  est une grandeur propre à chaque métal et est indépendante de la température. Pour l'aluminium, à basse température, on tire de la littérature la valeur  $\rho l = 0.49 \cdot 10^{-15} \Omega m^2$  obtenue à partir d'expérience sur l'effet de peau anomal [67], permettant d'extraire la valeur de résistivité de l'échantillon d'aluminium granulaire :

$$\rho = 453 \mu\Omega cm \quad . \quad (4.8)$$

En combinant ce résultat avec la mesure de sheet résistance de cette couche ( $\bar{R}_\square = 265.4 \Omega$ , §4.2.1), on extrait pour l'épaisseur du film  $d$  la valeur effective suivante :

$$d = \frac{\rho}{\bar{R}_\square} = 171 \text{ \AA} \quad . \quad (4.9)$$

Cette valeur est en bon accord avec l'épaisseur mesurée par l'oscillateur à quartz durant le processus de déposition ( $d = 200 \text{ \AA} \pm 60 \text{ \AA}$ ). Outre l'épaisseur, nous avons accès expérimentalement à la mesure de la profondeur de pénétration magnétique. Or dans la limite sale ( $l \ll \xi_0$ ), cette grandeur peut également être déduite à partir de  $\xi_0$ ,  $l$ , et du  $\lambda_L(0) = 157 \text{ \AA}$  (London) puisée dans la littérature [20].

$$\lambda(0) = \lambda_L(0) \sqrt{\frac{\xi_0}{l}} = 1.47 \mu m \quad (4.10)$$

Avec  $L_k^{-1}(0) = 5.4 \text{ nH}^{-1}$ , valeur extrapolée à partir des mesures inductives (Fig. 4.2), on obtient :

$$\lambda(0) = \sqrt{\frac{d}{\mu_0} L_k(0)} = 1.57 \text{ } \mu\text{m} \quad . \quad (4.11)$$

La valeur de la profondeur de pénétration magnétique, obtenue expérimentalement (4.11) est en très bon accord avec celle déduite à partir de  $l$  et  $\xi_0$  (4.10). Ce résultat démontre la validité des théorie BCS et GL en présence d'un film mince d'aluminium granulaire. La coïncidence des valeurs obtenues pour  $\lambda(0)$  reflète également le bon fonctionnement de la technique de mesure inductive en présence de films supraconducteurs avec écrantage faible. Les différentes grandeurs caractéristiques obtenues sont résumées dans la table 4.1.

Littérature	Mesures	Calcul
$T_{cp} = 1.18 \text{ K}$ [20] $\xi_{0p} = 1.6 \text{ } \mu\text{m}$ [20] $\rho l = 0.49 \cdot 10^{-15} \text{ } \Omega\text{m}^2$ [67]	$T_c = 2.00 \text{ K}$ $\frac{dB_{c2}}{dT} = -2.12 \text{ T/K}$ $\bar{R}_{\square} = 265.4 \text{ } \Omega$ $d = 200 \text{ } \text{Å} \pm 60 \text{ } \text{Å}$ $L_k^{-1}(0) = 5.4 \text{ nH}^{-1}$ $\lambda(0) = 1.57 \text{ } \mu\text{m}$	$\xi_0 = 944 \text{ nm}$ $l = 1.08 \text{ } \text{Å}$ $\rho = 453 \text{ } \mu\Omega\text{cm}$ $d = 171 \text{ } \text{Å}$
$\lambda_L(0) = 157 \text{ } \text{Å}$ [20]		$\lambda(0) = 1.47 \text{ } \mu\text{m}$

TAB. 4.1 – Résumé des différentes grandeurs caractéristiques obtenues pour un film mince d'aluminium granulaire.

### 4.2.3 Dépendance de $L_k^{-1}(T)$ en champ nul

Les mesures par effet tunnel (tunneling) du gap supraconducteur  $\Delta(0)$  et de sa dépendance en température  $\Delta(T)$ , dans des échantillons d'aluminium granulaire [63, 64, 68, 69], sont cohérentes avec les prédictions de la théorie BCS. Dans ces divers travaux, la valeur du gap tirée expérimentalement  $2\Delta(0)/k_B T_c \simeq 3.47$  s'accorde très bien à la valeur attendue selon la théorie BCS pour un supraconducteur conventionnel :  $\Delta(0) = 1.76 k_B T_c$ . Par conséquent, on s'attend à ce que la dépendance en température de  $L_k^{-1}$  de notre film d'aluminium granulaire suive également le comportement BCS donné par l'expression ;

$$\frac{L_k^{-1}(T)}{L_k^{-1}(0)} \equiv \frac{\lambda^{-2}(T)}{\lambda^{-2}(0)} = \frac{\lambda_L^{-2}(T)}{\lambda_L^{-2}(0)} J^{-1}(0, T) = \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{2k_B T}\right) \quad , \quad (4.12)$$

où  $\lambda_L$  est la profondeur de pénétration de London et  $J(0, T)$  est une fonction faiblement dépendante de la température, variant de manière douce de  $J(0, 0) = 1$  à  $J(0, T_c) = 1.33$  [70]. La dépendance en température de  $\lambda^{-2}$  est corrélée à celle du gap ( $\Delta(T)$ ). La relation 4.12 est valable sur tout le domaine de température.

**A basse température** ( $T \ll T_c$ )

Aux basses températures,  $J(0, T) \approx 1$ , conduisant à

$$\frac{L_k^{-1}(T)}{L_k^{-1}(0)} \equiv \frac{\lambda^{-2}(T)}{\lambda^{-2}(0)} = \frac{\lambda_L^{-2}(T)}{\lambda_L^{-2}(0)} \quad . \quad (4.13)$$

mais, dans le formalisme BCS [65],  $\lambda_L^{-2}(T)$  peut être exprimée par,

$$\frac{\lambda_L^{-2}(T)}{\lambda_L^{-2}(0)} = 1 - 2 \int_{\Delta}^{\infty} \left( - \frac{\partial f}{\partial E} \right) \frac{E}{(E^2 - \Delta^2)^{\frac{1}{2}}} dE \quad , \quad (4.14)$$

où  $f(E) = 1/(1 + e^{E/k_B T})$  représente la fonction de Fermi et  $E = (\epsilon^2 + \Delta^2)^{\frac{1}{2}}$  l'énergie nécessaire pour la création d'une excitation. L'expression (4.14) peut être approchée par la formule analytique suivante [51] :

$$\frac{\lambda_L^{-2}(T)}{\lambda_L^{-2}(0)} \approx 1 - \left( \frac{2\pi\Delta(0)}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} e^{-\frac{\Delta(0)}{k_B T}} \quad . \quad (4.15)$$

Cette expression, valable uniquement dans la limite des basses températures où  $t \equiv \frac{T}{T_c} \rightarrow 0$ , permet à première vue de tirer la valeur de  $\Delta(0)$  à partir des mesures de  $L_k^{-1}(T)$ . Cependant, à la limite de validité de la relation (4.15), à  $t \sim 0.3$ , la variation relative attendue de  $\Delta\lambda_L^{-2}/\lambda_L^{-2}(0) = \Delta L_k^{-1}/L_k^{-1}(0)$  n'est que de de 0.1%<sup>2 3</sup>. Malheureusement, à basse température, le scattering des points issus des mesures de  $L_k^{-1}$  par la méthode inductive (Fig. 4.2) est trop important ( $\sim 16\%$ ), rendant impossible l'extraction d'une valeur précise de  $\Delta(0)$ . Pour la suite de l'analyse de l'aluminium granulaire, la valeur du gap à  $T = 0$  (BCS) donnée par l'expression  $\Delta(0) = 1.76k_B T_c$  est prise en compte. De ce fait, l'équation 4.12 peut s'écrire sous la forme

$$\frac{L_k^{-1}(T)}{L_k^{-1}(0)} = \frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} \tanh\left(\frac{\Delta(T)}{\Delta(0)} 0.88 \frac{T_c}{T}\right) \quad . \quad (4.16)$$

L'évolution en fonction de la température réduite  $t$  de la valeur relative du gap,  $\Delta(t)/\Delta(0)$ , est tabulée par Mühlischlegel [71].

**Proche de  $T_c$**  ( $T \lesssim T_c$ )

Proche de la température critique,  $\Delta(T)$  peut s'exprimer sous la forme suivante :  $\Delta(T)^2 = (1.74)^2 \Delta(0)^2 (1 - t)$  [65]. Lorsque  $t \rightarrow 1$ ,  $\Delta(T)/\Delta(0) \rightarrow 0$ , l'expression (4.16) devient

$$\frac{L_k^{-1}(T)}{L_k^{-1}(0)} = 2.66 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right) \quad . \quad (4.17)$$

<sup>2</sup>Pour cet estimation, la valeur BCS  $\Delta(0) = 1.76k_B T_c$  est introduite dans (4.15).

<sup>3</sup>Définition :  $\Delta L_k^{-1} = L_k^{-1}(0) - L_k^{-1}(T)$  .

### Mesure de $L_k^{-1}(T)$ et modèle percolatif

A basse température, la mesure de  $L_k^{-1}(T)$  est en excellent accord avec la prédiction fournie par (4.16), avec comme paramètre  $T_{\text{cMF}} = 2.3 \text{ K}$  (Fig. 4.4). A partir de  $T = 1.58 \text{ K}$ , la mesure amorce une transition non-attendue par la théorie BCS, avec une pente proche de  $T_c$ <sup>4</sup> très différente de celle donnée par (4.17). Ce saut n'est pas relié à la transition de Berezinsky-Kosterlitz-Thouless, qui selon la prédiction  $L_k^{-1} = \frac{8\pi k_B}{\phi_0^2} \cdot T_{BKT}$ , doit apparaître à une valeur de  $L_k^{-1}$  beaucoup plus basse. Un tel comportement n'est autre que le reflet de la nature granulaire de l'échantillon qui se manifeste, synonyme de phénomène de percolation proche de  $T_c$ . Une telle signature dans ce type de matériau n'est pas étrange et a été mis en évidence par les travaux de Deutscher *et al.* et Entin-Wohlman *et al.* au début des années 1980 [72, 73]. Un modèle percolatif basé sur [57] et couplé à la dépendance en température BCS permet de décrire de belle manière les données expérimentales (Fig. 4.4).

On assume que le couplage supraconducteur entre les grains d'aluminium est de nature Josephson et prend place lorsque l'énergie de couplage Josephson  $E_J$  est plus grande que l'énergie thermique (de l'ordre de  $k_B T$ ).  $E_J$  augmente lorsque la température diminue, et est inversement proportionnel à la résistance dans l'état normal de la jonction entre deux grains. Cette résistance dépend également de la taille des grains et de la température. Dans ce modèle, on assume que la dispersion des résistances de jonctions est de nature gaussienne, centrée à la valeur  $\langle R \rangle$  avec une largeur  $\Delta R$ . lorsque la probabilité de couplage est de l'ordre du seuil de percolation  $p_c$ , un cluster infini de grains supraconducteurs est formé et la nature percolative disparaît. L'expression pour  $L_k^{-1}(T)$  incluant le modèle percolatif est décrit sous (4.18) et suivantes.

$$\frac{L_k^{-1}(p, T)}{L_k^{-1}(1, 0)} = F(t) \left[ \frac{p(T) - p_c}{1 - p_c} \right]^t \quad (4.18)$$

$$F(t) = \frac{\Delta(t)}{\Delta(0)} \tanh\left(\frac{\Delta(t)}{\Delta(0)} \frac{\alpha}{2} \frac{1}{t}\right) \quad (4.19)$$

$$p(T) = \text{perc}[x(t)] = \frac{1}{2} \left[ 1 + \text{erf}(x/\sqrt{2}) \right] \quad (4.20)$$

$$\text{erf}(x/\sqrt{2}) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/\sqrt{2}} e^{-t^2} dt \quad , \quad x(t) = \frac{R_n \frac{\pi}{4} \alpha \frac{F(t)}{t} - \langle R \rangle}{\Delta R} \quad (4.21)$$

En présence de films minces, il est raisonnable de recourir aux paramètres  $t \approx 1.3$  et  $p_c = 0.5$ , attendus en présence de percolation bi-dimensionnelle. Le paramètre  $R_n$  est donné par la résistance quantique :  $R_n = \hbar/e^2 \cong 4.1 \text{ k}\Omega$  et  $\alpha = 1.76$ , la constante de proportionnalité BCS entre  $\Delta(0)$  et  $k_B T_c$ . La résistance moyenne des jonctions,  $\langle R \rangle = 3.06 \text{ k}\Omega$ , a été déterminée par calcul à partir de  $T_c$  pour remplir la condition attendue

---

<sup>4</sup> $T_c$  est défini au point où la valeur de superfluidité mesurée tombe à zéro, en contraste à  $T_{\text{cMF}}$  donné par le fit BCS.

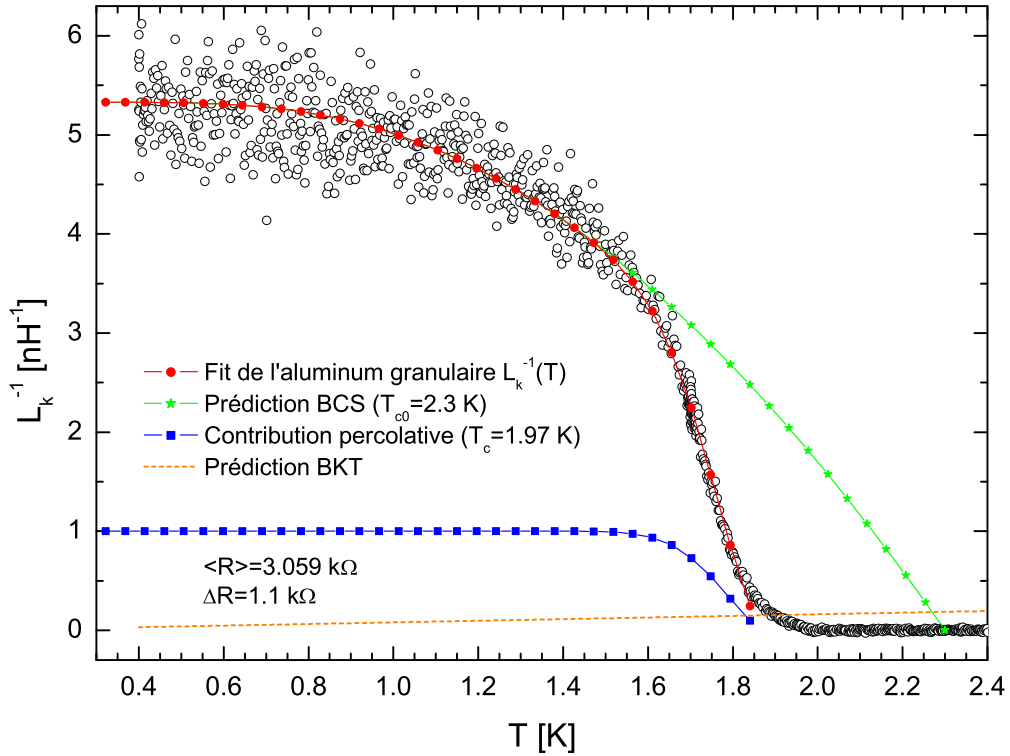


FIG. 4.4 – Dépendance en température de  $L_k^{-1}$  pour un film mince d'aluminium granulaire : A basse température le modèle purement BCS suit remarquablement les mesures expérimentales (courbe verte). La courbe rouge représentant le modèle combiné (BCS+percolatif) décrit de belle manière le domaine de température, jusqu'à l'amorce du pied de la transition. Le saut observé à  $T=1.65$  K n'est pas relié à la transition de Berezinsky-Kosterlitz-Thouless (droite en traitillé orange où  $L_k^{-1} = \frac{8\pi k_B T_{BKT}}{\phi_0^2}$ ).

$p(T_c) - p_c = 0$ . Les seuls paramètres libres de ce modèle ont été fixés aux valeurs suivantes :  $T_c = 1.87$  K,  $T_{\text{CMF}} = 2.3$  K et  $\Delta R = 1.1$  k $\Omega$  afin d'obtenir un accord optimal avec les données expérimentales (Fig. 4.4). Notons, que le pied de la transition n'est pas décrit par la prévision du modèle percolatif avec dispersion gaussienne.

#### 4.2.4 Comportement en champ magnétique

Dans l'état mixte, les supraconducteurs de type II laissent partiellement pénétrer le champ magnétique sous la forme d'un réseau de vortex. La présence d'un gap  $\Delta > 0$  entre les états liés et excités a comme conséquence la séparation spatiale des porteurs de charge : les paires de Cooper subsistent dans la phase supraconductrice alors que les quasiparticules sont confinées dans les cœurs normaux des vortex. La fraction de superfluide détruite due au champ est donnée approximativement par le rapport entre la surface occupée par les

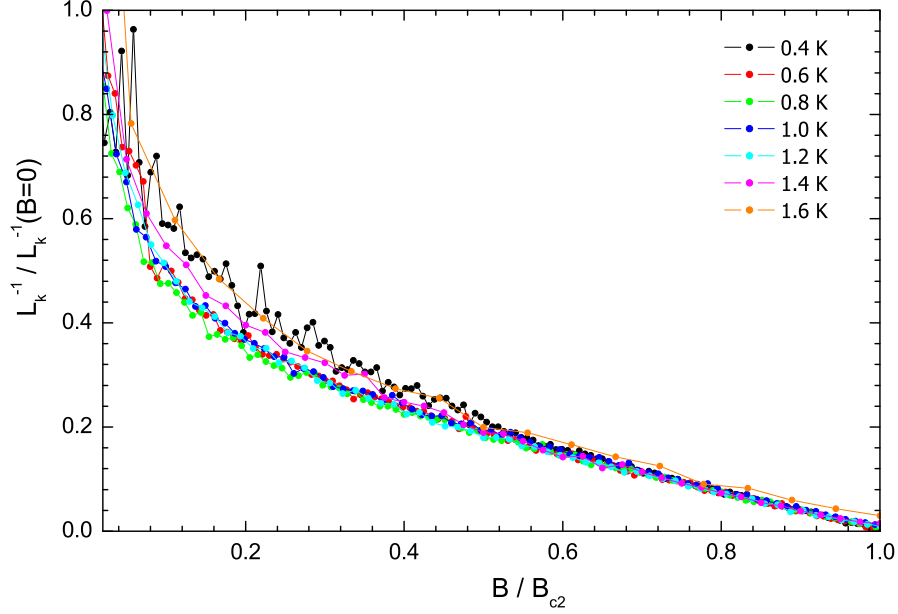


FIG. 4.5 – "Scaling" des courbes d'inductance cinétique inverse en fonction du champ magnétique. Chaque isotherme est normalisée relativement à  $B_{c2}$  sur l'abscisse (valeurs tirées des rampes en champ), et à  $L_k^{-1}(B=0)$  sur l'ordonnée.

coeurs normaux et la surface totale de la phase supraconductrice en champ nul, c'est à dire :

$$\Delta n_s \sim \frac{\xi^2}{a^2} \quad , \quad (4.22)$$

où  $\xi$  est la dimension du cœur N, et  $a$  la distance moyenne entre deux vortex. La quantification du fluxoïde conduit quant à elle à <sup>5</sup>

$$\phi_0 \sim Ba^2 \quad . \quad (4.23)$$

En utilisant les équations (4.3) et (4.22), et en remarquant que  $\Delta L_k^{-1} \sim \Delta n_s$ , on obtient la relation

$$\Delta L_k^{-1} \sim \frac{\xi}{a^2} \sim \frac{B}{B_{c2}} \quad . \quad (4.24)$$

Il s'en suit que la dépendance en champ magnétique de  $L_k^{-1}$  doit exhiber une nature linéaire. La figure 4.2-(B) montre clairement que ce comportement est valable sur un large domaine de champ magnétique. Cependant aux basses valeurs de champ des déviations sont observées. Ce comportement est certainement dû au mécanisme de piégeage des

---

<sup>5</sup>Dans le cas du réseau triangulaire d'Abrikosov, la constante de proportionnalité vaut  $\sqrt{\frac{3}{4}}$ .

vortex, phénomène non pris en compte dans le modèle naïf présenté ci-dessus. A plus haut champ, la distribution des vortex devient homogène, conduisant à la dépendance linéaire conformément à (4.24). Selon cette même expression, le comportement de  $L_k^{-1}$  en champ doit être similaire à toute température. Le scaling des données présentées sous la figure 4.5, avec en abscisse  $B/B_{c2}$  et en ordonnée  $L_k^{-1}/L_k^{-1}(B=0)$ , confirme cette hypothèse, et cela particulièrement dans le domaine linéaire, où un tel raisonnement est valable.

### 4.2.5 Aluminium granulaire : enseignements

Les résultats obtenus dans les paragraphes précédents confirment que les dépendances en température et en champ magnétique de  $L_k^{-1}$  pour l'aluminium granulaire suivent bien le comportement attendu par la théorie BCS. D'autre part, la validité de la méthode de mesure inductive en présence de films minces est mise en valeur par la cohérence des résultats obtenus lors de l'extraction des grandeurs fondamentales. La forme et la dépendance des courbes d'aluminium granulaire en fonction des paramètres extérieurs tels la température et le champ magnétique constituent un ensemble de points de repères utiles pour l'étude des composés supraconducteurs à haute température.

### 4.3 Films ultra-minces supraconducteurs de LSCO

Si les supraconducteurs conventionnels suivent les théories BCS et GL (aluminium granulaire), il en va différemment des films ultraminces de LSCO. Pour s'en convaincre, l'étude suivante, menée sur plusieurs échantillons de LSCO homoépitaxiés, présente les dépendances en température et en champ magnétique de l'inductance cinétique inverse  $L_k^{-1}$ . Tant dans les dépendances en température que celles en champ magnétique, on observe des comportements cohérents avec certaines prédictions théoriques basées sur une symétrie nodale du paramètre d'ordre.

#### 4.3.1 Dépendance de $L_k^{-1}$ en température

Bien que les échantillons mesurés, films ultraminces de LSCO homoépitaxiés, soient similaires, tant dans la composition que dans les conditions de déposition, les caractéristiques obtenues,  $T_c$  et  $\lambda_{ab}(0)$  sont parfois très différentes. Il en va de même pour les dépendances en température de  $L_k^{-1}$  illustrées dans la figure 4.6.

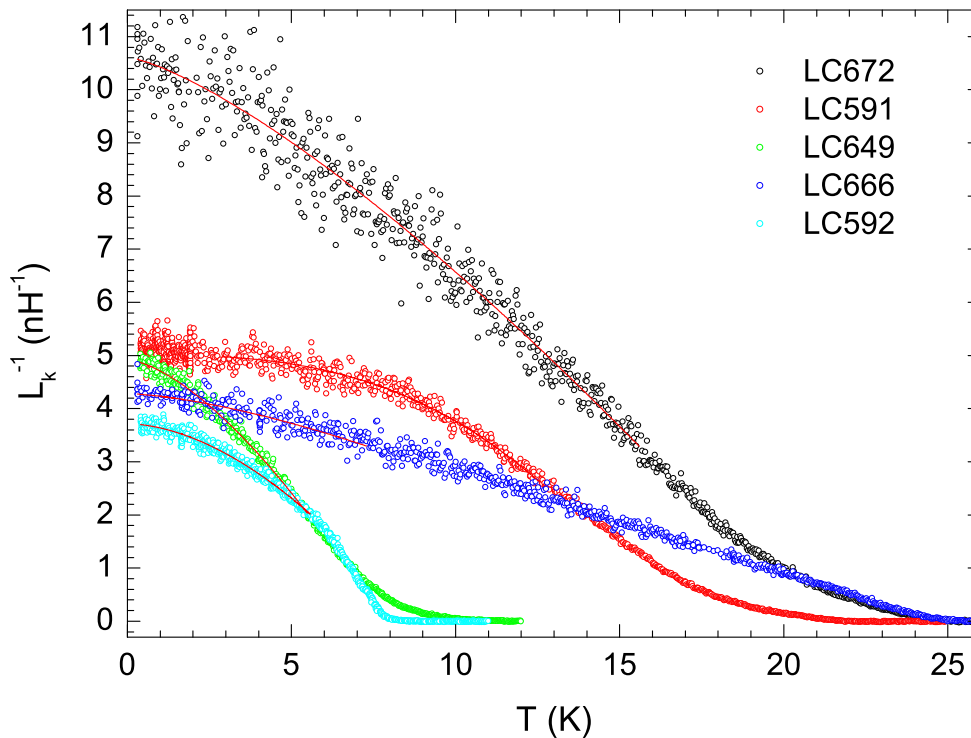


FIG. 4.6 – Dépendance en température de  $L_k^{-1}$ , pour cinq différents films ultraminces de LSCO homoépitaxiés. Les courbes lisses correspondent à un fit sur un large domaine à partir des basses températures à l'aide de la relation (4.25), où  $\alpha \approx 2$ .

Néanmoins, à basse température, ces courbes présentent une tendance générale à suivre une dépendance de type :

Film	Structure	$T_c$ [K]	$L_k^{-1}(0)$ [ $nH^{-1}$ ]	$\lambda_{ab}(0)$ [nm]	$\alpha$
LC592	4/1/2	8.5	3.715	535	1.79
LC649	4/1.5/2	10.3	4.919	570	1.54
LC666	12/2/2	25.1	4.281	705	1.51
LC672	12/2	25.2	10.611	450	1.33
LC591	4/2/2	22.0	5.012	650	2.85

TAB. 4.2 – Paramètres extraits des mesures  $L_k^{-1}(T)$  pour les divers films homoépitaxiés présentés à la figure 4.6. La concentration nominale en strontium pour la couche supraconductrice de ces différents films est  $x=0.1$  .

$$L_k^{-1}(T) = L_k^{-1}(0) [1 - (T/T_c)^\alpha] \quad , \quad (4.25)$$

représentée pour chaque échantillon (FIG. 4.6) par une ligne continue. Les exposants utilisés pour ces fits (TAB. 4.2) varient de  $\alpha = 1.33$  pour le film LC672 à  $\alpha = 2.85$  pour le films LC592. En moyenne, le facteur  $\alpha$  se situe légèrement au-dessous de 2. Cette prédiction empirique permet de suivre d'assez bonne manière  $L_k^{-1}(T)$  sur un assez large domaine, partant des températures les plus basses. Elle n'est par contre pas applicable à l'approche de la zone transition, où apparaît une partie linéaire (GL) suivie d'un pied relativement long. De manière moins prononcée, on observe également une telle déviation dans le film d'aluminium granulaire, au-dessus de la température critique du modèle BCS+percolatif. Les dépendances de type (4.25) à basse température, sont consistantes avec les constatations faites par Tinkham [55] au sujet de la dépendance sur un large domaine de  $n_s \propto (1 - t^2)$  dans des films d'YBCO. Les mesures faites par Calame [37, 74] sur des films minces de ce même composé conduisent au même résultat. Avec les films ultraminces de LSCO aucune dépendance avec  $\alpha = 4$  (Gorter-Casimir) n'est observée. Un tel modèle permet d'approcher essentiellement la dépendance BCS et n'est valable qu'en présence de supraconducteurs conventionnels. Le comportement observé,  $n_s \propto (1 - t^\alpha)$  où  $1.3 < \alpha < 2.85$ , pour la dépendance en température des couches minces de LSCO est sensiblement différent de celui obtenu pour le film mince d'aluminium granulaire. A très basse température, selon la prédiction BCS, l'expression  $[\lambda(T) - \lambda(0)]$  tend vers zéro de la manière suivante  $e^{-\Delta/k_B T}$ , vu que les quasi particules au-dessus du gap uniforme sont gelées. Ce comportement est bien mis en évidence par la mesure de  $L_k^{-1}$  dans l'aluminium granulaire (FIG. 4.4). Si le gap n'est pas uniforme, et va à zéro selon certaines lignes nodales de géométrie particulière, la présence de quasi-particules persiste même à température nulle (§ 1.2.2). Basée sur cette hypothèse (symétrie " $d_{x^2-y^2}$ -wave"), les travaux théorique de Durst et Lee [75] conduisent au résultat suivant pour la dépendance en température de la variation de densité superfluide en l'absence d'impuretés :

$$\Delta L_k^{-1}(T) = \frac{2\pi \ln 2}{\phi_0^2} \frac{v_f}{v_\Delta} k_B T \quad . \quad (4.26)$$

Cette dépendance linéaire,  $\Delta L_k^{-1}(T) \propto T$ , n'est valable que dans le domaine des

Film	pente [ $nH^{-1}K^{-2}$ ]	$\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{1}{\Gamma}$ [ $J^{-1}$ ]
LC591	0.01719	$1.17 \cdot 10^{23}$
LC649	0.08060	$5.50 \cdot 10^{23}$
LC672	0.04011	$2.74 \cdot 10^{23}$
LC666	0.00912	$6.22 \cdot 10^{22}$

TAB. 4.3 – Table regroupant les valeurs de pente et de  $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{1}{\Gamma}$  obtenues à partir des courbes de la figure 4.6 et suivant la relation (4.28).

basses températures. Un tel comportement a été observé expérimentalement<sup>6</sup>, notamment par Hardy *et al.*, dans certains monocristaux purs d'YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>6.95</sub> [59, 76, 77]. Due à la présence de défauts, cette dépendance linéaire n'apparaît pas dans les films, ni dans la plupart des échantillons "bulk" des composés supraconducteurs à oxyde de cuivre. Basé sur la théorie de Lee, Hirschfeld [78, 79] introduit un paramètre  $\Gamma$  représentant le taux de diffusion des impuretés dans l'état normal, menant au résultat suivant pour la variation de l'inductance cinétique inverse en fonction de la température :

$$\Delta L_k^{-1}(T) = \frac{\pi}{\phi_0^2} \frac{v_f}{v_\Delta} \Gamma \left[ \frac{2}{\pi} \ln \frac{p_0}{\Gamma} + \frac{\pi}{3} \frac{(k_B T)^2}{\Gamma^2} \right] . \quad (4.27)$$

Changement majeur par rapport au cas pur (4.26), la présence d'impuretés introduit une dépendance en température quadratique de  $\Delta L_k^{-1}(T)$ . Remarquons qu'à température nulle, la superfluidité est réduite d'une quantité  $\Delta L_k^{-1}|_{T=0} = \frac{2}{\phi_0^2} \frac{v_f}{v_\Delta} \Gamma \ln \frac{p_0}{\Gamma}$ . Cette quantité correspond à la perte de superfluidité inhérente à la présence des impuretés. Expérimentalement, la grandeur  $\Delta L_k^{-1}|_{T=0}$  n'est pas accessible. La mesure donne accès à la quantité  $\Delta L_k^{-1}|_{\text{mesure}} \equiv L_k^{-1}(0)|_{\text{sale}} - L_k^{-1}(T)|_{\text{sale}}$  alors que par définition  $\Delta L_k^{-1} \equiv L_k^{-1}(0)|_{\text{pure}} - L_k^{-1}(T)|_{\text{sale}} = \Delta L_k^{-1}|_{\text{mesure}} + \Delta L_k^{-1}|_{T=0}$ . Finalement la relation (4.27), pour la variation de densité superfluide mesurée s'exprime par :

$$\Delta L_k^{-1}(T)|_{\text{mesure}} = \frac{\pi^2 k_B^2}{3\phi_0^2} \frac{v_f}{v_\Delta} \frac{1}{\Gamma} \cdot T^2 . \quad (4.28)$$

Les relations (4.27) et (4.28) sont valables lorsque  $k_B T \ll \Gamma$ . Le comportement en température observé dans les films minces de LSCO, avec  $\alpha \approx 2$ , suit de bonne manière les prédictions théoriques énoncées par Hirschfeld. Une telle dépendance a également été observée par Paget et al. [80] dans des films de LSCO, concluant à la présence de supraconductivité de nature "d-wave" dans ce composé.

Les différences observées pour  $L_k^{-1}(T=0)$  dans les divers films de la figure 4.6 sont dues essentiellement à un niveau de désordre différent, se manifestant dans le terme  $\frac{2}{\phi_0^2} \frac{v_f}{v_\Delta} \Gamma \ln \frac{p_0}{\Gamma}$ . Par curiosité, la valeur  $\lambda_{ab} = 304 \text{ nm}$ , ( $T_c = 36.9 \text{ K}$ ) d'un cristal de La<sub>1.9</sub>Sr<sub>0.1</sub>CuO<sub>4</sub>, mesurée

<sup>6</sup>La quantité  $\Delta L_k^{-1}(T)$  est définie expérimentalement par  $\Delta L_k^{-1}(T) \equiv L_k^{-1}(0) - L_k^{-1}(T)$  où pour chaque film  $L_k^{-1}(0)$  est extrapolé à basse température par la relation (4.25) .

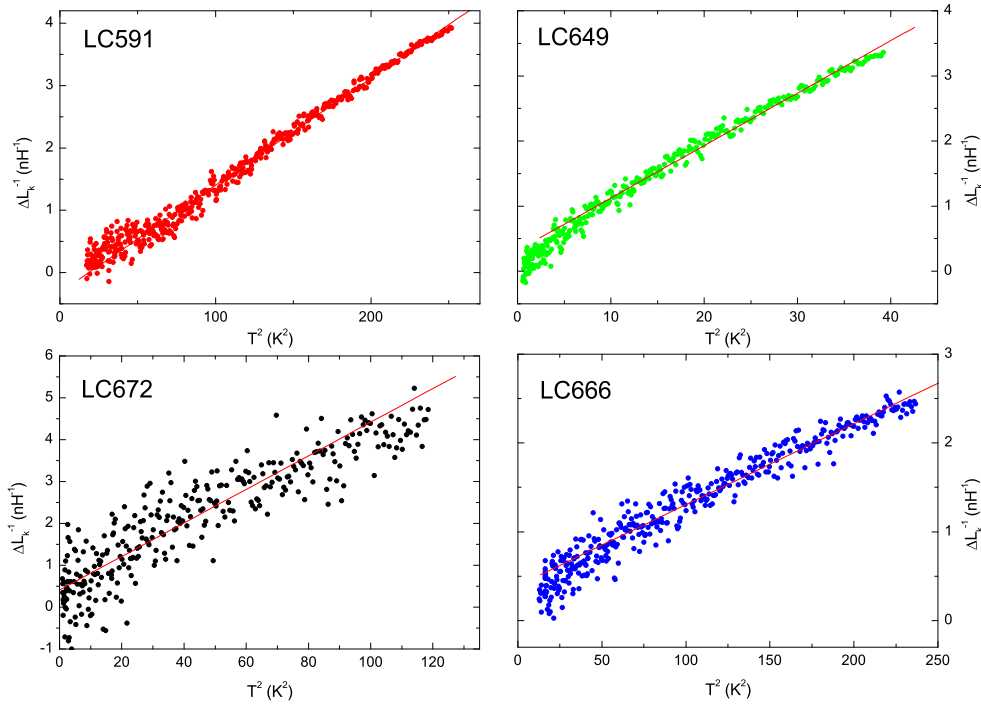


FIG. 4.7 – A basse température, la variation de densité superfluide mesurée augmente de manière quadratique avec  $T$ , selon la relation (4.28). La pente extraite à partir de ces graphiques contient le produit des grandeurs caractéristiques  $\frac{v_f}{v_\Delta} \frac{1}{\Gamma}$ .

par Zaleski et Klamut [43] et normalisée à une épaisseur de 2 UC (2.64 nm) donne pour  $L_k^{-1}(T=0)|_{\sim \text{pure}} = 22.7 \text{ nH}^{-1}$ . Comme on peut s'y attendre, cette valeur est supérieure à celle extraite à partir du film présentant la plus haute réponse diamagnétique (LC672). Le paramètre  $\Gamma$  ne peut malheureusement pas être déterminé directement à partir des considérations sur  $L_k^{-1}(T=0)$ . Cependant, à basse température le produit  $\frac{v_f}{v_\Delta} \frac{1}{\Gamma}$ , peut être extrait de la pente des courbes représentant  $\Delta L_k^{-1}(T)|_{\text{mesure}}$  en fonction de  $T^2$  (TAB. 4.3). La figure 4.7 reflète bien, pour les plus basses températures, la présence d'une relation quadratique en  $T$ , conformément à (4.28). A plus haute température, les courbes s'éloignant de cette prédiction, une dépendance empirique du type  $\Delta L_k^{-1} \propto t^\alpha$  s'avère plus précise. Aucune théorie ne permet actuellement de décrire tout le domaine en température de  $L_k^{-1}$  pour ce genre de composés. Certains espoirs reposent sur de nouvelles approches théoriques, comme le modèle analytique développé par Mishonov [81], décrivant le comportement de la profondeur de pénétration et de la chaleur spécifique pour différents composés dans la limite pure, sur tout le domaine de température.

### 4.3.2 Dépendance de $L_k^{-1}$ en champ magnétique

L'application d'un champ magnétique perpendiculaire à la surface de l'échantillon ajoute un degré de liberté à l'étude des couches ultra-minces homoépitaxiées. En plus des rampes en température à champ magnétique fixe, celles en champ magnétique (de 0 à 9 T) à température constante (isotherme) fournissent de précieuses informations sur la nature de la supraconductivité dans les couches minces.

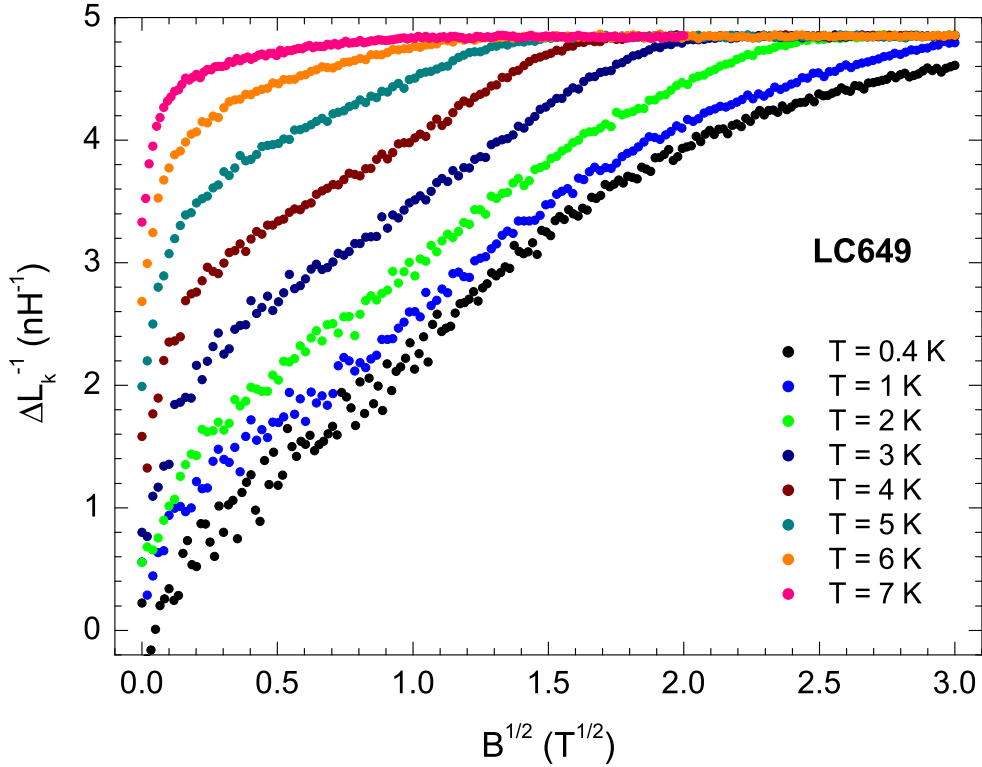


FIG. 4.8 – Dépendance générale de  $\Delta L_k^{-1}(B)$  pour différentes isothermes du film LC649. Clai-  
rement pour les plus basses températures persiste un large domaine de champ magnétique où la  
variation de l'inductance cinétique inverse est proportionnelle à  $\sqrt{B}$ .

Sur la quasi unanimité des échantillons homoépitaxiés, on observe sur une large partie de la plage de balayage en champ magnétique que  $\Delta L_k^{-1}(B) \propto \sqrt{B}$ . Si cette dépendance est principalement visible aux plus basses températures, elle persiste également sur les isothermes intermédiaires, comme l'atteste les courbes de la figure 4.8. Au-delà d'une certaine valeur de  $B$ , apparaît un changement de courbure dû à l'approche de la transition. Sur certains échantillons, la dépendance en racine du champ fait place à une dépendance logarithmique de  $\Delta L_k^{-1}(B)$ . C'est notamment le cas dans l'échantillon LC592, n'ayant qu'une cellule cristallographique élémentaire d'épaisseur (FIG. 4.9). Au vu de cet effet inattendu cet échantillon n'a pas été retenu pour l'analyse des grandeurs caractéristiques présentée à la fin de ce chapitre. Si pour l'apparition occasionnelle du comportement

$\Delta L_k^{-1}(B) \propto \log B$ , l'on ne dispose pas de modèle théorique approprié, la dépendance en racine est prédite par le travail de Volovik [82].

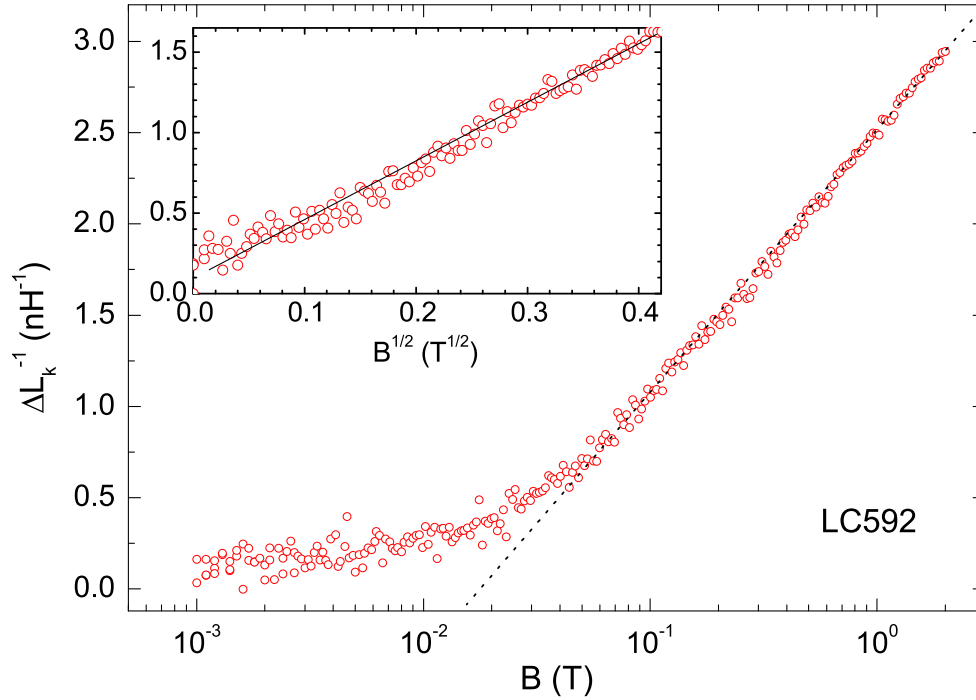


FIG. 4.9 – A basse température ( $T = 0.4 K$ ), Le film LC592 (1 UC) présente aux plus hautes valeurs de champ une dépendance logarithmique, alors qu'à plus bas champ (cadre inséré dans la figure),  $\Delta L_k^{-1}(B)$  suit une dépendance en  $\sqrt{B}$ .

L'approche théorique de Volovik permet de calculer les états localisés et délocalisés de la densité d'états dans des réseaux de vortex. Si avec les supraconducteurs conventionnels la densité d'états,  $N(0) \propto N_F \xi^2$  est déduite à partir de la branche des états localisés uniquement [83], avec les non-conventionnels la densité d'états est composée de la somme des états localisés et non-localisés :  $N = N_{\text{loc}} + N_{\text{deloc}}$ .

Basée sur un gap avec symétrie nodale, la densité d'états des fermions localisés, situés sur la branche anormale est calculée à l'aide du formalisme développé par Bogolubov. Il s'en suit que le spectre obtenu n'est plus valable au-dessous d'un certain angle limite, proche des quatre directions nodales où les états sont délocalisés (FIG. 1.4). Pour le calcul des derniers, Volovik utilise une approche semi-classique dans laquelle l'énergie locale subit un décalage Doppler dû à la vitesse locale du superfluide  $v_s$  :

$$N_{\text{deloc}}(0) = 2 \int \frac{d^3 k}{(2\pi)^3} \int d^2 \tau \delta [E(k, r) + m_e v_F \cdot v_s] \quad . \quad (4.29)$$

Après calcul de  $N_{\text{loc}}$  et  $N_{\text{deloc}}$ , il s'avère que la contribution principale à la densité d'état ( $N$ ) provient essentiellement de ces états délocalisés. En présence d'un réseau de

Film	penete $[nH^{-1}T^{-1/2}]$	$\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\Delta_0}{\sqrt{B_{c2}}} [J \cdot T^{-1/2}]$
LC591	2.2219	$3.02 \cdot 10^{-21}$
LC649	0.9757	$1.33 \cdot 10^{-21}$
LC672	5.1304	$6.98 \cdot 10^{-21}$
LC666	1.8952	$2.58 \cdot 10^{-21}$

TAB. 4.4 – Table regroupant les valeurs de pente et de  $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{1}{\Gamma} \frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\Delta_0}{\sqrt{B_{c2}}}$  obtenues à partir des courbes illustrées à la figure 4.10 et selon la relation (4.33).

vortex dans la région  $H_{c2} \gg H \gg H_{c1}$  la distance entre deux vortex est caractérisée par  $R \sim \xi \sqrt{H_{c2}/H} < \lambda$ . La densité d'état moyennée sur tous les vortex est :

$$N(0) = KN_F \sqrt{\frac{H}{H_{c2}}} . \quad (4.30)$$

Ces résultats où  $N(0) \propto \sqrt{H}$  et la méthode de calcul utilisée (décalage Doppler) constituent les pièces maîtresses du travail développé par Volovik. A partir de ce résultat, Veikhter *et al.* [84] ont établi la dépendance en température et en champ magnétique de la variation relative de densité superfluide. Transcrit en variation relative de l'inductance cinétique, on obtient l'expression,

$$\frac{\Delta L_k^{-1}(T, B)}{L_k^{-1}(0, 0)} = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{B}{B_{c2}}} \left[ 1 + \frac{\pi}{9} \frac{(k_B T)^2 B_{c2}}{\Delta_0^2 B} \right] . \quad (4.31)$$

Cette relation ne prenant pas en compte le rôle joué par les impuretés, son domaine de validité est donné par :  $\Gamma \ll k_B T \ll E_H$ , où  $E_H = \Delta_0 \sqrt{B/B_{c2}}$ . Afin de tenir compte également des impuretés introduites par Hirschfeld (4.27), Sharapov *et al.* [85] ont reformulé (4.31) de la manière suivante :

$$\Delta L_k^{-1}(T, B) = \frac{\pi}{\phi_0^2} \frac{v_F}{v_\Delta} E_H \left[ 1 - \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{E_H} \ln \frac{\Gamma}{E_H} + \frac{\pi^2}{6} \frac{(k_B T)^2}{E_H^2} \right] , \quad (4.32)$$

valable en présence de hauts champs et à basse température :  $k_B T \ll \Gamma \ll E_H$ . Pour une isotherme ( $T_{\text{const}}$ ) à basse température, les termes en  $\Gamma$  et en  $T^2$  sont de petites corrections, de ce fait  $\left[ 1 - \frac{2}{\pi} \frac{\Gamma}{E_H} \ln \frac{\Gamma}{E_H} + \frac{\pi^2}{6} \frac{(k_B T)^2}{E_H^2} \right] \approx 1$  et

$$\Delta L_k^{-1}(T_{\text{const}}, B) \cong \frac{\pi}{\phi_0^2} \frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\Delta_0}{\sqrt{B_{c2}}} \cdot \sqrt{B} . \quad (4.33)$$

Cette formulation décrit de belle manière la dépendance en  $\sqrt{B}$  observée dans les mesures isothermes à basse température de la plupart des films minces de LSCO. Un pas supplémentaire peut être effectué en tirant de la pente des mesures de  $\Delta L_k^{-1}(T_{\text{const}}, B)$  en fonction de  $\sqrt{B}$  la quantité  $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\Delta_0}{\sqrt{B_{c2}}}$  (FIG. 4.10 et TAB. 4.4).

Une dépendance de type  $\sqrt{B}$  a été observée dans différentes mesures de la chaleur spécifique en champ magnétique, sur des cristaux de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ , par Moler *et al.* [86]

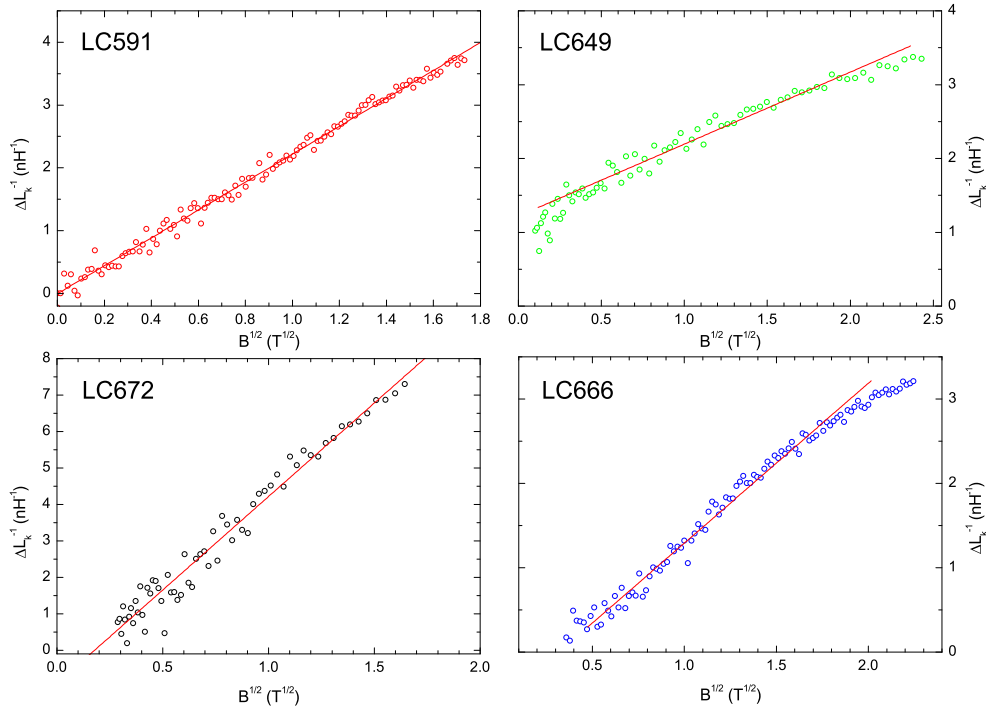


FIG. 4.10 – Les mesures isothermes, à basse température ( $T = 0.4K$ ), d'échantillons de LSCO homoépitaxiés présentent une dépendance  $\Delta L_k^{-1}(B) \propto \sqrt{B}$  sur un large domaine de champ magnétique. A partir de la pente (droites) de ce graphique, le produit  $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\Delta_0}{\sqrt{B_{c2}}}$  est extrait.

et plus récemment par Junod *et al.* [87]. Reprenant également le travail de Volovik (supraconducteur de nature  $d$ -wave), un modèle théorique pour la dépendance de la chaleur spécifique en champ magnétique, est présenté par Hirschfeld et Vekhter [88].

Apparemment, la nature  $d$ -wave du gap dans les films minces de LSCO se manifeste également dans les mesures en champ magnétique. Seul bémol à signaler, la mise en doute par Dahm *et al.* [89] de la validité de la méthode du décalage Doppler, sur laquelle les différents résultats des théories en champs magnétiques présentés ci-dessus sont basés.

### 4.3.3 Extraction des grandeurs caractéristiques

A l'aide des dépendances en température à  $B=0$  et des rampes en champ magnétique à basse température, on peut extraire des courbes respectivement les quantités  $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{1}{\Gamma}$  (4.28) et  $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\Delta_0}{\sqrt{B_{c2}}}$  (4.33). Cependant pour déterminer individuellement les grandeurs caractéristiques suivantes :  $\frac{v_F}{v_\Delta}$ ,  $\frac{\Delta_0}{\sqrt{B_{c2}}}$  et  $\Gamma$ , il est nécessaire d'extraire des données une troisième grandeur indépendante. Cette dernière est fournie par les rampes en température en présence de champ magnétique constant (isochamps). La relation (4.32), valable lorsque  $k_B T \ll \Gamma \ll E_H$ , contient une dépendance en  $T^2$  que l'on peut mettre en valeur de la manière suivante.

$$\frac{\Delta L_k^{-1}(T, B_{\text{const}})}{\sqrt{B}} = \text{Cste}(E_H) + \frac{k_B^2 \pi^2 v_F \sqrt{B_{c2}}}{6\phi_0^2 v_\Delta \Delta_0} \cdot \frac{T^2}{B} \quad (4.34)$$

En représentant les données expérimentales  $\frac{\Delta L_k^{-1}(T, B_{\text{const}})}{\sqrt{B}}$  en fonction de  $\frac{T^2}{B}$ , pour les plus basses températures et les plus hautes valeurs de champ, on extrait de la pente obtenue la quantité  $\frac{v_F \sqrt{B_{c2}}}{v_\Delta \Delta_0}$ . Cette pente doit être indépendante de la valeur du champ magnétique appliqué, pour autant que le domaine de validité des expressions (4.32) et (4.34) soit satisfait ( $k_B T \ll E_H$ ). Or on s'aperçoit qu'il en va différemment et que les pentes varient en fonction du champ magnétique appliqué (FIG. 4.11). Néanmoins, afin de pouvoir déduire des valeurs indicatives pour les différentes grandeurs caractéristiques, on utilisera avec précaution les informations extraites à partir des pentes des plus hauts isochamps (TAB. 4.5).

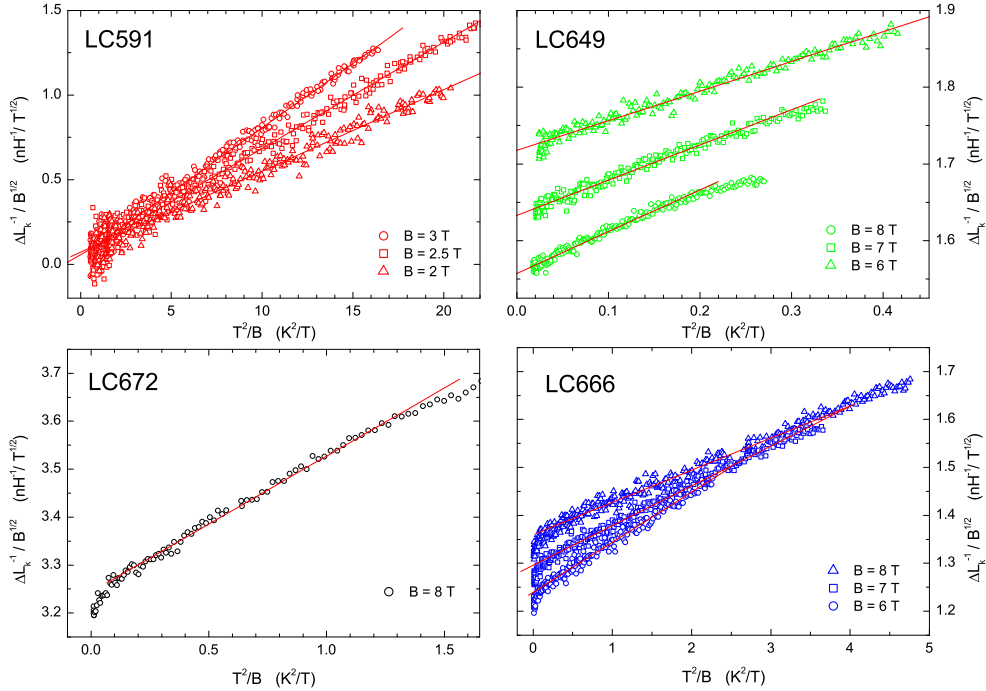


FIG. 4.11 – Les mesures des isochamps à basse température, présentent une faible dépendance  $\Delta L_k^{-1}(T, B) \propto T^2$  (corrections en  $T^2$ ). A partir de la pente (droites) de ce graphique, le produit  $\frac{v_F \sqrt{B_{c2}}}{v_\Delta \Delta_0}$  est extrait pour les différentes valeurs de champ représentées. Cette pente selon (4.34) devrait être indépendante de la valeur de champ. Or, on observe ici des déviations, signifiant que l'on se trouve proche de la limite de la validité du modèle.

Le calcul des grandeurs caractéristiques est désormais réalisable à partir des différentes données mesurées et collectées dans les tables 4.3, 4.4 et 4.5. Les résultats obtenus pour les valeurs de  $\frac{v_F}{v_\Delta}$ ,  $\frac{\Delta_0}{\sqrt{B_{c2}}}$  et  $\Gamma$ , correspondant aux différents films analysés, sont présentés dans la table 4.6. L'extraction de  $v_F$ , et indirectement de  $v_\Delta$ , repose sur la formule BCS :

Film	Isochamp	pente [ $nH^{-1}T^{1/2}K^{-2}$ ]	$\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\sqrt{B_{c2}}}{\Delta_0}$ [ $J^{-1}T^{1/2}$ ]
LC591	B=3 T	0.0761	$3.30 \cdot 10^{23}$
	B=2.5 T	0.0628	$2.73 \cdot 10^{23}$
	B=2 T	0.0480	$2.08 \cdot 10^{23}$
LC649	B=8 T	0.5452	$2.37 \cdot 10^{24}$
	B=7 T	0.4590	$1.99 \cdot 10^{24}$
	B=6 T	0.3870	$1.68 \cdot 10^{24}$
LC672	B=8 T	0.2837	$1.23 \cdot 10^{24}$
LC666	B=8 T	0.1045	$4.54 \cdot 10^{23}$
	B=7 T	0.0829	$3.60 \cdot 10^{23}$
	B=6 T	0.0671	$2.95 \cdot 10^{23}$

TAB. 4.5 – Table regroupant les valeurs de pente et de  $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\sqrt{B_{c2}}}{\Delta_0}$  obtenues à partir des courbes de la figure 4.11, pour les plus hautes valeurs de champ et selon la relation (4.34).

$\xi_0 = \hbar v_F / \pi \Delta_0$ . Combinée avec l'expression de  $B_{c2}$  présentée sous (4.3), on obtient la relation suivante pour  $v_F$  en fonction de la grandeur extraite  $\Delta_0 / \sqrt{B_{c2}}$  :

$$v_F = \frac{1}{\hbar} \sqrt{\frac{\pi \phi_0}{2}} \cdot \frac{\Delta_0}{\sqrt{B_{c2}}} \quad (4.35)$$

Les travaux de Wang *et al.* [87] ainsi que ceux de Junod *et al.* [90] présentent des valeurs de  $v_F$  et de  $v_F/v_\Delta$  extraites à partir de mesures de la chaleur spécifique pour des monocristaux de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  (YBCO) et de  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_8$  (BSCCO). Les valeurs qu'ils obtiennent pour  $v_F/v_\Delta$  sont de respectivement 14 et 19 pour l'YBCO et BSCCO. Les valeurs tirées à partir des films ultraminces de LSCO (TAB. 4.6) avec une moyenne de 30-50 se situent au-dessus des valeurs publiées dans la littérature.

À ce point, en l'absence de mesures référencées de  $v_F/v_\Delta$  sur des films minces, il est difficile d'argumenter de manière rigoureuse la comparaison entre ces différentes grandeurs. Néanmoins, les valeurs obtenues pour le LSCO sont certes plus élevées, mais restent du même ordre de grandeur que celles tirées à partir des mesures de la chaleur spécifique de composés bulk. Par conséquent, les résultats extraits à partir de cette analyse de  $L_k^{-1}$  en température et en champ magnétique paraissent plausibles et raisonnables, malgré les incertitudes liées à l'obtention de la troisième quantité ( $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\sqrt{B_{c2}}}{\Delta_0}$ ). Les valeurs de  $v_F$  tirées à partir de (4.35), variant dans les échantillons de LSCO d'environ 15 à 60 km/s, sont inférieures à celles publiées par Chiao et Wang ( $\sim 140$  et  $250$  km/s). Waldram [20] donne pour  $v_F$  une valeur intermédiaire avec 170 km/s. L'écart relatif pour  $v_F$  entre valeurs mesurées et tirées de la littérature est grosso modo identique à celui constaté pour  $v_F/v_\Delta$ .

Les valeurs de  $\Gamma$ , obtenues pour les films minces de LSCO homoépitaxiés, sont de l'ordre d'une dizaine de Kelvin. Pour un monocristal pur (YBCO), présentant un comportement linéaire en température<sup>7</sup>, les valeurs de  $\Gamma$  attendues sont de  $\sim 1 - 2$  K [85,91].

<sup>7</sup>Conformément au modèle développé par Durst et Lee décrit par la relation (4.26) .

Film	Isochamp	$\Gamma/k_B$ [K]	$\Delta_0/\sqrt{B_{c2}}$ [J·T <sup>-1/2</sup> ]	$v_F/v_\Delta$	$v_F$ [m/s]	$v_\Delta$ [m/s]
LC591	B=3 T	19.5	$9.57 \cdot 10^{-23}$	31.6	$5.2 \cdot 10^4$	$1.6 \cdot 10^3$
	B=2.5 T	17.7	$10.5 \cdot 10^{-23}$	28.7	$5.7 \cdot 10^4$	$2.0 \cdot 10^3$
	B=2 T	15.5	$12.1 \cdot 10^{-23}$	25.1	$6.5 \cdot 10^4$	$2.6 \cdot 10^3$
LC649	B=8 T	7.4	$2.37 \cdot 10^{-23}$	56.1	$1.3 \cdot 10^4$	$2.3 \cdot 10^3$
	B=7 T	6.8	$2.58 \cdot 10^{-23}$	51.4	$1.4 \cdot 10^4$	$2.7 \cdot 10^3$
	B=6 T	6.2	$2.81 \cdot 10^{-23}$	47.2	$1.5 \cdot 10^4$	$3.2 \cdot 10^3$
LC672	B=8 T	46.6	$7.53 \cdot 10^{-23}$	92.8	$4.1 \cdot 10^4$	$4.4 \cdot 10^3$
LC666	B=8 T	37.6	$8.00 \cdot 10^{-23}$	32.3	$4.3 \cdot 10^4$	$1.3 \cdot 10^3$
	B=7 T	35.5	$8.47 \cdot 10^{-23}$	30.5	$4.6 \cdot 10^4$	$1.5 \cdot 10^3$
	B=6 T	32.1	$9.36 \cdot 10^{-23}$	27.6	$5.1 \cdot 10^4$	$1.8 \cdot 10^3$

TAB. 4.6 – Tableau regroupant les valeurs de  $\Gamma$ ,  $v_F/v_\Delta$  et  $\Delta_0/\sqrt{B_{c2}}$  extraites à partir des différentes mesures inductives (Tables 4.3, 4.4, 4.5). Les valeurs de  $v_F$  et de  $v_\Delta$  sont extraites à l'aide de la relation (4.35).

En présence de films minces, les valeurs de  $\Gamma$  doivent être plus élevées, et de ce fait confirmer la dépendance en  $T^2$  observée dans les rampes en température. La variabilité de  $\Gamma$  observée pour les différents films de LSCO analysés ( $\Gamma \sim 7\text{-}40$  K) n'est pas surprenante. Elle reflète la diversité des comportements observés à la figure 4.6 et mentionnés au début de ce sous chapitre. L'expérimentateur se heurte ici à la nature du désordre inhérent à ce genre de composés, bien que tous les films ultraminces analysés dans ce travail soient dans la forme et les conditions de déposition très similaires.

## 4.4 Conclusions

L'étude par mesure inductive d'un film mince d'aluminium granulaire fourni un point de repère appréciable. Sans surprise, les mesures effectuées sur ce composé supraconducteur conventionnel sont décrites de manière complète par la théorie BCS.

En présence de supraconducteurs non conventionnels, tels le LSCO, la théorie BCS, avec un gap isotrope, n'est plus applicable pour décrire le comportement de la densité superfluide, tant en température qu'en champ magnétique. Les différentes approches développées en terme d'une symétrie nodale, où selon certaines directions particulières le gap va à zéro, y compris à basse température, permettent de décrire de belle manière les comportements observés expérimentalement dans les films minces. Cet accord ressort de l'analyse issue de deux types de mesures différentes.

Premièrement, à partir des mesures de  $\Delta L_k^{-1}(T)$ , on observe clairement la dépendance en  $T^2$ , dans le domaine des basses températures. Ce scénario entre parfaitement dans le modèle tenant compte de la présence des impuretés. En outre, suite à l'analyse des gran-

deurs caractéristiques, les valeurs numériques obtenues pour le paramètre  $\Gamma$  sont très raisonnables. Deuxièmement, les mesures en champ font visiblement ressortir la dépendance en  $\sqrt{B}$  attendue pour  $\Delta L_k^{-1}(B)$  suivant le modèle issu des développements de Volovik. Ces deux points montrent clairement que les comportements observés dans les films minces de LSCO par la méthode inductive relèvent de la nature nodale de la symétrie du paramètre d'ordre.

En ce qui concerne l'extraction des grandeurs caractéristiques, les deux premières quantités, tirées à l'aide des méthodes mentionnées ci-dessus, reposent sur des dépendances avérées. Il en va différemment pour la détermination de la troisième quantité nécessaire à l'extraction des composantes individuelles. Cette dernière est basée sur une faible dépendance en  $T^2$  (correction) dans les mesures en température à haut champ. La précision du rapport  $v_F/v_\Delta$  et de la quantité  $v_F$  est liée à celle de la pente fournissant la grandeur  $\frac{v_F}{v_\Delta} \frac{\sqrt{B_{c2}}}{\Delta_0}$ , variant en fonction du champ appliqué. Néanmoins tant les valeurs obtenues pour  $v_F/v_\Delta$  que pour  $v_F$  donnent des résultats plausibles et finalement assez proches des valeurs déterminées par d'autres méthodes sur des composés différents.

Malgré que les divers films étudiés soient très similaires, les résultats obtenus pour les quantités  $T_c$ ,  $\lambda_{ab}(0)$  et  $v_F/v_\Delta$  varient fortement de l'un à l'autre. Le rôle joué par le désordre dans ces couches ultraminces est prépondérant et limite les possibilités de comparaison directe des grandeurs extraites à partir de tels composés. Pour s'affranchir de ces contraintes structurelles, une solution consiste à recourir à une modulation du nombre de porteurs de charges par effet de champ. Une telle approche permet de modifier les propriétés intrinsèques de la couche mince supraconductrice tout en laissant le désordre invariant. Le chapitre suivant est consacré à la mise en œuvre d'une telle méthode et à l'étude des résultats obtenus.



# Chapitre 5

## Effet de champ

Une grande partie du travail de recherche précédent [11] à été consacré à l'étude de la transition supraconductrice-isolante (S-I), dans des couches minces (10-12 UC) sous-dopées de LSCO crues sur substrat de STO. Une telle étude nécessite la fabrication de plusieurs films avec des stoechiométries différentes. Malheureusement la qualité structurale des films diffère fortement d'un échantillon à l'autre, ayant des incidences sur les mesures de transport et sur les mesures de la profondeur de pénétration magnétique. Ainsi l'interprétation des données n'est pas chose aisée.

Pour remédier à cette situation inconfortable, l'idée est venue de recourir à un unique échantillon et d'en modifier le nombre de porteurs de charges par effet de champ. L'application d'une tension variable permet une excursion dans une fenêtre du diagramme de phase du composé, tout en s'affranchissant des contraintes liées à la structure, vu qu'elle reste inchangée.

Certains obstacles se présentent lors de l'élaboration d'une structure à effet de champ. Premièrement, l'obtention d'une modulation conséquente du nombre de porteurs de charges, nécessite une couche supraconductrice ayant une épaisseur de l'ordre de la longueur d'écrantage du champ électrique  $\lambda_{TF}$ , c'est-à-dire 1 à 2 UC seulement. Cette contrainte est levée par la croissance de couches ultraminces par la technique de buffer homoépitaxial développée au chapitre 3.

Le deuxième obstacle est lié à la compatibilité entre la méthode de mesure inductive nécessitant une large surface et l'effet de champ demandant des surfaces plutôt petites pour limiter le risque de claquage. Le choix d'un matériau diélectrique approprié est prépondérant pour la réussite d'un tel développement.

L'idée de départ de ce projet a fortement été motivée par les résultats obtenus par Ahn *et al.* [92], à la fin de la décennie 90, sur la modulation électrostatique à l'aide d'un ferroélectrique d'une couche mince supraconductrice de  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ . D'autre part, les effets mirobolants obtenus par modulation de la densité de charge sur divers composés organiques par Schön *et al.* ont eu un impact retentissant, provoquant notamment un regain d'intérêt pour l'effet de champ sur toutes sortes d'oxydes [93]. Malheureusement, les résultats de Schön *et al.* se sont révélés être par la suite et pour la plupart faussés, voire inventés de toute pièce [94]. Bien qu'égratigné par ce sombre épisode, l'effet de champ reste un outil formidable pour l'analyse des matériaux.

## 5.1 Introduction

Un dispositif à effet de champ est composé essentiellement d'un condensateur, induisant un champ électrique important et dont l'une des deux électrodes constitue la couche mince dans laquelle l'on souhaite moduler la concentration de charges. La densité superficielle (2D) de porteurs de charges  $\Delta n_{2D}$  induite par le champ électrique  $E$  dans la couche mince ( $s$ ) vaut :  $\Delta n_{2D} = \varepsilon \varepsilon_0 E / e$ , où  $e$  est la charge de l'électron. Si l'épaisseur  $d_s$  de la couche est de l'ordre de la longueur d'écrantage du champ électrique  $\lambda_{TF}$  de Thomas-Fermi,  $\Delta n_{2D}$  se distribue sur l'entier de la couche mince. Il s'en suit que la densité volumique (3D) de porteurs de charges  $\Delta n_{3D}$  induite par  $E$  vaut :  $\Delta n_{3D} = \Delta n_{2D} / d_s$ . Finalement, il faut tenir compte de la densité de porteur de charges  $n_{3D}$  intrinsèque du matériau pour pouvoir apprécier la variation relative du nombre de porteurs de charges :

$$\frac{\Delta n_{3D}}{n_{3D}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 E}{e d_s n_{3D}} \quad (5.1)$$

Les premiers développements de dispositifs à effet de champ ont été opérés dans le domaine des semi-conducteurs. Depuis les années 1960, la demande croissante de composants électroniques, basée sur la technologie du silicium, est à la source des recherches ayant pour but la fabrication de dispositifs plus performants. L'avènement du transistor [95] à effet de champ au cœur des dispositifs microélectroniques, a permis la miniaturisation et l'augmentation de la densité des composants des circuits intégrés, tout en diminuant la consommation. Un transistor basé sur l'effet de champ est composé d'un canal de Si dopé de manière adéquate, recouvert d'une fine couche de  $\text{SiO}_2$  (diélectrique) et d'une électrode métallique. L'application d'une faible tension a pour effet de moduler le nombre de charges dans le canal et de le rendre ainsi conducteur. Les processus de fabrication industriels, basés sur la technique de photolithographie, permettent à l'heure actuelle d'inonder annuellement le marché mondial avec environ  $10^{18}$  de ces composés [93]. Actuellement la technologie centrée sur l'oxyde de silicium comme composé diélectrique atteint ses limites. Elle ne permet plus la miniaturisation de ces dispositifs et de suivre la loi empirique sur l'évolution du niveau d'intégration des composés édictée par Moore [96]. De ce fait et dans une première approche, l'industrie mène une campagne active de recherche en vue de remplacer le  $\text{SiO}_2$  par de nouveaux composés à plus haute constante diélectrique [97], tout en gardant le silicium comme composé de base semi-conducteur. La difficulté majeure rencontrée dans ces travaux est liée au rôle joué par l'interface entre le substrat de silicium et le matériau à haute constante diélectrique [98]. La présence de  $\text{SiO}_2$  à cet endroit peut dégrader fortement la constante diélectrique de la structure. Dans une deuxième étape la recherche s'oriente dans le domaine de la croissance d'hétérostructures épitaxiales, composées notamment d'un semi-conducteur de type III-V et d'un oxyde à très haute constante diélectrique. Parallèlement cette intense recherche sur les matériaux à forte constante diélectrique apporte des connaissances intéressantes et bienvenues à la communauté recourant à l'effet de champ.

Hors du domaine direct des applications et des dispositifs électroniques, l'effet de champ s'applique à une quantité de matériaux autres que semi-conducteurs. Ainsi la

modulation de charges produite par effet de champ, devient un outil intéressant pour l'analyse des propriétés de toutes sortes de composés. Le corps de ce chapitre est consacré à l'effet de champ sur les oxydes supraconducteurs. Cependant de semblables investigations ont été menées sur d'autres types de matériaux, tels les manganites (magnétorésistance colossale) [99]. Les travaux de Ueno *et al.* [100,101] quant à eux sont axés sur les transitions métal-isolant induites par effet de champ sur certains systèmes d'oxydes. Dans un domaine connexe, notons au passage le travail intéressant de Oh *et al.* [102] tentant de rendre supraconductrice une hétérostructure composée de plans de  $\text{CuO}_2$ , initialement isolante, par insertion de charges en recourant à l'effet de champ.

## 5.2 Effet de champ sur les supraconducteurs à haute température

L'effet de champ est particulièrement intéressant pour investiguer les propriétés des composés supraconducteurs à haute température. Néanmoins pour obtenir une modulation suffisante afin d'obtenir un effet mesurable, il est nécessaire de recourir à un dispositif permettant la production d'un champ électrique important. On distingue deux approches différentes pour la création d'un tel champ électrique. L'approche traditionnelle, permettant une modulation continue, consiste à recourir à une couche mince diélectrique, polarisée grâce à l'application d'une tension de gate [103–116]. L'autre approche met en œuvre une couche ferroélectrique, induisant une polarisation de type binaire (P+,P-) selon le sens du pulse de tension initialement appliqué [92, 117, 118].

Pour ce travail, le choix s'est porté sur un effet de champ de type diélectrique permettant une modulation continue du nombre de porteurs de charges en fonction de la tension appliquée. Une telle configuration requiert deux électrodes dont l'une n'est autre que la couche ultramince supraconductrice à l'intérieure de laquelle l'on souhaite induire des charges supplémentaires. La difficulté dans l'élaboration d'une telle structure réside dans le choix d'un matériau avec une haute constante diélectrique, compatible avec le supraconducteur et de manière simple pouvoir venir contacter l'électrode de base. Fiory et Hebard [119] ont tenté une approche macroscopique, en recouvrant un film mince supraconducteur de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  par une fine couche de kapton aluminisé. L'effet reporté est cependant très faible. Une approche plus fructueuse consiste à déposer une bi-couche (diélectrique et supraconducteur) sur un substrat généralement métallique<sup>1</sup>. La fabrication de structures à effet de champ nécessite quelques étapes de photolithographie, afin de contacter les différentes électrodes (pistes métalliques pour les mesures de transport et électrodes pour l'application de la tension de modulation). Une approche intéressante à été développée par Matthey *et al.* [111,112] tirant parti de la haute constante diélectrique de certains types de substrats (notamment le STO avec une constante diélectrique  $\epsilon \sim 300$  à température ambiante et pouvant même atteindre à basse température pour des couches

<sup>1</sup>A ces fins, le titanate de strontium, dopé au niobium (Nb doped-STO) figure parmi les substrats métalliques les plus largement utilisés dans ce genre d'expériences mettant en œuvre les composés supraconducteur de la famille de  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  [103, 104].

minces une valeur de  $10^4$  [120]). Après déposition du film mince supraconducteur, le substrat est érodé mécaniquement en son centre, afin d'obtenir localement une épaisseur de quelques microns seulement. Une étape de photolithographie complète ce processus afin de garder la couche mince supraconductrice uniquement au dessus de la zone amincie. Cette technique, reprise par Parendo *et al.*, a permis l'élaboration d'un dispositif à effet de champ pour supraconducteur conventionnel [121,122].

Toutes les techniques énoncées présentement permettent l'investigation des propriétés au-dessus de la température critique supraconductrice ( $T_c$ ). Ces publications présentent principalement le changement de  $T_c$  induit par la modulation, où l'information est extraite par des mesures de transport [92,104–106,112,113,115,118]. L'influence de la modulation du nombre de porteurs de charge sur la résistance de Hall a notamment été étudiée par Gariglio *et al.* [36,117]. L'impédance de surface de films de YBCO dans le domaine des micro-ondes a été mesurée par Findikoglu *et al.* [109,110]. Ces travaux mettent essentiellement en évidence le décalage en fréquence et le changement du facteur de qualité de la cavité résonnante utilisée pour les mesures, dus à l'effet de champ. Le travail mené par Fiory et Hebard [119] est présentement la seule publication exhibant véritablement une mesure de variation de la superfluidité induite par effet de champ. La structure développée dans ce travail de thèse, basée sur le composé LSCO a pour but d'observer conjointement les effets dus à la modulation du nombre de porteurs de charges, premièrement sur la température critique, mais également sur la superfluidité ( $1/\lambda_{ab}^2$ ).

## 5.3 Fabrication d'une structure à effet de champ

### 5.3.1 Structure, déposition et photolithographie

La structure développée pour les mesures d'effet de champ sur le composé LSCO est basée sur le système de buffer métallique décrite au chapitre 3. Le recours à un substrat de SLAO combiné à une couche tampon de LSCO surdopée en strontium permet ainsi la croissance d'une couche ultramince supraconductrice. Une condition de faible épaisseur est indispensable à l'obtention d'un dispositif à effet de champ permettant une modulation appréciable. D'autre part, la couche tampon métallique au dessous du LSCO supraconducteur, joue également le rôle d'électrode de base, notamment lorsque la couche supraconductrice est dans l'état normal. Pour faciliter le processus de "etching" l'épaisseur de la couche tampon a été augmentée, passant de 4 UC à 12 UC. Cet accroissement du nombre de cellules élémentaires du buffer, peut influencer négativement la qualité de la couche mince supraconductrice (2 UC) déposée au-dessus. En effet, avec une épaisseur totale de 14 UC, les couches situées à la surface peuvent présenter une relaxation éventuelle. Pour confirmer ce scénario, seule une analyse structurale par TEM (Transmission Electron Microscopy) permettrait de visualiser la présence de dislocations, signe d'une telle relaxation. La bi-couche (12/2 UC) de LSCO est déposée de manière standard, comme énoncé aux paragraphes 3.3 et 3.4. Au dessus de cette structure, on dépose la couche mince diélectrique nécessaire à l'obtention de l'effet de champ. Le type de matériau retenu pour cette étape est l'oxyde de hafnium ( $\text{HfO}_2$ ) ayant typiquement une constante

diélectrique de  $\varepsilon \simeq 15 - 25$  [123–125]. Présentement, ce matériau est introduit comme élément diélectrique, dans l'industrie des semi-conducteurs, en lieu et place de l'oxyde de silicium pour la fabrication des circuits intégrés. Avec  $\text{HfO}_2$ , les courants de fuite mesurés sont plus faible qu'avec  $\text{SiO}_2$ , permettant de réduire la taille des composés au dessous de  $2 \text{ nm}$ . D'autre part le  $\text{HfO}_2$  est particulièrement stable sur silicium. Dans notre structure prévue pour l'effet de champ, la couche de  $\text{HfO}_2$  est déposée de manière amorphe, à basse température ( $200\text{-}250 \text{ }^\circ\text{C}$ ), au dessus de la bi-couche de LSCO, initialement refroidie sous oxygène atomique. L'épaisseur du diélectrique déposée est d'environ  $15 \text{ nm}$ , autorisant l'application d'une tension de quelques volts pour l'obtention d'un champ électrique proche du champ de claquage ( $10^8 \text{ V/m}$ ).

La croissance de l'hétérostructure (tri-couche) s'effectue de manière in situ. L'hafnium est évaporé à l'aide du canon à électron ( $4 \times 15 \text{ cm}^3$ ) sous oxygène atomique ( $250 \text{ W}$ ). Contrairement aux couches de LSCO, la déposition du matériau  $\text{HfO}_2$  amorphe s'effectue non pas avec un feed-back sur le spectromètre de masse (§ 2.1), mais au temps en effectuant préalablement un étalonnage du taux de déposition à l'aide du quartz.

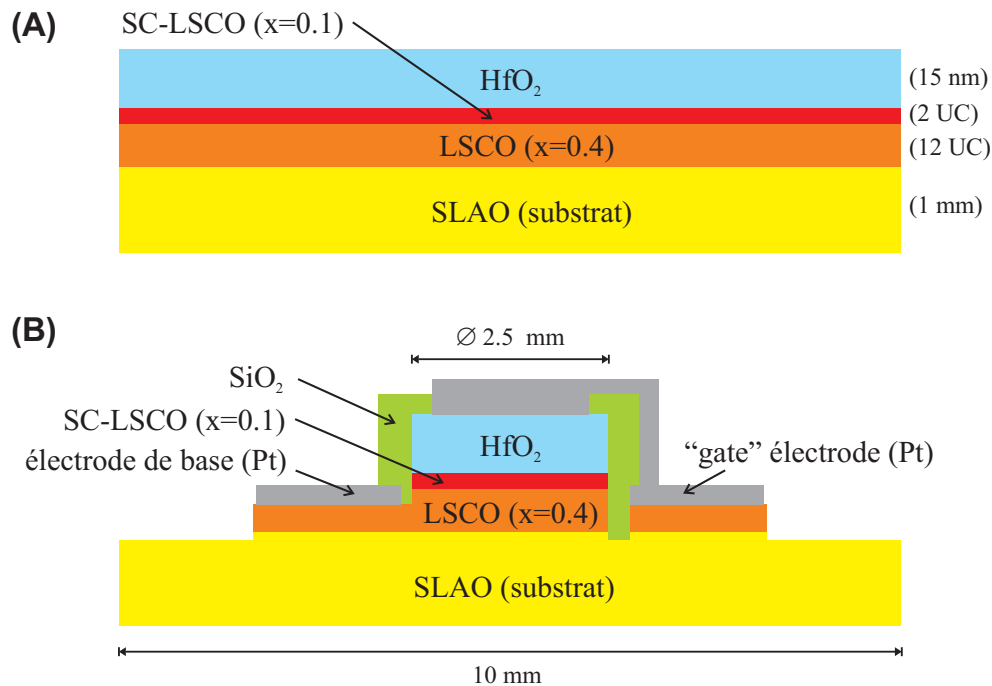


FIG. 5.1 – Schéma en coupe de la structuration des échantillons pour effet de champ : (A) Hétérostructure (tri-couche) déposée in situ dans le système MBE : LSCO (M),  $x=0.4$ , 12 UC - LSCO (SC),  $x=0.1$ , 2 UC -  $\text{HfO}_2$ , 15 nm. (B) Schéma en coupe du dispositif après les différentes étapes du processus de photolithographie.

La tri-couche subit ensuite plusieurs étapes de photolithographie afin de déposer les divers contacts, au niveau de la couche de LSCO et au dessus de l'oxyde de hafnium, nécessaires à l'application de la tension de gate. La première étape consiste à isoler une

mesa de  $\text{HfO}_2$  de 2.5 mm de diamètre au centre de l'échantillon. Pour cela, on recourt à une technique de décapage "etching" par plasma, en prenant soin d'arrêter le processus au niveau de la bi-couche de LSCO, afin de pouvoir par la suite déposer les contacts de base. Cette opération constitue la phase la plus délicate du processus de lithographie. Ensuite une deuxième étape de décapage jusqu'au niveau du substrat isolant (SLAO) est effectuée afin de ne garder la couche supraconductrice de LSCO uniquement sous la mesa et les contacts de base. Viens ensuite une étape de métallisation de ces contacts (déposition de titane et de platine), suivie de la déposition d'oxyde de silicium autour de la mesa afin d'éviter tout court-circuit lors de la métallisation des contacts de l'électrode de "gate" (phase finale). La structure en coupe est décrite à la figure 5.1. Le résultat de la structuration effectuée est présenté sous forme de schéma et de photographies à la figure 5.2.

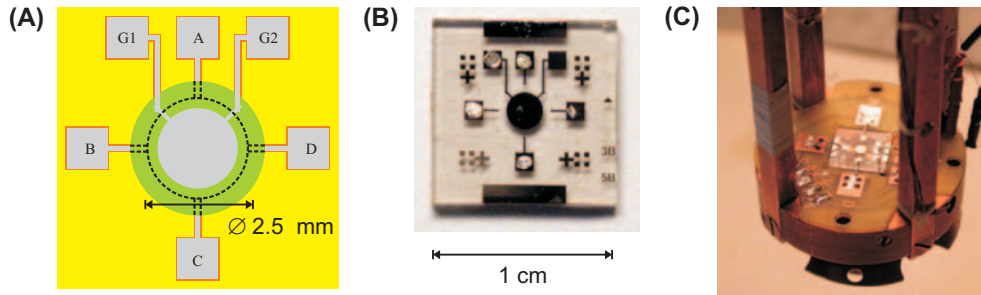


FIG. 5.2 – Echantillon structuré pour l'effet de champ : **(A)** Schéma de l'échantillon structuré, vue depuis dessus. **(B)** Photo d'un échantillon ( $1 \text{ cm}^2$ ) sur substrat de SLAO. **(C)** L'échantillon prend place au centre de la pièce de centrage. Les contacts électriques sont effectués à l'aide de fils d'indium pressés. Le système de bobines quand à lui vient se placer au dessus, une fois les contacts électriques effectués.

### 5.3.2 Analyse structurale

L'analyse par rayons X après le processus de photolithographie permet de vérifier les propriétés cristallographiques de la tri-couche avant de procéder aux mesures inductives. Les mesures présentées à la figure 5.3 ont été faites à l'aide du diffractomètre D8 muni d'un miroir de Gobel et sans monochromateur. A partir du balayage  $\omega$ - $2\theta$ , on extrait de la position des pics  $(00\ell)$  où  $\ell = 2, 4, 6, 8$ , et 10, le paramètre de réseau suivant pour l'axe  $c$  du film mince de  $\text{LSCO}^2$  :  $c = 13.31 \pm 0.01 \text{ \AA}$ . Cette valeur est identique à celle obtenue dans des travaux précédents en présence de films minces de LSCO sur substrat de SLAO [17]. Grâce aux oscillations dues à l'effet de taille finie, observées notamment autour des pics  $(002)$  et  $(004)$ , l'épaisseur total de la couche de LSCO peut être extraite à l'aide de l'expression (2.2). Les valeurs d'épaisseur obtenues respectivement autour des pics  $(002)$

<sup>2</sup>Le paramètre extrait contient la contribution additive des 12 UC du buffer et des 2 UC supraconductrices de LSCO.

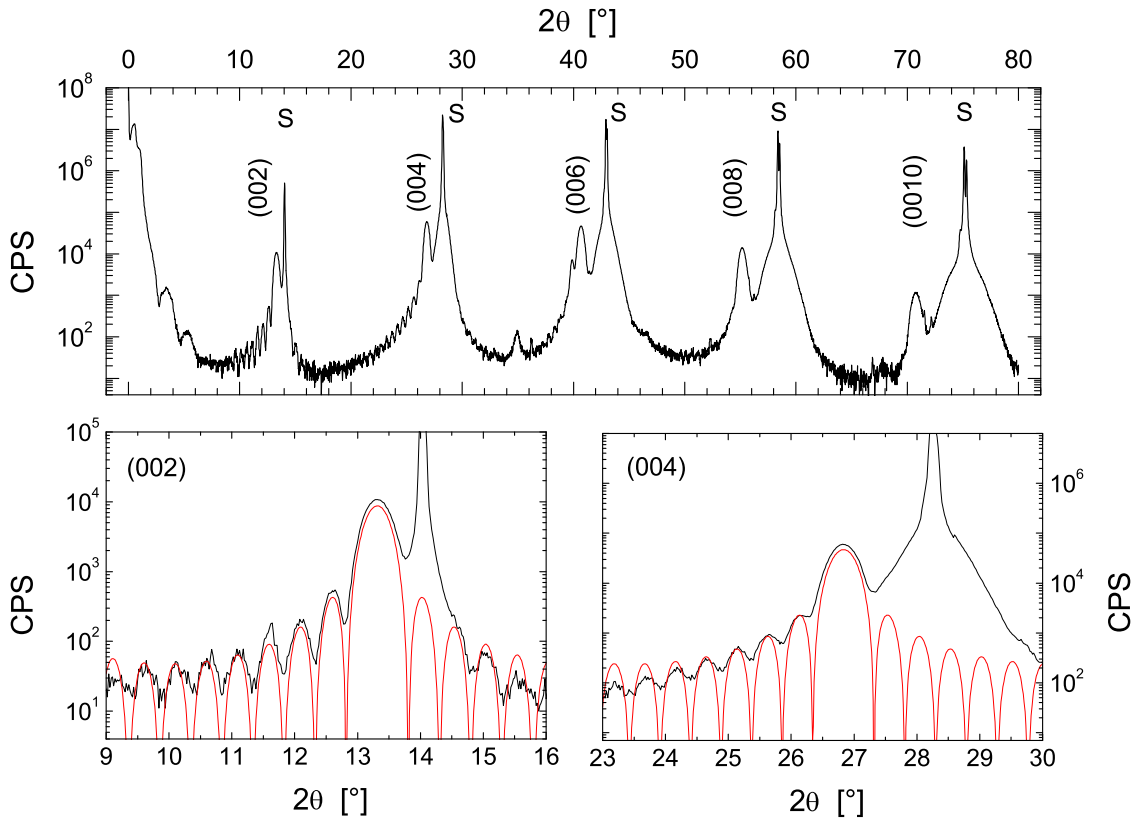


FIG. 5.3 – Balayage  $\omega$ - $2\theta$  de l'échantillon LC670 structuré pour l'effet de champ. Les contributions des pics du substrat de SLAO sont dénotés par (S) et ceux du film par les indices de Miller correspondants  $(00\ell)$ . L'épaisseur de la couche de LSCO (buffer + couche supraconductrice) peut être extraite des oscillations dues à l'effet de taille fine représentées ici autour des pics (002) et (004). La ligne rouge correspond au modèle donnée par l'expression (2.2).

et (004) sont respectivement de  $d = 180 \text{ \AA}$  et  $d = 186 \text{ \AA}$ , correspondant conformément à nos attentes à 14 (12+2) UC de LSCO (FIG. 5.3). La couche d'oxyde de hafnium (amorphe) ainsi que les diverses électrodes en titane+platine (polycristallin) n'apportent pas de contributions (pics), seule une composante de réflectivité apparaît aux bas angles. L'oxyde de hafnium ne perturbe pas le spectre de la couche mince de LSCO. Par contre, les mesures par diffraction des rayons X sur de telles structures ne fournissent aucune information sur l'épaisseur de cette couche diélectrique.

## 5.4 Mesures inductives

Les résultats présentés dans cette section proviennent des mesures effectuées à l'aide de la méthode inductive sur un unique échantillon (LC670). La réponse inductive de ce film étant très petite, la mesure à une fréquence plus élevée (33 kHz au lieu de la

fréquence standard 1.033 kHz) a été nécessaire, afin d'obtenir un niveau de signal sur bruit acceptable. Dans l'état actuel, il est difficile de donner une raison précise à une aussi faible réponse inductive. Par conséquent la valeur de profondeur de pénétration obtenue pour ce film est grande :  $\lambda_{ab}(0) = 3.7 \mu\text{m}$ . Certains soupçons vont dans la direction d'une dégradation des propriétés inhérentes aux différentes étapes de photolithographie. Pour étayer ce scénario, l'échantillon LC672 (tri-couche) déposé conjointement et mesuré inductivement un jour après sa croissance, présente des caractéristiques différentes (voir FIG. 4.6). La faible réponse inductive du LC670 n'a que peu d'incidences sur l'analyse de  $L_k^{-1}$  sous effet de champ, vu que les effets dus à la modulation de charge sont reportés principalement en termes de grandeurs relatives.

#### 5.4.1 Modulation de $L_k^{-1}$ par effet de champ

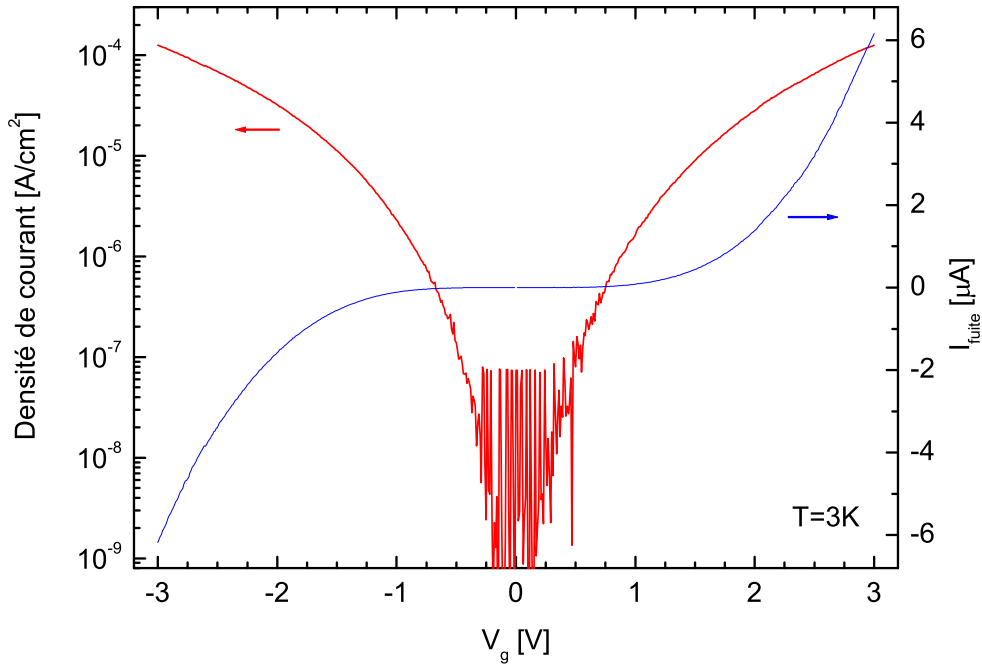


FIG. 5.4 – Mesure du courant de fuite en fonction de la tension de modulation  $V_G$  appliquée (courbe bleue). Avec une échelle logarithmique pour l'ordonnée est présentée une courbe typique pour la densité de courant traversant la mesa d'un diamètre de  $\varnothing=2.5 \text{ mm}$  (courbe rouge). Les oscillations proche de  $V_G=0$  sont dues à la limite de résolution du source-mètre utilisé pour la mesure du courant.

L'effet de champ offre un degré de liberté supplémentaire à l'exploration de l'inductance cinétique inverse :  $L_k^{-1}(T, B, V_G)$ , où  $V_G$  est la tension de modulation appliquée (Gate voltage). Dans cette étude, le domaine de travail en tension a été limité entre  $-3\text{V} \leq V_G \leq +3\text{V}$ , correspondant à une appréciable excursion en champ électrique  $\Delta E = \Delta V_G/d_\epsilon \approx 4 \cdot 10^8 \text{ V/m}$ , où  $d_\epsilon=15 \text{ nm}$  est l'épaisseur de la couche diélectrique. En terme

de polarisation, l'excursion totale  $\Delta V_g=6$  V, correspond à une variation de la charge de surface  $\Delta P = \Delta\sigma = \varepsilon\varepsilon_0\Delta V_G/d_\varepsilon \cong 8 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ . Sur tout ce domaine de modulation, les courants de fuites à travers le diélectrique sont symétriques en fonction de la polarité. De plus les valeurs de ces courants de fuite restent acceptables même à la plus haute valeur de tension appliquée ( $I_{\text{fuite}} \approx 6 \mu\text{A}$  à  $\pm 3\text{V}$ ). La figure 5.4 montre un diagramme  $I_{\text{fuite}}-V_G$  typique, mesurée à  $T=3$  K. La densité de courant de fuite mesurée ( $j_{\text{fuite}}(V_g)$ ), est similaire à celle d'une couche mince de même épaisseur (21.8 Å EOT<sup>3</sup>) tirée d'une courbe publiée par Kang [124]. Jusqu'à tel niveau de tension aucun claquage n'a été observé et tant les caractéristiques de courant de fuite que les mesures de l'inductance cinétique restent reproductibles.

Par définition, la tension positive est appliquée à l'électrode se trouvant au sommet de la mesa (Gate electrode). Ainsi l'application d'une tension de modulation positive a pour effet d'induire des charges négatives ('-h') dans les deux cellules élémentaires supraconductrices de LSCO ( $d_s=2.66$  nm), c'est-à-dire de réduire le dopage (concentration en trous) dans la couche ( $x_{+V_G} < x_0$ )<sup>4</sup>. Le phénomène inverse ('+h') se produit pour les tensions négatives (dopage en porteurs de charges positifs (trous),  $x_{-V_G} > x_0$ ).

La figure 5.5 regroupe les courbes de  $L_k^{-1}$  en fonction de la température pour les tensions de modulation +3V, 0V et -3V. Ces trois courbes se distinguent clairement et présentent des dépendances en température similaires avec différentes valeurs de  $T_c$  et de  $1/\lambda_{ab}^2(0)$ . Le sens de déplacement de ces valeurs est consistant avec le signe de la tension appliquée, vu que le film se trouve dans le domaine sous-dopé avec une concentration nominale en strontium  $x=0.1$ . Cette même figure présente également la courbe de la variation relative  $\Delta L_k^{-1}/L_k^{-1}(0)$  entre les deux polarisations extrêmes en fonction de la température. En peu au-dessous de la température de transition, la variation relative atteint sa valeur maximale, soit proche de 50% du signal mesuré à basse température  $L_k^{-1}(T=0, V_G=0)$ . Lorsque  $T \rightarrow 0$ , l'effet obtenu vaut  $\Delta L_k^{-1}/L_k^{-1}(0) \approx 18$  %. A basse température ( $T=0.6$  K), la variation de  $L_k^{-1}$  en fonction de la tension de modulation appliquée ( $V_g$ ) présente un comportement linéaire (FIG. 5.6 (A)), conformément à (5.1) :

$$\frac{\Delta L_k^{-1}}{L_k^{-1}(0)} = \frac{\Delta n}{n} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0}{ed_s n} \frac{\Delta V_G}{d_\varepsilon} \quad (5.2)$$

A partir de la pente de la figure 5.6 (A) et de la relation (5.2), on extrait la constante diélectrique  $\varepsilon$  de la couche mince de HfO<sub>2</sub>. Avec une concentration de strontium nominale  $x = 0.1$ , la densité intrinsèque de porteurs de charges vaut  $n = 1.05 \cdot 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ , donnant finalement  $\varepsilon \approx 23$ . Cette valeur correspond aux valeurs généralement mesurées pour le HfO<sub>2</sub> et reportées dans la littérature sous [123–125]. Pour les isothermes proches de  $T_c$ , il est possible d'induire la supraconductivité de manière réversible par l'application d'une tension de modulation. C'est notamment le cas à  $T=9$  K où la densité superfluide n'est induite que lorsque  $V_G < 0$  (FIG. 5.6 (B)).

<sup>3</sup>EOT signifie épaisseur d'oxyde équivalent. Une couche de HfO<sub>2</sub> avec 15 nm d'épaisseur et une constante diélectrique  $\varepsilon = 23$  correspond à une épaisseur de 23 Å EOT.

<sup>4</sup> $x_0$  correspond au niveau de dopage en Sr présent dans la couche supraconductrice lors de la fabrication du composé ( $V_G=0$ ). Pour le film LC670 :  $x_0=0.1$ .

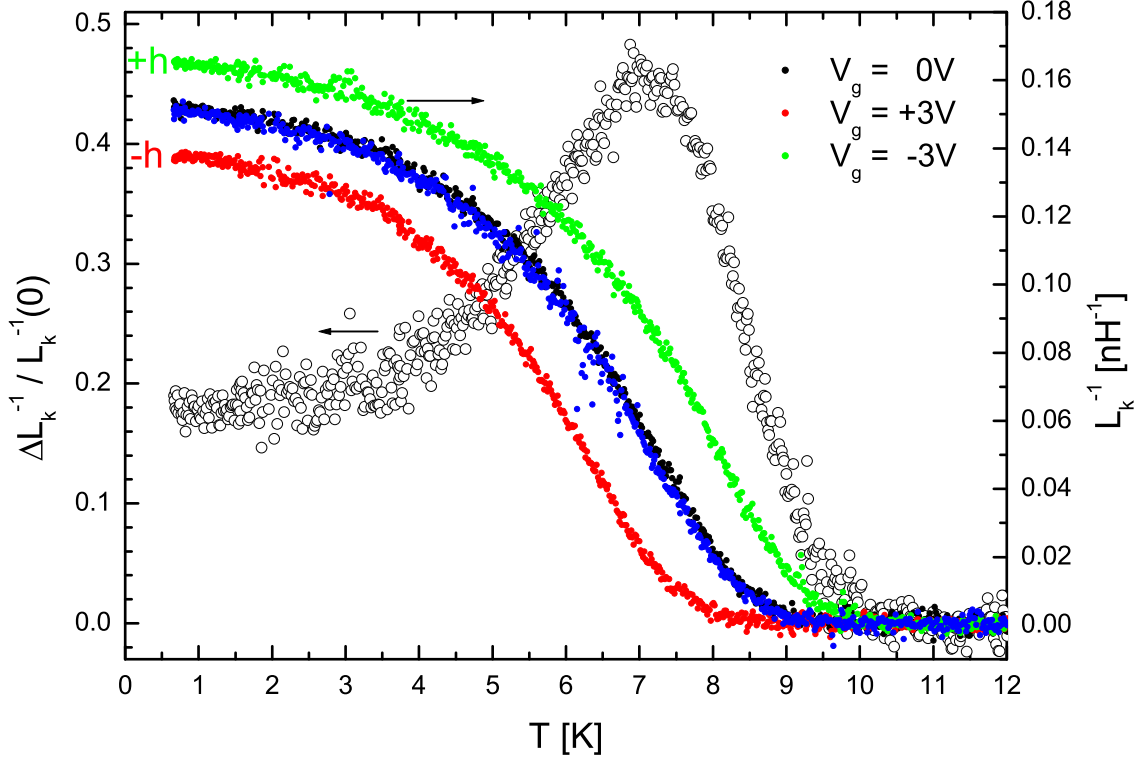


FIG. 5.5 – Modulation absolue et relative de  $L_k^{-1}(T)$  sous l'application de +3V, 0V et -3V, pour un film sous-dopé ( $x=0.1$ ) de 2 UC (LC670).

### 5.4.2 Relation de type Uemura

Une intéressante propriété apparaît lors de la comparaison de la dépendance en champ électrique de  $\Delta L_k^{-1}/L_k^{-1}(0)$  à basse température avec le déplacement relatif  $\Delta T_c/T_c$  tiré à partir des courbes de  $L_k^{-1}(T)$  pour différentes valeurs de modulation. Clairement, les données représentées à la figure 5.7 montrent que lorsque  $T \rightarrow 0$ ,  $\Delta L_k^{-1}/L_k^{-1}(0) = \Delta T_c/T_c$ . Ce résultat n'est autre qu'une relation de type "Uemura" [126] où

$$L_k^{-1}(0) \propto T_c \quad . \quad (5.3)$$

Cette observation permet de décrire le comportement non-monotone de la dépendance en température de  $\Delta L_k^{-1}/L_k^{-1}(0)$  présenté à la figure 5.5. Pour cela,  $L_k^{-1}(T, E)$  est décomposé en un produit de deux termes indépendants,

$$L_k^{-1}(T, E) = L_k^{-1}[0, T_c(E)] \cdot f(T/T_c(E)) \quad , \quad (5.4)$$

où  $f(T/T_c(E))$  décrit la dépendance en température de  $L_k^{-1}$  et

$$L_k^{-1}[0, T_c(E)] = C^{\text{ste}} \cdot T_c(E) \quad , \quad (5.5)$$

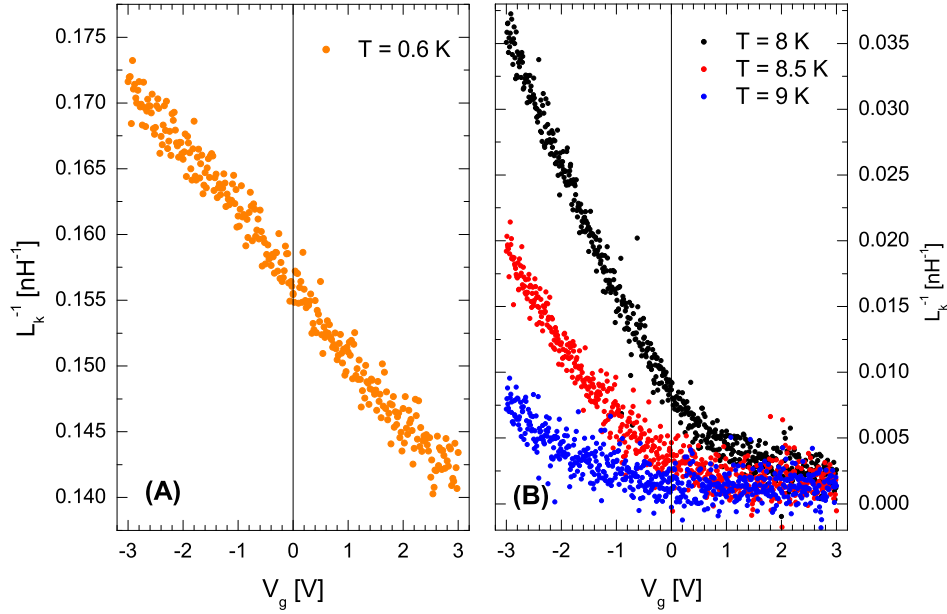


FIG. 5.6 – Modulation de  $L_k^{-1}$  en fonction de  $V_G$  : (A) pour une isotherme à basse température ( $T=0.6$  K) et (B) pour des isothermes proches de  $T_c$ .

la valeur de superfluidité à  $T=0$  conformément à la relation de Uemura (5.3). A partir de ce formalisme la dépendance en température de  $\Delta L_k^{-1}/L_k^{-1}(0)$  s'écrit :

$$\frac{\Delta L_k^{-1}}{L_k^{-1}(0, T_c(0))} = \left\{ f(T/T_c(0)) - T \frac{\partial f}{\partial T} \right\} \frac{\Delta T_c}{T_c(0)} \quad , \quad (5.6)$$

En utilisant uniquement<sup>5</sup> les paramètres  $\Delta T_c/T_c$  et  $f(T/T_c(0))$  tirés des mesures inductives, on obtient la courbe continue de la figure 5.8, en parfait accord avec les données expérimentales.

Sur cette même figure, la courbe en traitillé représente la variation  $\Delta L_k^{-1}/L_k^{-1}(0)$  en supposant que  $\Delta L_k^{-1} \propto T_c^2$ , équivalent à la formulation  $\Delta \lambda_{ab}(0)/\lambda_{ab}(0) = |\Delta T_c/T_c|$ , et menant à la dépendance en température suivante :

$$\frac{\Delta L_k^{-1}}{L_k^{-1}(0, T_c(0))} = \left\{ 2 \cdot f(T/T_c(0)) - T \frac{\partial f}{\partial T} \right\} \frac{\Delta T_c}{T_c(0)} \quad . \quad (5.7)$$

Une telle dépendance, provenant de  $\Delta \lambda_{ab}(0)/\lambda_{ab}(0) = |\Delta T_c/T_c|$  et énoncée dans le travail de Khasanov et al. [127] à partir de mesures de la profondeur de pénétration sur des échantillons avec effets isotopiques, ne correspond pas du tout avec les résultats obtenus avec les mesures à effet de champ. La source de contrôle de  $\lambda$  dans les expériences sur l'effet isotopique est de nature très différentes à celle utilisée dans notre travail. Avec la modulation électrostatique, on agit directement sur  $n_s \propto L_k^{-1}$  tout en gardant la masse

<sup>5</sup>La formule (5.6) ne contient aucun paramètre ajustable.

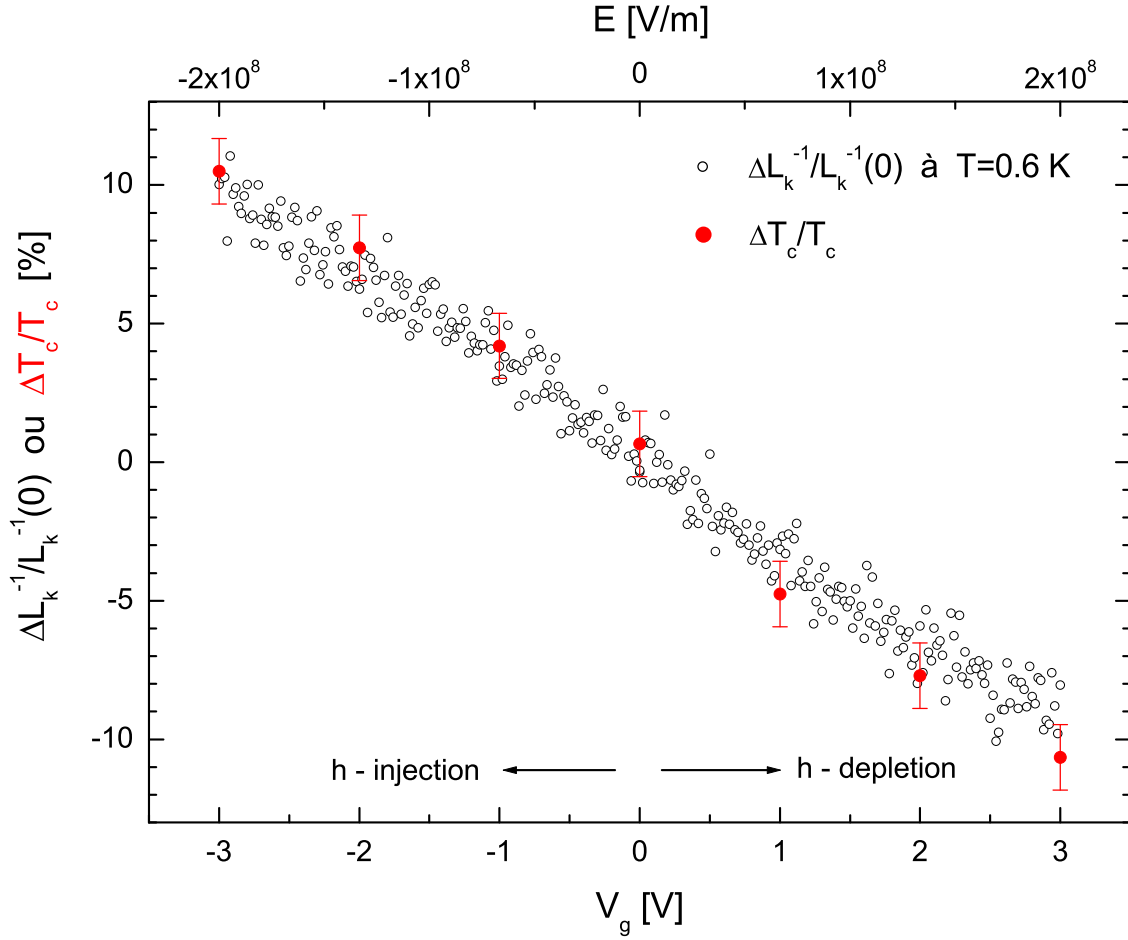


FIG. 5.7 – Comparaison des grandeurs relatives  $\Delta L_k^{-1}/L_k^{-1}(0)$  à  $T=0.6$  K et  $\Delta T_c/T_c$  en fonction de la modulation électrostatique. "h-depletion/h-injection" : réduction/augmentation du nombre de porteurs de charges (trous).

effective  $m^*$  constante.

En présence de matériaux supraconducteurs avec faible écrantage où le rôle joué par les fluctuations de phase devient important, la relation empirique de Uemura est incluse dans le modèle de Emery et Kivelson [13] :

$$L_k^{-1}(0, T_c(E)) = Q \left( \frac{2\pi}{\phi_0} \right)^2 k_B T_c(E) \quad , \quad (5.8)$$

où  $Q$  est un nombre sans dimension de l'ordre de 1. Cette relation n'est valable que pour les composés sous-dopés. Dans son analyse empirique, Uemura constate que les composés surdopés ne suivent plus la prédiction  $1/\lambda^2 \propto T_c$ . Or récemment Homes *et al.* [128] mettent en évidence une relation universelle dans les supraconducteur à haute température où  $1/\lambda^2 \propto \sigma_{dc} T_c$ ,  $\sigma_{dc}$  étant la conductibilité optique extrapolée à  $\omega=0$  (dc).

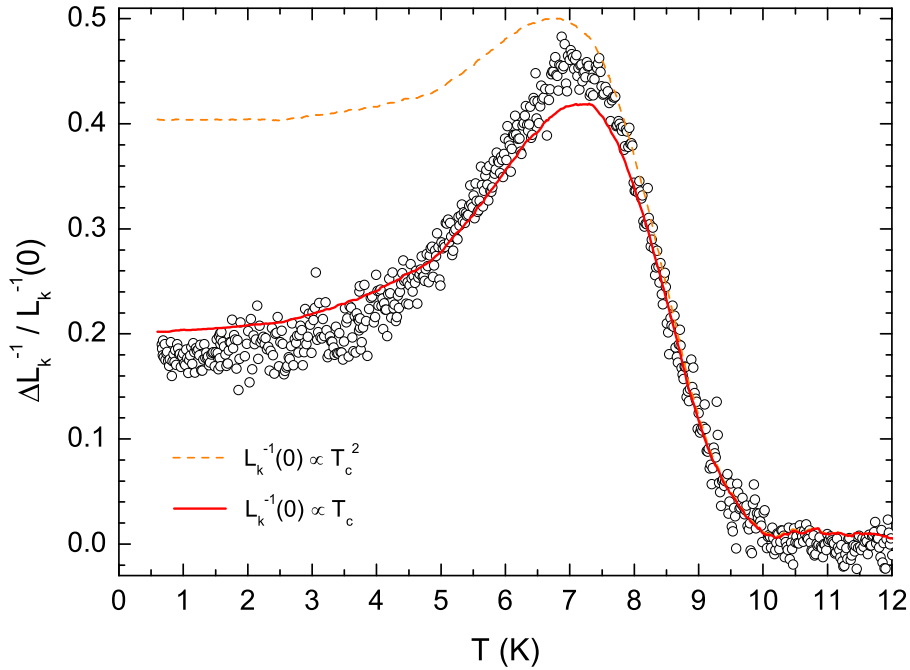


FIG. 5.8 – Les données expérimentales sont bien décrites par la courbe continue contenant la prédiction de Uemura ( $1/\lambda^2 \propto T_c$ ). Par contre,  $\Delta L_k^{-1}/L_k^{-1}(0)$  ne présente aucune dépendance basée sur l'hypothèse  $\Delta\lambda_{ab}(0)/\lambda_{ab}(0) = |\Delta T_c/T_c|$  (courbe en traitillés) annoncée dans d'autres travaux (voir texte).

Cette relation semble être valable indépendamment du niveau de dopage, du type de porteurs de charges (trous ou électrons), du type de matériaux, du niveau de désordre et de la direction (parallèle ou perpendiculaire aux plans d'oxygène).

### 5.4.3 Modulation électrostatique en champ magnétique

Le comportement de  $L_k^{-1}(T)$  à différentes modulations a également été étudié pour diverses valeurs de champ magnétique. La figure 5.9 regroupe les courbes pour  $B=0, 0.1, 1, 4$  et  $8$  T. Tant que  $B < 1$  T, les courbes de  $L_k^{-1}(T)$  pour les 3 états de modulation présentent une allure ordinaire. A l'approche des hauts champs magnétiques, une dissymétrie apparaît pour  $\Delta L_k^{-1}(T=0)$  autour de la valeur  $L_k^{-1}(T=0, V_G=0)$ . Si, lorsque  $B=4$  T, les courbes avec modulation  $-3V$  et  $0V$  exhibent des valeurs de  $L_k^{-1}(T \rightarrow 0)$  très proches, le  $T_c$  pour la courbe modulée avec une tension négative reste plus élevé que celui sans modulation.

Ce comportement particulier en champ magnétique se retrouve dans les courbes à basse température ( $T = 0.6$  K) de  $L_k^{-1}$  en fonction de la modulation appliquée (FIG. 5.10). Aux plus basses valeurs de champ magnétique, le comportement linéaire en  $V_G$  de  $L_k^{-1}$  persiste. A haut champ, la densité superfluide passe par un maximum puis diminue, lorsque des porteurs de charges positifs supplémentaires sont introduits. La position de ce

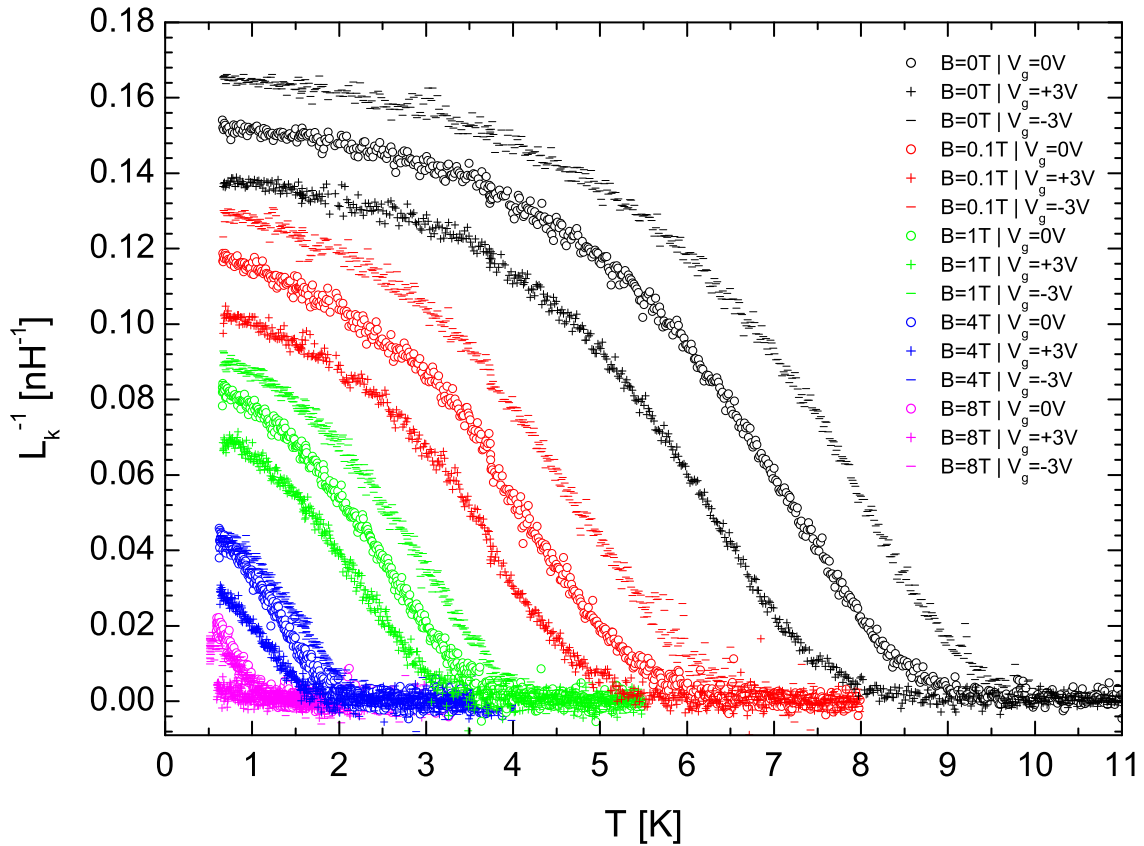


FIG. 5.9 – Courbes de l'inductance cinétique inverse en fonction de la température pour les modulations +3V, 0V et -3V, à diverses valeurs de champ magnétique.

maximum dépend du champ magnétique appliqué. A partir des données de la figure 5.10, il est possible d'extraire par extrapolation un diagramme de phase du champ magnétique critique à basse température avec la fourchette de modulation disponible  $\Delta E = \pm 2 \cdot 10^8$  V/m correspondant à  $0.098 < x < 0.1092$ . (FIG. 5.11). La méthode utilisée consiste à effectuer une extrapolation linéaire de  $L_k^{-1}$  en fonction de  $B$  pour une valeur de  $V_g$  fixe. Le paramètre  $B_{c2}$  étant extrait à l'interception de la droite obtenue avec l'abscisse ( $L_k^{-1} = 0$ ). Le maximum de la courbe de ce diagramme de phase se trouve à  $x = 0.105$  avec  $B \cong 10.5$  T (point rouge), soit bien en dessous du maximum observé usuellement ( $x \approx 0.15$ ) dans le diagramme  $T_c(x)$  à champ magnétique nul. A titre de comparaison, sur la même figure (échelle de droite), les points bleus mesurés présentent un comportement linéaire pour  $T_c(x)$  sur tout le domaine de modulation autour de  $x = 0.1$  (Uemura). Aucun signe d'un comportement anormal ne se dégage du diagramme de phase de  $T_c(x)$  à champ magnétique nul. La fourchette de modulation utilisé ( $0.098 < x < 0.1092$ ) exclut a priori toute implication de ce phénomène avec la proximité de l'anomalie à  $x = \frac{1}{8} = 0.125$ . Apparemment, le point de dopage optimal change en fonction du champ magnétique appliqué, rendant possible en présence de hauts champs magnétiques une

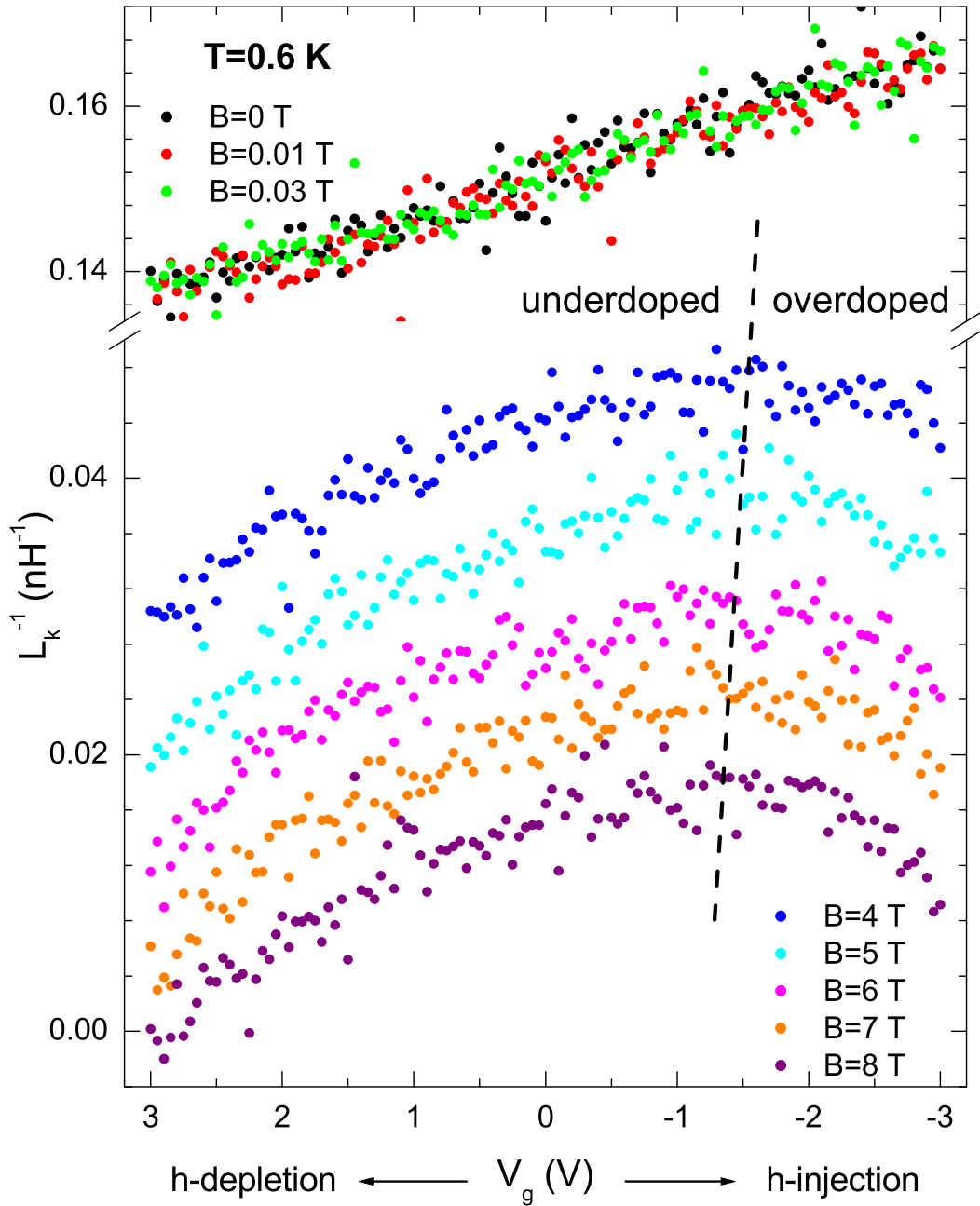


FIG. 5.10 – Dépendance à basse température ( $T=0.6$  K) de  $L_k^{-1}$  en fonction de la tension de modulation pour différentes valeurs de champ magnétique statique. Aux petites valeurs de champ magnétique, aucune déviation au régime linéaire n'est constatée. Aux hautes valeurs de champ magnétique (sous la rupture d'axe), une courbure de  $L_k^{-1}$  apparaît, lorsque la concentration en porteurs de charges positives augmente. Apparemment, en présence de forts champs magnétiques, la modulation utilisée (+3V à -3V), permet d'atteindre le domaine surdopé du diagramme de phase, permettant intuitivement de comprendre la perte de superfluidité observée.

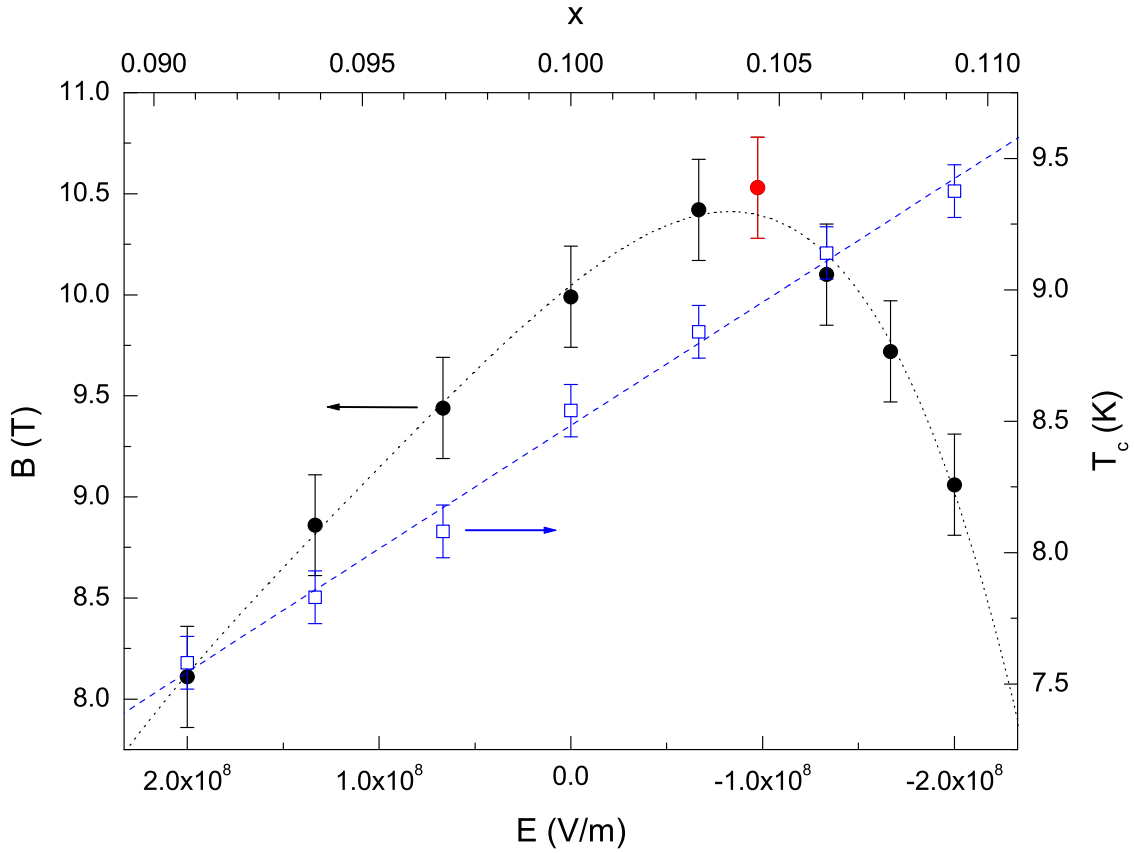


FIG. 5.11 – Diagramme de phase pour le champ magnétique (à  $T=0.6$  K) obtenu par extrapolation des données mesurées et représentées à la figure 5.10. Les points noirs correspondent au champ magnétique où la cohérence de phase disparaît ( $L_k^{-1}=0$ ) pour différentes valeurs de tension de modulation. Le maximum de la courbe (disque rouge) se situe à  $x \approx 0.105$  soit bien en dessous du maximum attendu pour le diagramme de phase  $T_c$  en fonction de la concentration en porteurs de charge  $x$  ( $x \approx 0.15$ ). La ligne en pointillés est un repère pour les yeux. Sur le même graphique, les points bleus correspondent aux différents  $T_c$  mesurés en fonction de la modulation appliquée (échelle de droite) où la dépendance est manifestement linéaire (Uemura).

excursion possible dans le domaine sur-dopé, grâce à la modulation par effet de champ. La séparation approximative entre zone sous-dopée et sur-dopée est signalée par une droite en traitillés (FIG. 5.10).

Un tel scénario pourrait être confirmé par la mesure d'autres échantillons se situant à différentes concentrations de dopage afin de couvrir avec l'effet de champ tout le domaine du diagramme de phase. Ainsi, il serait possible de se faire une idée plus précise de la forme du diagramme de phase en présence de champ magnétique et de confirmer ou d'infirmier la validité des suppositions mentionnées ci-dessus.

### 5.4.4 Extraction de la masse effective des porteurs de charge

La détermination de la masse effective des porteurs de charge à partir de l'effet de champ se heurte ici à la faible valeur d'écrantage enregistré pour ce film, où la superfluidité est réduite d'un facteur  $\delta$  par rapport au cas idéal :

$$L_k^{-1} = \delta \frac{e^2 d_s n_s}{m^{star}} \quad . \quad (5.9)$$

La variation de densité superfluide induite par effet de champ dépend également de ce paramètre  $\delta$  :

$$\Delta L_k^{-1} = \delta \frac{e^2 d_s}{m^{star}} \Delta n_s = \delta \frac{e}{m^{star}} \varepsilon \varepsilon_0 \Delta E \quad . \quad (5.10)$$

Le rapport de ces deux grandeurs est heureusement indépendant de ce facteur et donne l'expression suivante où  $m^*$  disparaît également :

$$\frac{\Delta L_k^{-1}}{L_k^{-1}} = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{e d_s n_s} \Delta E \quad . \quad (5.11)$$

A partir de la profondeur de pénétration d'un cristal pur de LSCO [43] ( $\lambda_{ab}=304$  nm, pour  $x = 0.1$ ), il est possible de déduire la valeur d'inductance cinétique ( $L_{kL}$ ) correspondant à deux cellules élémentaires :

$$L_{kL} = \mu_0 \lambda_{ab}^2 / d_s = 43.7 \text{ pH} \quad . \quad (5.12)$$

L'inductance cinétique d'un tel composé s'écrit en terme de densité superfluide  $n_s$  comme :

$$L_{kL}^{-1} = \frac{e^2 d_s n_s}{m^*} \quad . \quad (5.13)$$

La masse effective des porteurs de charge s'obtient en combinant (5.11) et (5.13) :

$$\frac{m^*}{m_e} = \frac{e \varepsilon \varepsilon_0 \Delta E}{m_e} \frac{L_{kL}}{(\Delta L_k^{-1} / L_k^{-1})} \quad . \quad (5.14)$$

En utilisant les valeurs numériques suivantes,  $L_{kL} = 43.7$  pH,  $\Delta L_k^{-1} / L_k^{-1} \approx 18$  % et  $\Delta E = 4 \cdot 10^8$  V/m, on obtient

$$\frac{m^*}{m_e} = 1.51 \cdot 10^{-1} \cdot \varepsilon \quad . \quad (5.15)$$

En prenant une valeur raisonnable de  $\varepsilon=23$ , la valeur de masses effective correspondante est  $m^*/m_e=3.47$ . Cette valeur est comparable à celle énoncée par Waldram [20] ( $m^*/m_e=4.5$ ). Même si cette valeur ne coïncide pas parfaitement, la valeur se situe dans une fourchette acceptable et l'ordre de grandeur est respecté.

## 5.5 Conclusions

L'approche combinant effet de champ et technique de mesure inductive fournit un outil appréciable pour l'étude de la nature de la supraconductivité dans les cuprates. L'amplitude de modulation disponible et ses effets appréciables sur l'inductance cinétique inverse confirme que la structure à effet de champ développée autour d'une fine couche diélectrique de  $\text{HfO}_2$  s'avère adéquate pour une telle étude. La mesure de la densité superfluide à basse température a permis de mettre en évidence une relation de type Uemura, où  $L_k^{-1}(T \rightarrow 0) \propto T_c$ . Cette relation n'est valable que dans la partie sous dopée du diagramme de phase. La mesure des propriétés résistives (transports, voir un dispositif autorisant l'extraction de la conductibilité optique) permettrait conjointement à la mesure de la profondeur de pénétration de vérifier la relation énoncée par Homes *et al.* [128] pour différentes zones du diagramme de phase.

Un comportement inattendu est observé à partir des mesures à fort champ magnétique. Les différentes courbes de  $L_k^{-1}$  en fonction de  $V_g$  à basse température permettent de construire un diagramme de phase, délimitant la zone où la cohérence de phase subsiste en fonction du champ magnétique. Un maximum apparaît dans ce diagramme à une concentration de porteurs de charges inférieure à celui du diagramme  $T_c(x)$ . La cause de ce comportement n'est pas encore compris.

L'extraction de la masse effective des porteurs de charges ( $m^*$ ), ne peut malheureusement pas s'effectuer directement à partir des mesures de l'échantillon LC670. Pour cela la valeur de  $\lambda$  d'un échantillon de LSCO bulk avec dopage identique permet de trouver une relation donnant le résultat  $m^*/m_e=3.47$ , valeur proche des estimations trouvées dans la littérature. Grâce aux techniques développées pour la fabrication de structures à effet de champ, on dispose des outils utiles à l'élaboration d'un dispositif pour mesurer l'effet Bernoulli dans les supraconducteurs [129]. Une telle manip permet notamment d'extraire d'une autre manière la masse effective des paires de Cooper.

Comme énoncé dans le paragraphe sur les mesures en champ magnétique, l'étude d'autres échantillons à effet de champ avec des niveaux de dopage nominal différents permettra d'observer le comportement de la densité superfluide sur tout le domaine du diagramme de phase. Le recours à diverses autres méthodes de mesures, combinées à l'effet de champ et complémentaires à la mesure de la profondeur de pénétration est également nécessaire. D'une manière générale, l'accès aux propriétés de transport (résistivité dans le plan  $ab$ , résistance de Hall) au dessus de la température critique, est utile à la compréhension des mécanismes de la supraconductivité. Pour une meilleure caractérisation du dispositif à effet de champ, il est nécessaire de mesurer la constante diélectrique de l'oxyde de hafnium par une méthode capacitive. Dans l'immédiat, la mise en œuvre de ces diverses mesures se heurte à la présence de contacts électriques de trop grande résistance au niveau de la couche supraconductrice.

# Chapitre 6

## Conclusions

Ce travail de thèse regroupe diverses études de la profondeur de pénétration magnétique dans des couches ultraminces supraconductrices de LSCO mesurées par méthode inductive. Cette méthode de mesure, dont le dispositif est constitué de deux microbobines, n'est pas applicable pour extraire la profondeur de pénétration à basse température de films supraconducteurs ayant un fort écrantage. La solution retenue pour contourner cette limitation consiste à diminuer l'épaisseur de la couche supraconductrice. Dans ce but, la première partie du travail a été consacrée au développement d'une technique permettant la croissance de couches ultraminces. La méthode de croissance à l'aide d'un buffer homoépitaxial a permis de remplir à satisfaction cet objectif (chapitre 3). Désormais la profondeur de pénétration des couches minces de LSCO est accessible sur tout le domaine de température, et notamment à basse température où la densité superfluide est maximale. Ces atouts, accès à  $\lambda_{ab}(0)$  et couches ultramine constitue le point de départ de cette étude.

La dépendance de  $\lambda_{ab}$  tant en fonction de la température que du champ magnétique a permis de mettre en évidence la nature nodale de la symétrie du paramètre d'ordre dans ce type de composé. Les courbes mesurées sont visuellement très différentes de celles obtenues avec un supraconducteur de type conventionnel, comme l'atteste la comparaison avec un film mince d'aluminium granulaire, présentée au chapitre 4. La confrontation des mesures avec divers modèles basés sur la symétrie  $d$ -wave du paramètre d'ordre, permet l'extraction de grandeurs fondamentales, tel le rapport  $v_f/v_\Delta$ . Si l'ordre de grandeur est respecté et les valeurs tirées encourageantes, en comparaison avec les mesures effectuées par des méthodes différentes sur des composés différents, la limite de validité des modèles, permettant l'extraction de ces quantités, est proche. L'interprétation des données doit donc être faite avec précautions. Cette étude met également en évidence la difficulté d'obtenir des films de qualité et de propriétés équivalentes, bien que les méthodes de dépositions soient similaires.

L'accès à une technique permettant la croissance de couches ultraminces supraconductrices remplit la condition de base requise pour l'élaboration d'un dispositif à effet de champ ayant une modulation conséquente. De plus, la variation de la densité de porteurs de charges indépendamment du niveau de désordre offre de nouvelles possibilités

pour l'étude de la profondeur de pénétration. Combinant une fine couche diélectrique d'oxyde de hafnium avec la technique de buffer homoépitaxial, la structure à effet de champ développée a permis d'atteindre une modulation relative de  $L_k^{-1}$  de l'ordre de 18%. Le résultat principal obtenu au chapitre 5 est une confirmation expérimentale de la relation de Uemura, valable dans la limite sous-dopée du diagramme de phase des cuprates. Cette méthode mélangeant mesure de la profondeur de pénétration et effet de champ n'est qu'aux premiers balbutiements. Néanmoins, cette approche au vu des résultats obtenus semble être plus que prometteuse.

# Remerciements

Je remercie en tout premier lieu mon directeur de thèse, le professeur Piero Martinoli pour m'avoir permis d'accomplir ce travail de recherche au sein de son groupe. Je tiens également à le remercier pour l'enthousiasme inculqué tout au long de cette période, ainsi que pour la passion de la physique inébranlable et communicative qui l'anime.

Je souhaite remercier chaleureusement le Dr. Jean-Pierre Locquet pour l'intérêt porté à tous les aspects de croissance et d'analyse des couches minces, ses idées novatrices, ainsi que pour son rôle primordial joué dans la collaboration entre le laboratoire de recherche IBM et l'Université de Neuchâtel.

Mes remerciements vont aux Professeurs Jean-Marc Triscone et Philipp Aebi ayant accepté cordialement de faire partie des membres du jury de cette thèse en compagnie du Dr. Jean-Pierre Locquet et du directeur de thèse.

Un grand merci pour les connaissances enseignées, la patience, le soutien, l'aide, les conseils et les discussions fructueuses avec les présents et anciens collaborateurs du laboratoire de recherche IBM : Jean Fompeyrine, Roland Germann, Heinz Siegwart, Alexandre Guiller, Chiara Marchiori, Christophe Rossel, Marilyne Sousa et Maria Seo. Un remerciement tout particulier va à Daniele Caimi pour son travail effectué lors de la structuration des couches minces pour l'effet de champ.

Je remercie particulièrement les collaborateurs de l'Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel et en premier lieu les post-docs qui ont accompagnés et contribué à l'aboutissement de ce travail de thèse, Chris Leemann et Ricardo Théron, ainsi que les doctorants du groupe, Jérôme Affolter, Mauro Tesei, Silvia Candia et Oscar Cubero. Pour le travail accompli durant son stage de diplôme, un grand merci va également à Pierre Chappatte. Une reconnaissance particulière est adressée aux services techniques et administratifs de l'institut pour leur travail, disponibilité et gentillesse.

Je souhaite également remercier ici, dans un cadre plus large, tous les collègues de travail de Neuchâtel, Zurich et Genève, ma famille et mes amis, qui de proche ou de loin ont contribué directement ou indirectement durant cette période à la bonne conduite de ce travail.

Ma gratitude va également à l'Université de Neuchâtel, au laboratoire de recherche IBM de Zurich et au Fond National Suisse de la Recherche Scientifique pour le soutien financier octroyé et les infrastructures mises à disposition pour ce projet.

# Bibliographie

- [1] J. G. Bednorz and K. A. Müller, “Possible high- $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system,” *Z. Phys. B* **64**, pp. 189–193, 1986.
- [2] J. R. Gavaler, “Superconductivity in Nb-Ge films above 22 K,” *Appl. Phys. Lett.* **23**, pp. 480–482, 1973.
- [3] M. K. Wu, J. R. Ashburn, C. J. Torng, P. H. Hor, R. L. Meng, L. Gao, Z. J. Huang, Y. Q. Wang, and C. W. Chu, “Superconductivity at 93 K in a new mixed-phase Yb-Ba-Cu-O compound system at ambient pressure,” *Phys. Rev. Lett.* **58**, pp. 908–910, 1987.
- [4] A. Schilling, M. Cantoni, J. D. Guo, and H. R. Ott, “Superconductivity above 130 K in the Hg-Ba-Ca-Cu-O system,” *Nature* **362**, pp. 56–58, 1993.
- [5] L. Gao, Y. Y. Xue, F. Chen, Q. Xiong, R. L. Meng, D. Ramirez, C. W. Chu, J. H. Eggert, and H. K. Mao, “Superconductivity up to 164 K in  $\text{HgBa}_2\text{Ca}_{m-1}\text{Cu}_m\text{O}_{2m+2+\delta}$  ( $m = 1, 2$  and 3) under quasihydrostatic pressures,” *Phys. Rev. B* **50**, pp. 4260–4263, 1994.
- [6] J. Georg Bednorz and K. Alex Müller, “Perovskite-Type Oxides-The New Approach To High- $T_c$  Superconductivity,” *Nobel lecture*, pp. 424–457, 1987.
- [7] G. Binnig and A. Baratoff, H. E. Hoenig, J. G. Bednorz, “Two-Band Superconductivity in Nb-Doped  $\text{SrTiO}_3$ ,” *Phys. Rev. Lett.* **45**, pp. 1352–1355, 1980.
- [8] Y. Jaccard, *Croissance épitaxiale par jets moléculaires de couches minces de  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  et étude de leurs propriétés structurales et supraconductrices en fonction du dopage  $x$* . PhD thesis, Université de Neuchâtel, Switzerland, 1996, and references therein.
- [9] J.-P. Locquet, Y. Jaccard, A. Cretton, E. J. Williams, F. Arrouy, E. Mächler, T. Schneider, Ø. Fischer, and P. Martinoli, “Variation of the in-plane penetration depth  $\lambda_{ab}$  as a function of doping in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  thin films on  $\text{SrTiO}_3$  : Implication for the overdoped state,” *Phys. Rev. B* **54**, pp. 7481–7488, 1996.
- [10] J.-P. Locquet and M. H. Pedersen, “The nature of the overdoped state in high  $T_c$  superconductors,” *Czechoslovak Journal of Physics* **46**(S2), pp. 1085–1086, 1996.
- [11] J. Perret, *Epitaxial strain effects and superconductor-insulator transition in ultrathin  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  films*. PhD thesis, Université de Neuchâtel, Switzerland, 2000, and references therein.
- [12] T. Schneider and J. M. Singer, *Phase transition approach to high temperature superconductivity : Universal properties of cuprate superconductors*, Imperial College Press / World Scientific, London, UK, 2000.
- [13] V. J. Emery and S. A. Kivelson, “Importance of phase fluctuations in superconductors with small superfluid density,” *Nature* **374**, pp. 434–437, 1995.

- [14] R. M. Hazen, “Crystal structures of high-temperature superconductors,” in *Physical Properties of High Temperature Superconductors*, D. M. Ginsberg, ed., vol. II, pp. 121–198, World Scientific, Singapore, 1990.
- [15] H. Sato and M. Naito, “Increase in the superconducting transition temperature by anisotropic strain effect in (001)  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  thin films on  $\text{LaSrAlO}_4$  substrates,” *Physica C* **274**, pp. 221–226, 1997.
- [16] J. W. Seo, J. Perret, J. Fompeyrine, G. Van Tendeloo, and J.-P. Locquet, “Microstructural investigation of  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  thin films grown by MBE,” in *Superconducting and Related Oxides : Physics and Nanoengineering III, SPIE Proc.* **3481**, pp. 300–309, SPIE, (San Diego), 1998.
- [17] J.-P. Locquet, J. Perret, J. Fompeyrine, E. Mächler, J. W. Seo, and G. Van Tendeloo, “Doubling the critical temperature of  $\text{La}_{1.9}\text{Sr}_{0.1}\text{CuO}_4$  using epitaxial strain,” *Nature* **394**, pp. 453–456, 1998.
- [18] J.-P. Locquet, J. Perret, J. W. Seo, and J. Fompeyrine, “Changes of  $T_c$  under epitaxial strain : Implications for the mechanism of superconductivity,” in *Superconducting and Related Oxides : Physics and Nanoengineering III, SPIE Proc.* **3481**, pp. 248–264, SPIE, (San Diego), 1998.
- [19] J. Perret, J. Fompeyrine, J. W. Seo, E. Mächler, Ø. Fischer, P. Martinoli, and J.-P. Locquet, “Critical temperature enhancement by means of substrate-induced pressure,” in *Superconducting and Related Oxides : Physics and Nanoengineering III, SPIE Proc.* **3481**, pp. 310–316, SPIE, (San Diego), 1998.
- [20] J. R. Waldram, *Superconductivity of Metals and Cuprates*, IOP Publishing Ltd, Bristol, UK, 1996.
- [21] J. Orenstein and A. J. Millis, “Advence in the Physics of High-Temperature superconductivity,” *Science* **288**, pp. 468–474, 2000.
- [22] T. Timusk and B. Statt, “The pseudogap in high-temperature superconductors an experimental survey,” *Rep. Prog Phys.* **62**, pp. 61–122, 1999.
- [23] Y. Ando, S. Komiya, K. Segawa, S. Ono, and Y. Kurita, “Electronic Phase Diagram of High- $T_c$  Cuprate Superconductors from a Mapping of the In-Plane Resistivity Curvature,” *Phys. Rev. Lett.* **93**, pp. 267001–(1–4), 2004.
- [24] J. Bardeen, L. N. Cooper, J. R. Schrieffer, “Theory of Superconductivity,” *Phys. Rev.* **108** (5), pp. 1175–1204, 1957.
- [25] D. J. V. Harlingen, “Phase-sensitive tests of the symmetry of the pairing state in the high-temperature superconductors-Evidence for  $d_{x^2-y^2}$  symmetry,” *Rev. Mod. Phys.* **617**, pp. 515–535, 1995.
- [26] Z. X. Shen and D. S. Dessau, “Electronic structure and photoemission studies of late transition-metal oxides - Mott insulators and high-temperature superconductors ,” *Phys. Rep.* **253**, pp. 1–162, 1995.
- [27] P. A. Lee, “Low-Energy Excitations in High-Temperature Superconductors,” *Science* **277**, p. 434, 1997.
- [28] C. C. Tsuei and J. R. Kirtley, “Pairing symmetry in cuprate superconductors,” *Rev. Mod. Phys.* **728**, pp. 969–1008, 2000.

- [29] C. C. Tsuei, J. R. Kirtley, G. Hammerl, J. Mannhart, H. Raffy, and Z. Z. Li, "Robust  $d_{x^2-y^2}$  Pairing Symmetry in Hole-Doped Cuprate Superconductors," *Phys. Rev. Lett.* **93**, pp. 187004-1-4, 2004.
- [30] H. Hilgenkamp, Ariando, H.-J. H. Smilde, D. H. A. Blank, G. Rijnders, H. Rogalla, J. R. Kirtley, C. C. Tsuei, "Ordering and manipulation of the magnetic moments in large-scale superconducting  $\pi$ -loop arrays," *Nature* **422**, pp. 50-53, 2003.
- [31] J.-P. Locquet and E. Mächler, "Block-by-block deposition of complex oxide films," *MRS Bulletin* **XIX**, pp. 39-43, 1994.
- [32] J.-P. Locquet and A. Catana and E. Mächler and Ch. Gerber and J. G. Bednorz, "Block-by-block deposition : A new growth method for complex oxide thin films," *Appl. Phys. Lett.* **64**, pp. 372-374, 1994.
- [33] J.-P. Locquet and Y. Jaccard and Ch. Gerber and E. Mächler, "Origin of Cu-rich precipitate formation on superconducting films : A competition between nucleation, oxidation, and growth kinetics," *Appl. Phys. Lett.* **63**, pp. 1426-1428, 1993.
- [34] BRUCKER AXS - Analytical X-Rays Systems, D-76181 Karlsruhe, Germany, *Göbel Mirrors for Parallel-Beam Conditions*, 1998.
- [35] H. P. Klug and L. E. Alexander, *X-Ray Diffraction Procedures*, Wiley, New York, 2nd ed., 1974.
- [36] S. Gariglio, *Transport properties of  $\text{LaTiO}_{3+\delta}$  and  $\text{REBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  thin films : a study of correlations Effects*. PhD thesis, Université de Genève, Switzerland, 2003, and references therein.
- [37] M. Calame, *Dynamic properties of vortex phases in the mixed state of  $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  superconducting thin films*. PhD thesis, Université de Neuchâtel, Switzerland, 1998, and references therein.
- [38] Oxford Instruments, Scientific Research Division, Witney, Oxon, OX8 1TL, England, *Heliox  $2^{VL}$  : Sorption pumped  $^3\text{He}$  Insert (Operator's Handbook)*, September 1996.
- [39] B. Jeanneret, J. L. Gavillano, G. A. Racine, C. Leemann, and P. Martinoli, "Inductive conductance measurements in two-dimensional superconducting systems," *Appl. Phys. Lett.* **55**, pp. 2336-2338, 1989.
- [40] H. W. Ott, *Noise reduction techniques in electronic systems*, Wiley, New York, NY, 1976.
- [41] L. J. van der Pauw, "A method of measuring specific resistivity and hall effect of discs of arbitrary shape," *Philips Research Reports* **13**, pp. 1-9, 1958.
- [42] H. Sato, H. Yamamoto, and M. Naito, "Growth of (001)  $\text{La}_{1.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CuO}_4$  ultrathin films without buffer or cap layers," *Physica C* **274**, pp. 227-231, 1997.
- [43] A. J. Zaleski and J. Klamut, "Anisotropy of the penetration depth in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  in underdoped and overdoped regions," *J. Phys. Condens. Matter* **11**, pp. 9731-9740, 1999.
- [44] T. Shibauchi, H. Kitano, K. Uchinokura, A. Maeda, T. Kimura and K. Kishio, "Anisotropic penetration depth in  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ ," *Phys. Rev. Lett.* **72**, pp. 2263-2266, 1994.
- [45] J.-M. Triscone, Ø. Fischer, O. Brunner, L. Antognazza, A. D. Kent, and M. G. Karkut, " $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7/\text{PrBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  superlattices : Properties of ultrathin superconducting layers separated by insulating layers," *Phys. Rev. Lett.* **64**, pp. 804-807, 1990.

- [46] A. Wattiaux, J. C. Park, J. C. Grenier, and M. Pouchard, "Une nouvelle voie d'accès aux oxydes supraconducteurs : l'oxydation électrochimique de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$ ," *C.R. Acad. Sci. Paris* **310(II)**, pp. 1047–1052, 1990.
- [47] F. C. Chou, J. H. Cho, and D. C. Johnston, "Synthesis, characterization, and superconducting and magnetic properties of electrochemically oxidized  $\text{La}_2\text{CuO}_{4+\delta}$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4+\delta}$  ( $0.01 \leq x \leq 0.33, 0.01 \leq \delta \leq 0.36$ )," *Physica C* **197**, pp. 303–314, 1992.
- [48] F. Arrouy and J.-P. Locquet and E. J. Williams and E. Mächler and R. Berger and Ch. Gerber and C. Monroux and J.-C. Grenier and A. Wattiaux, "Growth, microstructure, and electrochemical oxidation of MBE-grown *c*-axis  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  thin films," *Phys. Rev. B* **54**, pp. 7512–7520, 1996.
- [49] A. Daridon, *Molecular beam epitaxy growth and electrochemical investigations of  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  thin-films*. PhD thesis, Universität Bern, Switzerland, 1998, and references therein.
- [50] Y. Jaccard and A. Cretton and E. J. Williams and J.-P. Locquet and E. Mächler and Ch. Gerber and T. Schneider and Ø. Fischer and P. Martinoli, "Characterization of MBE-grown ultrathin films in the  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{4\pm\delta}$  system," in *Oxide Superconductor Physics and Nano-Engineering, SPIE Proc.* **2158**, pp. 200–210, SPIE, (Los Angeles), 1994.
- [51] P. Martinoli, private communication.
- [52] P. Chappatte, Travail de Diplôme, Université de Neuchâtel, 2003.
- [53] P. G. Radaelli, D. G. Hinks, A. W. Mitchell, B. A. Hunter, J. L. Wagner, B. Dabrowski, K. G. Vandervoort, H. K. Viswanathan, and J. D. Jorgensen, "Structural and superconducting properties of  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  as a function of Sr content," *Phys. Rev. B* **49**, pp. 4163–4175, 1994.
- [54] H. Sato, A. Tsukada, M. Naito and A. Matsuda, " $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_y$  epitaxial thin films ( $x=0$  to 2) : Structure, strain, and superconductivity," *Phys. Rev. B* **61**, pp. 12447–12456, 2000.
- [55] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity, Second Edition*, McGRAW-HILL International Editions, New-York, USA, 1996.
- [56] A. Rüfenacht, P. Chappatte, S. Gariglio, C. Leemann, J. Fompeyrine, J.-P. Locquet and P. Martinoli, "Growth of single unit-cell superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  films," *Solid-State Electronics* **47**, pp. 2167–2170, 2003.
- [57] Ch. Leemann, Ph. Flückiger, V. Marsico, J. L. Gavilano, P. K. Srivastava, Ph. Lerch, and P. Martinoli, "Percolative behavior of the superconductive transition of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  films," *Phys. Rev. Lett.* **64**, pp. 3082–3085, 1990.
- [58] S. Kamal, D. A. Bonn, N. Goldenfeld, P. J. Hirschfeld, R. Liang, and W. N. Hardy, "Penetration depth measurements of 3D XY critical behavior in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  crystals," *Phys. Rev. Lett.* **73**, pp. 1845–1848, 1994.
- [59] S. Kamal, Ruixing Liang, A. Hosseini, D. A. Bonn, and W. N. Hardy, "Magnetic penetration depth and surface resistance in ultrahigh-purity  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  crystals," *Phys. Rev. B* **58**, pp. R8933–R8936, 1998.
- [60] K. M. Paget, B. R. Boyce and T. R. Lemberger, "Absence of three-dimensional XY behavior in the magnetic penetration depth of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  films," *Phys. Rev. B* **59**, pp. 6545–6549, 1999.

- [61] J. W. Ekin, “Critical currents in granular superconductors,” *Phys. Rev. B* **12**, pp. 2676–2681, 1975.
- [62] G. Deutscher, Y. Imry and L. Gunther, “Percolation description of granular superconductors,” *Phys. Rev. B* **10**, pp. 4598–4606, 1974.
- [63] Roger W. Cohen and B. Abeles, “Superconductivity in Granular Aluminum Films,” *Phys. Rev.* **168**, pp. 444–450, 1968.
- [64] R. C. Dynes, J. P. Garno, G. B. Hertel and T. P. Orlando, “Tunneling Study of Superconductivity near the Metal-Insulator Transition,” *Phys. Rev. Lett.* **53**, pp. 2437–2440, 1984.
- [65] M. Tinkham, *Introduction to Superconductivity*, McGRAW-HILL Book Company, New-York, USA, 1975.
- [66] J. L. Olsen, *Electron Transport in Metals*, vol. 12, Interscience Publishers, John Wiley & Sons, New-York-London, interscience tracts on physics and astronomy ed., 1962.
- [67] G. Brändli and J. L. Olsen, “Size effects in electron transport in metals,” *Mat. Scien. and Engin.* **4**, pp. 61–83, 1969.
- [68] Ivar Giaever and Karl Megerle, “Study of Superconductors by Electron Tunneling,” *Phys. Rev.* **122**, pp. 1101–1111, 1961.
- [69] Roger W. Cohen, B. Abeles, and C. R. Fuselier, “Effect of Fluctuations in the Superconducting Order Parameter on the Tunneling Density of States,” *Phys. Rev. Lett.* **23**, pp. 377–380, 1969.
- [70] F. E. Harper and M. Tinkham, “The Mixed State in Superconducting Thin Films,” *Phys. Rev.* **172**, pp. 441–450, 1968.
- [71] B. Mülschlegel, “Die thermodynamischen funktionen des supraleiters,” *Z. Phys.* **155**, pp. 313–327, 1959.
- [72] G. Deutscher, O. Entin-Wohlman, S. Fishman, and Y. Shapira, “Percolation description of granular superconductors,” *Phys. Rev. B* **21**, pp. 5041–5047, 1980.
- [73] O. Entin-Wohlman, A. Kapitulnik, and Y. Shapira, “Dependence of  $T_c$  on the normal-state resistivity in granular superconductors,” *Phys. Rev. B* **21**, pp. 6464–6468, 1981.
- [74] M. Calame, S. E. Korshunov, Ch. Leemann, and P. Martinoli, “Collective Pinning of a Frozen Vortex Liquid in Ultrathin Superconducting  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  Films,” *Phys. Rev. Lett.* **86**, pp. 3630–3633, 2001.
- [75] A. C. Durst and P. A. Lee, “Impurity-induced quasiparticle transport and universal-limit Wiedemann-Franz violation in  $d$ -wave superconductors,” *Phys. Rev. B* **62**, pp. 1270–1290, 2000.
- [76] W. N. Hardy, D. A. Bonn, D. C. Morgan, R. Liang, and K. Zhang, “Precision measurements of the temperature dependence of  $\lambda$  in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  : strong evidence for nodes in the gap function,” *Phys. Rev. Lett.* **70**, pp. 3999–4002, 1993.
- [77] J. E. Sonier, R. F. Kiefl, J. H. Brewer, D. A. Bonn, J. F. Carolan, K. H. Chow, P. Dosanjh, W. N. Hardy, R. Liang, W. A. MacFarlane, P. Mendels, G. D. Morris, T. M. Riseman, and J. W. Schneider, “New muon-spin-rotation measurement of the temperature dependence of the magnetic penetration depth in  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$ ,” *Phys. Rev. Lett.* **72**, pp. 744–747, 1994.

- [78] P. J. Hirschfeld and N. Goldenfeld, "Effect of strong scattering on the low-temperature penetration depth of a d-wave superconductor," *Phys. Rev. B* **48**, pp. 4219–4222, 1993.
- [79] P. J. Hirschfeld, "Quasiparticle transport in the vortex state of unconventional superconductors," *J. Korean Phys. Soc.* **33**, pp. 485–489, 1998.
- [80] K. M. Paget, S. Guha, M. Z. Cieplak, I. E. Trofimov, Stefan J. Turneure and Thomas R. Lemberger, "Magnetic penetration depth in superconducting  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  films," *Phys. Rev. B* **59**, pp. 641–646, 1999.
- [81] T. M. Mishonov, S. I. Klenov and E. S. Penev, "Temperature dependence of specific heat and penetration depth of anisotropic-gap Bardeen-Copper-Schrieffer superconductors for a factorizable pairing potential," *Phys. Rev. B* **71**, pp. 024520–(1–14), 2005.
- [82] G. E. Volovik, "Superconductivity with lines of GAP nodes : density of states in the vortex," *JETP Lett.* **58**, pp. 469–473, 1993.
- [83] C. Caroli, P. G. de Gennes, and J. Matricon, "to be complete," *Phys. Lett.* **9**, p. 307, 1964.
- [84] I. Vekhter, J. P. Carbotte and E. J. Nicol, "Quasiparticle transport in the vortex state of d-wave superconductors," *Phys. Rev. B* **59**, pp. 1417–1420, 2000.
- [85] S. G. Sharapov, V. P. Gusynin and H. Beck, "Low-temperature superfluid stiffness of a d-wave superconductor in a magnetic field," *Phys. Rev. B* **66**, pp. 012515–(1–4), 2002.
- [86] K. A. Moler, D. J. Baar, J. S. Urbach, Ruixing Liang, W. N. Hardy, and A. Kapitulnik, "Magnetic Field Dependence of the Density of States of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6.95}$  as Determined from the Specific Heat," *Phys. Rev. Lett.* **73**, pp. 2744–2747, 1994.
- [87] Y. Wang, B. Revaz, A. Erb, and A. Junod, "Direct observation and anisotropy of the contribution of gap nodes in the low-temperature specific heat of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ ," *Phys. Rev. B* **63**, pp. 094508–(1–12), 2001.
- [88] I. Vekhter, P. J. Hirschfeld, and E. J. Nicol, "Thermodynamics of d-wave superconductors in a magnetic field," *Phys. Rev. B* **64**, pp. 064513–(1–22), 2001.
- [89] T. Dahm, S. Graser, C. Iniotakis, and N. Schopohl, "Spectrum of low-energy excitations in the vortex state : Comparison of the Doppler-shift method to a quasiclassical approach," *Phys. Rev. B* **66**, pp. 144515–(1–10), 2002.
- [90] M. Chiao, R. W. Hill, C. Lupien, L. Taillefer, P. Lambert, R. Gagnon, and P. Fournier, "Low-energy quasiparticles in cuprate superconductors : A quantitative analysis," *Phys. Rev. B* **62**, pp. 3554–3558, 2000.
- [91] Y. Ando, J. Takeya, Y. Abe, K. Nakamura, and A. Kapitulnik, "Temperature- and magnetic-field-dependent thermal conductivity of pure and Zn-doped  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+\delta}$  single crystals," *Phys. Rev. B* **62**, pp. 626–630, 2000.
- [92] C. H. Ahn, S. Gariglio, P. Paruch, T. Tybell, L. Antognazza, and J.-M. Triscone, "Electrostatic modulation of superconductivity in ultrathin  $\text{GdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  films," *Science* **284**, pp. 1152–1155, 1999.
- [93] C. H. Ahn, J.-M. Triscone and J. Mannhart, "Electric field effect in correlated oxide systems," *Nature* **424**, pp. 1015–1018, 2003.
- [94] Results of Inquiry Into the Validity of Certain Physics Research Papers from Bell Labs, Available at [http://www.lucent.com/news\\_events/researchreview.html](http://www.lucent.com/news_events/researchreview.html) , 2002.
- [95] "<http://www.lucent.com/minds/transistor/index.html>."

- [96] G. E. Moore, "Cramming more components onto integrated circuits," *Electronics* **38**, pp. 114–117, 1965.
- [97] International Technology Roadmap for Semiconductors, 2003 Edn, Front End Processes, 2 & 23–33 (Semiconductor Ind. Assoc., San Jose, 2003); <http://public.itrs.net/Files/2003ITRS/Home2003.htm>, 2003.
- [98] C. J. Först, C. R. Ashman, K. Schwarz, P. E. Blöchel, "The interface between silicon and high- $k$  oxide," *Nature* **427**, pp. 53–56, 2004.
- [99] T. Wu, S. B. Ogale, J. E. Garrison, B. Nagaraj, A. Biswas, Z. Chen, R. L. Greene, R. Ramesh, T. Venkatesan and A. J. Millis, "Electroresistance and Electronic Phase Separation in Mixed-Valent Manganites," *Phys. Rev. Lett.* **86**, pp. 5998–6001, 2001.
- [100] Ueno, K. I. H. Inoue, H. Akoh, M. Kawasaki, Y. Tokura and H. Takagi, "Field-effect transistor on SrTiO<sub>3</sub> with sputtered Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gate insulator," *Appl. Phys. Lett.* **83**, pp. 1755–1757, 2003.
- [101] Ueno, K. I. H. Inoue, T. Yamada, H. Akoh, M. Kawasaki, Y. Tokura and H. Takagi, "Field-effect transistor based on KTaO<sub>3</sub> perovskite," *Appl. Phys. Lett.* **84**, pp. 3726–3728, 2004.
- [102] S. Oh, M. Warusawithana, and J. N. Eckstein, "Electric field effect on insulating cuprate planes," *Phys. Rev. B* **70**, pp. 064509–(1–5), 2004.
- [103] J. Mannhart, J.G. Bednorz, K.A. Müller and D.G. Schlom, "Electric field effect on superconducting YBa<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  films," *Z. Phys. B* **83**, pp. 307–311, 1991.
- [104] J. Mannhart, J. Ströbel, J. G. Bednorz and Ch. Gerber, "Large electric field effect in YBa<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  films containing weak links," *Appl. Phys. Lett.* **62**, pp. 630–632, 1992.
- [105] X. X. Xi, Q. Li, C. Doughty, C. Kwon, S. Bhattacharya, A. T. Findikoglu, and T. Venkatesana, "Effects of field-induced hole-density modulation on normal-state and superconducting transport in YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $x$</sub> ," *Appl. Phys. Lett.* **59**, pp. 3470–3472, 1991.
- [106] X. X. Xi, C. Doughty, A. Walkenhorst, C. Kwon, Q. Li, and T. Venkatesan, "Electric field effects on vortex dynamics in ultrathin YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  films," *Phys. Rev. Lett.* **68**, pp. 1240–1243, 1992.
- [107] A. Walkenhorst, C. Doughty, X. X. Xi, Qi Li, C. J. Lobb, S. N. Mao, and T. Venkatesan, "Electric field effects on vortex dynamics in ultrathin YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  films," *Phys. Rev. Lett.* **69**, pp. 2709–2713, 1992.
- [108] J. Mannhart, "High- $T_c$  transistors," *Supercond. Sci. Technol.* **9**, pp. 49–67, 1996.
- [109] A. T. Findikoglu, C. Doughty, S. M. Anlage, Qi Li, X. X. Xi, and T. Venkatesan, "Effect of dc electric field on the effective microwave surface impedance of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/SrTiO<sub>3</sub>/YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub> trilayers," *Appl. Phys. Lett.* **63**, pp. 3215–3217, 1993.
- [110] A. T. Findikoglu, C. Doughty, S. M. Anlage, Qi Li, X. X. Xi, and T. Venkatesan, "dc electric field effect on the microwave properties of YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7</sub>/SrTiO<sub>3</sub> layered structures," *J. Appl. Phys.* **76**, pp. 2937–2950, 1994.
- [111] D. Matthey, S. Gariglio, C.H. Ahn and J.-M. Triscone, "Electrostatic modulation of the superconducting transition in thin NdBa<sub>2</sub>CuO<sub>3</sub>O<sub>7- $\delta$</sub>  films : the role of classical fluctuations," *Physica C* **372-376**, pp. 583–586, 2002.

- [112] D. Matthey, S. Gariglio and J.-M. Triscone, "Field effect in  $\text{NdBa}_2\text{CuO}_3\text{O}_{7-\delta}$  ultrathin films using a  $\text{SrTiO}_3$  single crystal gate insulator," *Appl. Phys. Lett.* **83**, pp. 3758–3760, 2003.
- [113] G. Y. Logvenov, A. Sawa, C. W. Schneider, J. Mannhart, "Influence of the doping concentration of  $\text{Y}_{1-y}\text{Ca}_y\text{Ba}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  drain-source channels on the properties of superconducting field effect devices," *Appl. Phys. Lett.* **83**, pp. 3528–3530, 2003.
- [114] G. Y. Logvenov, A. Sawa, C. W. Schneider, J. Mannhart, "Influence of the doping concentration of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  drain-source channels on the properties of superconducting field effect devices," *Ann. Phys.* **13**, pp. 66–67, 2004.
- [115] A. Cassinese, G. M. De Luca, A. Prigobbo, M. Salluzzo, and R. Vaglio, "Field-effect tuning of carrier density in  $\text{Nd}_{1.2}\text{Ba}_{1.8}\text{Cu}_3\text{O}_y$  thin films," *Appl. Phys. Lett.* **84**, pp. 3933–3935, 2004.
- [116] A. Rufenacht, J.-P. Locquet, J. Fompeyrine, D. Caimi, P. Martinoli, "Electric-Field-Induced Modulation Of The In-Plane Magnetic Penetration Depth of Underdoped  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$  Ultrathin Films," to be published, 2005.
- [117] S. Gariglio, C. H. Ahn, D. Matthey, and J.-M. Triscone, "Electrostatic Tuning of the Hole Density in  $\text{NdBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$  Films and its Effect on the Hall Response," *Phys. Rev. Lett.* **88**, pp. 067002–(1–4), 2002.
- [118] K. Takahashi, D. Matthey, D. Jaccard, J.-M. Triscone, K. Shibuya, T. Ohnishi, M. Lippmaa, "Electrostatic modulation of the electronic properties of Nb-doped  $\text{SrTiO}_3$  superconducting films," *Appl. Phys. Lett.* **84**, pp. 1722–1724, 2004.
- [119] A. T. Fiory, A. F. Hebard, R. H. Eick, P. M. Mankiewich, R. E. Howard and M. I. O'Malley, "Metallic and Superconducting Surfaces of  $\text{YBa}_2\text{CuO}_3\text{O}_7$  Probed by Electrostatic Charge Modulation of Epitaxial Films," *Phys. Rev. Lett.* **65**, pp. 3441–3444, 1990.
- [120] M. Lippmaa, N. Nakagawa, M. Kawasaki, S. Ohashi, Y. Inaguma, M. Itoh, and H. Koinuma, "Step-flow growth of  $\text{SrTiO}_3$  thin films with a dielectric constant exceeding  $10^4$ ," *Appl. Phys. Lett.* **74**, pp. 3543–3545, 1999.
- [121] A. Bhattacharya, M. Eblen-Zayas, N. E. Staley, W. H. Huber, and A. M. Goldman, "Micromachined  $\text{SrTiO}_3$  single crystals as dielectrics for electrostatic doping of thin films," *Appl. Phys. Lett.* **85**, pp. 997–999, 2004.
- [122] K. A. Parendo, K. H. Sarwa B. Tan, A. Bhattacharya, M. Eblen-Zayas, N. E. Staley, A. M. Goldman, "Electrostatic Tuning of the Superconductor-Insulator Transition in Two Dimensions," cond-mat/0501666, 2005.
- [123] J.-M. M. J.-H. Hong, T.-H. Moon, "Microstructure and characteristics of the  $\text{HfO}_2$  dielectric layers grown by metalorganic molecular beam epitaxy," *MICROELECTRONIC ENGINEERING* **75**, pp. 263–268, 2004.
- [124] L. Kang, B. Hun Lee, W.-J. Qi, Y. Jeon, R. Nieh, S. Gopalan, K. Onishi and J. C. Lee, "Electrical Characteristics of Highly Reliable Ultrathin Hafnium Oxide Gate Dielectric," *IEEE ELECTRON DEVICE LETT.* **21**, pp. 181–183, 2000.
- [125] J. Robertson, "High dielectric constant oxides," *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **28**, pp. 265–291, 2004.
- [126] Y. J. Uemura, G. M. Luke, B. J. Sternlieb, J. H. Brewer, J. F. Carolan, W. N. Hardy, R. Kadono, J. R. Kempton, R. F. Kiefl, S. R. Kreitzmann, P. Mulhern, T. M. Riseman,

- D. L. Williams, B. X. Yang, S. Uchida, H. Takagi, J. Gopalakrishnan, A. W. Sleight, M. A. Subramanian, C. L. Chien, M. Z. Cieplak, G. Xiao, V. Y. Lee, B. W. Statt, C. E. Stronach, W. J. Kossler, and X. H. Yu, “Universal correlations between  $T_c$  and  $n_s/m^*$  (carrier density over effective mass) in high- $T_c$  superconductors,” *Phys. Rev. Lett.* **62**, pp. 2317–2320, 1989.
- [127] R Khasanov, A Shengelaya, E Morenzoni, K Conder, I M Savic and H Keller, “The oxygen isotope effect on the in-plane penetration depth in cuprate superconductors,” *J. Phys. : Condens. Matter* **16**, pp. S4439–S4455, 2004.
- [128] C. C. Homes, S. V. Dordevic, M. Strongin, D. A. Bonn, Ruixing Liang, W. N. Hardy, Seiki Komiya, Yoichi Ando, G. Yu, N. Kaneko, X. Zhao, M. Greven, D. N. Basov and T. Timusk, “Magnetic phase control by an electric field,” *Nature* **430**, pp. 539–541, 2004.
- [129] T. Mishonov, E. Penev, “Bernoulli potential, Hall constant and Cooper pairs effective masses in disordered BCS superconductors,” *Int. J. Mod. Phys. B* **17**, pp. 2883–2895, 2003.

